

Über den Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagenz auf die ^1H -NMR-Spektren von Zimtsäurederivaten, II¹⁾

Ferdinand Bohlmann* und Joachim Jacob

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

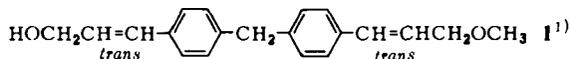
Eingegangen am 29. Januar 1975

Die ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Methylenzimisäurederivaten (4, 6–14) werden nach Zusatz steigender Mengen $\text{Eu}(\text{fod})_3$ untersucht. Eine zweite funktionelle Gruppe hat nur dann keinen wesentlichen Einfluß auf das Komplexbildegleichgewicht der ersten, wenn sie wesentlich schwächer durch $\text{Eu}(\text{fod})_3$ komplexiert wird als die erstere.

On the Influence of $\text{Eu}(\text{fod})_3$ as Shift Reagent on the ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Cinnamic Acid Derivatives, II¹⁾

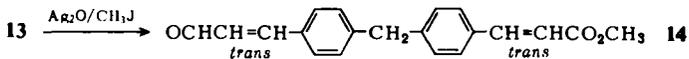
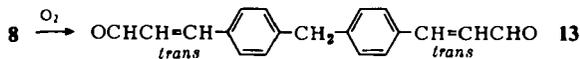
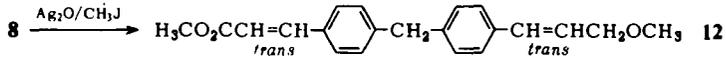
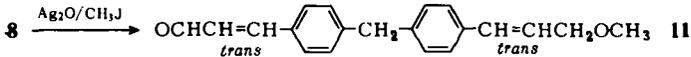
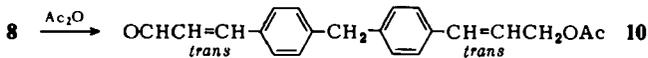
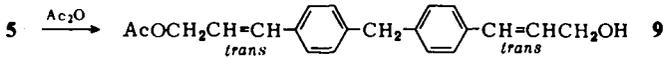
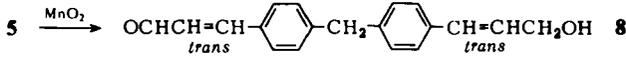
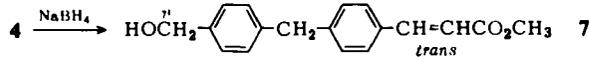
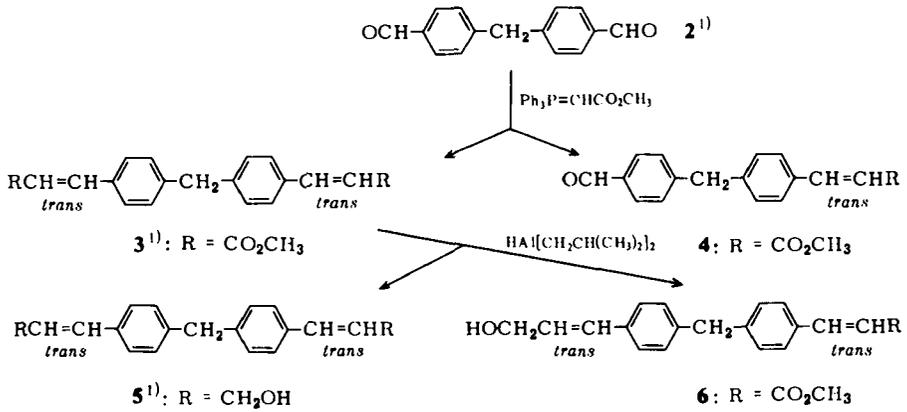
The ^1H n.m.r. spectra of 4,4'-methylenediacinnamic acid derivatives (4, 6–14) have been investigated after addition of increasing amounts of $\text{Eu}(\text{fod})_3$. A second functional group has no substantial influence on the complexing equilibrium of the first one only if the second group forms a much weaker complex with $\text{Eu}(\text{fod})_3$ than the first one.

