

IR-SPEKTROSKOPISCHE KONFORMATIONSERMITTLUNG EINIGER 3-IN-1-OL-VERBINDUNGEN

B. JORDANOV, A. JOVTSCHIEFF, S. SPASSOV, B. BLAGOEV und M. AGOVA

Institut für Organische Chemie der
Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

(Received 28 November 1963)

Zusammenfassung—IR-spektroskopische Untersuchungen im OH- und OD-Valenzschwingungsbereich einiger 3-in-1-ol-Verbindungen (3-Butin-1-ol, 3-Hexin-1-ol, 4-Phenyl-3-butin-1-ol, Ricin-stearolsäure und deren Methylester) ergaben, dass ihre Konformationen mit Wasserstoffbrücken zwischen Dreifachbindung und Hydroxylgruppe statistisch stärker vertreten sind als die ohne Wasserstoffbindungen dieser Art.

Abstract—The IR study of some 3-in-1-ol compounds (3-butin-1-ol, 3-hexin-1-ol, 4-phenyl-3-butin-1-ol, ricin-stearolic acid and its methylester) in the OH, and OD stretching regions, shows that the conformations with intramolecular hydrogen bonding between the OH group and C≡C bond are presented in a greater degree than those without. The comparison of the intensities of stretching vibration bands of the free and the bonded OH groups permits the decision as to which of the conformation it is possible to ignore.

Die Hydroxylgruppe bildet mit unterschiedlichen π -Elektronendonatoren Wasserstoffbrücken.¹ Innere Wasserstoffbindungen dieser Art sind vielfach beschrieben worden.² Die beim Zustandekommen innerer Wasserstoffbrücken zu beobachtenden IR-spektroskopischen Erscheinungen werden in jüngster Zeit deshalb immer häufiger zur Aufklärung verschiedener Konformationsfragen herangezogen, weil die Wasserstoffbrücken bei IR-spektroskopischen Untersuchungen sich als besonders vorteilhaft erwiesen haben; denn die inneren OH— π -Wasserstoffbindungen sind sehr schwach und haben in erster Annäherung keinen Einfluss auf die möglichen Drehungen um die C—C-Achsen. Die deutlich ausgeprägten IR-spektroskopischen Erscheinungen der inneren Wasserstoffbrücken ermöglichen den sicheren Nachweis der wahrscheinlichsten Konformation der zu untersuchenden Substanz, werden also in diesem Fall bloss als Indikatoren für einzelne Konformationen verwendet. Schätzungsweise ist die Energie der inneren Rotation um die C—C-Achse um eine Ordnung grösser als die der zwischen Hydroxylgruppe und π -Elektronendonator bestehenden Wasserstoffbindung.

von Schleyer *et al.* haben die beiden Alkoholreihen $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 1, 2, 3$) untersucht und hierbei innere Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxylgruppe und Dreifach- bzw. Doppelbindung dieser Verbindungen nachgewiesen. Sie fanden in der Valenzschwingungsbande der OH-Gruppe eine Aufspaltung, die sie sich durch die mögliche Wechselwirkung zwischen Hydroxylgruppe und Dreifachbindung erklären. Auffallend ist das besondere Deutlichwerden

¹ H. C. Brown and J. D. Brady, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3573 (1949); **74**, 3570 (1952); L. H. Jones and R. M. Badger, *Ibid.* **73**, 3132 (1951); M. Tamres, *Ibid.* **74**, 3375 (1952).

² D. S. Trifan, J. L. Weiman and L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 6566 (1957); A. W. Baker and A. T. Shulgin, *Ibid.* **80**, 5358 (1958).

der Aufspaltung bei $n = 2$. Ohne auf die Frage der Zuordnung der inneren Wasserstoffbrücke einem bestimmten Konfigurationszustand des Moleküls näher einzugehen, schreiben die erwähnten Verfasser das Vorhandensein von einzelnen Hydroxylgruppenbanden bei 3620/cm des Propargylalkohols einer gebundenen Hydroxylgruppe zu.³

Unsere Untersuchungen bezweckten die Aufklärung der möglichen Konformationen einiger 3-in-1-ol-Verbindungen auf IR-spektroskopischem Wege. Hierzu haben wir nachstehende Substanzen gebraucht:

3-Butin-1-ol (I) (nach Lit. 4) Sdp.₇₂₀ 127–130° (Lit. 4 Sdp.₇₆₀ 128.5–130°) und n_D^{21} 1.4482.

