

CHELATE VON β -DIKETONDERIVATEN—III¹

PROTONENRESONANZUNTERSUCHUNGEN AN β -THIOXOKETONEN

G. KLOSE, PH. THOMAS, E. UHLEMANN und J. MÄRKI²

Physikalisches Institut und Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

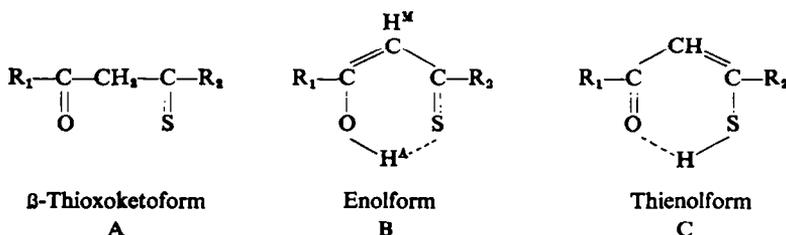
(Received 5 February 1966)

Zusammenfassung—Die NMR-Spektren von Thioacetylaceton, Thiodibenzoylmethan und der isomeren Thiobenzoylacetone wurden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Aus den beobachteten Kopplungskonstanten zwischen den Methylprotonen und dem Chelat-H kann geschlossen werden, dass die untersuchten Verbindungen bei Zimmertemperatur in der Enolform vorliegen. Mit steigender Temperatur beginnt ein Austauschprozess mit einer weiteren tautomeren Form, in der wahrscheinlich die Thienolstruktur realisiert ist. Für die Austauschprozesse wurden die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren bestimmt.

Abstract—The NMR spectra of thioacetylacetone, thiodibenzoylmethane and the isomeric thiobenzoylacetones and their dependence on temperature have been studied. From the observed coupling constants between the methyl protons and the chelate hydrogen it is concluded, that the compounds exist in the enol form. With increasing temperature an exchange process begins with another tautomeric form probably present in the thienol structure. Activation energies and rate constants were determined for the exchange processes.

1. EINFÜHRUNG

β -THIOXOKETONE sind wie die β -Diketone durch die Fähigkeit zur Bildung stabiler Wasserstoffchelate charakterisiert. Diese können sich sowohl von der normalen Enolform (B) als auch von der Thienolform (C) ableiten. Bei der Bestimmung der Konstitution der β -Thioxoketone sind deshalb die folgenden tautomeren Formen zu berücksichtigen:



Die *trans*-Formen der Enol- bzw. Thienolform können vernachlässigt werden, da sie keine Chelatstruktur besitzen. Nach der bisherigen Auffassung^{3,4}—die sich auch auf Kernresonanzuntersuchungen stützte—liegen die β -Thioxoketone in der

¹ II. Mitt. E. Uhlemann und W. W. Suchan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **342**, 41 (1966).

² Varian Forschungslabor, Zürich

³ G. Klose, H. Müller und E. Uhlemann, *Z. Naturforschg.* **19b**, 952 (1964).

⁴ S. H. H. Chaston, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles and J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.* **18**, 673 (1965).

Thienolform vor. Dieser Schluss wurde insbesondere aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Orthophenylprotonen von Thiodibenzoylmethan mit denen seiner Kobalt-, Nickel- und Zinkkomplexe gezogen, er setzt aber voraus, dass die Bindungsverhältnisse im Liganden bei der Bildung der Metallkomplexe nicht geändert werden. Um weitere Aufschlüsse über die Konstitution der β -Thioxoketone zu erhalten, wurden die Protonenresonanzspektren der methylsubstituierten Verbindungen Thioacetylaceton (I),^{4,5} Thiobenzoylaceton (II)⁵ und Benzoylthioaceton (III)⁵ sowie des Thiodibenzoylmethans (IV)^{4,6} in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

2. MESSERGEBNISSE

Die Temperaturabhängigkeit der Linienform der Resonanzlinien (ohne Phenylsubstituent) von IV, III und II sind in den Abb. 1, 2 und 3 dargestellt. Die Methin-H-Resonanz von IV fällt in den Bereich der Phenylspektren, so dass die Linienform nicht bestimmt werden konnte.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, verbreitert sich die bei der Ausgangstemperatur schmale Chelat-H-Linie mit steigender Temperatur. Bei II und III tritt dabei im Temperaturbereich zwischen 51,5 und 56°C eine unerwartete sprunghafte Linienverbreiterung auf. Mit 60°C beginnt bei II wieder eine deutliche Linienverschmälerung.

