

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR- und NMR-Absorptionen, 13. Mitt.:

Zur Enolisierung von 2-substituierten Cyclohexanonen

Von

H. Sterk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 11. März 1969)

Mit Hilfe von IR- und NMR-spektroskopischen Methoden werden die temperatur- und lösungsmittelabhängigen Veränderungen des Enolisierungsgrades von 2-substituierten Cyclohexanonen aufgezeigt; gleichzeitig wird die Struktur mit endocyclischer Doppelbindung für das enolisierte 2-Acetylcyclohexanon (**2**) erhärtet.

Studies on the Temperature Dependence of Characteristic IR and NMR Absorptions, XIV: Enolization of 2-substituted Cyclohexanones

The temperature and solvent dependence of the enolisation of 2-substituted cyclohexanones has been demonstrated by IR- and NMR-spectroscopic methods. A structure with endocyclic double bond is favorised for 2-Acetylcyclohexanone (**2**).

Es ist bekannt, daß Cyclohexanone, die in 2-Stellung eine Acetyl-, Formyl- oder Carbäthoxygruppe tragen, in der Enolform vorliegen. Mit dem Auftreten dieser Tautomeren haben sich besonders intensiv *Schwarzenbach*¹, *Forsen*², *Bell*³ und *Eistert*⁴ befaßt und Enolisierungstendenz bzw. Enolisierungsgrad durch Bromtitration sowie durch UV-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen. Neben der offenen Frage nach

¹ G. Schwarzenbach, *Helv. chim. Acta* **27**, 1044 (1944).

² S. Forsen, F. Merenyi und M. Nilson, *Acta chim. scand.* **18**, 1208 (1964).

³ R. P. Bell und G. G. Davis, *J. Chem. Soc. [London]* **1965**, 353.

⁴ B. Eistert, E. Merkel und W. Reiss, *Chem. Ber.* **87**, 1513 (1954).

der Änderung des tautomeren Gleichgewichtes bei Temperaturerhöhung fehlt jedoch bis jetzt auch eine Aussage, welche der beiden C=O-Gruppen im 2-Acetylcyclohexanon (2) enolisiert ist.

Diese beiden Probleme sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit, wobei neben den in 2-Stellung unterschiedlich substituierten Cyclohexanonen 1—3 auch 2-substituierte Cyclopentanone bei erhöhter Temperatur untersucht worden sind. Der IR-spektroskopische Nachweis erfolgt durch die für β -Diketone und enolisierte Diketone charakteristische Frequenz, der NMR-spektroskopische auf Grund der integralen Intensität des Protons in Pos. 2 der Diketoform. Die charakteristischen IR- und NMR-Absorptionen der einzelnen Tautomeren und deren in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtbare temperaturabhängige Gleichgewichte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

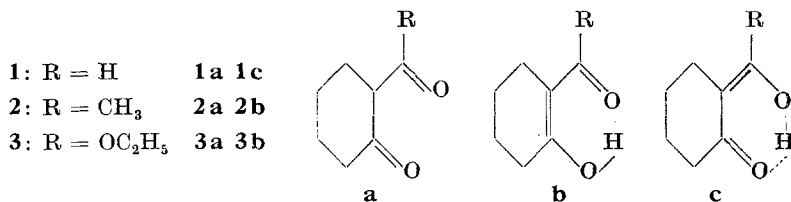
Wie Tab. 1 zeigt, ergibt sich für das 2-Acetyl- (2) und 2-Formylcyclohexanon (1) bei 20° ein nahezu quantitatives Vorliegen in der brückenstabilisierten Enolform 2b bzw. 1c. Schwarzenbach¹ sowie Eistert⁴ haben vergleichsweise bei ihren Messungen in Wasser nur 30% der Verbindung enolisiert vorgefunden. Eine kernresonanzspektroskopische Untersuchung in Wasser ist jedoch wegen mangelnder Mischbarkeit nicht möglich. Temperaturerhöhung in polaren Solventien führt zu einer Zunahme der

Tabelle 1.

| | C=O/cm | | δ ppm | Prozentanteil an Diketoform | | | | | |
|------------------------------|--------|------|--------------|-----------------------------|-----|-------------|-----|-------------------|-----|
| | diket. | enol | | DMSO | | Nitrobenzol | | CHBr ₃ | |
| | | | | 40° | 80° | 40° | 80° | 40° | 80° |
| 2-Formylcyclohexanon (1) | | 1680 | 3,5 | 2 | 4 | 0 | 2 | 4 | 0 |
| 2-Carbäthoxycyclohexanon (3) | 1740 | 1710 | 3,5 | 20 | 22 | 20 | 32 | 50 | 0 |
| 2-Acetylcyclohexanon (2) | | 1680 | 3,2 | 0 | 10 | 0 | 2 | 5 | 0 |
| 2-Formylcyclopentanon | | 1685 | 3,7 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 2 |
| 2-Carbäthoxycyclopentanon | 1740 | | 3,4 | 95 | 98 | 100 | 100 | 100 | 100 |

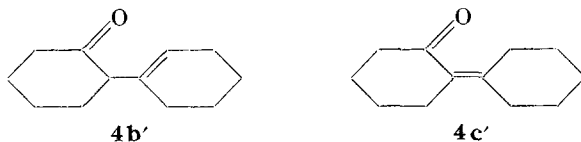
Standardabweichung 5%.

