

Über den Einfluß der Mesomerie auf IR- und NMR-Spektren α , β -ungesättigter Carbonylverbindungen

Von

M. Kraft

Aus dem Organisch-Analytischen Labor der Farbenfabriken Bayer-AG,
Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland

(Eingegangen am 11. Oktober 1971)

The Influence of Mesomerism in IR and NMR Spectra of α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds

Polar resonance structures have a great share in the ground level of α , β -unsaturated carbonyl compounds, compare **10** \leftrightarrow **11**. The bathochrome displacement of carbonyl absorption in IR spectra and the influence on shift and coupling constants in NMR spectra are investigated.

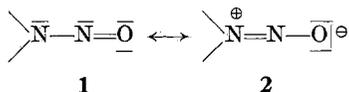
An Grundzuständen α , β -ungesättigter Carbonylverbindungen sind polare Grenzstrukturen stark beteiligt, vgl. z. B. **10** \leftrightarrow **11**. Die bathochrome Verschiebung der Carbonylabsorption in IR- und der Einfluß auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in NMR-Spektren wird untersucht.

Einleitung

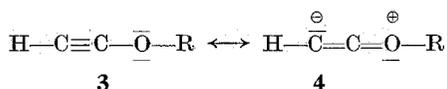
Wie alle Disziplinen der Chemie, befindet sich auch die Absorptionsspektroskopie organischer Verbindungen in stürmischer Entwicklung. „Klassische“ Begriffe wie induktiver und mesomerer Effekt — ursprünglich eine Domäne organischer Reaktionsmechanismen — behalten jedoch ihre fundamentale Bedeutung für den Spektroskopiker. Der Begriff „Mesomerie“ macht von der Vorstellung Gebrauch, daß die Struktur eines organischen Moleküls durch eine Kombination von zwei oder mehr *Lewis*-Strukturformeln beschrieben wird. Die energetische Stabilisierung, die dazu führt, daß der Grundzustand stets noch stabiler ist als die energieärmste der beitragenden Grenzstrukturen, bezeichnet man als Mesomerieenergie; sie ist definiert als Differenz zwischen der Energie des Grundzustandes und der Energie der energieärmsten kanonischen Grenzstruktur.

Eine solche Mesomeriestabilisierung kann z. B. in den IR-Spektren von N-Nitrosoverbindungen beobachtet werden. Diese Verbindungsklasse zeigt Banden bei 1400 und 1200 cm^{-1} , nicht aber bei 1520 cm^{-1} , der

Wellenzahl, die man der N=O-Valenzschwingung zuordnet. Am Grundzustand von N-Nitroverbindungen ist offensichtlich die Grenzstruktur 2 stark beteiligt¹.

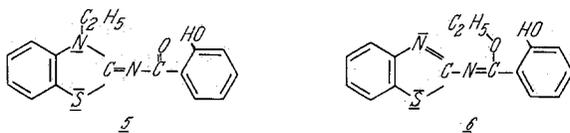


Ein Beispiel des Einflusses der Mesomerie in der ¹H-NMR-Spektroskopie findet sich bei Alkoxyacetylenen. Die starke Abschirmung des endständigen Protons wurde auf die Resonanzstruktur 4 zurückgeführt².



Voraussetzung für eine solche Delokalisierung von π -Elektronen bzw. nichtbindenden Elektronen an Heteroatomen ist eine ebene Anordnung der Atome bzw. eine parallele Stellung der betreffenden Orbitale, wie im folgenden am Beispiel α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen diskutiert sei.

Eine spektroskopische Konstitutionsaufklärung sollte zwischen den Alternativkonstitutionen 5 und 6 entscheiden.



Das 60 MHz ¹H-NMR-Spektrum in *d*-DMSO machte keine sichere Zuordnung möglich: Für die Äthylgruppe trat bei 1,41 ppm ein Triplett und bei 4,53 ppm ein Quartett auf ($J = 7$ Hz); für NC₂H₅-Gruppen hatten wir bisher eine chemische Verschiebung unter 4,3 ppm nicht beobachtet, so daß die Entschirmung der Methylengruppe für Konstitution 6 sprach.

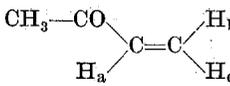
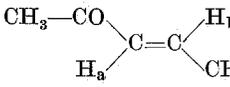
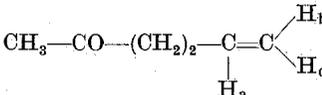
Andererseits sollte man bei Vorliegen der Konstitution 5 zwischen dem OH-Proton und der Carbonylgruppe eine optimale Wasserstoffbrücke erwarten. Das NMR-Spektrum schien dies durch ein relativ scharfes Signal bei 12,8 ppm zu bestätigen.