3-Hexin-1-ol (II) (nach Lit. 5) Sdp.₅₂ 92–93° (Lit. 5 Sdp.₂₃ 73.5–74.5°) und n_D^{17} 1.4563 (Lit. 5 n_D^{17} 1.4579).

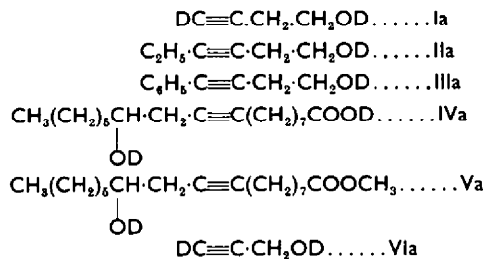
4-Phenyl-3-butin-1-ol (III) (nach Lit. 6) Sdp.₈ 127–129° (Lit. 6 Sdp.₁₆ 147°) und n_D^{24} 1.5741 (Lit. 6 $n = 1.573$).

Ricinstearolsäure, 9-Octadecin-12-ol-säure (IV) (nach Lit. 7) Schmp. 50–51° (Lit. 7 Schmp. 49–50°).

Ricinstearolsäure-methylester (V) (gewonnen durch Methylierung der obigen Ricinstearolsäure IV) n_D^{20} 1.4650.

Propargylalkohol (VI) "Schuchardt", frisch destilliert, Sdp.₇₂₀ 112° (Lit. 8 Sdp.₇₆₀ 114–115°) und n_D^{20} 1.4300 (Lit. 8 n_D^{20} 1.4306).

Aus den Substanzen I bis VI wurden durch direkten Austausch in schwerem Wasser die entsprechenden Substanzen Ia bis VIa dargestellt:



Aufgenommen waren die IR-Spektren mit dem Spektrometer UR-10 von Carl Zeiss-Jena im Bereich 3400–3700/cm (2500–2800/cm für die deuterierten Substanzen) in Quarzküvetten; Prisma LiF, Lösungen $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 50 mm.

Alle 3-in-1-ol-Verbindungen weisen im OH-Valenzschwingungsbereich ein Dublett aus, deren zwei Banden von fast gleicher Intensität sind (Abb. 1). Die Konzentrationsänderung führt praktisch keine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses herbei.* Dass eine Aufspaltung der OH-Valenzschwingungsbande infolge

* Das dritte Maximum 3540/cm und 2608/cm (Abb. 1, IV und IVa) ist ν_{OH} bzw. ν_{OD} der freien Carboxylgruppe. Die Banden bei 2600/cm (Abb. 1, Ia und VIa) sind $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}}$. Bei den Austauschreaktionen in schwerem Wasser wird das H-Atom an der Dreifachbindung leicht durch D-Atomersetzt.

³ R. v. Schleyer, D. S. Trifan and R. Bacskai, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6691 (1958).

⁴ H. Schlubach und V. Wolf, *Liebigs Ann.* **568**, 157 (1950).

⁵ F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* 880 (1950).

⁶ L. Fauconau, *C. R. Acad. Sci., Paris* **199**, 605 (1934).

⁷ J. Grigor, D. M. MacInnes, J. MacLean and A. H. P. Hogg, *J. Chem. Soc.* 1069 (1955).

⁸ J. Heilbron und H. M. Bunbury *Dictionary of Organic Compounds* Vol. III, 513, London (1946).

