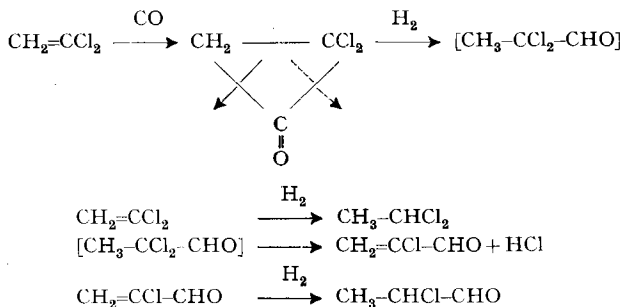


abspaltet. Unter Berücksichtigung dieser Befunde ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus:



ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Hydroformylierung von 1,1-Dichloräthylen, 1,2-Dichloräthylen und Vinylchlorid mit Kobalhydrogenocarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl unter milden Oxosynthesebedingungen studiert. Während mit 1,2-Dichloräthylen keine chlorierten Aldehyde gebildet wurden, konnte mit 1,1-Dichloräthylen und Kobalhydrogenocarbonyl neben 1,1-Dichloräthan α -Monochlorpropionaldehyd und α -Monochloracrolein identifiziert werden. Vinylchlorid ergab in ca. 90% Ausbeute α -Monochlorpropionaldehyd neben geringen Mengen Acrolein, Propionaldehyd und Äthylchlorid. Die Ausbeute an α -Monochlorpropionaldehyd wird durch niedrige Temperaturen, kurze Reaktionszeiten und hohes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid begünstigt.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ADKINS & KRSEK, J. Amer. chem. Soc. 71, 3051 (1949).
[2] NATTA & PINO, Chim. Industria 63, 467 (1950).
[3] REPPE *et al.*, Liebigs Ann. Chem. 582, 38 (1953).

125. Protonenresonanzspektren von Oximen aromatischer Aldehyde

von I. Pejković-Tadić¹⁾, M. Hranisavljević-Jakovljević¹⁾,
S. Nešić¹⁾, C. Pascual²⁾ und W. Simon²⁾

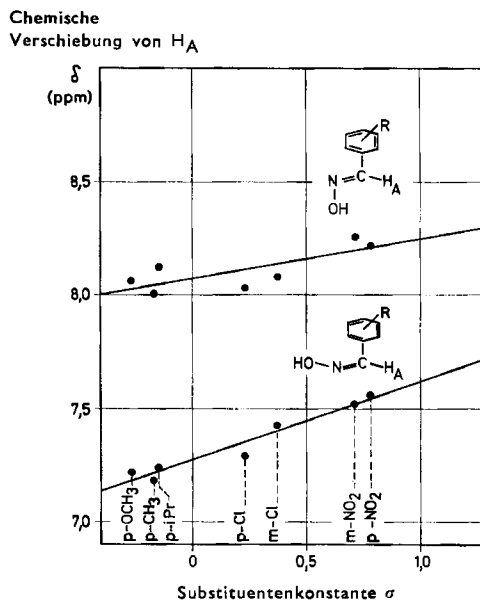
(15. V. 65)

Die *syn-anti*-Isomerie bei Oximen lässt sich durch rein chemische [1] sowie gewisse physikalisch-chemische [2]–[10] Methoden erfassen, von denen die Protonenresonanzspektrometrie besonders geeignet erscheint [4]–[10]. In der vorliegenden Arbeit wird über Kernresonanzspektren einer Reihe aromatischer Oxime sowie die Verwendung

¹⁾ Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Belgrade (Yugoslavia).

²⁾ Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

dieser Daten bei der Zuordnung der Konfiguration isomerer Benzaloxime berichtet. Eine Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen mit den gemessenen chemischen Verschiebungen findet sich in Tabelle 1. Es ist daraus ersichtlich, dass das Proton H_A der *anti*-Form eine Resonanz zeigt, die um 0,65 bis 0,94 ppm bei höherem Felde liegt als jene der *syn*-Verbindungen. Dies steht in Übereinstimmung sowohl mit

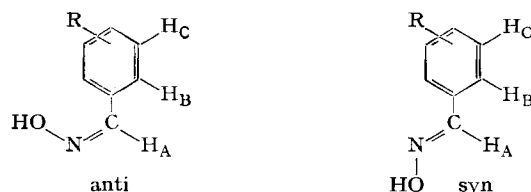


Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Protonen von Benzaloximen von den HAMMETT'schen Substituentenkonstanten

den Beobachtungen von PHILLIPS [5], der für aliphatische Aldoxime eine entsprechende Verschiebung von 0,6 ppm findet, als auch mit jenen von LUSTIG [8], wonach *p*-Chlorbenzaloxim in Dimethylsulfoxid eine analoge Abweichung um 0,7 ppm ergibt [8] (vgl. auch [6] [9]). Auf Grund der bis heute vorliegenden Daten scheint demnach allgemein festzustehen, dass dem Isomeren mit der grösseren Abschirmung in H_A die *anti*-Konfiguration zukommt [7] [8] [9].