Gleichzeitig beobachtet man, mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Chelat-H-Resonanz nach höheren Feldstärken (Abb. 4), wie sie auch beim Chelat-H von Picolylketonen auftritt.⁷

In II (Abb. 2) zeigt die Chelat-H-Linie bei niedrigen Temperaturen infolge der indirekten Spin-Spin-Kopplung zwischen den CH_3 -Protonen und dem Chelat-H außerdem eine Feinstruktur. Wenn dies die einzige auftretende Kopplung wäre, müsste das Chelat-H ein deutliches Quadruplett ergeben (s. z.B.⁸). Man beobachtet jedoch ein Quintett, das mit einer weiteren Kopplung zwischen dem Chelat-H und dem Methin-H (in der gleichen Größenordnung wie $J_{\text{H}^A\text{CH}_3}$) erklärt werden kann. Dass tatsächlich eine Kopplung zwischen den CH_3 -Protonen und dem Chelat-H vorliegt, folgt aus dem gleichzeitigen Verschwinden der Aufspaltungen bei der CH_3^- und der Chelat-H-Linie bei Temperaturerhöhung ohne gleichzeitige Änderung der Linienform der Methin-H-Resonanz.

In III (Abb. 3) erfolgt keine entsprechende Kopplung in beobachtbarer Grösse. Hier findet im Unterschied zu II eine relativ große Kopplung (0,54 Hz) zwischen den CH_3 -Protonen und dem Methin-H statt. Dass ausserdem eine kleine Kopplung (0,1–0,2 Hz) zwischen dem Chelat- und dem Methin-H vorliegt, sieht man an der Verbreiterung des Methin-H-Quadrupletts, die mit Temperaturerhöhung verschwindet.

Die chemischen Verschiebungen der Methin-, Methyl- und Orthophenyl-Protonen sind innerhalb der Meßfehler im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur. Linien im τ -Wertbereich von 6 ppm, die den Methylenprotonen der Ketoform (A) zugeordnet werden könnten, wurden bei den untersuchten Verbindungen nicht beobachtet.

⁵ E. Uhlemann und Ph. Thomas, *J. Prakt. Chem.* im Druck

⁶ E. Uhlemann und H. Müller, *Angew. Chem.* 77, 172 (1965).

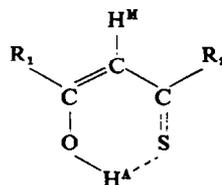
⁷ G. Klose und K. Arnold, *Molecular Phys.* im Druck

⁸ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, *High resolution Nuclear Magnetic Resonance* McGraw-Hill, New York (1959).

Zur Übersicht sind die gemessenen Daten in der Tab. 1 zusammengestellt. Die hinter einigen τ -Werten in Klammern angegebenen Zahlen stellen die Meßtemperatur dar, und das in Klammern angegebene O bzw. S kennzeichnet die Nachbarstellung des Substituenten.

