

NMR-CIDNP-Untersuchung kurzlebiger Enole

Joachim Bargon und Karl-Gerhard Seifert*

IBM Corporation, Research Division, Molecular Physics Department, San José,
California 95193, USA

Eingegangen am 4. Dezember 1974

Mit Hilfe der NMR-CIDNP-Spektroskopie wurden die Enole von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und 3-Methylbutyraldehyd in wäßriger Lösung untersucht.

A N.M.R. CIDNP Study of Short-life Enols

The enols of acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, isobutyraldehyde, and 3-methylbutyraldehyde have been studied in aqueous solution by means of n.m.r. CIDNP spectroscopy.

Die CIDNP-Spektroskopie (Chemisch Induzierte Dynamische Kernspin-Polarisation)¹⁾ ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Untersuchung kurzlebiger Zwischenstufen, wie z. B. Enole, die normalerweise in so geringen Konzentrationen auftreten, daß sie NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind. So beträgt z. B. der Gehalt von Propen-2-ol in Aceton 0.00025 %²⁾. Werden diese kurzlebigen diamagnetischen Zwischenstufen jedoch als Folgeprodukte einer Radikalpaar-Reaktion in einem Magnetfeld erzeugt, so sind ihre Kernspin-Niveaus abweichend von der Boltzmann-Verteilung besetzt, so daß NMR-Signale in Emission und verstärkter Absorption beobachtet werden können, deren Intensitäten um ein Vielfaches größer sein können als in einem normalen NMR-Experiment. Mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie konnten so die Enole von Acetaldehyd³⁾, Aceton⁴⁾ und Acetophenon⁵⁾ nachgewiesen und untersucht werden.

Kurzlebige Enole von aliphatischen Carbonylverbindungen können photochemisch auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden: 1. Durch Photolyse von α -Hydroxyketonen, wobei die Ausgangsverbindungen in Radikalpaare aus Hydroxyalkyl- und Acylradikalen zerfallen (Norrish-Typ-I-Reaktion) [Reaktion (1)]. Das so entstandene Radikalpaar kann rekombinieren, auseinanderdiffundieren oder in ein Enol und einen Aldehyd disproportionieren [Reaktion (2)]. 2. Durch Photoreduktion eines Ketons mit einem Alkohol, wobei zwei α -Hydroxyalkyl-Radikale gebildet werden [Reaktion (3)]. Anschließend Disproportionierung des Radikalpaars führt zu einem Alkohol und einem Enol [Reaktion (4)]. In beiden Fällen lagert sich das Enol schnell in die stabilere Ketoform um [Reaktion (5)].

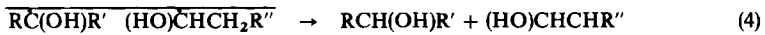
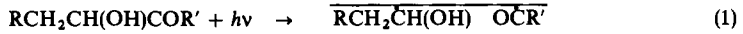
¹⁾ G. L. Closs, Proc. Int. Congr. Pure Appl. Chem., XXIIIrd Spec. Lect. 4, 19 (1971).

²⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, 2. Aufl., S. 446, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

³⁾ B. Blank und H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 506 (1973).

⁴⁾ G. P. Laroff und H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 2011 (1973).

⁵⁾ S. M. Rosenfeld, R. G. Lawler und H. R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. 95, 946 (1973).