Für die Protonen H_B (vgl. Tabelle 1) sind die Verhältnisse umgekehrt, indem die Resonanz für das *syn*-Isomere um 0,32 bis 0,49 ppm bei höherem Felde liegt als jene der *anti*-Verbindung.

Die Änderung in der chemischen Verschiebung ist somit von der relativen Lage des Sauerstoffzentrums des Oxims vom untersuchten Proton abhängig und dürfte dementsprechend auf die Orientierung des elektrischen Dipols bzw. die diamagnetische Anisotropie der NOH-Gruppe zurückzuführen sein [4] [6] [7] [8] [9] [11]. Wie aus der Figur ersichtlich ist, lassen sich die chemischen Verschiebungen der Protonen H_A mit Hilfe der HAMMETT'schen Substituentenkonstanten σ [12] mit beachtenswerter Genauigkeit abschätzen. Die Geraden sind durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelt worden (Sicherheitsschwelle $> 97,5\%$ bzw. $> 99\%$). Es wird dadurch möglich, bei Kenntnis des Substituenten R (Tab. 1) mit Hilfe der HAMMETT'schen σ -Werte und der chemischen Verschiebung eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration vorzunehmen.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen an Benzaldoximen bei ca. 35°C (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran³⁾)⁴⁾

Verbindung (R)		Chemische Verschiebung δ in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS)			
		H _A	H _B	H _C	H _A (<i>syn</i>)-H _A (<i>anti</i>)
<i>p</i> -CH ₃	<i>syn</i>	8,00	7,44	7,13	0,82
	<i>anti</i>	7,18	7,82	7,15	
<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂	<i>syn</i>	8,12	7,59	7,30	0,88
	<i>anti</i>	7,24	7,91	7,25	
<i>p</i> -NO ₂	<i>syn</i>	8,22	7,86	8,27	0,66
	<i>anti</i>	7,56	8,35	8,35	
<i>p</i> -OCH ₃	<i>syn</i>	8,06	7,56	6,93	0,84
	<i>anti</i>	7,22	8,00	6,96	
<i>p</i> -Cl	<i>syn</i>	8,03	7,54	7,35	0,74
	<i>anti</i>	7,29	7,98	7,40	
<i>o</i> -NO ₂	<i>syn</i>	8,57	–	–	0,94
	<i>anti</i>	7,63	–	–	
<i>o</i> -Cl	<i>syn</i>	8,50	–	–	0,87
	<i>anti</i>	7,63	–	–	
<i>m</i> -NO ₂	<i>syn</i>	8,26	–	–	0,74
	<i>anti</i>	7,52	–	–	
<i>m</i> -Cl	<i>syn</i>	8,08	–	–	0,65
	<i>anti</i>	7,43	–	–	

Tabelle 2. Herstellung von Benzaldoximen

Verbindung	Herstellungsmethode	Umkristallisation aus	Smp. [°C]
<i>syn-o</i> -Chlor-benzaldoxim	BRADY, COSSEN, ROPER [13]	Benzol	75–76
<i>anti-o</i> -Chlor-benzaldoxim	BRADY, COSSEN, ROPER [13]	Benzol	108
<i>syn-m</i> -Chlor-benzaldoxim	BRADY, COSSEN, ROPER [13]	Äthanol	71–72
<i>anti-m</i> -Chlor-benzaldoxim	ERDMANN, SCHWECHTEN [14]	Äthanol	118–120
<i>syn-p</i> -Chlor-benzaldoxim	analog <i>syn-o</i> -Chlor-benzaldoxim [13]	Äthanol	107–108
<i>anti-p</i> -Chlor-benzaldoxim	ERDMANN, SCHWECHTERN [14]	Äthanol	146–148

³⁾ Tetrahydrofuran ist einerseits aus Löslichkeitsgründen und andererseits zur Verkleinerung der Isomerisierungsgeschwindigkeit gewählt worden. Bei 50°C lagert sich *syn-p*-Nitrobenzaldoxim in diesem Lösungsmittel in etwa einer Stunde zu 50% in das *anti*-Isomere um. Die übrigen untersuchten *syn*-Verbindungen sind wesentlich stabiler.

⁴⁾ Das AA'BB'-System der Protonen der *p*-substituierten Aromaten ist analog einem AB-System ausgewertet worden. Die dabei eingeführten Fehler sind kleiner als 0,05 ppm und entsprechen etwa der Messgenauigkeit der δ -Werte.

