

Božidar Jordanov, Christo Ivanoff, Marin Arnaudov und Peter Markov

IR-Spektroskopische Untersuchung der Kationotropie des Magnesiumacetessigesters in Chloroformlösung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Fakultät der Universität zu Sofia

(Eingegangen am 22. November 1965)

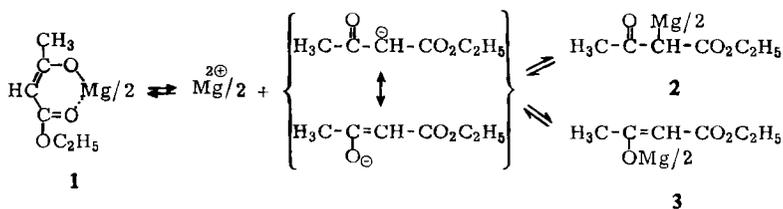
Durch Untersuchung der Intensitätsänderung der charakteristischen IR-Absorptionsbanden für die verschiedenen Formen des Magnesiumacetessigesters in Chloroformlösung in Abhängigkeit von der Zeit und der Konzentration wurden neue Beweise für das Vorliegen von Kationotropie gefunden.

Das IR-Spektrum des festen Magnesiumacetessigesters unterscheidet sich weitgehend von dem seiner Chloroformlösung. Aus dem Vergleich beider Spektren ergab sich die Vermutung¹⁾, daß die Auflösung des Magnesiumchelats mit dessen Ionisation einhergeht, die zum Auftreten von spektroskopisch unterschiedlichen tautomeren Formen führt. Diese hängen über das jeweilige mesomere Anion miteinander zusammen.

Wir bemühten uns, die Faktoren aufzudecken, die den reversiblen Prozeß, die Bildung der Carbeniat- und Enolatform in der Chloroformlösung des genannten Metallderivats des Acetessigesters, beeinflussen.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses von Enol- zu Ketoform von der Art des Lösungsmittels und der Konzentration in Lösungen des Acetessigesters wurde IR-spektroskopisch von *Le Fèvre* und *Welsch*²⁾ untersucht. Unsere Untersuchung führten wir analog durch.

Die Bildung der beiden tautomeren Formen des Magnesiumacetessigesters kann, wie schon gezeigt¹⁾, durch nachstehendes Schema verdeutlicht werden.



¹⁾ P. Markov, Chr. Ivanoff und M. Arnaudov, Chem. Ber. **97**, 2987 (1964).

²⁾ R. J. W. Le Fèvre und H. Welsch, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2230.

Die dem nichtionisierten Chelat (1), der Carbeniat- (2) und der Enolatform (3) entsprechenden, für den Magnesiumacetessigesters in Chloroformlösung charakteristischen Frequenzen des IR-Spektrums sind in Tab. 1 wiedergegeben. Sie sind eingehend in der früheren Mitteilung¹⁾ besprochen.

Tab. 1. Charakteristische IR-Frequenzen verschiedener Formen des Magnesiumacetessigesters in Chloroform

Form des Magnesiumacetessigesters		Charakteristische Frequenz (cm ⁻¹)	Zuordnung
Chelat	(1)	1279	$\nu\text{C}=\text{O}$
		1555	$\nu\text{C}=\text{C}$ (im Chelatrium)
		1640 ^{a)}	$\nu\text{C}=\text{O}$ (durch Chelatbildung beeinflusst)
Carbeniat	(2)	1718	$\nu\text{C}=\text{O}$
		1742	$\nu\text{C}=\text{O}$ (Estercarbonyl)
Enolat	(3)	1640 ^{a)}	$\nu\text{C}=\text{C}$ (konjug. Doppelbindung)
		1655	$\nu\text{C}=\text{O}$ (konjug. Carbonylgruppe)

a) Die Bande bei 1640/cm stellt wahrscheinlich eine Überlagerung der erwähnten charakteristischen Frequenzen¹⁾ dar.

Im Hinblick auf das gesteckte Ziel studierten wir die Intensitätsänderung der charakteristischen Banden in Abhängigkeit von der Zeit (vom Zeitpunkt der Auflösung des Magnesiumacetessigesters an gerechnet) und von der Konzentration der Ausgangslösungen.

Zunächst wurden die IR-Spektren der bei 20° gesättigten Chloroformlösung des Magnesiumacetessigesters im Bereich 1500 bis 1800/cm aufgenommen (Abbild. 1), einmal sogleich nach der Auflösung (A) und dann 60 Min. nachher (B).