Die Art der bei CIDNP-Experimenten auftretenden Polarisationen hängt von folgenden Parametern ab: Von der Multiplizität der Radikalpaare, von der Bildungsweise der diamagnetischen Reaktionsprodukte, von den Vorzeichen der Hyperfein-Wechselwirkungs-Konstanten und von der Differenz der Landé-Faktoren (Δg) der Radikale. Alle hier untersuchten Reaktionen haben gemeinsam, daß die interessierenden Reaktionsprodukte durch Disproportionierung im Primärkäfig gebildet werden, und daß die Radikalpaare ursprünglich Triplett-Multiplizität besaßen. Die Vorzeichen der Hyperfein-Wechselwirkungs-Konstanten sind in den α -Hydroxyalkyl-Radikalen negativ in der α -Position und positiv in der β -Position, so daß auch die Art der Polarisierung alterniert. Reaktion (1) und (3) unterscheiden sich jedoch in der Differenz der Landé-Faktoren der gebildeten Radikale. In Reaktion (1) wird ein Radikalpaar gebildet, dessen g -Faktoren sich um 10^{-3} unterscheiden, während Δg der in Reaktion (3) gebildeten Radikale verschwindet. Nach den Regeln der CIDNP⁶⁾ kann man deshalb für die Enole Energiepolarisation (Reaktion 1) oder Entropiepolarisation (Reaktion 3) erwarten. Außerdem können, was für die NMR-Spektroskopie von Bedeutung ist, die Vorzeichen der Kern-Kern-Kopplungskonstanten in den Enolen bestimmt werden.

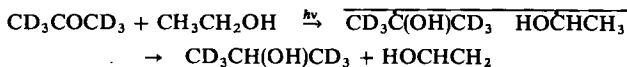
Alle hier beschriebenen Experimente wurden in wäßrigem Medium (D_2O) durchgeführt, da Wasser Enole besonders gut stabilisiert⁷⁾.

Ergebnisse

1. Vinylalkohol

Vinylalkohol kann sehr einfach durch Photospaltung von Acetoin oder durch Photoreduktion von Acetaldehyd mit sich selbst dargestellt werden³⁾. In beiden Fällen wird ein Radikalpaar, bestehend aus einem Acetyl- und einem Hydroxyäthyl-Radikal, gebildet, das in Acetaldehyd und Vinylalkohol disproportioniert. Wie oben erwähnt, zeigt das Enol eine Energiepolarisation.

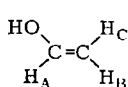
Wir haben Vinylalkohol durch Photoreduktion von Perdeuterioaceton mit Äthanol in D_2O dargestellt, wobei das Enol in Entropiepolarisation erscheint (sog. Multipletteffekt).



⁶⁾ R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6251 (1972).

⁷⁾ J. Bargon und K.-G. Seifert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 187 (1974).

Da die Phase des Multipletteffekts abhängig von den Vorzeichen der Kern-Kern-Kopplungskonstanten ist, können sehr leicht die Vorzeichen der Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen bestimmt werden. Abb. 1a zeigt das experimentelle CIDNP-Spektrum, aufgenommen während der Photolyse. Zur Bestimmung der Vorzeichen wurde das Spektrum mit folgenden Parametern simuliert⁸⁾:



$$\delta_A = 376 \text{ Hz}$$

$$J_{AB} = 6.5 \text{ Hz}$$

$$\delta_B = 234 \text{ Hz}$$

$$J_{AC} = 14.0 \text{ Hz}$$

$$\delta_C = 247 \text{ Hz}$$

$$J_{BC} = \pm 1.8 \text{ Hz}$$

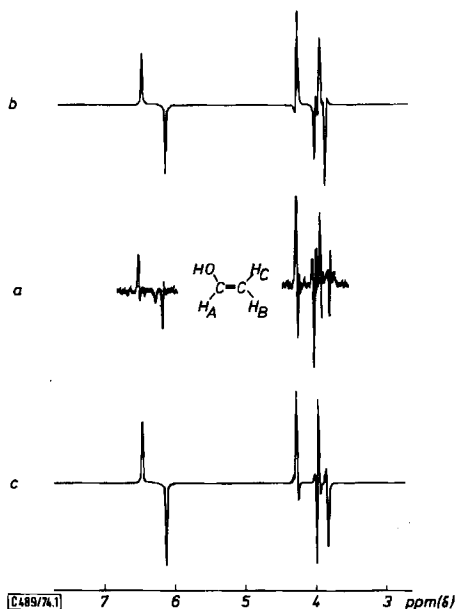


Abb. 1. a) Das experimentelle CIDNP-Spektrum von Vinylalkohol, b) Simulation mit $J_{BC} = +1.8 \text{ Hz}$, c) Simulation mit $J_{BC} = -1.8 \text{ Hz}$

Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_{BC} ändert die Phase des Multipletts der Protonen B und C, wie Abb. 1b ($J_{BC} = +1.8 \text{ Hz}$) und Abb. 1c ($J_{BC} = -1.8 \text{ Hz}$) zeigen. Wie man sieht, wird Übereinstimmung des experimentellen mit dem simulierten Spektrum nur für den Fall einer negativen Kopplungskonstanten J_{BC} erreicht. Nach vorliegenden Untersuchungen ist dieses Ergebnis zu erwarten⁹⁾, doch ist das CIDNP-Spektrum der erste direkte experimentelle Nachweis für eine negative Kern-Kern-Kopplungskonstante J_{BC} im Vinylalkohol.

⁸⁾ Wir danken den Herren *J. A. den Hollander* und *R. Kupstein*, Leiden, für die freundliche Überlassung ihres CIDNP-Programms.

⁹⁾ *C. J. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta 49, 164 (1966).*

2. Propenol

Zur Darstellung von Propenol wurden mehrere Photoreaktionen untersucht.

In Energiepolarisation kann Propenol nach Reaktion (1) und (2) durch Photolyse von 4-Hydroxy-3-hexanon erzeugt werden.

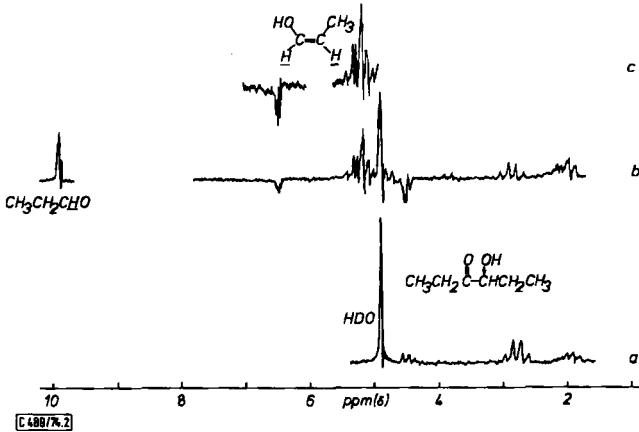
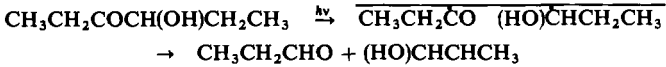
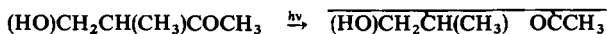


Abb. 2. Propenol durch α -Spaltung von 4-Hydroxy-3-hexanon.

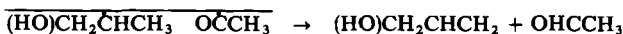
a) Vor der Photolyse, b) während der Photolyse, c) während der Bestrahlung in größerer Verstärkung

Im CIDNP-Spektrum (Abb. 2) ist das Ausgangsmaterial durch Rekombination des Radikalpaars polarisiert. Bei $\delta = 9.85$ ppm erscheint das Aldehydproton von Propionaldehyd, der durch Abstraktion eines Protons aus der β -Position des Hydroxypropyl-Radikals entstanden ist. Analog dazu erscheint das β -Proton im dabei entstehenden Propenol ebenfalls in verstärkter Absorption bei $\delta = 5.2$ ppm. Diese Signale sind allerdings durch die CIDNP-Signale von hydratisiertem Propionaldehyd überlagert. Auf Grund der negativen Hyperfein-Wechselwirkungs-Konstanten des α -Protons im Hydroxypropyl-Radikal erscheinen die Signale des α -Protons des Enols in Emission bei $\delta = 6.4$ ppm.

Da die Hyperfein-Wechselwirkung vom Radikalzentrum zu der Methylgruppe zu gering ist, ist die Methylgruppe nicht polarisiert. Daher wurde versucht, auf folgendem Wege die chemische Verschiebung der Methylgruppe des Propenols zu bestimmen: Bei der Photolyse von 4-Hydroxy-3-methyl-2-butanon entsteht folgendes Radikalpaar:

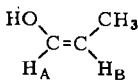


Durch Abstraktion eines Protons von der α -Position durch das Acetyl-Radikal könnte sich Propenol bilden. Da sich das Radikalzentrum mitten im Molekül befindet, sollten alle Protonen CIDNP zeigen. Wie jedoch das CIDNP-Spektrum zeigt, disproportioniert das Radikalpaar unter Übertragung eines Protons der Methylgruppe in Acetaldehyd und Allylalkohol:



Deshalb gelang es nicht, die chemische Verschiebung der Methylgruppe von Propenol zu bestimmen.

