¹³C, ¹H-Spin-Spin Kopplungskonstanten, VIII 2-Methyl- und 3,5-Dimethyladamantan

¹³C, ¹H Spin-Spin Coupling Constants, VIII
2-Methyl- und 3,5-Dimethyladamantane

Rafet Aydin und Harald Günther*

Fachbereich 8, OC II, Universität GH Siegen,
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

Z. Naturforsch. **36b**, 398–399 (1981);
eingegangen am 17. November 1980

¹³C-NMR Spectra, Spin-Spin Coupling

One-bond, geminal and vicinal ¹³C, ¹H coupling constants have been determined for 2-methyl- and 3,5-dimethyladamantane using the derivatives deuterated in position 2 and 1, respectively, and the relation ${}^nJ({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H}) = 6,5144 {}^nJ({}^{13}\text{C}, {}^2\text{H})$ for the conversion of the measured ${}^nJ({}^{13}\text{C}, {}^2\text{H})$ values. The effect of methyl-substitution on these parameters is discussed.

Anders als vicinale ¹H, ¹H-Kopplungskonstanten scheinen vicinale ¹³C, ¹H-Kopplungskonstanten bereits durch Kohlenstoff-Substitution in der ¹³CH₂–CH₂–CH₂-Kette merklich beeinflusst zu werden. So fand man für die ${}^3J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})_{\text{trans}}$ -Werte in den Systemen 1–3 erhebliche Unterschiede (1: 5,57 Hz; 2: 7,17 Hz [1]; 3: 8,12 Hz [2]) und nach MO-theoretischen Rechnungen von Barfield [3] sollten Methylsubstituenten in γ -Stellung im Fragment 4 die vicinale ¹³C, ¹H-Kopplung verkleinern. Für α - und β -Substitution wird dagegen keine Veränderung der Kopplung vorhergesagt [3].

Um weiteres experimentelles Material zu dieser Frage zu sammeln, haben wir die deuterierten Methyladamantane 5 und 6 hergestellt und – wie beim Adamantan [1] – über die Messung der ¹³C, ²H-Kopplungskonstanten nach Gleichung (1) [4]

$${}^nJ({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H}) = 6,5144 {}^nJ({}^{13}\text{C}, {}^2\text{H}) \quad (1)$$

die ¹³C, ¹H-Kopplungskonstanten ermittelt.

Die Synthese von 5 und 6 erfolgte über die Bromide [5, 6] mit anschließender Reduktion durch Umsatz mit Tri-*n*-butylzinndeuterid [7]. Die ¹³C-Spektren wurden unter ¹H-Entkopplung registriert, wobei für die Linienzuordnung auf Literaturdaten

zurückgegriffen werden konnte (5 [8], 6 [9]). Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tab. I. Kopplungskonstanten ${}^nJ({}^{13}\text{C}, \text{X})$ (in Hz) für 2-Methyl- und 3,5-Dimethyladamantan (5 bzw. 6).

	X = ² H	X = ¹ H
5		
${}^1J(2, \text{X})$	$19,29 \pm 0,02$	$125,67 \pm 0,13$
${}^2J(1, \text{X})$	$\sim (-) 0,4$	$\sim (-) 2,5$
${}^3J(4, \text{X})_{\text{trans}}$	$0,85 \pm 0,06$	$5,57 \pm 0,40$
${}^3J(10, \text{X})_{\text{gauche}}$	$< 0,5$	$< 3,0$
6		
${}^1J(1, \text{X})$	$20,14 \pm 0,06$	$131,21 \pm 0,40$
${}^2J(2, \text{X})$	$(-) 0,67 \pm 0,06$	$(-) 4,2 \pm 0,40$
${}^2J(8, \text{X})$	$(-) 0,52 \pm 0,06$	$(-) 3,4 \pm 0,30$
${}^3J(3, \text{X})_{\text{trans}}$	$0,89 \pm 0,06$	$5,77 \pm 0,40$
${}^3J(7, \text{X})_{\text{trans}}$	$0,85 \pm 0,06$	$5,57 \pm 0,45$

Die hier besonders interessierenden 3J -Werte zeigen nun sehr deutlich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1. γ -Substitution im Fragment 4 führt zur Verkleinerung der Kopplung ${}^3J(4, \text{X})$, die im Adamantan 7,17 Hz beträgt, während für 5 nur 5,57 Hz gemessen werden. 2. α -Substitution durch eine Methylgruppe beeinflusst die vicinale ¹³C, ¹H-Kopplung im Fragment 4 nicht nennenswert. So ist einerseits der für 6 gemessene Wert von ${}^3J(3, \text{X})$ innerhalb der Meßfehlergrenze mit dem entsprechenden Adamantan-Wert (5,57 Hz [1]) identisch, zum anderen stimmen die Kopplungen ${}^3J(3, \text{X})$ und ${}^3J(7, \text{X})$ überein.