Die Anwendung von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagenz in der NMR-Spektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung, insbesondere zur Klärung stereochemischer Fragen geworden. Während bei monofunktionellen Verbindungen in der Regel keine besonderen Probleme auftreten, ist die Frage nach der relativen Verschiebung von bifunktionellen Verbindungen nicht klar zu beantworten. Kürzlich hatten wir bereits den 4,4'-Methylenzimmtalkohol-monomethyläther (1) untersucht¹⁾. Es schien daher interessant, weitere Verbindungen dieses Typs darzustellen, um zu prüfen, ob die beobachteten Ergebnisse auf andere Kombinationen von funktionellen Gruppen übertragbar sind. Ausgehend von 4,4'-Methylenbenzaldehyd (2) haben wir die Verbindungen 4 und 6–14 dargestellt.



Analog wie bei der Untersuchung von 1 wurden die ^1H -NMR-Spektren unter Zusatz von steigenden Mengen $\text{Eu}(\text{fod})_3$ aufgenommen und die beobachteten Verschiebungen der Protonen-Signale der quasi-Molekülhälften mit denen der entsprechenden Monozimtsäurederivate¹⁾ verglichen. Die so erhaltenen Konzentrationskurven lassen sich in die in Abb. 1–6 wiedergegebenen Typen einordnen.

¹⁾ I. Mitteil.: F. Bohlmann und J. Jacob, Chem. Ber. 107, 2578 (1974).



Aus Abb. 1 ist zu entnehmen, daß bei 12 die gegenüber der Estergruppe schwächer komplexierende Ätherfunktion auf die Verschiebung der Signale des Molekülteils, der die Estergruppe trägt, im unteren Konzentrationsbereich (linearer Kurvenverlauf; $L/S \approx 0.3$) (L = Verschiebungsreagenz, S = Substanz) nur einen geringen Einfluß ausübt. Es wird hauptsächlich die Esterfunktion komplexiert. Erst bei höherer Konzentration beeinflusst die immer stärker werdende Komplexierung an der Ätherfunktion die Verschiebungen der Signale des Zimtsäure-methylester-Teiles von 12 dahingehend, daß die Konzentrationskurven viel flacher als die von 4-Methoxyzimtsäure-methylester verlaufen und sich erst im Sättigungsbereich der Esterkomplexierung von 4-Methoxyzimtsäure-methylester diesen wiederum nähern.

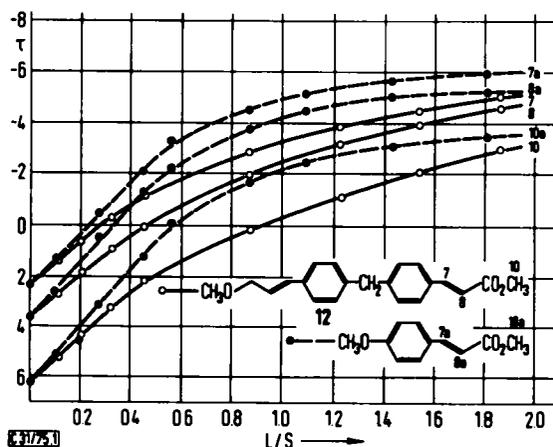


Abb. 1. Vergleich der Verschiebungen von 12 und 4-Methoxyzimtsäure-methylester

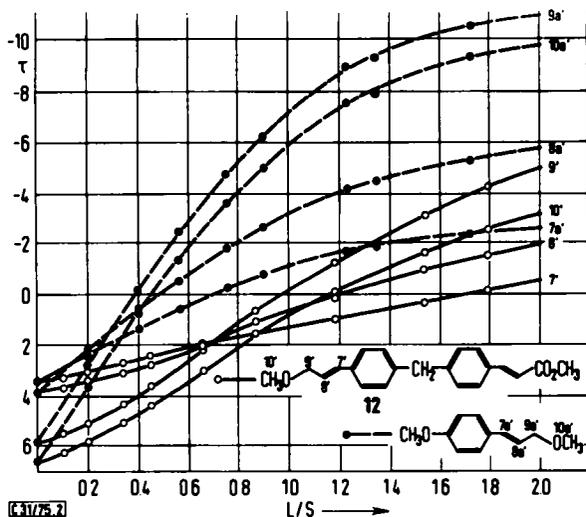


Abb. 2. Vergleich der Verschiebungen von 12 und 4-Methoxyzimtalkohol-methyläther

Demgegenüber zeigen die Konzentrationskurven der Verschiebungen der Signale des Zimtalkohol-methyläther-Teils von 12 zunächst einen flachen, nicht linearen Anstieg (Abb. 2). Dies zeigt uns, daß die Ätherfunktion gegenüber der Esterfunktion zunächst kaum komplexiert wird, dann aber eine ständig wachsende Komplexierung erfährt, was sich in einem raschen Anstieg der Konzentrationskurven bemerkbar macht. Die Kurven durchlaufen danach einen Wendepunkt und nähern sich, jetzt wieder langsamer ansteigend, dem Sättigungsbereich der Ätherkomplexierung von 4-Methoxyzimtalkohol-methyläther.