Wie aus der Linienverbreiterung und der Linienverschiebung der Chelat-H-Resonanz folgt, findet mit steigender Temperatur ein Austauschprozess zwischen zwei

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN
UND KOPPLUNGSKONSTANTEN
VON β -THIOXOKETONEN



	R ₁	R ₂	$\tau_{\text{H}^{\text{M}}}$ ^a	$\tau_{\text{H}^{\text{A}}}$	τ_{CH_3}	τ_{x}	$J_{\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{M}}}$ ^b	$J_{\text{H}^{\text{A}}\text{CH}_3}$	$J_{\text{H}^{\text{M}}\text{CH}_3}$
I	CH ₃	CH ₃	3.64	-1.84 (23)	7.87 (O) 7.65 (S)	—	?	?	≈0.63 (S)
II	CH ₃	C ₆ H ₅	3.29	-1.76 (40)	7.78 (O)	2.31 (S)	0.2 — 0.3	0.32	<0.2
III	C ₆ H ₅	CH ₃	3.01	-3.11 (40)	7.46 (S)	2.06 (O)	<0.2	<0.2	0.54
IV	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.61	-5.64 (40) -6.10 (40) ^c	—	2.25 (S) 2.08 (O)	<0.2	—	—

^a τ -Werte in ppm

^b Kopplungskonstanten in Hz

^c In C₆D₆ gemessen

tautomeren Formen statt (s.z.B.⁸). Die Aufenthaltsdauer des Chelat-H in der bei höheren Temperaturen auftretenden Form muß dabei im Vergleich zur Aufenthaltsdauer der anderen Form klein sein.⁹ Aus der Linienverbreiterung mit wachsender Temperatur bestimmten wir für den Grenzfall des langsamen Austausches nach der Beziehung:⁸

$$\frac{1}{\tau_{\text{A}}} = \pi L$$

die Aufenthaltsdauer in der bei Zimmertemperatur stabilen tautomeren Form. Hierbei ist L die bezüglich der vorhandenen Feldinhomogenitäten und der durch weitreichende Kopplungskonstanten bedingten Verbreiterungen korrigierte Linienbreite.¹⁰ Die erstere benötigte Korrekturgröße wurde der Linienbreite des inneren Standardsignals von Tetramethylsilan gleichgesetzt. Die aus der obigen Beziehung erhaltenen $1/\tau_{\text{A}}$ sind für II, III und IV in Abb. 5 in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen.

Nach der Arrhenius-Gleichung bestimmten wir aus den Kurvensteigungen die folgenden Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren:

$$\text{IV: } -\Delta H = 13 \pm 2 \text{ kcal/Mol}^{11} \quad k_0 = 3,3 \cdot 10^{9 \pm 2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{III: } -\Delta H = 11 \pm 2 \text{ kcal/Mol} \quad k_0 = 1,7 \cdot 10^{8 \pm 2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{II: } -\Delta H = 11 \pm 2 \text{ kcal/Mol} \quad k_0 = 2,8 \cdot 10^{8 \pm 2} \text{ s}^{-1}$$

⁹ P. Diehl, *Helv. Phys. Acta* 31, 686 (1958).

¹⁰ Unter der Linienbreite verstehen wir den Abstand der Kurvenpunkte in Hz, bei denen die Signalintensität auf die Hälfte ihres Maximalwertes abgenommen hat.

¹¹ Ein Korrekturbeitrag von 0.4 Hz ergibt:

$$-\Delta H = 9 \pm 2 \text{ kcal/Mol} \quad k_0 = 1.6 \cdot 10^{8 \pm 2} \text{ s}^{-1}$$