Da jedoch im IR-Spektrum keine CO-Valenzschwingung beobachtet wurde — die Bande der aromatischen Gerüstschwingung bei 1600 cm⁻¹ wies lediglich eine Schulter auf — schien wiederum Konstitution 6 wahrscheinlich.

Eine Literaturrecherche sollte die Natur des chromophoren Systems in 5 klären helfen.

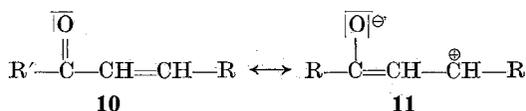
Die NMR-Spektren α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen zeigen eine stärkere Entschirmung des β -ständigen olefinischen Protons gegenüber dem α -ständigen, unabhängig von der Konfiguration an der Doppelbindung.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen olefinischer Protonen in Carbonylverbindungen, Lösungsmittel CDCl_3 , 60 MHz

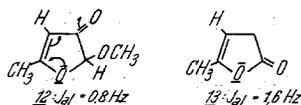
		H_a	H_b	H_c
7		5,82	6,18	6,28
8		6,00	6,70	—
9		5,75	4,97	4,91

Beim 5-Hexen-2-on (9) ist die Konjugation der Doppelbindung mit der Carbonylgruppe unterbrochen, man beobachtet eine Umkehr der Reihenfolge der chemischen Verschiebungen: Die endständigen olefinischen Protonen liegen bei höherem Feld als das olefinische Proton a.

Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß bei α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mesomere Grenzstrukturen des Typs 11 am Grundzustand beteiligt sind.



Eine Bestätigung hierfür ist eine Arbeit von Rottendorf³, die die ^1H -Kernresonanzspektren der Furanderivate 12 und 13 untersuchten. Die gegenüber 13 kleinere allylische Kopplungskonstante von 0,8 Hz in 12 wurde darauf zurückgeführt, daß die π -Bindungsordnung der Doppelbindung durch Delokalisierung, wie in 12 durch Pfeile angedeutet, erniedrigt ist, woraus eine Abnahme des π -Beitrags zu $J_{\text{allylisch}}$ resultiert.

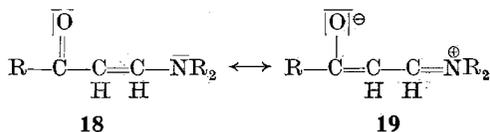


Die durch diese Kernresonanzmessungen erwiesene starke Polarisierung der Carbonylgruppe in α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen sollte sich in den IR-Spektren unter bathochromer Verschiebung der CO-Valenzschwingung gegenüber den gesättigten Carbonylverbindungen auswirken. Wie auch aus Ramanspektren bekannt ist⁴, verursacht die Konjugation einer Carbonylgruppe mit einem C=C-Glied in der Tat eine Frequenzminderung um einen Betrag, der von der Art der Doppelbindung abhängt, vgl. Tab. 2.

Tabelle 2. CO-Valenzschwingungen von Carbonylverbindungen im IR

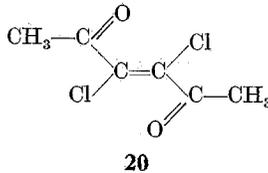
14	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1720 cm^{-1}
15	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1710 cm^{-1}
16	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1700 cm^{-1}
17	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1660 cm^{-1}

Eine Carbonylgruppe zwischen zwei Methylengruppen stellt den einfachsten Fall einer ungestörten CO-Valenzschwingung dar. Jones⁵ beobachtete bei Einführen einer Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe eine deutliche bathochrome Verschiebung der CO-Valenzschwingung, wie Tab. 2 bestätigt. Für das Methyl- β -dimethylamino-vinylketon (17) findet man eine besonders starke bathochrome Verschiebung der CO-Valenzschwingung gegenüber den vorausgehenden ungesättigten Ketonen, da die polare Grenzstruktur 11 durch den +M-Effekt der β -Aminogruppe begünstigt ist (vgl. 18 \rightarrow 19).



Cromwell^{6,7} beobachtete ebenfalls bei β -Aminoketonen Carbonylfrequenzverschiebungen bis 80 cm^{-1} , konnte jedoch einen Chelations-effekt als Ursache der bathochromen Verschiebung nicht ausschließen, da keine völlig substituierten Aminogruppen vorlagen.

Beim 3,4-Dichlor-3-hexen-2,5-dion (**20**) wurde aus dem Fehlen der Doppelbindungsfrequenz im IR-Spektrum auf *trans*-Konfiguration und aus dem niedrigen UV-Extinktionswert auf *s-cis*-Konformation geschlossen⁸. In Analogie zu in 2-Stellung substituierten Mesityloxiden⁹ wurde angenommen, daß die Carbonylgruppen stark aus der Konjugationsebene herausgedreht sind, wodurch die Extinktion der langwelligeren UV-Übergänge noch weiter vermindert wird.



