

# CHELATE VON $\beta$ -DIKETONDERIVATEN—XV

## NMR-UNTERSUCHUNGEN AN $\beta$ -THIOXOKETONEN: ROTATION UM DIE C—C-EINFACHBINDUNG UND ENERGIE DER INTRAMOLEKULAREN WASSERSTOFF-BRÜCKENBINDUNG O—H $\cdots$ S

K. ARNOLD und G. KLOSE

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 22 March 1969; Received in the UK for publication 2 April 1969)

**Zusammenfassung**—Die NMR-Spektren mehrerer  $\beta$ -Thioxoketone wurden in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln ( $CS_2$ , Tetrahydrofuran, Acrylnitril) untersucht. Die betrachteten Moleküle sind fast vollständig enolisiert und bilden intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen des Typs O—H $\cdots$ S. Ausser der Rotation der OH-Gruppe wird noch die Rotation um die C—C-Einfachbindung beobachtet. Aus den chemischen Verschiebungen der OH-Gruppe werden thermodynamische Grössen der O—H $\cdots$ S-Brücke bestimmt. Der Einfluss des Lösungsmittels wird diskutiert.

**Abstract**—The NMR spectra of several  $\beta$ -thioxoketones and their dependence on the temperature have been studied in various solvents ( $CS_2$ , Tetrahydrofuran, Acrylonitrile). The spectra of compounds examined indicate that they exist almost entirely as O—H $\cdots$ S H-bonded enol forms. In addition to the OH-rotation, C—C bond the rotation has been observed. Thermodynamic results on intramolecular O—H—S H-bonding have been obtained from chemical shifts of the OH group. The influence of the solvent is discussed.

Die  $\beta$ -Thioxoketone können eine durch intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung des Typs OH $\cdots$ S stabilisierte Enolform bilden.<sup>1,2</sup> In der Arbeit<sup>2</sup> wurde gezeigt, wie aus der Rotation der OH-Gruppe die Bildungsenthalpie der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung O—H $\cdots$ S bestimmt werden kann.

Die in Lösung vorliegenden tautomeren Formen und die Gleichgewichte hängen u.a. wesentlich von den Substituenten ab. Bei den in<sup>2</sup> untersuchten Verbindungen zeigte sich, dass die Umorientierung um die C—C-Einfachbindung der Enolform sterisch behindert ist. In dieser Arbeit werden  $\beta$ -Thioxoketone untersucht, bei denen ausser der Rotation der OH-Gruppe noch eine behinderte Rotation um die C—C-Einfachbindung auftritt. Dadurch ergeben sich komplizierte Austauschverhältnisse, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Im Anschluss daran werden die an solchen Systemen durchgeführten NMR-Messungen interpretiert.

### 1. DISKUSSION DES AUSTAUSCHES

Bei den angenommenen zwei Rotationsvorgängen ergibt sich ein Austausch zwischen vier Lagen: Zwei Gleichgewichtslagen A und B für die Rotation der OH-Gruppe und zwei Gleichgewichtslagen I und II für die Rotation um die C—C-Einfachbindung. In der Abb. 1 sind die einzelnen Lagen schematisch dargestellt. Die intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung entspricht der Lage AI. Die chemischen Verschiebungen des Protons der OH-Gruppe in den einzelnen Lagen sollen mit  $\delta_{AI}$ ,  $\delta_{AII}$ ,  $\delta_{BI}$  und  $\delta_{BII}$  bezeichnet werden.

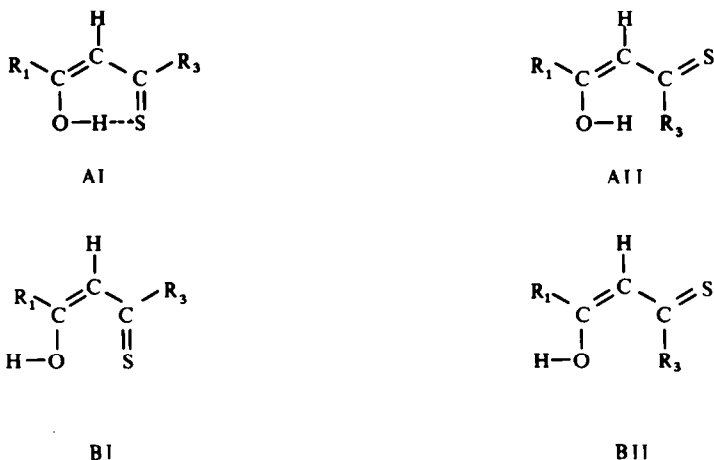


ABB. 1 Bezeichnungen der vier Rotationsisomere.