Beide Ergebnisse sind mit den Resultaten der MO-Theorie im Einklang. Lediglich der Einfluß einer β -Substitution auf die vicinale *trans*-Kopplung zwischen ¹³C und ¹H, für die wir beim Vergleich von Cyclohexan und 2-[D]Adamantan im Gegensatz zu der theoretischen Vorhersage eine Reduktion von ca. 1 Hz fanden, verlangt noch weitere experimentelle Klärung.

Die 1J -Kopplungen der beiden Methyl-derivate 5 und 6 sind mit den Werten im Adamantan praktisch identisch. Für die geminalen Wechselwirkungen finden wir bei 6 eine geringe Vergrößerung des Betrages von ${}^2J(2, \text{X})$, während ${}^2J(8, \text{X})$ mit dem Adamantanwert übereinstimmt. Andererseits ist der Betrag von ${}^2J(1, \text{X})$ in 5 demgegenüber deutlich verkleinert und konnte, ebenso wie die vicinale *gauche*-Kopplung ${}^3J(10, \text{X})$, nicht hinreichend aufgelöst werden. Die negativen Vorzeichen dieser

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Günther.
0340-5087/81/0300-0398/\$ 01.00/0

Konstanten wurden in Analogie zu bekannten Daten [10] angenommen.

Bei den Änderungen der 2J -Werte handelt es sich offensichtlich um Substituenteneffekte der Methylgruppen. Die Verkleinerung von $^2J(1, X)$ in **5** entspricht wegen des negativen Vorzeichens der Konstanten einer positiven Änderung und steht damit im Einklang mit der Änderung, die man für $^2J(2, H)$ im Adamantan im Vergleich zu $^2J(C, H)$ in Cyclohexan beobachtet ($\Delta^2J = +0,62$ Hz [1, 2]). Es liegt hier eine zusätzliche Substitution am mittleren C-Atom der C-C-H-Gruppierung vor, wie es die Formelbilder **7** und **8** veranschaulichen.

Dabei wird der weniger elektronegative Wasserstoff gegen den stärker elektronegativen Kohlenstoff ausgetauscht ($E = 2,1$ bzw. $2,5$ nach Pauling [11]), was nach der Theorie von Jameson und Damasco [12]

eine positive Änderung der Kopplung zur Folge haben sollte. Diese Vorhersage wird durch das Experiment bestätigt.

Experimentelles

Für die Synthese von **5** und **6** wurde nach der allgemeinen Vorschrift zur Reduktion der Bromide mit Tri-*n*-butylzinndeuterid [7a] wie folgt verfahren [7b]: In einem mit Argon gefüllten Kolben mischte man 2 mmol Bromid, 2,4 mmol Tri-*n*-butylzinndeuterid und 50 mg Azoisobutyronitril und bestrahlte die Mischung eine Stunde lang mit einer 125 W-Lampe (Abstand 30 cm). Nach Zugabe einer äquimolaren Kaliumfluorid-Lösung wurde vom ausgefallenen Tri-*n*-butylzinnfluorid abfiltriert, mit Ether gewaschen und die Etherphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und chromatographischer Aufarbeitung erhielt man jeweils 65% Endprodukt.

Die NMR-Spektren wurden im FT-Verfahren mit einem Hochfeld-Spektrometer vom Typ Bruker WH-400 aufgenommen. Die Lösungen in CDCl_3 waren 0,4 molar. Die in Tab. I angegebenen experimentellen Fehler resultieren aus der verwendeten digitalen Auflösung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] R. Aydin und H. Günther, *Z. Naturforsch.* **34b**, 528 (1979).
- [2] V. A. Chertkov und N. M. Sergeyev, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6750 (1977).
- [3] a) M. Barfield, J. L. Marshall, E. D. Canada und M. R. Willcott, III, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7075 (1978);
b) M. Barfield, J. L. Marshall und E. D. Canada (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7 (1980).
- [4] a) T. F. Wimett, *Phys. Rev.* **91**, 499 (1953);
b) P. Diehl und Th. Leipert, *Helv. Chim. Acta* **47**, 545 (1964).
- [5] B. D. Cuddy, D. Grant, A. Karim, M. A. McKervey und E. J. F. Rea, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1972**, 2701.
- [6] EGA-Chemie, D-7124 Steinheim.
- [7] a) E. W. Della und H. K. Patney, *Synthesis* **1976**, 251;
b) für die abgewandelte Vorschrift vgl. R. Aydin, Dissertation, Universität GH Siegen 1981.
- [8] K. Mlinarić-Majerski, Z. Majerski und E. Pretsch, *J. Org. Chem.* **41**, 686 (1976).
- [9] Carbon-13 NMR Spectral Data, Herausg. W. Bremser, L. Ernst und B. Franke, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [10] D. F. Ewing, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **6 A**, 389 (1975).
- [11] L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond“, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca 1940.
- [12] C. J. Jameson und M. C. Damasco, *Mol. Phys.* **18**, 491 (1970).