

UNTERSUCHUNG DES ALDOENOL-HYDROXYMETHYLENKETON GLEICHGEWICHES
MIT DER HOCHAUFLÖSENDEN MAGNETISCHEN KERNRESONANZ

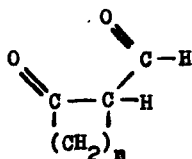
I. Deutsch und K. Deutsch

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig

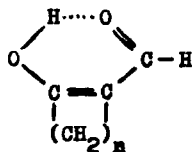
701 Leipzig 1, Linnéstr. 5

(Received 11 November 1965)

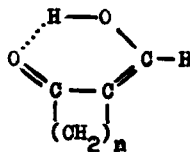
Für Hydroxymethylencycloalkanone sind folgende Tautomere
denkbar :



I : Formylketon



II : Aldoenol



III : Hydroxymethylenketon

Aufgabe dieser Arbeit soll es sein, das bestehende Gleichgewicht zwischen den drei Formen zu bestimmen. Als Methode dient die Hochauflösende Magnetische Kernresonanz.

Experimentelles

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem 25 MHz Trüb-Teuber-Spektrometer aufgenommen. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß immer nur eine Linie für CH bzw. OH auftritt. Die CHO Linie ist nur im Spektrum des Hydroxymethylencyclopentanons festzustellen. Durch Vergleich der Flächen der CHO-Linie und der CH-Linie haben wir die α -Formyl-keton-Form (I) zu 10,6 Mol % bestimmt.

T A B E L L E

<u>Verbindung</u>	<u>τ_{CH}</u>	<u>τ_{CHO}</u>	<u>τ_{OH}</u>
	(in ppm, TMS - 10 ppm)		
Hydroxymethylen- cyclopentanon	2,76	0,40	-1,30
Hydroxymethylen- cyclohexanon	1,39	--	-4,14
Hydroxymethylen- cycloheptanon	2,44	--	-4,49
Hydroxymethylen- indanon	2,40	--	-2,24
Hydroxymethylen- tetralon	1,84	--	-4,74
Hydroxymethylen- benzuberon	2,05	--	-4,20

Auswertung und Ergebnisse

Da in allen NMR-Spektren dieser Stoffe nur eine Linie für CH und eine für die OH-Gruppe auftritt, kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Es existiert nur eine der beiden Formen II und III, oder
2. die Formen II und III sind in so schnellem Austausch, daß nur eine mittlere Linie beobachtet wird.

Die letzte Aussage nahm E.W.Garbisch (1) als richtig an und berechnete damit aus der verschiedenen Lage der OH-Signale die Verhältnisse II/III bei einer Reihe von Hydroxymethylen-cycloalkanonen.

Wir sind zu einem anderen Ergebnis gekommen:

Es existiert nur die Hydroxymethylenketonform (III).

Es gibt dafür folgende Gründe :

Sowohl von uns als auch von E.W.Garbisch (1) wurde eine CH-OH Kopplung in den Spektren vieler Hydroxymethylen-cycloalkanone beobachtet. Als Beispiel geben wir das Spektrum von Hydroxymethylen-cycloheptanon an ($J_{\text{CH-OH}} = 4,75 \text{ Hz}$), (Abb.1). Nach den bekannten Beziehungen für Protonenaustausch (2) muß aber die Multipliettaufspaltung der CH-OH Kopplung wesentlich früher verschwinden, als die beiden Linien der sich im Austausch befindend angenommenen α -Formyl-keton-Form (II) und Hydroxymethylenketonform (III) zusammenfallen. Bei 40 MHz muß die Austauschzeit, die benötigt wird, damit die beiden Formen II und III eine gemeinsame CH-Linie zeigen, mindestens $2 \cdot 10^{-3}$ sec. sein. Dagegen ist für das Verschwinden einer Kopplung von 12 Hz (größte CH-OH Kopplung, beobachtet