Aus Abb. 3 und 4 ist zu entnehmen, daß bei 14 sowohl die Esterfunktion als auch die Aldehydfunktion etwa gleich stark komplexiert werden. Dies hat zur Folge, daß die Verschiebungen der Signale *beider* Zimtsäurederivateile von 14 von Beginn an wesent-

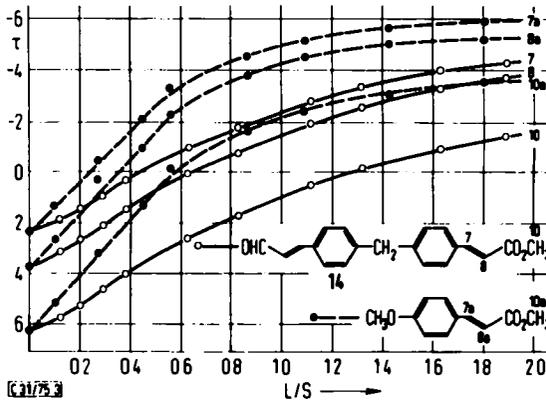


Abb. 3. Vergleich der Verschiebungen von 14 und 4-Methoxyzimtsäure-methylester

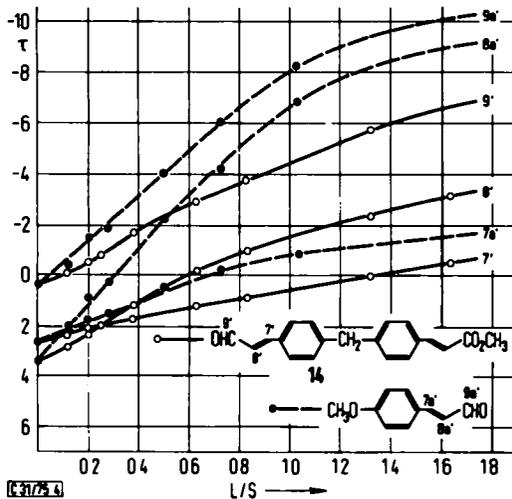


Abb. 4. Vergleich der Verschiebungen von 14 und 4-Methoxyzimtaldehyd

lich geringer sind als die von 4-Methoxyzimtsäure-methylester und 4-Methoxyzimtaldehyd. Es ergeben sich für beide Molekülteile ähnliche Konzentrationskurven wie in Abb. 2 mit dem Unterschied, daß alle Kurven stärker ansteigen, da keine der komplexierenden Gruppen gegenüber der anderen dominiert.

Abb. 5 und 6 zeigt, daß bei 6 die gegenüber der Estergruppe stärker komplexierende Alkoholfunktion auf die Verschiebung der Signale des Molekülteils, der die Esterfunktion trägt, einen starken Einfluß ausübt. Von Beginn an macht sich bemerkbar, daß zunächst praktisch nur die OH-Gruppe komplexiert wird und erst bei höherer Konzentration eine Konkurrenz mit der Esterfunktion eintritt. Die Verschiebungen der Signale des Zimtsäure-methylester-Teils von 6 sind noch geringer als die entsprechenden Werte von 14.

