

Silke Bratan und Frank Strohbusch

Über den Einfluß von Substituenten auf die Wasserstoffbrückenbindung von Dibenzoylmethanen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

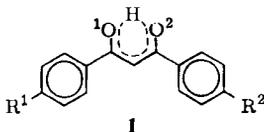
(Eingegangen am 27. Dezember 1971)

Zwischen der Lage des Wasserstoffbrückensignals im NMR-Spektrum der *p*- und *p,p'*-substituierten Dibenzoylmethane und dem Mittelwert der π -Elektronendichten an den Sauerstoffatomen bzw. der Summe der Substituentenkonstanten σ_p bestehen lineare Beziehungen. Das deutet darauf hin, daß das Proton in der Wasserstoffbrückenbindung sich in der Mitte zwischen den Sauerstoffatomen aufhält.

Influence of Substituents on the Hydrogen Bond in Dibenzoylmethanes

Linear relationships between the chemical shift of the hydroxylic proton in *p*- and *p,p'*-substituted dibenzoylmethanes and the average of the π -electron densities on the oxygen atoms resp. the sum of the substituent constants σ_p are reported. The H-atom is centrally located between the oxygen atoms.

Dibenzoylmethane (1) liegen im Kristall¹⁾ und in Lösung ausschließlich in der Enolform vor. Die Wasserstoffbrückenbindungen in diesen Enolen sind ungewöhnlich stark, wie sich aus der chemischen Verschiebung des OH-Signals im NMR-Spektrum ergibt²⁾. Das OH-Signal wird durch Substituenten an den Benzolringen verschoben. Das bietet die Möglichkeit, die Wirkung elektronischer Effekte auf das Potential des Protons in der Wasserstoffbrückenbindung ohne wesentliche Änderungen der sterischen Verhältnisse zu untersuchen.



Die Signale der Wasserstoffbrückenprotonen der Dibenzoylmethane 1a–h (Tab. 1) zeigen im Konzentrationsbereich 10^{-3} – 10^{-1} Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Deuteriochloroform keine Abhängigkeit der Halbwertsbreite und Lage der OH-Signale von der Konzentration und vom Lösungsmittel. In diesen Lösungsmitteln tauschen die Enolprotonen nicht intermolekular aus³⁾, und es findet keine merkliche Assoziation statt.

¹⁾ D. E. Williams, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 340 (1966).

²⁾ S. Forsén und M. Nilsson, Acta chem. scand. **13**, 1383 (1959); **14**, 1333 (1960).

³⁾ P. C. Nonhebel, Tetrahedron [London] **24**, 1869 (1968).

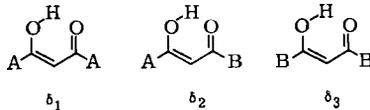
Der Einfluß der weit entfernten Substituenten auf das chelatisierte Brückenproton ist beträchtlich (Tab. 1); so wird zwischen den Signalen der Verbindungen **1a** und **h** eine Differenz der chem. Verschiebungen $\Delta\delta = 0.68$ ppm gemessen. Elektronen-abgebende Substituenten verschieben das Brückensignal nach tiefem Feld, elektronen-ziehende nach hohem Feld.

Tab. 1. Chemische Verschiebung des OH-Signals δ_{OH} in den Dibenzoylmethanen **1a–h**

Verbindung	R ¹	R ²	δ_{OH} a)	Mittelwert $\delta_2 = \frac{\delta_1 + \delta_3}{2}$
1a	CH ₃ O	CH ₃ O	17.09	
1b	H	CH ₃ O	16.96	16.97
1c	CH ₃	CH ₃	16.94	
1d	H	CH ₃	16.89	16.89
1e	H	H	16.85	
1f	CH ₃ O	NO ₂	16.79	16.75
1g	H	NO ₂	16.64	16.63
1h	NO ₂	NO ₂	16.41	

a) In ppm gegen internes TMS.

