

Das Keto—Enolgleichgewicht des α -Formylisovaleriansäure- äthylesters

Von

F. Nierlich und O. E. Polansky

Aus dem Institut für Theoretische Chemie an der Universität Wien
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. März 1968)

Es wird das Keto—Enolgleichgewicht des α -Formylisovaleriansäureäthylesters in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht und mittels der *Kirkwood—Onsager*-Beziehung die Gleichgewichtskonstante für die Tautomerisierung im Vakuum zu $K = 0,75$ extrapoliert.

The keto-enol equilibrium of ethyl α -formylisovalerate was investigated by NMR spectroscopy in solvents of different polarity. The equilibrium constant for the tautomerisation in vacuo is extrapolated to $K = 0.75$ by means of the *Kirkwood—Onsager* relation.

Da der α -Formylisovaleriansäureäthylester (I) als β -Dicarbonylverbindung aufzufassen ist, sollte er sich zumindest teilweise enolisieren. Von den zwei denkbaren Enolformen (II a und II b) ist die zweite (II b) relativ unwahrscheinlich, da die Enolisierungstendenz einer Estercarbonylgruppe wesentlich geringer ist als die einer β -Aldehydgruppierung. Tatsächlich liefert weder das IR- noch das NMR-Spektrum irgendeinen Hinweis auf die Existenz der zweiten tautomeren Form.

Molekülmodelle zeigen in den beiden tautomeren Formen I und II a die freie Rotation der Isopropyl- und der Ester-Alkoxygruppe an. Dadurch vereinfacht sich die Auswertung des NMR-Spektrums. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Zuordnung der Signale g und k wurde durch Spinentkopplung experimentell sichergestellt. Bei einer Feldstärke von 3,6 mG des Entkopplungs-

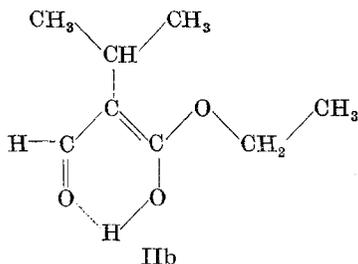
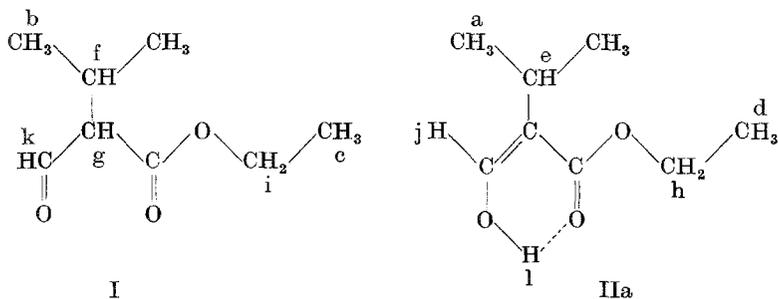


Tabelle 1

	H	δ (ppm)	<i>I</i>	<i>M</i>	<i>J</i> (Hz)	
Die Indizierung der einzelnen Protonen ist in den obigen Formeln enthalten.	a	1,03	6	2	7	a, e
	b	1,11	6	2	7	b, f
	c	1,32	3	3	7	c, i
	d	1,35	3	3	7	d, h
	e	2,22	1	M	7	
	f	2,52	1	M	7	f, g
	g	2,96	1	(2) ²	7	g, k
	h	4,28	2	4	7	
	i	4,35	2	4	7	
	j	7,13	1	2	12,5	j, l
	k	9,78	1	2	7	
l	11,60	1	2	12,5		

Tabelle 2

Lösungsmittel	Ω (20°C)	% Enol	% Keton	$K = \frac{(\text{Keton})}{(\text{Enol})}$
n-Hexan	0,1427	51,2	48,8	0,96
Tetrachlorkohlenstoff	0,2345	37,3	62,7	1,68
Deuteriochloroform	0,4470	37,3	62,7	1,68
Aceton	0,6350	28,8	71,2	2,49
Acetonitril	0,9157	19,2	80,8	4,09

feldes und einer Differenzfrequenz von 402 Hz degenerierte einmal Signal g zu einem Dublett, das andere Mal das Signal k zu einem Singulett. Die Intensität des OH-Signals (l) und des olefinischen Protons (j) ging nach Ausschütteln der Probe mit D₂O wesentlich zurück.