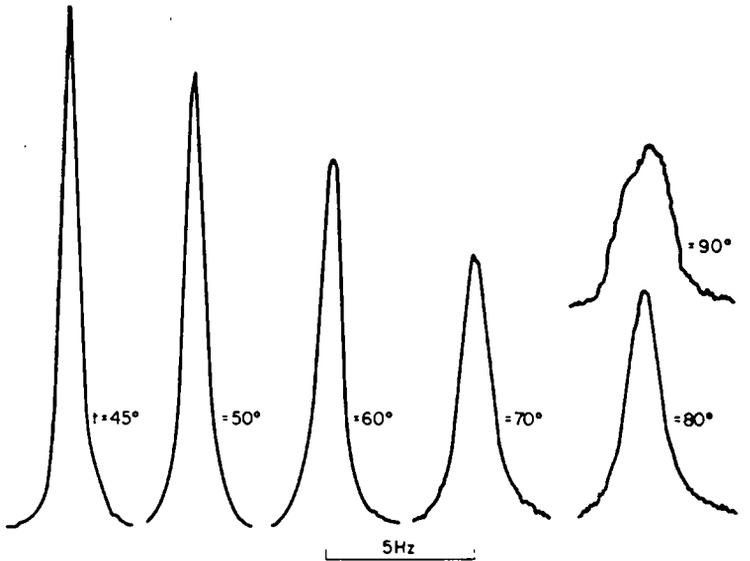


ABB. 1. Temperaturabhängigkeit der Linienform der Chelat-H-Resonanz von Thiobenzoylmethan (IV) in Benzol

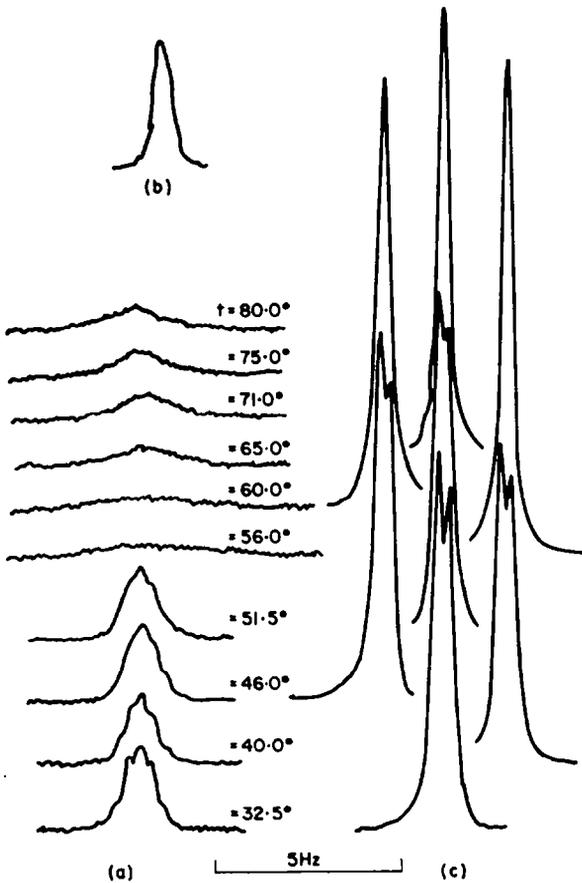


ABB. 2. Temperaturabhängigkeit der Linienform
(a) der Chelat-H-Resonanz
(b) der Methin-H-Linie und
(c) der CH_2 -Protonen-Resonanz
von Thiobenzoylaceton (II) in CDCl_3