Die Substituentenabhängigkeit läßt sich durch eine *Hammett*-Beziehung beschreiben. Die chemische Verschiebung ist bei zweifach substituierten Dibenzoylmethanen proportional zur Summe der σ_p -Werte. Die Symmetrie des Moleküls spielt für die Signallage keine Rolle (Abbild. 1). Das Signal einer Verbindung mit zwei verschiedenen Substituenten A und B liegt in der Mitte zwischen den Signalen der symmetrisch substituierten Substanzen (AA und BB):



Es gilt:

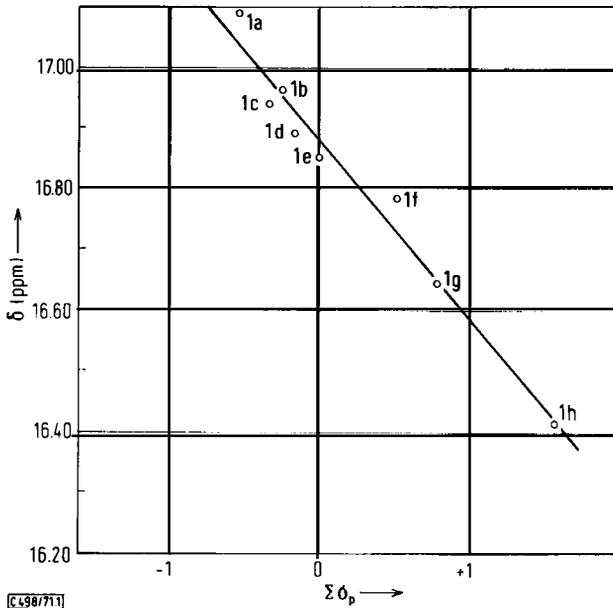
$$\delta_2 = 1/2 (\delta_1 + \delta_3)$$

Eine Wasserstoffbrückenbindung entsteht durch die Wechselwirkung eines Protonendonators XH mit einem Elektronendonator D⁴): X—H····D. In intermolekularen Wasserstoffbrücken wird das Signal des Brückenprotons durch elektronenliefernde Substituenten am Elektronendonator nach tiefem Feld verschoben, während elektronenliefernde Substituenten am Protonendonator die entgegengesetzte Wirkung haben⁵). Dagegen läßt sich die Chelatwasserstoffbrücke nicht mit dem oben skizzierten Bild beschreiben, denn eine Änderung der Substitution auf der Seite des Protonendonators hat für die untersuchten Verbindungen dieselbe Wirkung wie eine Änderung auf der Seite des Elektronendonators.

Wir haben versucht, durch HMO-Rechnungen den Einfluß der π -Elektronendichte an den Sauerstoffatomen auf die Wasserstoffbrücke abzuschätzen. Es wurde ein

⁴) H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **76**, 1 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 157 (1964).

⁵) J. W. Emsley, J. Feeny und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1965.



Abbild. 1. Chemische Verschiebung δ des OH-Signals in Abhängigkeit von der Summe der Substituentenkonstanten σ_p

modifiziertes HMO-Schema mit α - und β -Variation verwendet⁶⁾. Die Heteroatom-Parameter wurden der Literatur entnommen, die Methylgruppen wurden mit dem Heteroatom-Modell berücksichtigt⁷⁾. Durch einen elektronenabgebenden (elektronenziehenden) Substituenten R^1 wird nach dem Ergebnis der HMO-Rechnungen die Elektronendichte am Sauerstoffatom O^2 stärker erhöht (gesenkt) als an O^1 (Tab. 2). Eine Korrelation der π -Elektronendichte an *einem* Sauerstoffatom mit der σ_p -Konstanten eines der Substituenten R^1 bzw. R^2 gelingt nicht. Dagegen läßt sich der Mittelwert der π -Elektronendichten an beiden Sauerstoffatomen mit der Summe der

Tab. 2. Ladungsdichten an den Sauerstoffatomen der Benzoylgruppen 1 und 2, nach HMO

