

ZUR CIS-TRANS UMLAGERUNG UND ZUM NH-AUSTAUSCH IN
MALONDIALDEHYD-DI-PENTADEUTERO-ANIL

Hans-Heinrich-Limbach und Wolfgang Seiffert

Physikalisch-chemisches Institut, 78 Freiburg i.Br., Albertstraße 21, Deutschland

(Received in Germany 29 November 1971; received in UK for publication 29 December 1971)

Wir haben das Verhalten von Malondialdehyd-di-pentadeutero-anil (I) in CS_2 bei einer Reihe verschiedener Temperaturen 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. I ist in inerten, d.h. Protonen-freien Lösungsmitteln im Grundzustand einer thermischen Cis-Trans Umlagerung unterworfen. (1). Die Messungen der 1H -NMR-Spektren von I in CS_2 in einem Temperaturbereich von $+33^\circ C$ bis $-90^\circ C$ liefern folgende Befunde (Abb.1).

Bei Temperaturen über $-40^\circ C$ liegt in Protonen-freien Lösungsmitteln wie CS_2 die reine Cis-Form Ia vor. Ihr AX_2 -Spektrum ist mit folgenden Werten für Kopplungskonstanten J und chemischen Verschiebungen zu simulieren:

Tab. 1 Cis-Form Ia bei Temperaturen oberhalb $-40^\circ C$

	τ (ppm)		
H - 1	-2.15	verbreitertes Singlett	
H - 2, H - 4	2.45	Dublett	$J_{23} = J_{43} = 6.0 \text{ Hz}$
H - 3	4.99	Triplet	

Das NH-Proton tauscht rasch intermolekular aus. Eine Kopplung zu den Protonen der Kette ist deshalb nicht zu beobachten.

Bei Temperaturen unter $-80^\circ C$ überwiegt im Gleichgewicht der Basen Ia \rightleftharpoons Ib die Trans-Form Ib. Der Ausschluß von Protonen im Lösungsmittel schließt auch die Bildung eines transkonfigurierten Kations aus, dessen Existenz in der Literatur diskutiert wird.

Das Gesamtspektrum bei $-86^\circ C$ ist charakterisiert durch die Parameter der Tab. 2.

Tab. 2 a) Cis-Form der Base (Ia) bei $-87^\circ C$

	τ (ppm)		
H - 1	-2.15	Triplet	$J_{12} = J_{14} = 6.0 \text{ Hz}$
H - 2, H - 4	2.45	Triplet	
H - 3	4.99	Triplet	$J_{23} = J_{43} = 6.0 \text{ Hz}$

b) Trans-Form der Base (Ib) bei $-87^\circ C$

	τ (ppm)		
H - 5	-1.95	Dublett	$J_{56} = 12.4 \text{ Hz}$
H - 6	2.76	Triplet	$J_{67} = 12.4 \text{ Hz}$
H - 8	2.90	Dublett	$J_{87} = 10.6 \text{ Hz}$
H - 7	4.49	Triplet	