Schließlich wurde Propenol noch durch Photoreduktion von Perdeuterioaceton mit Propanol dargestellt und das CIDNP-Spektrum simuliert. Das experimentelle und das simulierte Spektrum sind in Abb. 3 gezeigt. Das Spektrum der olefinischen Protonen wurde mit folgenden Parametern berechnet:



$$\delta_A = 408 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{CH}_3-\text{A}} = 7.1 \text{ Hz}$$

$$\delta_B = 315 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{CH}_3-\text{B}} = -1.8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{AB}} = 11 \text{ Hz}$$

Das experimentelle Spektrum zeigt mehr Linien als das simulierte, da im Experiment sowohl *cis*- als auch *trans*-Propenol entstehen kann.

3. Propen-2-ol

Propen-2-ol wurde bereits durch α -Spaltung von Methylacetoin⁴⁾ und durch Photoreduktion von Aceton mit Isopropylalkohol^{4, 10)} dargestellt.

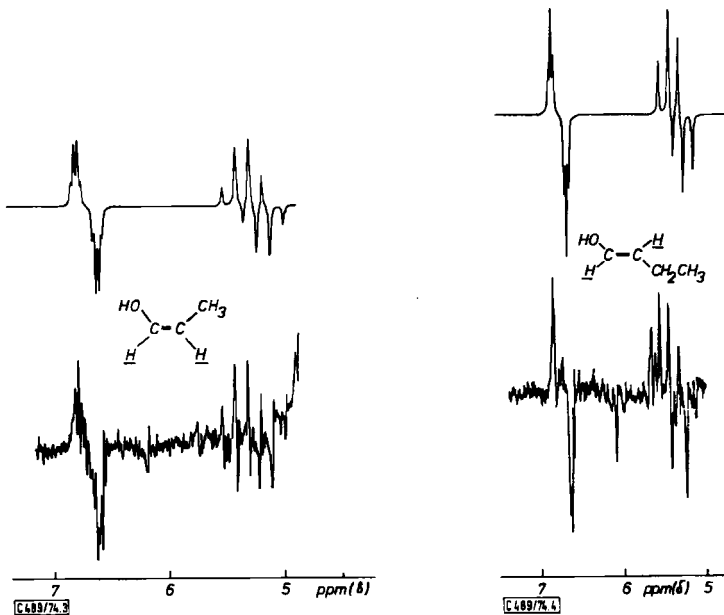


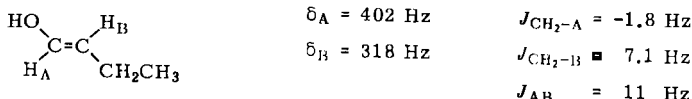
Abb. 3. Experimentelles und simuliertes CIDNP-Spektrum von Propenol in Entropiepolarisation

Abb. 4. Experimentelles und simuliertes CIDNP-Spektrum von Butenol in Entropiepolarisation

¹⁰⁾ K.-G. Seifert, Chem. Ber. 107, 3749 (1974).

4. Butenol

Man kann das CIDNP-Spektrum der olefinischen Protonen von Butenol, wie bereits beschrieben, während der Photolyse von 5-Hydroxy-4-octanon aufnehmen. Da CIDNP-Multipletteffekte mehr Information als die Energiepolarisation liefern, wurde die Photoreduktion von Perdeuterioacetone mit Butanol zur Darstellung des Enls gewählt. Das simulierte Spektrum der olefinischen Protonen (Abb. 4) wurde mit folgenden Parametern berechnet:



Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.