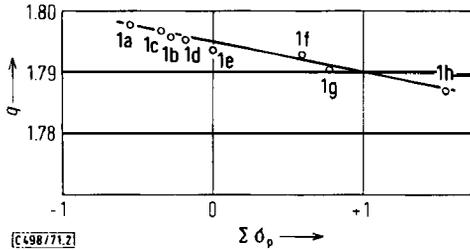
Verbindung	R^1	R^2	Ladungsdichten q_i		Mittelwert $q_m = 1/2(q_1 + q_2)$
			1	2	
1a	CH ₃ O	CH ₃ O	1.7982	1.7982	
1b	H	CH ₃ O	1.7963	1.7957	1.7960
1c	CH ₃	CH ₃	1.7968	1.7968	
1d	H	CH ₃	1.7955	1.7951	1.7953
1e	H	H	1.7938	1.7938	
1f	CH ₃ O	NO ₂	1.7896	1.7966	1.7931
1g	H	NO ₂	1.7874	1.7937	1.7905
1h	NO ₂	NO ₂	1.7873	1.7873	

⁶⁾ E. Schulte Steinberg, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1971.

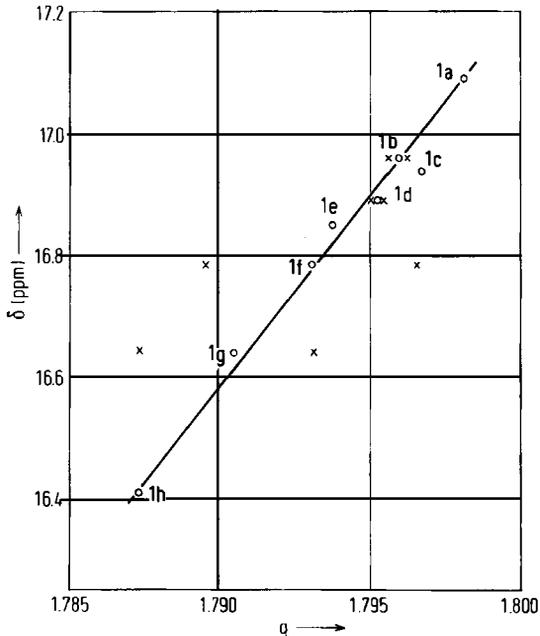
⁷⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 123 und 135, J. Wiley & Sons, New York 1962.

σ_p -Konstanten korrelieren (Abbild. 2). Eine gute lineare Beziehung erhält man zwischen dem Mittelwert der π -Elektronendichten und der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ des Wasserstoffbrückensignals (Abbild. 3).

Daraus ergibt sich, daß — auch bei ungleichen Substituenten R^1 und R^2 — das Proton in der Wasserstoffbrücke zu beiden Sauerstoffatomen im Zeitmittel gleiche Bindungsbeziehungen hat. Die Summe bzw. der Mittelwert der Elektronendichten beider Sauerstoffatome bestimmt die magnetische Abschirmung des Protons.



Abbild. 2. Korrelation zwischen dem Mittelwert der π -Elektronendichten an den Sauerstoffatomen und der Summe der σ_p -Konstanten

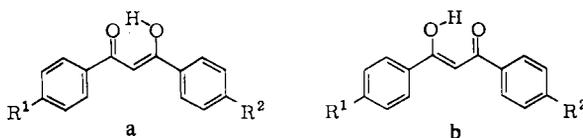


Abbild. 3. Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung δ des OH-Signals und den π -Elektronendichten q_i an den Sauerstoffatomen. x = Einzelwerte, o \approx Mittelwerte der Elektronendichte

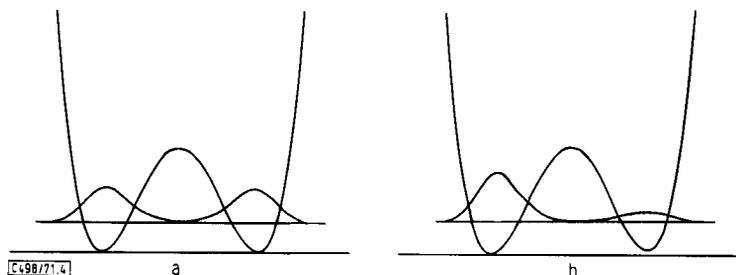
Der experimentelle Befund ermöglicht Rückschlüsse auf das Potential des Protons. In gelösten Molekülen bei Raumtemperatur befindet sich das Wasserstoffbrückenproton in einem Einmuldenpotential oder einem Doppelminimumpotential mit einer