Resonanzeffekte eintritt, ist auch nicht denkbar, da sämtliche deuterierte 3-in-1-ol-Verbindungen (Ia bis Va) im OD-Valenzschwingungsbereich (2600–2700/cm) dasselbe Bild bieten wie die nichtdeutierten (I bis V). Der Propargylalkohol (2-in-1-ol-Verbindung) besitzt im OH-Valenzschwingungsbereich nur eine Absorptionsbande, die offensichtlich nur von der freien Hydroxylgruppe stammen kann. Diese drei Tatsachen scheinen uns zur Annahme auszureichen, dass hier innere Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxylgruppe und Dreifachbindung vorliegen müssen.

Nachstehende Betrachtungen gehen von der Voraussetzungen aus, dass die Molarintensitäten der Banden der freien und der gebundenen Hydroxylgruppe die gleichen sind.

Die Lage der Substituenten an einem 3-in-1-ol-Gerüst veranschaulicht Abb. 2. In diesem System sind zwei Drehungen möglich, die eine um die C—C und die andere um die C—O-Achse. Bei der ersten Rotation erhält man die drei unterschiedlichen Konformationen 1, 2 und 3, bei der zweiten hingegen nur zwei mögliche Orientierungen: *a* und *b*. Somit liegen sechs verschiedene Konformationen des Moleküls in bezug auf das 3-in-1-ol-Gerüst vor. Hätten nun alle Konformationen dieselben statistischen Gewichte, so könnte man im voraus entscheiden, welches Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Banden zu erwarten ist. In Tab. 1 sind die Ergebnisse dieser Betrachtungen angeführt (das Plus-Zeichen bedeutet hier das Vorhandensein, das Minus-Zeichen das Fehlen der Wasserstoffbrücke in der Konformation). Demnach musste

TABELLE 1

1		2		3	
a	b	a	b	a	b
—	—	—	+	—	—

Illustration der An- oder Abwesenheit der inneren Wasserstoffbindung bei jeder Konformation des 3-in-1-ol Gerüsts

TABELLE 2

Verbindung	I	Ia	II	IIa	III	IIIa	IV	IVa	V	Va	VI	Vla
$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{OD}}$ frei	3635	2680	3634	2679	3635	2681	3634	2685	3628	2676	3620	2671
$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{OD}}$ gebunden	3597	2652	3594	2650	3597	2653	3590	2645	3583	2643	—	—

OH bzw. OD Valenzschwingungsfrequenzen der zu untersuchenden Substanzen

zwischen der freien und der gebundenen Hydroxylgruppe im OH- bzw. OD-Valenzschwingungsbereich das Intensitätsverhältnis 2:1 bestehen. In der Tat haben die beiden in Frage kommenden Absorptionsmaxima (3400–3700/cm bzw. 2500–2800/cm) bei I, Ia, II, IIa, III und IIIa fast die gleiche Intensität. Diese Erscheinung liesse sich nur erklären, wenn die statistischen Gewichte der Konformationen 1a und 2b grösser sind als die der Konformationen 1b und 2a. Hierzu kommt, dass die Konformationen 3a und 3b wenigstens im spektroskopischen Sinne voneinander nicht zu unterscheiden sind. Da die Energie der Rotation um die C—O-Achse von derselben

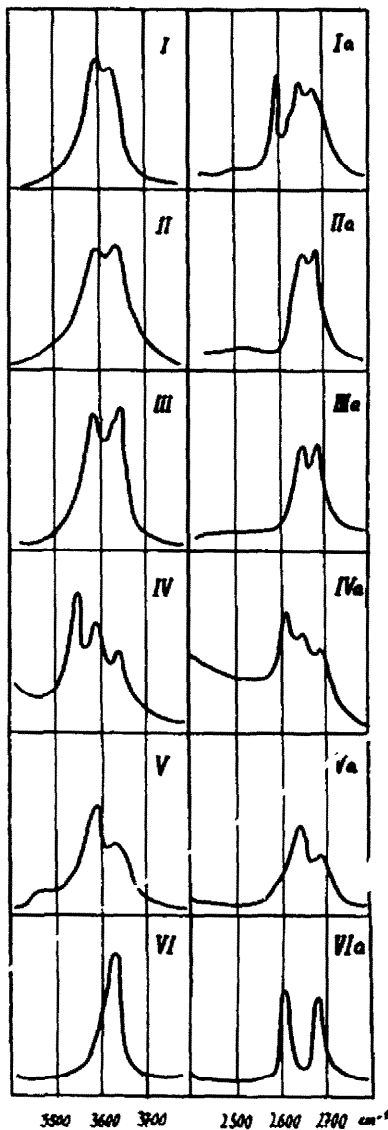


ABB. 1. IR-spektren der zu untersuchenden 3-in-1-ol Verb. in OH-bzw. OD Valenzschwingungsgebiet.