Die Rotation der OH-Gruppe ist im untersuchten Temperaturbereich immer schnell,\* so dass Linienbreiteänderungen nicht darauf zurückgeführt werden können. Auftretende Änderungen der Linienbreite müssen also durch andere Umorientierungsprozesse bedingt werden. Als wesentlich erscheint als weiterer Umorientierungsprozess nur die Rotation um die C—C-Einfachbindung.

Beim Übergang vom Grenzfall des langsamen zum Grenzfall des schnellen Austausches des Umorientierungsprozesses um die C—C-Einfachbindung (Austausch zwischen den Lagen I und II) ergeben sich unter Voraussetzung eines schnellen Austausches der OH-Umorientierung (Austausch zwischen den Lagen A und B in den beiden Lagen I und II) folgende Änderungen der Signalform der OH-Resonanz:<sup>3</sup>

(a) *Langsamer Austausch.* Für die OH-Resonanz werden zwei Linien bei den Verschiebungswerten  $\delta_I$  und  $\delta_{II}$  beobachtet:

$$\delta_I = (p_{AI} + p_{BI})^{-1} (p_{AI}\delta_{AI} + p_{BI}\delta_{BI})$$

$$\delta_{II} = (p_{AII} + p_{BII})^{-1} (p_{AII}\delta_{AII} + p_{BII}\delta_{BII})$$

Dabei gilt die folgende Nebenbedingung:  $p_I + p_{II} = 1$  mit

$$p_I = p_{AI} + p_{BI} \quad p_{II} = p_{AII} + p_{BII}$$

$p_I$  und  $p_{II}$  sind die Besetzungen der Lagen I und II, die sich aus den entsprechenden A- und B-Größen ergeben. Die Gleichgewichtsbesetzungen  $p_{AI}$  und  $p_{BI}$  ändern sich mit der Temperatur,<sup>2</sup> so dass die Verschiebung  $\delta_I$  temperaturabhängig wird. Die chemische Verschiebung  $\delta_{II}$  ist dagegen annähernd temperaturunabhängig, da die Verschiebungen  $\delta_{AII}$  und  $\delta_{BII}$  ungefähr gleich sein dürften.

(b) *Mittelschneller Austausch.* Die bei den Verschiebungswerten  $\delta_I$  und  $\delta_{II}$  beobachteten Linien verbreitern sich und wandern aufeinander zu, bis sie schliesslich verschmelzen.

\* Im Sinne der Kernresonanz (siehe z.B. die Arbeit<sup>3</sup>).

(c) *Schneller Austausch*. Es wird nur eine schmale Linie mit dem Verschiebungswert  $\delta$  beobachtet:

$$\delta = p_I \delta_I + p_{II} \delta_{II}$$

Das Verhältnis der Besetzungszahlen  $p_I$  und  $p_{II}$  ändert sich mit der Temperatur. Deshalb ist die Verschiebung  $\delta$  temperaturabhängig.

Beim Übergang vom langsamen zum schnellen Austausch erfährt die Verschiebung  $\delta_I$  einen Sprung um den Wert  $\Delta\delta$ .<sup>3</sup>

$$\Delta\delta = p_{II} (\delta_I - \delta_{II})$$

Daraus können die Gleichgewichtskonstante  $k$  und die freie Umwandlungsenthalpie  $\Delta G$  des I-II-Austausches bestimmt werden:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad k = \frac{p_{II}}{p_I} = \frac{p_{II}}{1 - p_{II}} = \frac{\Delta\delta}{\delta_I - \delta_{II} - \Delta\delta}$$

In der Abb. 2 ist die auf Grund des diskutierten Austauschmodells vorhandene Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der OH-Resonanz von der Temperatur

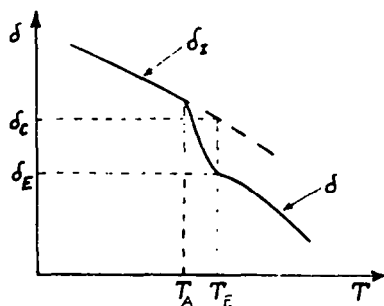


ABB. 2 Schematische Darstellung der chemischen Verschiebung der OH-Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

schematisch dargestellt. Der Bereich des mittelschnellen Austausches, wo der Verschiebungssprung  $\Delta\delta$  auftritt, liegt zwischen den Temperaturen  $T_A$  und  $T_E$ . Bei tieferen Temperaturen haben wir langsamen Austausch (durch  $\delta_I$  charakterisiert), bei höheren Temperaturen schnellen Austausch (durch  $\delta$  charakterisiert). Die Grösse  $\delta_c - \delta_E$  entspricht näherungsweise dem Verschiebungssprung  $\Delta\delta$ . Für  $\delta_I$  wird in der Gleichung für  $k$  der Verschiebungswert  $\delta_c$  verwendet. Die Verschiebung  $\delta_{II}$  die nur gering temperaturabhängig ist, kann entweder gemessen oder abgeschätzt werden.

