

^{19}F -NMR UNTERSUCHUNGEN AN TRIFLUORACETYLIERTEN POLYOLEN

G. Jung, W. Voelter, E. Breitmaier und E. Bayer

Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 25 July 1969; received in UK for publication 18 August 1969)

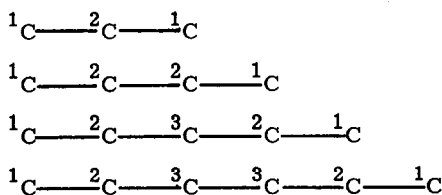
Die Identifizierung von Zuckern über die Polyole ist eine wesentliche Aufgabe der analytischen Kohlenhydratchemie. In diesem Zusammenhang möchten wir über ^{19}F -NMR Messungen an verschiedenen trifluoracetylierten Polyolen berichten.

Zur Darstellung der Trifluoracetyl-derivate (1) werden die Polyole mit Trifluoressigsäureanhydrid bei einer Ölbadtemperatur von 60° 8 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Pro Hydroxylgruppe werden 2 Äquivalente Trifluoressigsäureanhydrid eingesetzt. Nach Abziehen des überschüssigen Trifluoressigsäureanhydrids und der entstandenen Trifluoressigsäure im Vakuum wird der Rückstand gaschromatographisch analysiert und getrennt (2, 3).

Untersuchungen der Rückstände mit einem kombinierten GC-MS-Gerät (LKB 9000, Säule 4m, 1/8 inch, Cu, OV I (5 % auf Chromosorb PAW, 60-80 mesh) zeigen, daß praktisch in jedem Fall vollständige Trifluoracetylierung eingetreten ist. Die zur ^{19}F -NMR Messung verwendeten Trifluoracetylpolyole werden präparativ gaschromatographisch gereinigt (Aerograph 1520,

Säulen: 5 m, 8 mm, Apiezon L (10 % auf Chromosorb, 60-80 mesh) und 2,5 m 8 mm, OV17 (10 % auf Chromosorb, 60-80 mesh); 100 ml He/min; Temperaturprogramm 100-280°).

Die ^{19}F -NMR Spektren werden mit einem Jeol 4-100 94 MHz Gerät in ca. 40 %iger Deuteriochloroformlösung gegen Trifluoressigsäuremethylester als internem Standard gemessen. Die Tabelle zeigt die im Rahmen der Meßgenauigkeit konzentrationsunabhängigen chemischen Verschiebungen der pertrifluoracetylierten Polyole. Durch Vergleich der aufgenommenen ^{19}F -NMR Spektren ergibt sich, daß die CF_3 Signale der endständigen $-\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ Gruppen die kleinsten chemischen Verschiebungen gegen den Trifluoressigsäuremethylester-Standard zeigen. Die Zuordnung folgt aus dem Intensitätsverhältnis der Signale. Zu deren Kennzeichnung wird in der Tabelle folgende Nummerierung der Kohlenstoffketten zu Grunde gelegt:



Die Trifluoracetyllderivate isomerer Polyole wie D- Ribit, D- Arabit und D- Xylit unterscheiden sich charakteristisch in der Lage ihrer Fluorresonanzsignale. Somit eignet sich die Trifluoracetylierung zur Charakterisierung von Polyhydroxyverbindungen, da die Trifluoracetyllderivate einfach darzustellen, gaschromatographisch zu reinigen und mit Hilfe der ^{19}F -NMR Spektren eindeutig zu identifizieren sind.

Chemische Verschiebungen der ^{19}F -NMR Signale von pertrifluoracetylierten Polyolen

Verbindung	Chemische Verschiebungen						Intensitäts- ver- hältnisse	Bedingungen °C
	$^1\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ Hz	ppm	$^2\text{CHOCOCF}_3$ Hz	ppm	$^3\text{CHOCOCF}_3$ Hz	ppm		
TFA-Methanol	0.0							25
TFA-Glycol	0.0							25
TFA-1, 2-Propandiol	23.4	0.249	25.4	0.27			1 : 1	25
TFA-1, 3-Butandiol	24.3	0.258	29.7	0.316			1 : 1	25
TFA-1, 4-Butandiol	9.7	0.103						25
TFA-1, 8-Octandiol	14.0	0.149						25
TFA-1, 2-Cyclohexandiol (trans)			30.6	0.325				25
TFA-Glycerin	8.8	0.094	17.5	0.186			2 : 1	25
TFA-meso-Erythrit	19.8	0.211	20.7	0.22			1 : 1	25
TFA-DL-Threit	21.0	0.224	21.0	0.224				25
TFA-Pentaerythrit	29.9	0.318						25
TFA-D-Ribit	19.9	0.212	27.7	0.295	34.3	0.365	2 : 2 : 1	25
TFA-D-Arabit	18.6	0.198	24.1	0.256	37.4	0.398	2 : 2 : 1	25
TFA-D-Xylit	24.4	0.26	32.5	0.346	46.6	0.496	2 : 2 : 1	25
TFA-D-Mannit	24.7	0.263	30.2	0.321	66.8	0.71	1 : 1 : 1	60
TFA-D-Galactit	24.0	0.255	44.7	0.475	74.9	0.797	1 : 1 : 1	60

- (1) T. G. Bonner, Adv. Carbohydrate Chem. 16, 59 (1961)
- (2) Während unserer Arbeiten über die GC-Trennung erschien auch ein diesbezüglicher Artikel von
J. Shapira, Nature 222, 792 (1969)
- (3) G. Jung, H. Pauschmann und E. Bayer, unveröffentlichte Ergebnisse

Den Herren Dipl. -Phys. J. Bestgen und G. Sielaff vom Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln danken wir sehr herzlich für die Aufnahme der $^{19}_9\text{F}$ -NMR Spektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.