Da die Aufnahme der beiden IR-Spektren unter gleichen Bedingungen (unveränderte Konzentration des Magnesiumacetessigesters, dieselbe Küvette) erfolgt, geben alle beobachteten Intensitätsänderungen der charakteristischen Banden die mit der Zeit in der Konzentration der Chelat-, Carbeniat- und Enolatform eintretenden Veränderungen wieder. Diese lassen sich durch die Veränderung ΔE^t der jeweiligen optischen Dichten für die bestimmte Frequenz (ν) charakterisieren:

$$\Delta E_{\nu}^t = E_{\nu}^t - E_{\nu}^0 \quad (t = 60 \text{ Min.})$$

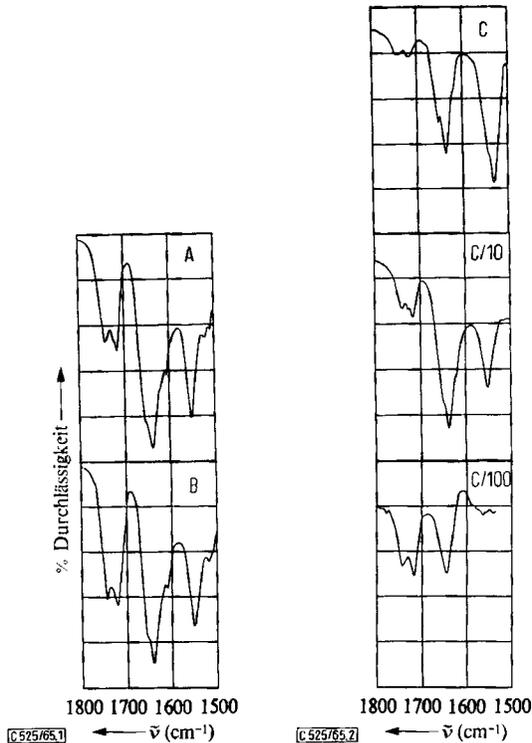
Aus den in Tab. 2 aufgeführten Ergebnissen ist ersichtlich, daß mit der Zeit die Konzentration des Chelats und Enolats ab-, die des Carbeniats hingegen zunimmt.

Tab. 2. Veränderung der optischen Dichte der charakteristischen IR-Banden (in Chloroformlösung) des Magnesiumacetessigesters in Abhängigkeit von der Zeit

Form des Magnesiumacetessigesters		$\nu(\text{cm}^{-1})$	E_{ν}^t	E_{ν}^0	ΔE_{ν}^t
Chelat	(1)	1555	0.258	0.351	-0.093
Enolat	(3)	1655	0.401	0.501	-0.100
Carbeniat	(2)	1718	0.312	0.225	0.087

Die allmähliche Abnahme der Konzentration des Chelats hängt mit der durch dessen geringe Stabilität¹⁾ bedingten Ionisierung und Umwandlung in die beiden tautomeren Formen zusammen.

Die IR-Spektren (im Bereich 1500–1800/cm) von Chloroformlösungen des Magnesiumacetessigesters in unterschiedlichen Konzentrationen zeigt Abbild. 2.



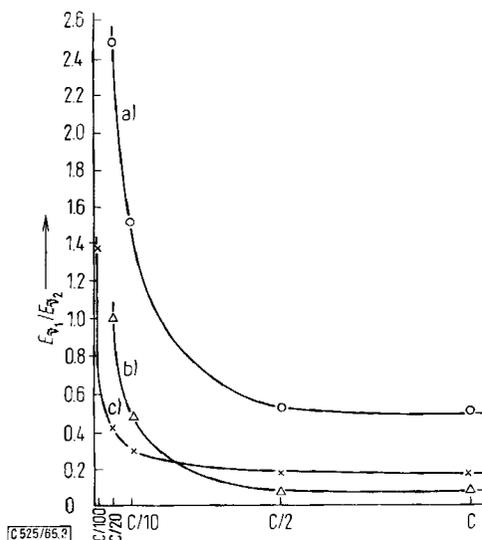
Abbild. 1 (links). IR-Spektren der gesättigten Chloroformlösung des Magnesiumacetessigesters: A. Unmittelbar nach dem Lösen. B. Eine Stde. nach dem Lösen

Abbild. 2 (rechts). IR-Spektren der Chloroformlösung des Magnesiumacetessigesters mit verschiedenen Konzentrationen (Konzentrationen $C = 0.9319 \text{ g/l}$)

Über das nach Maßgabe der Konzentration des Magnesiumacetessigesters wechselnde Verhältnis der optischen Dichten E_{1655}/E_{1555} bzw. E_{1718}/E_{1555} geben die Kurven a) bzw. b) in Abbild. 3 Aufschluß.

Da unter den gewählten Versuchsbedingungen (Verdünnung unmittelbar vor dem Spektrophotometrieren) eine zeitabhängige Intensitätsänderung der charakteristischen Banden praktisch ausgeschlossen sein soll, müssen die im Verhältnis der optischen Dichten beobachteten Veränderungen lediglich mit der Konzentrationsänderung der Magnesiumacetessigesters-Lösung zusammenhängen. Aus den Befunden leuchtet ein, daß erhebliche Veränderungen (von $1/10$ bis $1/100$ der ursprünglichen Konzentration des Magnesiumchelats) eine relative Erhöhung der Konzentration der tautomeren Formen 2 und 3 im Vergleich zur Konzentration des nichtdissoziierten Magnesiumchelats (1) herbeiführen. Die Umkehrbarkeit dieses Prozesses wird durch die Tatsache bekräftigt, daß nach Entfernung des Lösungsmittels der eingesetzte Chelatkomplex (1) anfällt¹⁾.