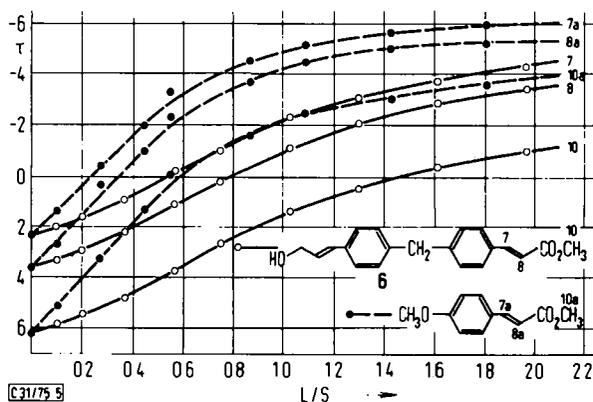


Abb. 5. Vergleich der Verschiebungen von 6 und 4-Methoxyzimtsäure-methylester

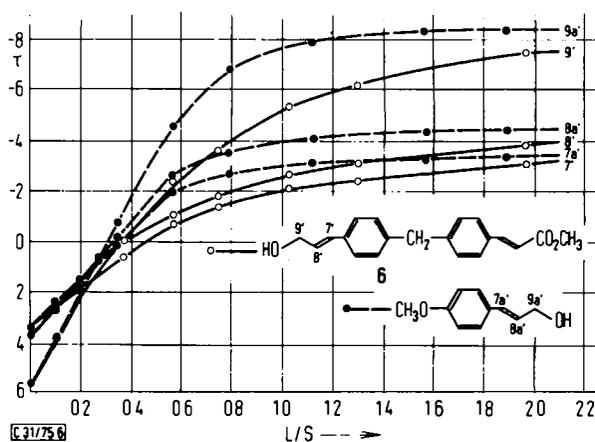


Abb. 6. Vergleich der Verschiebungen von 6 und 4-Methoxyzimtalkohol

Ausgehend von der Esterfunktion macht sich der Einfluß einer zweiten, immer stärker komplexierenden Funktion ($\text{OCH}_3 < \text{CHO} < \text{OH}$) darin bemerkbar, daß beim Zimtsäure-methylester-Teil der Dizimtsäurederivate

- 1) die Verschiebungen der Signale immer kleiner werden,
- 2) der Wendepunkt in den Konzentrationskurven sowie
- 3) das Erreichen des Sättigungswertes

zu immer größeren L/S-Werten verschoben werden.

Da die Konzentrationskurven der anderen bifunktionellen Verbindungen keinen prinzipiellen Unterschied zu denen in Abb. 1–6 aufweisen, beschränken wir uns auf die Wiedergabe der Tab. 1. Aus ihr folgt für die Stärke der Komplexierung



während die von uns zuerst aufgestellte, hiervon etwas abweichende Prioritätenreihe¹⁾ auf den Einfluß des Konformationsgleichgewichtes zurückzuführen sein dürfte.

Um zu sehen, ob eine funktionelle Gruppe direkt am Aromaten unterschiedliche Komplexierungsverhältnisse gegenüber den Zimtsäuresystemen bewirkt, synthetisierten wir Verbindung 4 und 7. Vergleicht man die Verschiebungen der Signale des Zimtsäure-methylester-Teils in 4 und 7 mit denen in 14 und 6, so ist kein Unterschied festzustellen. Somit muß diese Frage verneint werden.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß bifunktionelle Verbindungen nur dann keine Komplikationen bei der Interpretation von ¹H-NMR-Spektren unter Zusatz von Verschiebungsreagenzien ergeben, wenn erstens eine stark komplexierende, wirklich unabhängige funktionelle Gruppe neben einer schwach komplexierenden funktionellen Gruppe auftritt und zweitens bei kleinen Konzentrationen (L/S ≤ 0.2) gemessen wird.

Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren in über Molekularsieb getrocknetem CDCl₃ (τ-Werte, TMS als innerer Standard) wurden mit dem Varian HA 100 (T = 35°C) aufgenommen. Das Verschiebungsreagenz Eu(fod)₃ wurde in Form frisch über P₂O₅ getrockneter Kristalle zur Substanzlösung gegeben. Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man SiO₂ und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂ PF 254; als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Die hier nicht beschriebenen Verbindungen wurden nach bekannten Methoden dargestellt und durch Chromatographie bzw. Kristallisation gereinigt.

4,4'-Methylendizimtalkohol-monoacetat (9): 150 mg 5¹⁾ wurden in 25 ml Acetanhydrid gelöst, mit einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und 6 h gerührt, danach auf Eiswasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Trennung der Gemische durch DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 61 mg (38%) 9, farblose Kristalle, Schmp. 51.3°C.