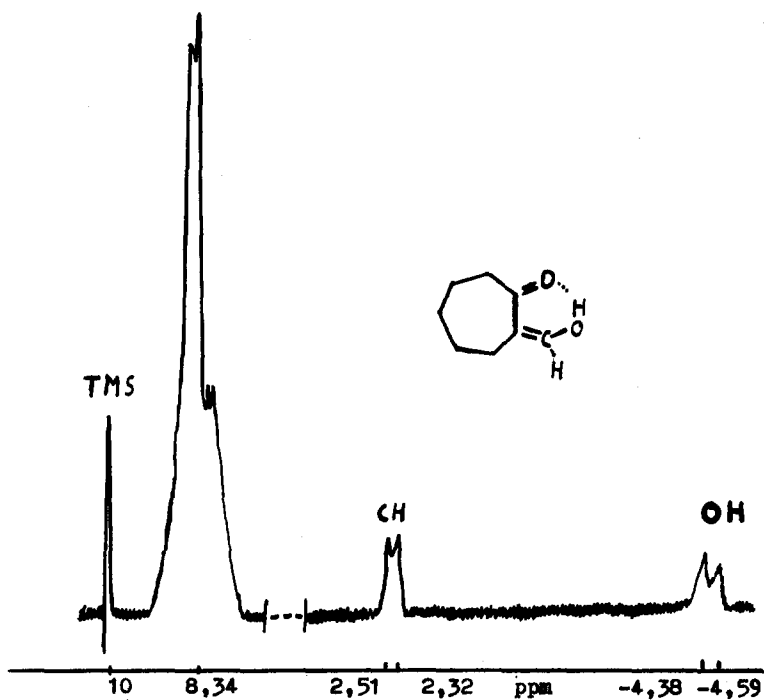


ABB.1 : Kernresonanzspektrum (25 MHz) von Hydroxymethylen-
cycloheptanon in CCl_4 (38 Mol %)

in 3-Formylkampfer bei E.W.Garbisch) nur $2 \cdot 10^{-2}$ sec. erforderlich.

In den Spektren der verschiedenen Hydroxymethylen-cycloalkane tritt eine Verschiebung des CH-Signals auf. E.W.Garbisch (I) hat auf Grund seiner Annahme, daß ein schneller Austausch zwischen den Formen II und III bestehen soll, daraus die Konzentrationen der einzelnen Formen bestimmt. Da aber auf Grund der beobachteten $J_{\text{CH-OH}}$ -Kopplung nur die

Form III existieren kann, muß die Verschiebung der CH-Linie andere Ursachen haben. Wir fanden folgenden Zusammenhang zwischen Ringgröße und chemischer Verschiebung δ_{CH} (ppm):

ABB.2. Die gleiche charakteristische Abhängigkeit von δ_{CH} von der Ringgröße ergibt sich auch für Hydroxymethylenindanon, -tetralon und -benzuberon (ABB.3).

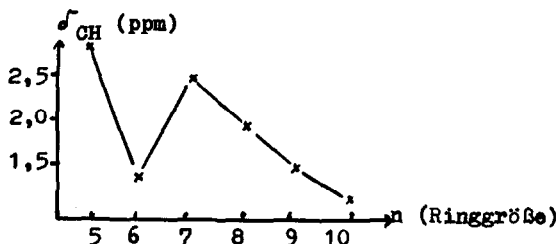


ABB.2 : Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des CH-Signals von der Ringgröße in :
(n - 8,9,10 nach (I))

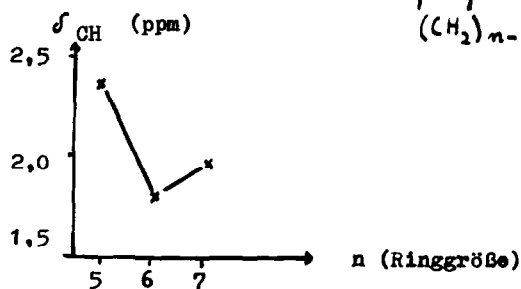
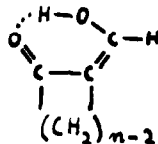
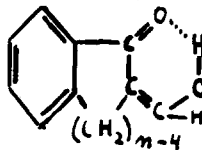
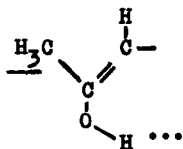