Experimentelles. – Sämtliche Kernresonanzspektren wurden mit Hilfe eines Gerätes VARIAN Modell A-60 mit Tetramethylsilan als innerer Referenz aufgenommen. Die Probekonzentration betrug dabei 6–15% in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Zur Eichung des Gerätes diente eine Lösung von 2% Benzol und 1% Tetramethylsilan in Tetrachlorkohlenstoff mit einer Differenz in der chemischen Verschiebung von 436 Hz.

Syn- und *anti*-Isomere von Anisaldoxim, Cuminaldoxim, Toluyaldoxim sowie *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldoxim sind entsprechend früheren Angaben hergestellt worden [3]. Über die Herstellung der übrigen Verbindungen gibt Tabelle 2 Auskunft.

SUMMARY

The NMR.-spectra of 9 pairs of isomeric benzaldoximes are discussed. *Syn-anti* structural assignment is possible using chemical shift data.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Institute of Chemistry, Faculty of Sciences,
University of Belgrade, Yugoslavia

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. HANTZSCH, Chem. Ber. *24*, 21 (1891); J. MEISENHEIMER & W. THEILACKER in K. FREUDENBERGER, Ed., Stereochemie, F. Deuticke, Leipzig, Wien, 1933, S. 975; G. VERMILLON & C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. *62*, 2939 (1940); C. R. HAUSER & E. JORDAN, *ibid.* *58*, 1772 (1936); L. G. DONARUMA & W. Z. HELDT in R. ADAMS, A. H. BLATT, V. BOEKELHEIDE, T. L. CAIRNS, A. C. COPE, D. Y. CURTIN & C. NIEMANN, Eds., Organic Reactions, Vol. 11, John Wiley & Sons, New York, London, 1960, S. 41; E. C. HORNIG & V. L. STROMBERG, J. Amer. chem. Soc. *74*, 5151 (1952); R. H. MAZUR, J. org. Chemistry *26*, 1289 (1961); R. S. MONTGOMERY & G. DOUGHERTY, *ibid.* *17*, 823 (1952).
- [2] R. F. REKKER & J. U. VEENLAND, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *75*, 739 (1959); R. RAFFAUF, J. Amer. chem. Soc. *68*, 1765 (1946); O. L. BRADY & H. J. GRAYSON, J. chem. Soc. *1933*, 1037; J. R. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. *86*, 1446 (1964); N. TYUTYULKOV, K. TSVETANOV, V. STAMATOVA, C. Acad. bulg. Sci. *16*, 389 (1963); A. PALM & H. WERBIN, Canad. J. Chemistry *31*, 1004 (1953); A. PALM & H. WERBIN, *ibid.* *32*, 858 (1954); B. JERSLEV, Nature *166*, 741 (1950); *180*, 1410 (1958).
- [3] I. PEJKOVIĆ-TADIĆ, M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ & S. NEŠIĆ in C. MARINI-BETTOLO, Ed., Thin-Layer Chromatography, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964, S. 160.
- [4] G. SLOMP & W. J. WECHTER, Chemistry & Ind. *1962*, 41.
- [5] W. D. PHILLIPS, Ann. New York Acad. Sci. *70*, 817 (1958).
- [6] S. E. FORMAN, J. org. Chemistry *29*, 3323 (1964) (vgl. auch A. J. DURBETAKI & C. M. MILES, 148th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., Chicago, Ill., September 1964).
- [7] G. J. KARABATSOS, R. A. TALLER & F. M. VANE, J. Amer. chem. Soc. *85*, 2326; *85*, 2327 (1963); G. J. KARABATSOS, J. D. GRAHAM & F. M. VANE, *ibid.* *84*, 753 (1962).
- [8] E. LUSTIG, J. physic. Chemistry *65*, 491 (1961).
- [9] E. J. POZIOMEK, D. N. KRAMER, W. A. MOSHER & H. O. MICHEL, J. Amer. chem. Soc. *83*, 3916 (1961).
- [10] L. CAVALLI, Privatmitteilung.
- [11] V. M. S. GIL & J. N. MURRELL, Trans. Farad. Soc. *60*, 248 (1964); H. SAITÔ, K. NUKADA & M. OHNO, Tetrahedron Letters Nr. *37*, 2124 (1964); R. F. ZÜRCHER, Privatmitteilung.
- [12] H. H. JAFFE, Chem. Rev. *53*, 191 (1953).
- [13] O. L. BRADY, A. N. COSSAN & A. J. ROPER, J. chem. Soc. *1925*, 2428.
- [14] H. ERDMANN & E. SCHWECHTEN, Liebigs Ann. Chem. *260*, 56 (1890).