Diese Näherung wird um so besser gelten, je kleiner das Temperaturintervall zwischen  $T_A$  und  $T_E$  ist. Im Temperaturbereich zwischen  $T_A$  und  $T_E$  muss sich ausserdem die Linienbreite ändern (mittelschneller Austausch).

## 2. MESSERGEBNISSE

In den Arbeiten<sup>1,2</sup> ist gezeigt worden, dass die  $\beta$ -Thioxoketone zum Sauerstoff enolisieren. Für die hier untersuchten Moleküle (Abb. 3) ergeben sich dieselben

Verhältnisse. Die grossen chemischen Verschiebungen der OH-Gruppe beweisen die Bevorzugung intramolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen des Typs  $O-H \cdots S$ .

Die experimentell erhaltene Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des OH-Protons von der Temperatur (Abb. 3) zeigt dasselbe Verhalten, das oben für den

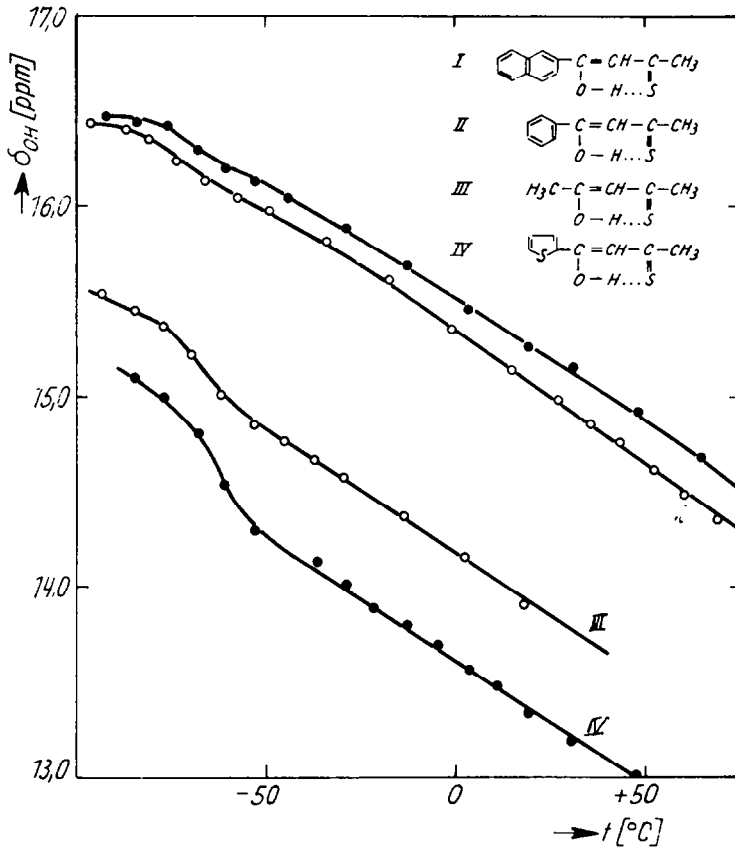


ABB. 3 Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des OH-Protons von der Temperatur in  $CS_2$  (Die Konzentration liegt zwischen 0.5 und 1.0 Mol %).

vorliegenden Austauschvorgang diskutiert worden ist. (Abb. 2). Die chemische Verschiebung verkleinert sich bei Erhöhung der Temperatur. Der Verschiebungssprung tritt bei den untersuchten Molekülen bei einer Temperatur von etwa  $-65^\circ$  auf. Im gleichen Temperaturbereich verbreitern sich die Linien (Abb. 4).