β -Diketoform. Das 2-Carbäthoxycyclohexanon (3) verhält sich analog, doch liegen bei 20° nur 60—70% der Verbindung in der Enolform **3b** vor; Temperatursteigerung drängt den Enolgehalt auf 40% zurück.



Dieses stark differenzierte Verhalten der Verbindungen 1—3 ist möglicherweise auf die verschiedenartig gebundenen C=O-Gruppen zurückzuführen. Der geringe Enolisierungsgrad, z. B. bei 3, dürfte von der in β -Ketocarbonsäureestern geringeren Acidität des Protons in Pos. 2 herrühren (vgl. Acetessigester—Acetylaceton!), während es vermutlich durch die Basizitätsunterschiede der C=O-Gruppen im 2-Carbäthoxycyclohexanon (3) zu einer Enolisierung der C=O-Gruppe am Ring **3b**, im 2-Formylcyclohexanon (1) zu einer Aufrichtung der Formylgruppe **1c** kommt.

Um eine Aussage darüber machen zu können, welche der beiden C=O-Gruppen im 2-Acetylcyclohexanon (2) enolisiert vorliegt, ist versucht worden, einen spektroskopischen Vergleich mit Cyclohexylidencyclohexanon (4) durchzuführen. Nach verschiedenen Literaturangaben^{5, 6} soll diese Verbindung sowohl eine exocyclische (c') als auch eine Struktur mit endocyclischer Doppelbindung (b') aufweisen. Eigene NMR-spektroskopische Messungen in DMSO haben ergeben, daß 70% dieses Ketons, ausgewiesen durch das =CH-Proton bei 5,4 ppm, in der Form **4b'** vorliegen.



Dieses Ergebnis und die *Brown*-, *Brester*- und *Shechtersche*-Doppelbindungsregel⁷ lassen für das enolisierte 2-Acetylcyclohexanon (2) eine Struktur mit endocyclischer Doppelbindung **2b** erwarten. NMR-spektroskopische Untersuchungen an **2** bestätigen auf Grund der relativ hohen

⁵ B. R. Fleck, J. Org. Chem. **22**, 439 (1957).

⁶ H. C. Brown, J. Org. Chem. **22**, 439 (1957).

⁷ H. C. Brown, A. S. Brewster und H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 467 (1954).

Absorptionslage der Acetylgruppe (2,2 ppm) ein Vorliegen dieser Verbindung mit enolisiertem Ringcarbonyl **2b**. Vermessungen bei 120° zeigen die CH₃-Absorption der Diketoform **2a** durch das Fehlen der Brückenbildung um 0,02 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das CH₃-Signal der tautomeren Form **c** mit exocyclischer C=C-Doppelbindung würde vergleichsweise um ca. 0,4 ppm tieferliegend bei 2,6 ppm auftreten. UV-spektroskopische Untersuchungsergebnisse lassen keine bindende Strukturaussage zu, da nach Verwendung der *Woodwardschen* Inkremente⁸ für die Berechnung der Formeln die Struktur mit exocyclischer Doppelbindung **c** eine Differenz von -7 nm, die mit endocyclischer Doppelbindung **b** eine solche von +3 nm gegenüber dem beobachteten Wert des 2-Acetylcyclohexanons (**2**) von 287 nm aufweist. Der Unterschied deutet zwar auf eine endocyclische Struktur **2b** hin, für eine exakte Bestimmung ist aber die Differenz zu gering.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, wurden auch zwei Abkömmlinge des Cyclopentanons vermessen. Die geringe Neigung des 2-Carbäthoxycyclopentanons, in der Enolform aufzutreten (5%), ist besonders erwähnenswert. Die Ursache dieses Verhaltens dürfte sowohl in der geringen Acidität des Protons in Pos. 2 als auch in der Bevorzugung der exocyclischen Doppelbindung in 5-Ringsystemen zu suchen sein. Das 2-Formylcyclopentanon tritt in der Methylolcyclopentanonstruktur in Erscheinung.

Werden die Beobachtungen zusammengefaßt, so ergibt sich für die enolisierten Cyclohexanonderivate **1**—**3** in polaren Lösungsmitteln bei Temperaturerhöhung ein Übergang in die β -Diketoform. Aus den NMR-Spektren ist für das 2-Acetylcyclohexanon (**2**) die Struktur eines 1-Acetylcyclohexen-2-ols (**2b**) zu folgern.

Für das Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Anregungen bin ich Herrn Prof. Dr. *E. Ziegler* und Frau Doz. Dr. *Helga Wittmann* zu besonderem Dank verpflichtet.

Die IR-Spektren sind auf einem Perkin-Elmer-421-Spektralphotometer, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A-Kernresonanzspektrometer zur Vermessung gelangt. Die Chemical shifts sind als δ -Werte in ppm, bezogen auf *TMS* als innerer Standard, angegeben.

⁸ *R. B. Woodward*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1123 (1942); s. a. *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, *Steroide*, Verlag Reinhold, New York 1959.