Aus den IR-spektroskopischen Befunden bei unterschiedlicher Konzentration von Acetessigesterlösungen in Dibromäthylen²⁾ geht hervor, daß die Herabsetzung der Konzentration zur Erhöhung des Verhältnisses Ketoform/Enolform führt. In dieser Hinsicht stimmen die Aussagen unserer im gleichen Wellenbereich (6μ) ausgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen an unterschiedlich konzentrierten Magnesiumacetessigester-Lösungen mit den Angaben der angeführten Autoren gut überein.



Abbild. 3. Veränderung des Verhältnisses der optischen Dichten der charakteristischen IR-Banden in Abhängigkeit von der Konzentration der Chloroformlösung des Magnesiumacetessigesters (Konzentration $C = 0.9319 \text{ g/l}$)

Kurve a) $E_{1655}/E_{1555}(1535)$; Kurve b) $E_{1718}/E_{1555}(1535)$; Kurve c) E_{1718}/E_{1655}

Über die Abhängigkeit des Verhältnisses der optischen Dichten E_{1718}/E_{1655} von der Konzentration der Magnesiumacetessigester-Lösung unterrichtet die Kurve c) in Abbild. 3: bei höherer Konzentration überwiegt die Enolatform gegenüber der Carbeniatform. Die Verdünnung der Lösung führt zum Ausgleich der Intensitäten der jeweiligen charakteristischen Banden (Abbild. 2), was eine relative Erhöhung der Konzentration der Carbeniatform im Vergleich zu der Enolatform zeigt.

Die bisher angeführten Tatsachen zeugen eindeutig davon, daß in der Chloroformlösung des Magnesiumacetessigesters eine Kationotropie vorliegen muß. Auch stehen die beobachteten Abhängigkeiten im Einklang mit den neueren theoretischen Vorstellungen vom Ablauf prototroper Umwandlungen³⁾. Bei der Auflösung des Magnesiumacetessigesters (des Chelats) in Chloroform bildet sich offenbar zunächst das thermodynamisch weniger beständige Enolat (3), das allmählich über das mesomere Anion in die Carbeniatform (2) übergeht. Infolge der stärkeren Polarität der O—Mg-Bindung gegenüber der C—Mg-Bindung wird das Enolat schneller und in höherem Grad ioni-

³⁾ C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Org. Chemistry, Cornell Univ. Press, New York 1953, Ch. X.

siert als das Carbeniat, was die allmähliche Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Carbeniatform zur Folge hat. Im Zuge dieser Umwandlungen scheint das Lösungsmittel eine ähnliche Rolle zu spielen wie die Basen in der durch diese katalysierten Prototropie, indem die Chloroformmoleküle dank ihrer Chloratome die Magnesium-Ionen koordinativ binden.

Beschreibung der Versuche

Darstellung und Reinigung des Magnesiumacetessigesters wurden in l. c.¹⁾ beschrieben. Die IR-Spektren nahmen wir mit Spektrophotometer UR-10 Carl Zeiss, Jena (NaCl-Küvette, NaCl-Prisma) auf.

Zur Untersuchung der zeitlichen Intensitätsänderungen der charakteristischen Banden wurde die bei 20° gesättigte Chloroformlösung des frisch dargestellten Magnesiumacetessigesters herangezogen.

Die Lösungen, die man zur Untersuchung der konzentrationsbedingten Intensitätsänderungen der charakteristischen Banden benötigte, wurden folgendermaßen bereitet: Aus einer bei 20° vorbereiteten Magnesiumacetessigester-Lösung stellten wir nach 6 Stdn. durch Verdünnen mit Chloroform Lösungen mit $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{100}$ der Konzentration der ursprünglichen Lösung her. Diese Lösungen wurden nach anschließendem Abfiltrieren sofort spektrophotometriert. Proben der Lösungen schieden selbst innerhalb 48 Stdn. keine feste Phase aus. Sämtliche Proben wurden mit Chloroform zu spektroskopischen Zwecken bereitet.

Die Konzentration der Ausgangslösung wurde komplexometrisch mit Hilfe von Na-Äthylen-diamin-tetraacetat bestimmt. Dazu brachte man 25 ccm der Lösung in ein Becherglas und ließ vorsichtig das Lösungsmittel verdunsten. Der Trockenrückstand wurde in etwas Salzsäure (Fe-ionenfrei) gelöst, und die Lösung mit Ammoniak in Gegenwart von Methylorange als Indikator neutralisiert. Nach Zugabe von 5 ccm Schwarzenbach-Pufferlösung wurde in einen 100-ccm-Meßkolben übergeführt, temperiert und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Es wurden Proben zu je 10 ccm mit Eriochromschwarz-T als Indikator titriert. Die so bestimmte Konzentration der angesetzten Magnesiumacetessigester-Lösung betrug 0.9319 g/l.

[525/65]