Bei langsamen Austausch sollte für die Form II eine Linie mit der chemischen Verschiebung  $\delta_{II}$  zu beobachten sein. Ihre Intensität beträgt aber nur etwa 1% der Intensität der zur Form I gehörigen Linie und ist schon bei langsamen Austausch verbreitert.<sup>3</sup> Sie konnte deshalb nicht beobachtet werden. Für die Verschiebung  $\delta_{II}$  wurde ein Wert von 4.0 ppm angenommen. Mit diesem Wert für  $\delta_{II}$  und den aus dem Verlauf der chemischen Verschiebung bestimmaren Grössen  $\delta_C$  und  $\Delta\delta$  kann

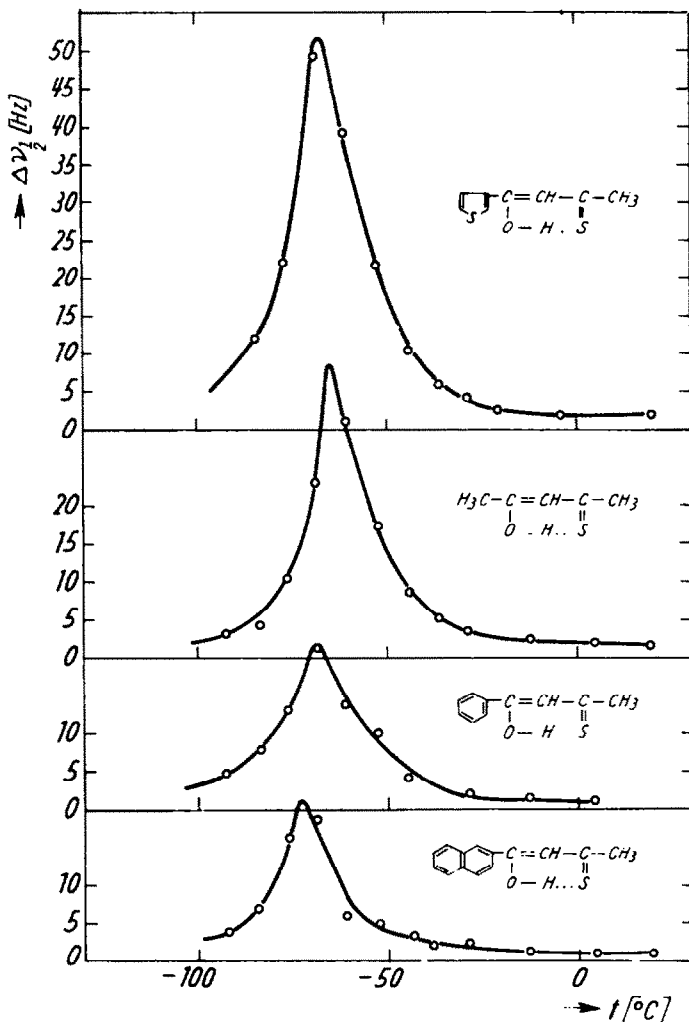


ABB. 4 Die Linienbreite der OH-Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur. Die zugehörigen chemischen Verschiebungen zeigt die Abb. 3.

näherungsweise die freie Umwandlungsenthalpie  $\Delta G$  bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen  $\Delta G$ -Werte sind in der Tabelle 1 angegeben.

Bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran (THF) und Acrylnitril (ACN), ergeben sich im wesentlichen die gleichen experimentellen Befunde (Abb. 5) wie in  $\text{CS}_2$ . Man kann aber zusätzlich die Tendenz erkennen, dass mit zunehmendem Dipolmoment des Lösungsmittels der Verschiebungssprung grösser wird. ( $\mu_{\text{CS}_2} = 0.0 \text{ D}$ ;  $\mu_{\text{THF}} = 0.661 \text{ D}$ ;  $\mu_{\text{ACN}} = 3.89 \text{ D}$ ) Gleichfalls sind auch grössere Linienverbreiterungen beobachtbar.

TABELLE 1 DIE FREIEN UMWANDLUNGSENTHALPIEN  $\Delta G$  DES UMORIENTIERUNGSPROZESSES UM DIE C—C-EINFACHBINDUNG. DIE  $\Delta G$ -WERTE BEZIEHEN SICH AUF DIE TEMPERATUR  $T_E$ 

$R^1$	$R^2$	Lösungsmittel	$T_E$ [°K]	$\delta_C^E$ [ppm]	$\delta_C - \delta_E$ [ppm]	$\Delta G$ [kcal/Mol]
Thiophen	CH <sub>3</sub>	CS <sub>2</sub>	225·0	14·62	0·41	1·3
Naphtalin	CH <sub>3</sub>	CS <sub>2</sub>	213·0	16·34	0·14	1·9
		THF	223·0	16·11	0·74	1·2
Phenyl	CH <sub>3</sub>	CS <sub>2</sub>	215·0	16·21	0·10	2·0
		THF	223·0	16·28	0·69	1·3
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CS <sub>2</sub>	213·0	15·20	0·24	1·6
		THF	221·0	15·04	0·74	1·2
		ACN	218·0	14·43	2·29	0·6

\* Die Verschiebung  $\delta_C$  wurde durch Extrapolation des Verschiebungsverlaufs  $\delta_i$  in den Temperaturbereich  $T_E$  bis  $T_A$  mit Hilfe früher<sup>2</sup> erhaltener Temperaturgradienten bestimmt.