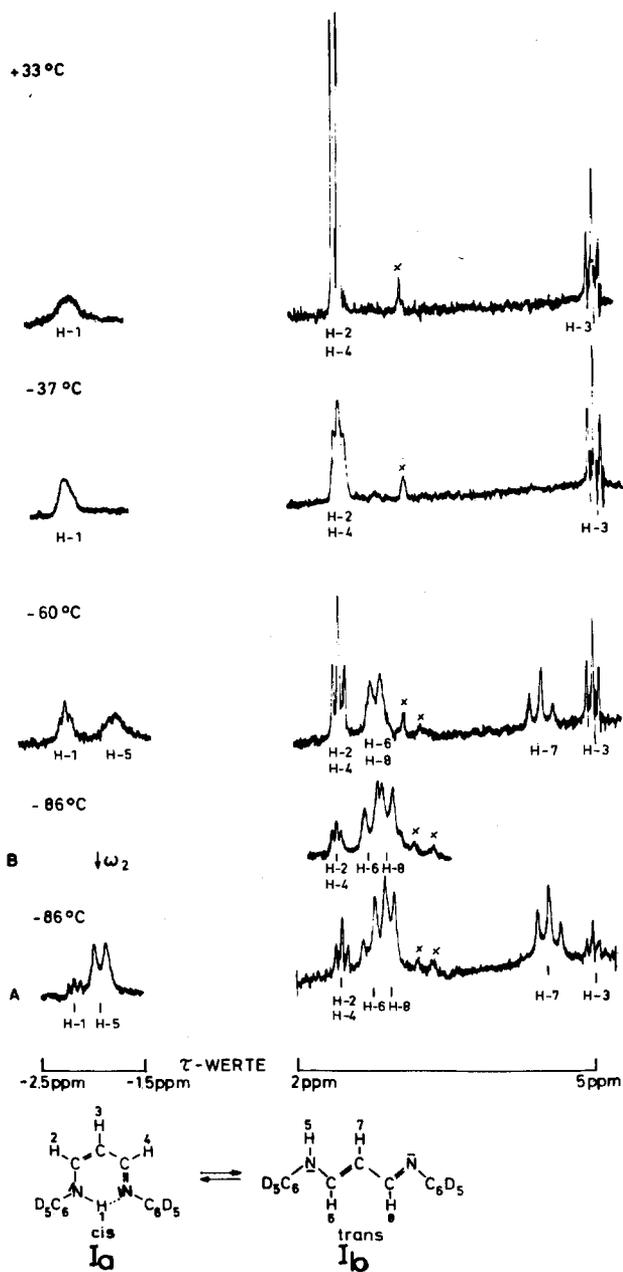


Abb.1 Eine Auswahl von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I in CS_2 bei verschiedenen Temperaturen. Die Konzentration von I beträgt 0.11 Mol/l. B: Spinentkopplungsexperiment zu A bei Einstrahlung einer Zusatzfrequenz ω_2 in H-5. Die mit x bezeichneten Signale stammen von den aromatischen Protonen eines 1%-igen Restes von nicht deuteriertem Malondialdehyd-di-anil.

Bei Erniedrigung der Temperatur wird der intermolekulare NH-Austausch eingefroren.

Das NH-Signal H - 1 von Ia erscheint als Triplett, ebenso das H_{α} -Signal der Kettenprotonen H - 2, H - 3, da J_{12} zufällig gleich J_{23} ist.

In der Trans-Form Ib ist das NH-Signal von H - 5 ein Dublett. H - 5 koppelt nur mit H - 6, dessen Abschirmung von der des H - 8 verschieden ist. Eine long-range Kopplung J_{68} wird nicht mehr aufgelöst (s. Doppelresonanzexperiment Abb. 1B).

Oberhalb von -80°C ist der NH-Austausch zwischen den Trans-Formen Ib so schnell, daß die Signale von H - 6 und H - 8 zu einem verbreiterten Dublett zusammenfallen. Die Kopplung J_{56} ist verschwunden. H - 6 und H - 8 sind in nicht deuteriertem Malondialdehyd-di-anil durch die Aromaten-Signale verdeckt.

Der Koaleszenzpunkt für den Übergang des H - 2, H - 3 Dubletts zum Triplett liegt bei -32°C . Damit ist der NH-Austausch zwischen den Cis-Formen Ia sehr viel langsamer als der zwischen den Trans-Formen Ib. Das Signal von H - 5 wandert mit abnehmender Temperatur nach tiefem Feld. Die Ursache ist eine Assoziation der Trans-Formen über intermolekulare Wasserstoffbrücken. Die Größe der Kopplungskonstanten zwischen dem NH-Proton von Ia bzw. Ib und seinem benachbarten -CH-Proton ist ein Maß für den Abstand des NH-Protons zum Wasserstoffbrücken-gebundenen Stickstoff. Dieser Abstand ist in der Trans-Form größer als in der Cis-Form, in der das NH-Proton im zeitlichen Mittel von beiden Stickstoffatomen gleich weit entfernt ist. Dem entspricht der Befund, daß J_{12} kleiner als J_{56} ist.