Zur Entscheidung der Frage, ob die OH-Brücke in II a inter- oder intramolekular sei, wurde eine Verdünnungsreihe IR-spektroskopisch untersucht. Die Intensität der OH-Streckschwingung (sehr breit, teilweise

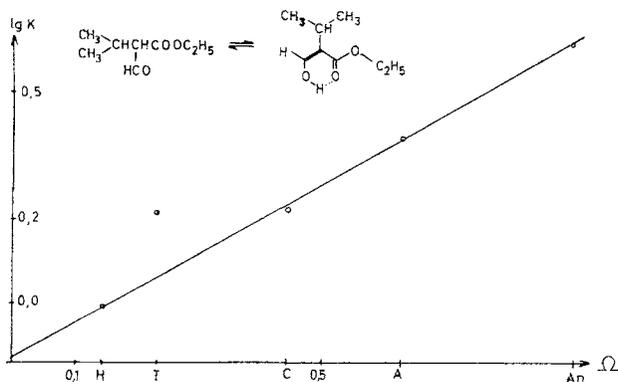


Abb. 1. K : Gleichgewichtskonstante; Ω : Kirkwood—Onsager-Parameter. H : n-Hexan, T : Tetrachlorkohlenstoff, C : Deuteriochloroform, A : Aceton, An : Acetonitril

von der CH-Valenzschwingungen verdeckt) zeigte sich hierbei der Konzentration an II a proportional, so daß die intramolekulare Natur der OH-Bindung als erwiesen angesehen werden kann.

Da sich die tautomeren Formen I und II a in ihrer Polarität stark unterscheiden sollten, war zu erwarten, daß die Gleichgewichtskonstante in unterschiedlichen Lösungsmitteln verschiedene Werte zeigt. Aus diesem Grunde wurden NMR-Spektren der β -Dicarbonylverbindung in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. In allen untersuchten Lösungsmitteln änderten sich die chemischen Verschiebungen und damit der Habitus der Spektren nicht, wohl aber — wie erwartet — die relativen Intensitäten. Tab. 2 enthält die auf diesem Weg berechneten Gleichgewichtskonstanten. Die integralen Intensitäten der Signale j und l zeigten, wie zu fordern, keine signifikanten Unterschiede.

Trägt man den dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen den Kirkwood—Onsager-Parameter Ω^1 auf, so ergibt sich die in Abb. 1 dargestellte Gerade. Die für Tetrachlorkohlenstoff erhaltene

¹ J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 2, 351 (1934); L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936); J. Powling und H. J. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1815, 4353 (1951).

Gleichgewichtskonstante erfüllt die *Kirkwood—Onsager*-Beziehung nicht. Ein Grund hierfür kann nicht angegeben werden.

Durch Extrapolation auf eine Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1$ erhält man eine freie Enthalpie der Tautomerisierung von $\Delta G = 0,17$ kcal/Mol; dies entspricht einer Gleichgewichtskonstante $K = 0,75$. Die relativen Fehler dieser beiden Größen sind kleiner als $\pm 8\%$.

Aus UV-spektroskopischen Untersuchungen kann man auf eine rasche Gleichgewichtseinstellung schließen, denn auch über einen Zeitraum von 24 Stunden ändern sich die UV-Spektren weder im Habitus noch in der Intensität. So finden sich in:

n-Hexan:	$\lambda_{\max} = 247 \text{ m}\mu$,	$\lg \epsilon = 3,38$
Acetonitril:	$\lambda_{\max} = 247 \text{ m}\mu$,	$\lg \epsilon = 3,39$.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von I erfolgte nach Literaturangaben². Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurden die integralen Intensitäten der in Tab. 1 mit j (olefinisches Proton), k (aldehydisches Proton) und l (enolisches Proton) bezeichneten Signale herangezogen. Um Schwankungen auszugleichen, wurde mit den aus 7 Messungen erhaltenen Mittelwerten gerechnet. Die maximalen Abweichungen vom Mittelwert waren kleiner als $\pm 4\%$.

Die NMR-Spektren wurden auf dem Varian A 60, die IR-Spektren auf dem Perkin Elmer 237 und die UV-Spektren auf dem Bausch & Lomb Spectronic 505 aufgenommen.

Frau Dr. *I. Schuster* danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

² *M. Miyazaki, Ch. Mizumo und S. Umio, Yakugaku Zasshi 77, 415 (1957); Chem. Abstr. 51, 12068 b (1957).*