

**Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit
charakteristischer IR- und NMR-Absorptionen, 12. Mitt.:**

Zur Temperaturabhängigkeit der Transanulartautomerie
aromatischer Ketone

Von

H. Sterk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1969)

Durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen wird eine Temperaturabhängigkeit der Transanulartautomerie nachgewiesen.

Temperature Dependence of Characteristic IR and NMR Absorptions, XII: Temperature Dependence of the Transanular Tautomerism of Aromatic Ketones

The temperature dependence of the transanular tautomerism is shown by IR and NMR spectroscopic methods.

Bereits *K. H. Meyer*¹ hat über die Darstellung der durch transanulare Tautomerie entstehenden desmotropen Formen von Anthrol—Anthron, Oxanthron—9,10-Dihydroxyanthracen und Dihydrochinizarin berichtet. In der Folge haben sich verschiedene Autoren^{2, 3, 4, 5} vor allem mit der Lage des Anthrol—Anthron-Gleichgewichtes in Lösung bzw. mit der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in Anwesenheit von basischen und sauren Katalysatoren⁶ befaßt.

¹ *K. H. Meyer*, Ann. Chem. **379**, 37 (1911); *K. H. Meyer* und *A. Sander*, Ann. Chem. **420**, 113 (1915).

² *K. Zahn* und *P. Ochwat*, Ann. Chem. **462**, 72 (1928).

³ *M. E. Perelson*, *Yu. N. Sheinker*, *B. E. Zaitsev* und *V. A. Pozdysheo*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1964**, 804; Chem. Abstr. **61**, 6535b (1964).

⁴ *J. A. Bartrop* und *K. J. Morgan*, J. Chem. Soc. **1956**, 4245.

⁵ *J. Bansho* und *K. Nukada*, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 579 (1960).

⁶ *H. Baba* und *T. Takemura*, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 1241 (1964).

Die Untersuchungsmethoden haben dabei von den präparativen Nachweisen Meyers¹ über die Bromaddition an das Anthrol bis zu IR-spektroskopischen Vergleichen der Carbonylgruppenintensität⁷ gereicht und ergeben, daß, abhängig vom Lösungsmittel, ca. 80% in der Anthronform, der Rest in der Anthrolform vorliegt. Für das Oxanthron bzw. Dihydrochinizarin ist gleichfalls die Möglichkeit zur Tautomerisierung und das Vorliegen beider Formen nebeneinander (vgl. Meyer¹) aufgezeigt worden. Alle diese Messungen lassen jedoch eine Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf die Gleichgewichtslage vermissen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nunmehr mit der Abhängigkeit der Transanulartautomerie von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration ist dabei sowohl IR-spektroskopisch durch den Nachweis der C=O-Gruppen als auch NMR-spektroskopisch durch die Veränderung der integralen Absorption der aliphatischen Protonen (CH₂-, CHOH-Gruppen) erfolgt. Die bei den Isomerenpaaren Anthrol—Anthon, Oxanthron—9,10-Dihydroxyanthracen und Dihydrochinizarin beobachtbaren Änderungen bei Temperaturerhöhung sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Prozentanteil der Ketoform

Medium	Anthron				Oxanthron				Dihydrochinizarin			
	NMR: CH ₂ 4,3 ppm δ CH 7,3—8,3 ppm δ IR: C=O 1670/cm				NMR: CHOH 5,7 ppm δ CH 7,7 ppm δ IR: C=O 1680/cm				NMR: CH ₂ 3,1 ppm δ CH 7,8—8,2 ppm δ IR: C=O 1690/cm			
	°C				°C				°C			
	40	80	100	140	40	80	100	140	40	80	100	140
DMSO	27	30	35	40	95	65	52	45	100	100	100	100
CHBr ₃	95	95	92	90	70	65	40	20*	100	100	100	100
Aceton	80				80				100			
CHCl ₃	88				85				100			
CHCl ₃ CF ₃ COOH	75				70				100			
Butanol	85	85	90		85	78	70		100	100	100	
Pyridin	50	57	67		90	80	70		100	100	100	
C ₆ H ₅ NO ₂	90	90	85	80	90	75	65	50	100	100	100	100
DMF	92	86	70	58	90	82	68	58	100	100	100	100

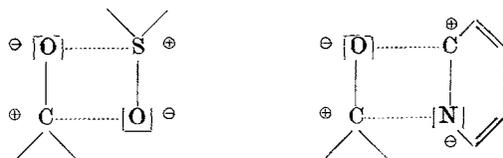
Standardabweichung 5—10%.

* Beginnende Zersetzung.

⁷ E. D. Bergmann und S. Pinchas, J. Chim. Physics 49, 537 (1952).

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, wird das Anthrol—Anthron-Gleichgewicht nur in stark polaren Lösungsmitteln von der Temperatur beeinflusst, während sich in unpolaren Lösungsmitteln keine bzw. nur ganz geringe temperaturabhängige Veränderungen ergeben.