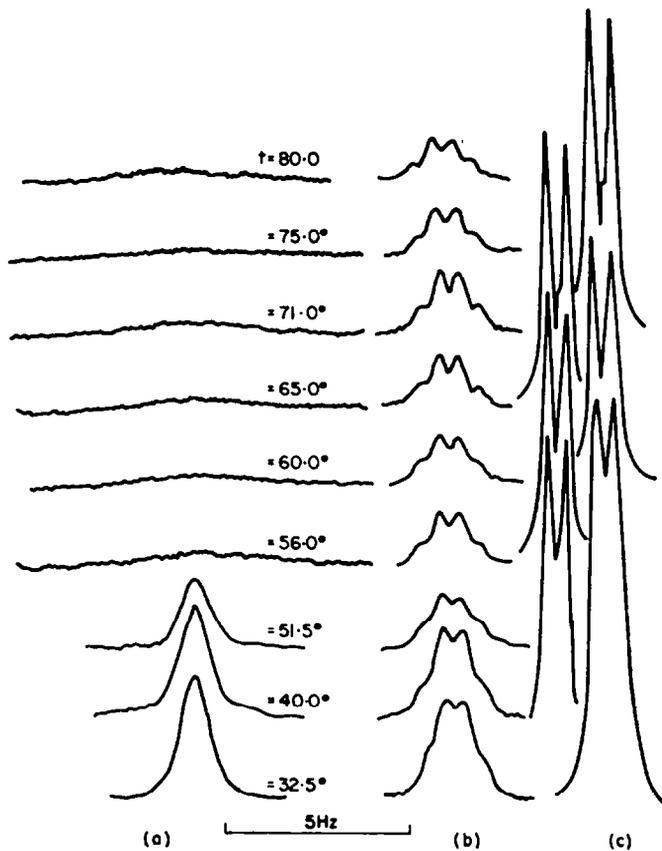


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Linienform

(a) der Chelat-H-Resonanz

(b) der Methin-H-Linie und

(c) der CH_3 -Protonen-Resonanz von Benzoylthioacetone (III) in CDCl_3

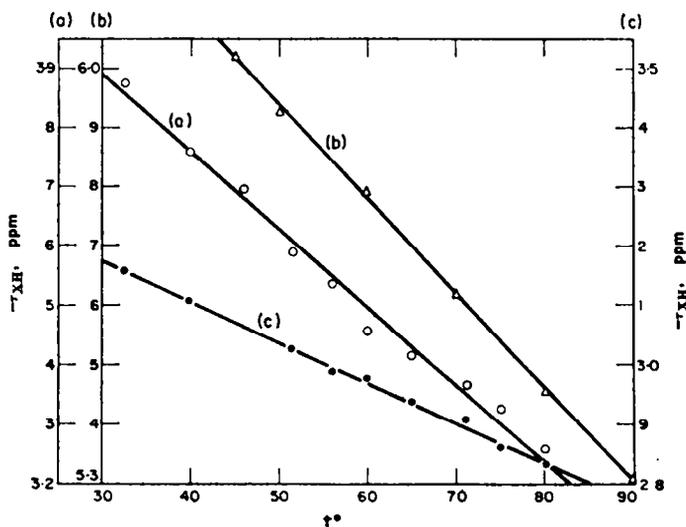


Abb. 4. Chemische Verschiebung der Chelat-H-Resonanz von Benzoylthioacetone \circ , Thiobenzoylacetone \bullet in CDCl_3 , und von Thiodibenzoylmethan \triangle in Benzol in Abhängigkeit von der Temperatur

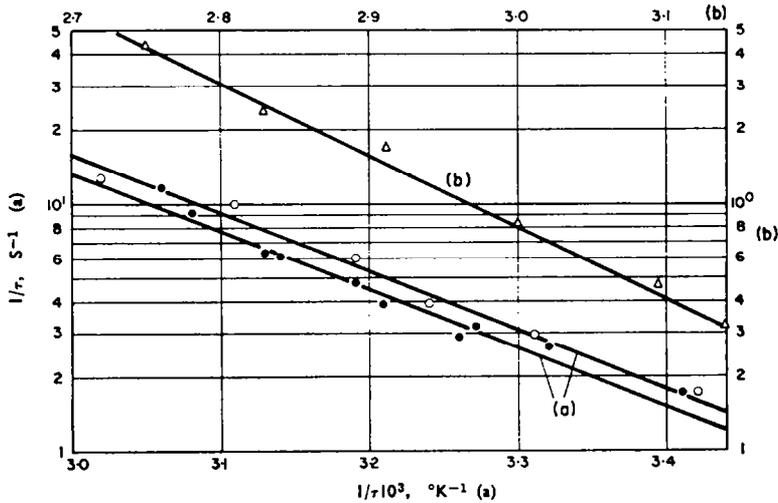


ABB. 5. $1/\tau$ in Abhängigkeit von $1/\tau$ für Benzoylthioacetone ○, Thiobenzoylacetone ● und Thiodibenzoylmethan △ (rechte obere Skala)

Die relativ großen Fehler sind durch die Ungenauigkeit in den Korrekturen von L bedingt. Bei II und III wurde ein Korrekturbeitrag von 0.8 Hz und bei IV von 0.6 Hz gewählt.