In Übereinstimmung mit dieser Konstitution, Konfiguration und Konformation von **20** steht das IR-Spektrum, das Carbonylabsorption bei 1728 cm^{-1} zeigt, also im Bereich eines gesättigten Ketons.

Das chromophore System des β -Aminoketons **18** ist analog zu dem Chromophor der „linken Seite“ des Benzoyl-iminothiazols (**5**); es ist nur das exocyclische Stickstoffatom ersetzt durch eine CH-Gruppe.

Bei aromatischen Verbindungen ist es einer der Ringdoppelbindungen möglich, wie eine ungesättigte Gruppe in α,β -Stellung zu wirken. *Hunsberger*¹⁰ untersuchte eine Anzahl von Naphthalinderivaten und beobachtete eine Frequenzverschiebung der Carbonylbande um 50 bis 60 cm^{-1} .

Nach diesen Untersuchungen wirkt also auch die „rechte Seite“ des Benzoyliminithiazols (**5**) unter bathochromer Verschiebung der CO-Valenzschwingung und somit war das Fehlen einer Carbonylabsorption oberhalb 1600 cm^{-1} kein Argument gegen das Vorliegen der Konstitution **5**.

Es lag nun nahe, temperaturabhängige IR-Spektren aufzunehmen, also zu versuchen, bei thermischer Anregung die Carbonylgruppe aus der Konjugationsebene des Chromophors herauszudrehen, damit die Mesomerie zu unterbinden, um eine Carbonylabsorption im gewohnten Bereich zu beobachten.

Wie das bei Raumtemperatur in KBr gegen KBr aufgenommene IR-Spektrum von **5** zeigt, weist die Bande der aromatischen Gerüstschwingung eine Schulter bei 1610 cm^{-1} auf. In flüssiger Phase in Dioxan gegen Dioxan wird bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ ein qualitativ identisches Spektrum gemessen. Mit steigender Temperatur beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung der CO-Valenzschwingung: bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ eine separierte Bande bei 1640 cm^{-1} , die sich bis $98\text{ }^\circ\text{C}$ nach 1720 cm^{-1} verschiebt, während die bei Raumtemperatur auftretende Schulter bei 1610 cm^{-1} verschwindet.

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit der CO-Valenzschwingung im IR von **5**

Temperatur	CO-Valenzschwingung
24 °C	1610 cm ⁻¹
34 °C	1625 cm ⁻¹
50 °C	1640 cm ⁻¹
60 °C	1685 cm ⁻¹
98 °C	1720 cm ⁻¹

Die hypochrome Verschiebung der Carbonylabsorption mit steigender Temperatur ist — wie erwähnt — auf ein Herausdrehen der Carbonylgruppe zurückzuführen, was mit einem Anwachsen der Bindungsordnung der CO-Doppelbindung bzw. Abnahme des Dipolmoments der Carbonylgruppe verbunden ist. Diese temperaturabhängige IR-Messung bestätigte also die Konstitution **5** eindeutig.

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Doppelstrahlgitterspektrophotometer Perkin-Elmer-225 aufgenommen und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60D-Gerät. Der Schmelzpunkt von **5** wurde auf der Kofler-Bank zu 135 °C ermittelt. Über die Synthese von **5** soll an dieser Stelle aus patentrechtlichen Gründen nichts verlauten. Herrn Dr. *J. Thies* danke ich für Anregungen zu dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *W. Lüttke*, *J. Physique Radium* **15**, 633 (1954).
- ² *H. Suhr*, in: *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 161. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1965.
- ³ *H. Rottendorf* und *S. Sternhell*, *Austral. J. Chem.* **17**, 1315 (1964).
- ⁴ *K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz*, *Z. physik. Chem.* **B 27**, 176 (1934).
- ⁵ *R. N. Jones*, *V. Z. Williams*, *M. J. Whalen* und *K. Dobriner*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2024 (1948).
- ⁶ *N. H. Cromwell*, *F. A. Miller*, *A. R. Johnson*, *R. L. Frank* und *D. J. Wallace*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3337 (1949).
- ⁷ *N. H. Cromwell*, *N. G. Barker*, *R. A. Wankel*, *P. J. Vanderhorst*, *F. W. Olsen* und *J. H. Anglin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1044 (1951).
- ⁸ *H. Hermann* und *W. Lüttke*, *Chem. Ber.* **104**, 479 (1971).
- ⁹ *D. Izsak* und *R. J. W. Le Fevre*, *J. chem. Soc. [London]* **B 1966**, 251.
- ¹⁰ *J. M. Hunsberger*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5626 (1950).