Wird durch verschiedene Substitution an den beiden N-Atomen in Ia das Potential längs der N...H...N Koordinate unsymmetrisch, so wird J_{12} ungleich J_{14} und es verändert sich im zeitlichen Mittel der Ort des H - 1 Protons mit der Temperatur.

Bei tiefen Temperaturen ist die Cis-Trans Umlagerung in CS_2 sehr verlangsamt, so daß sie zeitlich verfolgt werden kann. Über die Kinetik dieser Umlagerung in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zur Berechnung der Linienform der ^1H -NMR-Spektren von Ia und Ib in Abhängigkeit von der NH-Austauschgeschwindigkeit wurde ein Rechenprogramm in Fortran V geschrieben. Einem Vorschlag von G. Binsch (3) folgend wurde die direkte Methode angewandt. Für den NH-Austausch in Ia gilt der im Liouville-Raum definierte Austauschoperator X_c , wie ihn G. Binsch aufbauend auf die Theorie von S. Alexander (2) angibt. Für die bifunktionelle Verbindung Ib, einem Vierspinsystem, wurde folgender Austauschoperator benutzt:

$$X_{\mu_r i_r j_r k_r, \nu_r \ell_r m_r n_r; k_s o_s p_s q_s, \lambda_s x_s y_s z_s} \\ = (\delta_{\mu\nu} \delta_{\kappa\lambda} \delta_{i q} \delta_{j p} \delta_{\ell o} \delta_{\ell z} \delta_{m y} \delta_{n x} \cdot m^{-1} - \delta_{\mu\kappa} \delta_{i o} \delta_{j p} \delta_{\ell q} \delta_{\nu\lambda} \delta_{\ell x} \delta_{m y} \delta_{n z}) \delta_{rs} \sum_{t \neq r} K_{rt} \\ + n_s^{-1} \delta_{i_r \ell_r} \delta_{j_r m_r} \delta_{k_r n_r} \delta_{\mu_k \kappa_s} \delta_{\nu_r \lambda_s} \delta_{o_s x_s} \delta_{p_s y_s} \delta_{q_s z_s} (1 - \delta_{rs}) K_{rs}$$

Darin bedeuten:

K_{rs} die Geschwindigkeitskonstanten erster bzw. pseudoerster Ordnung in sec^{-1} zwischen den magnetischen Umgebungen r und s ; griechische Indizes beziehen sich auf die Funktionen des austauschenden Kerns $H - 1$ in der Umgebung r bzw. s , lateinische Indizes auf die Funktionen der nicht austauschenden Kerne $H - 2$, $H - 3$, $H - 4$. d ist die Dimension des Hilbert-Unter-Raums der austauschenden, m die der nicht austauschenden Gruppe. Diesem Operator liegt eine Permutation der Kerne $H - 2$ und $H - 4$ beim Austausch zugrunde. Die Ergebnisse der Rechnungen werden in einer ausführlichen Mitteilung diskutiert.

Experimenteller Teil

Malondialdehyd-di-Pentadeuteroanil des Schmelzpunkts 115°C wurde aus Malondialdehydtetraacetal und 99 %-igem Pentadeuteroanilin synthetisiert und durch Sublimation gereinigt.

CS_2 -Uvasol wurde am Molekularsieb getrocknet und im Vakuum in das mit I versehene Proberöhrchen überdestilliert. Die Proben sind unter Vakuum eingeschmolzen und am Kernresonanzspektrometer HA - 100 der Fa. Varian vermessen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg danken wir für die Gewährung von Rechenzeit.

Literatur

- (1) K. Feldmann, E. Daltrozzo und G. Scheibe, Z.f. Naturforschung 22b, S.722, 1967
- (2) S. Alexander, 3.Chem.Phys. 37, S.974, 1962
- (3) G. Binsch, JACS 91, S.1304, 1969