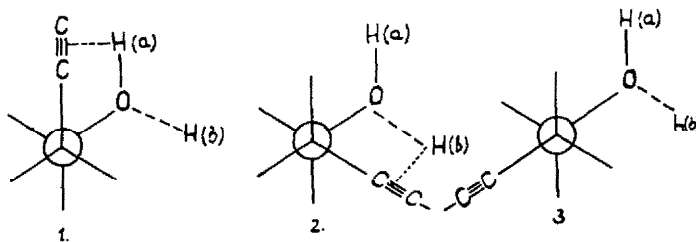


ABB. 2. Mögliche Konformationen des 3-in-1-ol Gerüsts.

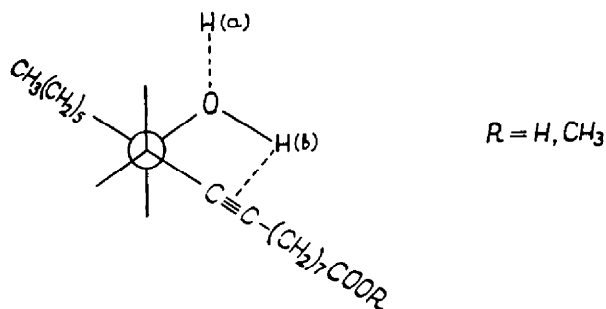


ABB. 3. Hochstvertretene Konformation der Ricinstearolsäure und ihre Me-Ester.

Größenordnung ist wie die der inneren Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxylgruppe und π -System (0.3–0.8 kcal/Mol), so ist naheliegend, dass die Wechselwirkung zwischen Hydroxylgruppe und π -System das statistische Gewicht der Konformationen 1a und 2b erhöhen muss. Andererseits gibt das Molekülmodell des 3-in-1-ol-Gerüsts darüber Aufschluss, dass in den Konformationen 1b und 2a die Dreifachbindung und das Sauerstoffatom sehr nahe aneinander zu liegen kommen, was gegenseitiges Abstoßen zur Folge haben muss. Aus diesen Erwägungen heraus dürfen wir wohl annehmen, dass die Konformationen 1b und 2a praktisch nicht vorhanden sind. In diesem Fall wird das Intensitätsverhältnis 1:1. Die Substituenten an der Dreifachbindung dürften ziemlich belanglos sein, da ja alle Verbindungen I, II und III bzw. Ia, IIa und IIIa ungefähr dasselbe Bild bieten. Bringen wir nun als Substituenten eine längere Kohlenstoffkette an das Kohlenstoffatom, an dem die Hydroxylgruppe gelagert ist, und liegt auch eine ähnliche Kohlenstoffkette an der Dreifachbindung vor (Abb. 3), dann würde das statistische Gewicht der Konformationen 3a und 3b infolge des gegenseitigen Abstoßens der langen Ketten abnehmen, das von 1a und 1b hingegen zunehmen, ebenso die Intensität des Maximums der gebundenen Hydroxylgruppe. Tatsächlich bestätigen dies die IR-Spektren, wie aus den Aussagen in Abb. 1 ersichtlich ist. Die Hauptbanden für IV und V bzw. IVa und Va bei 3580/cm bzw. 2530/cm sind höher als die bei 3620/cm bzw. 2680/cm.

Auf Grund unserer Untersuchungen kommen wir zur Schlussfolgerung, dass Konformationen eines 3-in-1-ol-Gerüsts, die Wasserstoffbrücken zwischen Dreifachbindung und Hydroxylgruppe enthalten, statistisch häufiger vorkommen als die ohne Wasserstoffbrücken dieser Art.