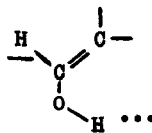
ABB.3 : Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des CH-Signals von der Ringgröße in :



Die verschiedene Lage der CH-Signale hat als Ursache die unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrückenbindung $\text{OH} \cdots \text{O} =$. Daß diese Annahme richtig ist, läßt sich verschieden beweisen: I.L.W.Reeves (3) fand z.B. bei der Untersuchung von Acetylaceton-Pyrrollösungen, daß sich das Enol- CH_3 -Signal um 0,42 ppm durch den Einfluß der Brückenbindung verschiebt. In der Hydroxymethylengruppe liegt das CH-Proton noch eine Bindung näher zum OH, sodaß der Einfluß der Brückenbindung noch wesentlich größer sein wird :



Acetylaceton



Hydroxymethylengruppe

2. Nach Bommer (4) ergibt sich ohne Wasserstoffbrücke für die Lage des CH-Signals beim Hydroxymethylencyclopentanon rechnerisch $\tau_{\text{CH}} = 2,85$ ppm. Experimentell haben wir $\tau_{\text{CH}} = 2,76$ ppm gefunden. Diese gute Übereinstimmung weist darauf hin, daß keine oder nur eine sehr schwache Brückenbindung beim Fünfring besteht. Dieses Ergebnis ist erklärbar durch den Molekülaufbau des Stoffes. Im Hydroxymethylencyclohexanon hingegen liegen für die Brückenbindung günstige Verhältnisse vor, weil im Sechsring keine Verzerrungen der Winkel und Bindungslängen auftreten. Deshalb liegt das CH-Signal um 1,45 ppm tiefer, als nach (4) ohne Brückenbindung zu erwarten ist. Bei größer werdenden Ringgrößen tritt eine

stetige Verschiebung des CH-Signals zu niedrigeren τ -Werten ein (ABB.2). In dieser Darstellung bildet der Sechering aus den schon genannten Gründen eine Ausnahme. Die Verringerung der Abschirmung des CH-Protons kann durch die Vergrößerung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung mit zunehmender Ringgröße erklärt werden.

Trägt man die beobachteten Kopplungskonstanten $J_{\text{CH-OH}}$ über den gemessenen τ_{OH} -Werten auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang (I). Daraus folgt, daß sich die Kopplung $J_{\text{CH-OH}}$ und die chemische Verschiebung δ_{CH} gleichzeitig mit stärker werdender Wasserstoffbrückenbindung verkleinern. Die Verringerung der Kopplungskonstanten mit wachsender Stärke der Hydrogenbindung wurde bereits in der Literatur angegeben (5).

Wir danken Herrn Dr. Weissenfels vom Chemischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig für die Herstellung der Proben.

LITERATUR

- (1) E.W.Garbisch, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1696 (1963)
- (2) J.T.Arnold, Phys.Rev. 102, 136 (1956), H.S.Gutowsky, D.W.McCall und C.P.Slichter, J.Chem.Phys. 21, 279 (1953), H.S.Gutowsky und A.Saika, J.Chem.Phys. 21, 1688, (1953), H.S.Gutowsky und G.H.Holm, J.Chem.Phys. 25, 1228 (1956), und H.M.McConnell, J.Chem.Phys. 28, 430 (1958)
- (3) L.W.Reeves, Can.J.Chem. 35, 1351 (1957)
- (4) Bommer, Dissertation (1963), TTC Information 9-60 Trüb-Teuber, Zürich
- (5) G.O.Dudek, J.Amer.Chem.Soc. 85, 694 (1963)