5. 2-Methyl-1-propenol

Durch α -Spaltung von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-hexanon, gefolgt von einer Disproportionierung des entstandenen Radikalpaars, bilden sich Isobutyraldehyd und 2-Methyl-1-propenol. Das Ausgangsmaterial und das Enol zeigen beide Emission bei $\delta = 4.55$ bzw. 6.4 ppm (Abb. 5). Die beiden Methylgruppen des Enls können auch hier nicht polarisiert werden, und somit kann die chemische Verschiebung nicht bestimmt werden.

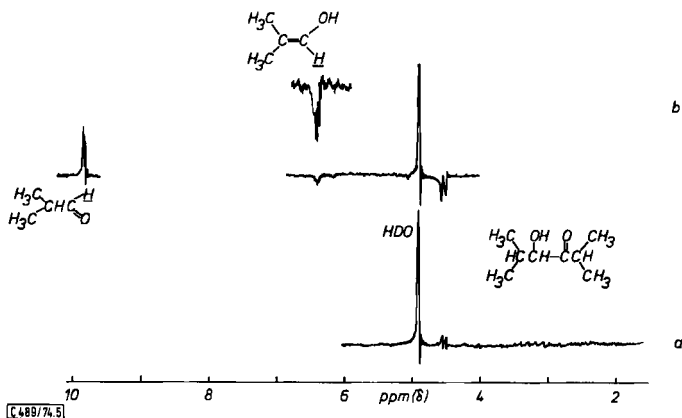


Abb. 5. 2-Methyl-1-propenol durch α -Spaltung von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-hexanon.
a) Vor der Photolyse, b) CIDNP-Spektrum während der Bestrahlung

6. 3-Methyl-1-butenol

Das Enol des Isovaleraldehyds wurde hier durch Photoreduktion von Perdeuterioacetone mit Isoamylalkohol erzeugt. Im CIDNP-Spektrum (Abb. 6) ist der Multipletteffekt des β -Protons des Enls durch Signale des Aldehydprotons von hydratisiertem Isovaleraldehyd überlagert. Eine bessere Darstellung zeigt das simulierte CIDNP-Spektrum. Die beiden olefinischen Protonen haben in Wasser die folgenden chemischen Verschiebungen: $\delta_\alpha = 402 \text{ Hz}$ und $\delta_\beta = 312 \text{ Hz}$. Für die Simulation wurden die gleichen Kern-Kern-Kopplungskonstanten wie im Fall des Propenols benutzt.

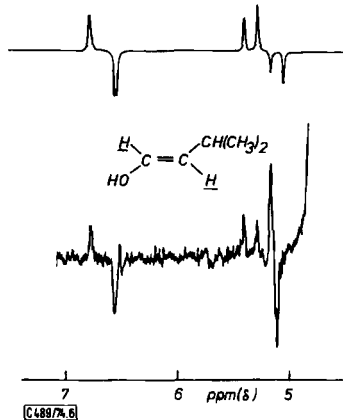


Abb. 6. Experimentelles und simuliertes CIDNP-Spektrum von 3-Methyl-1-butenol in Entropiepolarisation

Experimenteller Teil

0.2 M Lösungen von Keton und Alkohol in D_2O , bzw. 0.2 M Lösungen der entsprechenden Hydroxy-Keto-Verbindung wurden im modifizierten Meßraum eines Varian HA 60 NMR-Spektrometers mit einer 5 KW Hanovia Quecksilber-Xenon-Hochdruck-Lampe bestrahlt. Das Licht wurde auf einen UV-Lichtleiter gebündelt und gelangte von der Seite durch Sender- und Empfängerspule in den Meßraum des Spektrometers. Zur Messung wurden NMR-Röhrchen aus Quarz benutzt. Alle Proben wurden höchstens 5 min lang bestrahlt. Die verwendeten Substanzen sind alle kommerziell erhältlich (Fa. Aldrich) und wurden vor Gebrauch destilliert. Alle Lösungen waren mit Luft gesättigt, da mit Argon gespülte Lösungen keine anderen CIDNP-Spektren ergaben. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als externen Standard. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, doch erwärmten sich die Lösungen durch die starke Bestrahlung auf ca. $40^\circ C$.

[489/74]