3. DISKUSSION

Die Stellung der Substituenten ist nach dem verwendeten Syntheseverfahren^{5,6} bei den Verbindungen II and III im Molekül bekannt. Bei der Annahme einer Thienolform müßte die bei II beobachtete indirekte Spin-Spin-Kopplung zwischen den CH_3 -Protonen und dem Chelat-H (0,32 Hz) über 6 Bindungen erfolgen. Der stärker elektronegative Sauerstoff dürfte die Kopplung weiterhin herabsetzen, wie es bei der H-H-Kopplung über 4 Bindungen (vgl. $J_{\text{H}^{\text{M}}\text{CH}_3}$ der untersuchten Verbindungen, Tab. 1) und 3 Bindungen beobachtet wird.¹² Ausserdem benachteiligen das Heteroatom und die *trans-cis*-Struktur der Bindungen, über die die Kopplung erfolgt, die Grösse J.

Wenn bei II die Aufspaltungen von 0.32 Hz durch die Kopplungen über 6 Bindungen zustande kommen, dann muss bei III für die $J_{\text{H}^{\text{A}}\text{CH}_3}$ -Kopplung über 4 Bindungen (Thienolform vorausgesetzt) ein grösserer Wert als 0.32 Hz erwartet werden. Im Experiment tritt jedoch keine beobachtbare Aufspaltung der Chelat-H-Resonanz auf. Dieser Befund ist nicht erklärbar, besonders wenn man noch berücksichtigt, dass bei der Kopplung über 4 Bindungen in III ein Teil der J-herabsetzenden Effekte nicht vorhanden ist (s.o.).

Nimmt man für die untersuchten β -Thioxoketone die Enolform B an, dann sind die experimentellen Ergebnisse leicht zu deuten. Die bei II auftretende Kopplung zwischen den CH_3 -Protonen und dem OH-Proton über 4 Bindungen ist bei III wegen der dort um 2 Bindungen weiter entfernten Protonen so klein, dass sie nicht beobachtet werden kann. Aus dem Auftreten der relativ grossen Kopplungskonstanten $J_{\text{H}^{\text{A}}\text{CH}_3}$ in II folgt weiter, daß die OH-Bindung im wesentlichen kovalent ist (z.B.⁸).

¹² J. Ranft, *Bull. Groupement Ampère* S. 244–266, 10^e Colloque Leipzig, (1961).

Aus der Linienverbreiterung der Chelat-H-Resonanz ergibt sich, daß bei höheren Temperaturen eine weitere tautomere Form auftritt. Da weder eine Linie für die Methylen-Protonen der Ketoform noch eine merkliche Verschiebung der Methin-H-Resonanz der Enolform beobachtbar ist, kann diese Verbreiterung nicht auf das Auftreten der Ketoform zurückgeführt werden. Wegen der zusätzlichen energetischen Begünstigung der Chelat-Struktur der β -Thioxoketone durch eine starke intramolekulare O—H . . . S-Brückenbindung und der gemessenen relativ grossen Aktivierungsenergien sind tautomere *trans*-OH-bzw. SH-Formen (keine Chelat-Struktur) bzw. Formen mit intermolekularer Wasserstoffbrückenbindung unwahrscheinlich. Aus unseren Untersuchungen folgt also, dass die untersuchten β -Thioxoketone bei Zimmertemperatur in der Enolform B vorliegen (Aufenthaltsdauer des Chelat-H in der Form B grösser als 1 s). Bei Temperaturerhöhung beginnt ein Austauschprozess mit einer weiteren tautomeren Form, der wahrscheinlich die Thienol-Struktur C zuzuordnen ist. Die Aufenthaltsdauer des Chelat-H in dieser Form ist im untersuchten Temperaturbereich klein gegenüber der in der Enolform B.