sehr niedrigen Potentialschwelle zwischen den Mulden. Diese beiden Möglichkeiten können mit der Kernresonanzmethode nicht unterschieden werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons hat also nur ein Maximum oder zwei nahe beieinandergelegene, wenig getrennte Maxima in der Mitte zwischen den Sauerstoffatomen. Im Gegensatz dazu ist im kristallisierten Dibenzoylmethan die Wasserstoffbrücke trotz des kurzen $O \cdots O$ -Abstandes ($d_{O \cdots O} = 2.47 \text{ \AA}$) eindeutig unsymmetrisch.

Eine schnelle tautomere Umwandlung zwischen zwei isomeren Enolformen **a** und **b** wird durch unsere Ergebnisse ausgeschlossen. In diesem Fall befände sich das Proton in einem Doppelminimumpotential mit zwei deutlich getrennten Maxima der Auf-



enthaltswahrscheinlichkeit (Abbild. 4). Kleine Störungen der Symmetrie eines Doppelminimumpotentials führen zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Protons (Abbild. 4b), die sich in einer ebenso ungleichmäßigen Wirkung der Substituenten äußern müßte⁸⁾.



Abbild. 4. Verteilungsfunktion der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Protons im symmetrischen **a** und im unsymmetrischen Doppelminimumpotential **b**.

Mit freundl. Genehmigung von *J. Brickmann*

Herrn Prof. *H. Zimmermann* danken wir für die stetige Förderung dieser Arbeit und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für eine Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet. Dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* danken wir für die Gewährung von Rechenzeit.

⁸⁾ *J. Brickmann* und *H. Zimmermann*, *J. chem. Physics* **50**, 1608 (1969).

Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen **1a**–**d**, **g** und **h** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt^{9–12}. *Dibenzoylmethan* (**1e**) wurde über den Handel bezogen und durch Umkristallisation gereinigt. **1f** wurde in Analogie zu der Vorschrift von *Linn* und *Hauser*¹⁰ aus *p*-Methoxy-acetophenon und *p*-Nitro-benzoylchlorid dargestellt. Schmp. 180–181° (unkorr.).

$C_{16}H_{13}NO_5$ (299.3) Ber. C 64.21 H 4.38 N 4.68 Gef. C 64.02 H 4.24 N 4.41

Die *NMR*-Spektren wurden mit einem Spektrometer HA-100 der Firma Varian aufgenommen. Die Spektren bis zur Konzentration von $1.5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l wurden durch Spektrenspeicherung mit einem time averaging computer C 1024 erhalten.

Die Verbindungen **1a**–**e** wurden in CCl_4 , **1e**–**h** in $CDCl_3$ vermessen. **1f** und **1h** konnten wegen zu geringer Löslichkeit nur im Konzentrationsbereich 10^{-3} – $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l untersucht werden.

Die Lösungsmittel wurden über Molekularsieb getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Alle Proben wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit hergestellt und entgast. Die Halbwertsbreiten der OH-Signale betragen bei **1a**–**f**: 1.6–2.5 Hz, **1g**: 6–8 Hz, **1h**: 14–20 Hz.

In nicht getrockneten Lösungsmitteln zeigen die Signale Halbwertsbreiten, die um viele Hz vergrößert sind.

⁹ C. R. Hauser, F. R. Swamer und J. T. Adams, *Organic Reactions*, Bd. VIII, Kap. 3, J. Wiley & Sons, New York 1954.

¹⁰ B. O. Linn und C. R. Hauser, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6066 (1956).

¹¹ Upjohn Co. (Erf. J. B. Wright), *Amer. Pat.* 3203954, *C. A.* **63**, 14888 h (1965).

¹² A. Sieglitz und O. Horn, *Chem. Ber.* **84**, 607 (1951).