Besonders hervorzuheben ist das Verhalten des Isomerenpaares in *DMSO* und Pyridin, denn hier zeigt sich eine Umkehr der Stabilitätsverhältnisse: Bei tiefen Temperaturen überwiegt die Anthrolform, bei Temperaturerhöhung kommt es zu einer verstärkten Ausbildung der Anthronstruktur. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der starken Polarisierung der C=O-Gruppe durch *DMSO* bzw. Pyridin. Das verstärkte Auftreten von Anthron bei Zusatz von Wasser oder Alkohol zum *DMSO* erhärtet diese Annahme. Die Wasserstoffbrücken zwischen H₂O und *DMSO* stellen eine Konkurrenz zur Komplexbildung dar. Ebenso stört die Temperaturerhöhung den die Polarisierung hervorrufenden Komplex (vgl. Aufbrechen von H-Brücken bei Temperaturerhöhung⁸) und bewirkt damit die oben angeführte Zunahme an Anthron.



Die Formulierung der Komplexbildung steht in Analogie zu den Feststellungen *Ritchies*⁹ über die Polarisierbarkeit der C≡N-Gruppe durch *DMSO* und die damit verbundene Intensitätserhöhung der C≡N-Absorption in der Schwingungsspektroskopie.

Das Oxanthron weist sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln eine sehr starke Temperaturabhängigkeit auf, und zwar erfolgt generell bei Erhöhung der Temperatur ein reversibler Übergang in die 9,10-Dihydroxyanthracenform. Eine Bevorzugung der Diolform in *DMSO* bei Zimmertemperatur in Analogie zum Anthrol ist nicht beobachtbar. Hier wird bereits durch die OH-Gruppe in Pos. 10 die Ausbildung des *DMSO*-Komplexes verhindert.

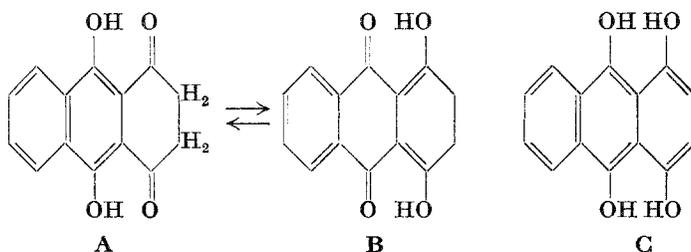
Das Dihydrochinizarin^{10, 11}, fälschlich von *Zahn*² als 1,4-Dihydroxy-2,3-dihydroanthrachinon-(9,10), von *Meyer*¹ als 1,4,10-Trihydroxyanthron formuliert, zeigt — möglicherweise auf Grund der starken H-Brücken — bei Temperaturerhöhung keine Veränderung.

⁸ H. Sterk, Z. Naturforsch. **23b**, 113 (1968).

⁹ C. D. Ritchie und A. L. Pratt, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1571 (1964).

¹⁰ M. L. Burstall, Chem. Commun. **1965**, 15.

¹¹ S. M. Bloom und R. F. Hutton, Tetrahedron Letters **1963**, 1993.



Auch der Übergang der 1,4-Diketoforn **A** in die 9,10-Diketoforn **B**, wie ihn *Zahn*² für das Chinizarin postuliert hat, kann mit spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden. Das für diesen aus energetischen Gründen nicht sehr wahrscheinlichen Vorgang als Modellsubstanz herangezogene Naphthazarin zeigt sämtliche 4 Protonen unabhängig von der Temperatur in einem Signal. Der Übergang des Protons vom OH zum C=O im Rahmen der Tautomerie dürfte sich hier bereits bei Zimmertemperatur so rasch vollziehen, daß nur der Mittelwert der unterschiedlichen Frequenzlagen gefunden werden kann. Die Annahme einer symmetrischen H-Brücke (äquidistante O—H—O-Valenzen) ist nach *Staab*¹² auf Grund theoretischer Überlegungen abzulehnen.

Neben dem Dihydrochinizarin (**A**) ist auch das von *Meyer*¹ beschriebene tieferschmelzende (Schmp. 136—139°) 1,4,9,10-Tetrahydroxyanthracen **C** vermessen worden. Dieses Isomere hat sich jedoch in allen angestellten Untersuchungen als Gemisch aus dem 1,4,9,10-Tetrahydroxyanthracen (**C**) und dem Dihydrochinizarin (**A**) erwiesen. Temperaturerhöhungen haben in allen Lösungsmitteln, ersichtlich aus IR- und NMR-spektroskopischen Messungen (C=O 1680 K, H₂ und H₃ 7,2 ppm), zum Dihydrochinizarin (**A**) geführt. Diese Isomerisierung ist auch dünnschichtchromatographisch verfolgbar, und zwar zeigt sich, daß das Eluat des chromatographisch abgetrennten 1,4,9,10-Tetrahydroxyanthracens (**C**) bei nochmaliger Untersuchung wieder aus beiden Komponenten besteht.

Für zahlreiche Anregungen zu dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. *E. Ziegler* bestens.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach bekannten Vorschriften^{1, 2}. Die Spektren sind auf einem A 60 A-Varian-Kernresonanzspektrometer und auf einem Perkin Elmer 421-Spektralphotometer aufgenommen worden.

¹² *H. A. Staab*, Einf. in die theoret. org. Chemie, S. 692, Verlag Chemie, 1959.