¹H-NMR ²⁾: 9-H dd τ = 5.31 (2) (J = 6 + 1.3); dt 3.80 (1) (J = 16 + 6); dd 3.38 (1) (J = 16 + 1.3); s 7.94 (3); s 6.08 (2); d 2.68 (4) und d 2.89 (4) mit J = 8.

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.26 H 6.83 Gef. C 78.47 H 6.83

²⁾ Die hier nicht aufgeführten ¹H-NMR-Daten der Zimtsäurederivat-Teile findet man unter der jeweiligen Versuchsvorschrift, bei der der Derivat-Teil erstmals erscheint.

Tab. 1. Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 1, 6, 8–12 und 14 in ppm bei $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz für $L/S = 0.2$ ($L =$ Verschiebungsreagenz, $S =$ Substanz)^{a)}



Verb.	1	9	8	10	11	12	14	6
X	HOCH_2- 9 $^9\text{-CH}_2\text{OCH}_3$	HOCH_2- 9 $^9\text{-CH}_2\text{OCOCH}_3$	HOCH_2- 9 $^9\text{-CHO}$	OHC- 9 $^9\text{-CH}_2\text{OAc}$	OHC- 9 $^9\text{-CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C-}$ 9 $^9\text{-CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C-}$ 9 $^9\text{-CHO}$	HOCH_2- 9 $^9\text{-CO}_2\text{CH}_3$
Y								
11-H	-	-	-	-	-	-	-	-
11'-H	-	0.52	-	1.30	-	-	-	-
10-H	-	-	-	-	-	1.84	0.97	-
10'-H	0.51	-	-	-	1.04	0.83	-	0.73
9-H	3.75	3.71	3.68	1.33	1.46	-	-	3.70
9'-H	0.49	0.56	0.65	1.39	1.13	0.86	0.85	-
8-H	2.18	2.16	2.17	2.00	2.03	1.80	1.08	2.22
8'-H	0.29	0.27	1.05	0.69	0.62	0.81	1.05	0.75
7-H	1.88	1.84	1.83	0.67	0.69	1.69	0.91	1.83
7'-H	0.26	0.19	0.40	0.24	0.46	0.40	0.49	0.75
3-H	0.56	0.54	0.53	0.38	0.41	0.18	0.13	0.56
3'-H	0.04	0.06	0.18	0.13	0.12	0.09	0.22	0.16
2-H	0.27	0.26	0.23	0.18	0.19	0.06	0.04	0.26
2'-H	0.02	0.03	0.09	0.05	0.04	0.04	0.10	0.06

^{a)} Auf die Darstellung der geringen Verschiebungen der CH_2 -Gruppe (Δ Eu 0.05 bis 0.20 ppm) wurde übersichtshalber verzichtet.

4-[4-(3-Hydroxy-trans-1-propenyl)benzyl]zimtaldehyd (8): 400 mg 5¹⁾ wurden in 100 ml Chloroform gelöst, mit 1.2 g MnO₂ und 2 Spatelspitzen Magnesiumsulfat versetzt und 48 h gerührt. Danach wurde abfiltriert, der Niederschlag gut mit CHCl₃ gewaschen und das Substanzgemisch durch SC (Ä/PÄ 2:1) getrennt. Ausb. 245 mg (62%) farblose Kristalle, Schmp. 216.3°C.

¹H-NMR²⁾: 9'-H d τ = 0.35 (1) (J = 7.5 Hz); dd 3.34 (1) (J = 16 + 7.5); d 2.57 (1) (J = 16); d 2.52 (2) und d 2.80 (2) mit J = 8; s 6.02 (2).

C₁₉H₁₈O₂ (278.4) Ber. C 82.04 H 6.47 Gef. C 81.88 H 6.42

4-[4-(3-Acetoxy-trans-1-propenyl)benzyl]zimtaldehyd (10): 37 mg 8 wurden in 20 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß gekocht, Acetanhydrid im Rotationsverdampfer abgezogen und durch DC (Ä/PÄ 1:1) gereinigt. Ausb. 36 mg (89%) farblose Nadeln, Schmp. 45.3°C. — ¹H-NMR²⁾.

C₂₁H₂₀O₂ (304.4) Ber. C 82.90 H 6.58 Gef. C 82.86 H 6.24

4-[4-(3-Methoxy-trans-1-propenyl)benzyl]zimtaldehyd (11): 130 mg 8 in 10 ml dest. Aceton wurden mit 232 mg Ag₂O und 1.0 g dest. CH₃J 5 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurde abfiltriert und der Niederschlag mit CHCl₃ gewaschen. Nach Trennung der Gemische durch DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 31 mg (23%) farblose Kristalle, Schmp. 84.6°C. — ¹H-NMR²⁾.

C₂₀H₂₀O₂ (292.2) Ber. C 80.22 H 6.85 Gef. C 79.98 H 6.68

4-[4-(3-Methoxy-trans-1-propenyl)benzyl]zimsäure-methylester (12): 50 mg 8 in 5 ml Aceton wurden mit 200 mg Ag₂O und 0.5 g CH₃J 5 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurde abfiltriert und der Niederschlag mit CHCl₃ gewaschen. Nach Trennung der Gemische durch DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 26 mg (49%) farblose Kristalle, Schmp. 64.2°C.

¹H-NMR²⁾: —CO₂CH₃ s τ = 6.21 (3); d 3.61 (1) (J = 16 Hz); d 2.33 (1) (J = 16); d 2.55 (2) und d 2.89 (2) mit J = 8.

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.26 H 6.83 Gef. C 78.18 H 6.87

4,4'-Methylendizimtaldehyd (13): Durch Stehenlassen von 8 an der Luft erhielt man in fast 100proz. Ausb. farblose Kristalle, Schmp. 107.4°C. — ¹H-NMR²⁾.

C₁₉H₁₆O₂ (276.3) Ber. C 82.61 H 5.79 Gef. C 82.27 H 5.73

4-[4-(trans-2-Formylvinyl)benzyl]zimsäure-methylester (14): 56 mg 13 in 5 ml Aceton wurden mit 100 mg Ag₂O und 0.5 g CH₃J 6 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurde abfiltriert und der Niederschlag mit CHCl₃ gewaschen. Nach Trennung der Gemische durch DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 18 mg (30%) farblose Kristalle, Schmp. 122.1°C. — ¹H-NMR²⁾.

C₂₀H₁₈O₃ (306.4) Ber. C 78.43 H 5.88 Gef. C 78.49 H 5.76

4-(4-Formylbenzyl)zimsäure-methylester (4): Zur Lösung aus 3.3 g (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoniumbromid in 30 ml absol. Methanol gab man eine frisch bereitete Lösung aus 175 mg Natrium in 10 ml absol. Methanol. Nach 15 min Rühren fügte man eine Lösung aus 1.12 g 2¹⁾ in 35 ml absol. THF hinzu und rührte 3 d. Nach Reinigung durch SC (Ä/PÄ 1:1) und mehrmaliger DC erhielt man 128 mg (6.2%) farblose Kristalle, Schmp. 113.8°C. — ¹H-NMR²⁾.

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber. C 77.14 H 6.43 Gef. C 77.25 H 6.46

4-[4-(Hydroxymethyl)benzyl]zimsäure-methylester (7): 55 mg 4 wurden in 2 ml Methanol gelöst, mit 100 mg Natriumborhydrid versetzt und 1 h gerührt. Danach wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Trennung der Gemische durch DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 28 mg (51%) farblose Kristalle, Schmp. 98.2°C.

¹H-NMR²⁾: 7'-H s τ = 5.34.

C₁₈H₁₈O₃ (282.2) Ber. C 76.59 H 6.38 Gef. C 76.36 H 6.37

4-[4-(3-Hydroxy-trans-1-propenyl)benzyl]zimtsäure-methylester (6): Die Lösung von 840 mg 3^{11} in 100 ml absol. Toluol wurde bei -60°C tropfenweise mit 4 ml 20proz. Diisobutylaluminiumhydridlösung in Toluol versetzt. Nach 30 min Rühren goß man auf gesättigte Na_2SO_4 -Lösung, nutschte ab, wusch sorgfältig mit Toluol und trennte die organische Phase ab. Die Trennung des Gemisches durch SC (Ä/PÄ 1 : 1) erbrachte 56 mg (7.5%) farblose Kristalle, Schmp. 96.3°C . – $^1\text{H-NMR}^2$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (308.4) Ber. C 77.92 H 6.49 Gef. C 77.69 H 6.40

[31/75]