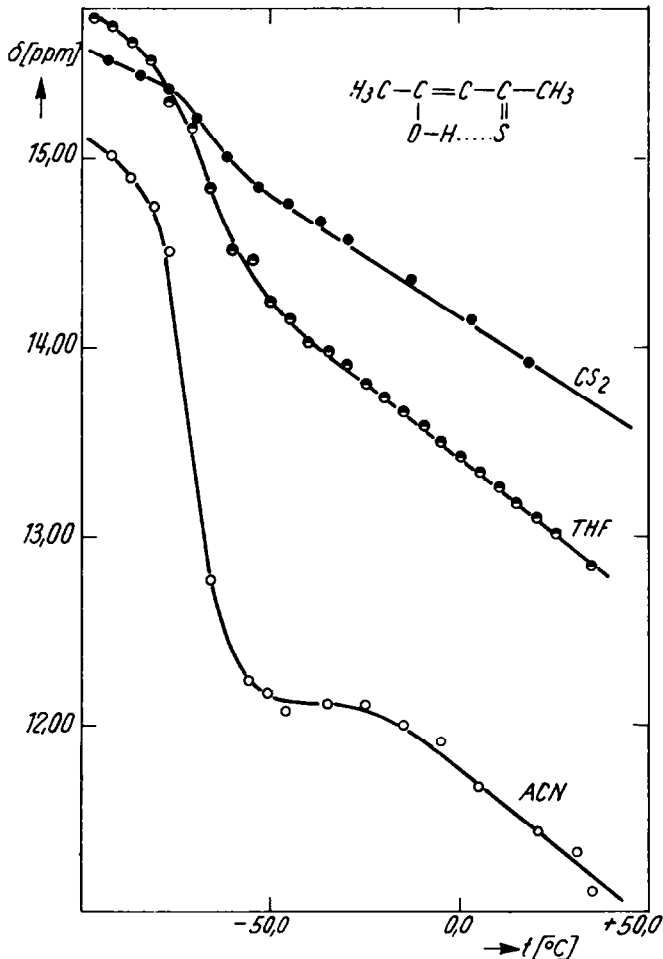


ABB. 5 Die chemische Verschiebung eines Moleküls ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel.

## 3. DISKUSSION

Die bestimmten freien Umwandlungsenthalpien  $\Delta G$  der Rotation um die C—C-Einfachbindung beschreiben eine Umwandlung zwischen einer Form I, die wesentlich brückengebunden vorliegt, und einer brückenlosen Form II. Die  $\Delta G$ -Werte entsprechen somit angenähert den freien Umwandlungsenthalpien der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung, wenn in der Form II zwischenmolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Ein Vergleich der hier bestimmten Umwandlungsenthalpien mit früher aus der OH-Rotation erhaltenen Werten<sup>2</sup> zeigt gute Übereinstimmung.

Wie die Rotation der OH-Gruppe ist die Rotation um die C—C-Einfachbindungen normalerweise in dem in Frage kommenden Temperaturbereich auch schnell. Nur bei starker Behinderung der Rotation wird der Übergang vom schnellen zum langsamen Austausch beobachtet.<sup>6</sup> Zu dieser Behinderung können der partielle Doppelbindungscharakter der C—C-Bindung und sterische Faktoren führen.\*

In den polaren Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Acrylnitril werden kleinere freie Umwandlungsenthalpien erhalten. (Tabelle 1) Man könnte daraus schlussfolgern, dass in diesen Lösungsmitteln die intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung schwächer ist. Dagegen sprechen aber die Ergebnisse von Messungen an solchen  $\beta$ -Thioxoketonen, wo nur die Rotation der OH-Gruppe sterisch möglich ist. (A—B-Austausch).<sup>2</sup> Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Grösse der freien Umwandlungsenthalpie ist bei diesen Molekülen bedeutend geringer.

Daraus muss man den Schluss ziehen, dass die Lösungsmittel die Rotation um die C—C-Einfachbindung beeinflussen (I—II-Austausch). Durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen wird die freie Enthalpie der Lage II erniedrigt. Die Differenz des in  $\text{CS}_2$  gemessenen  $\Delta G$ -Wertes zu den in Tetrahydrofuran und Acrylnitril bestimmten  $\Delta G$ -Werten ist somit den freien Enthalpien, die zur zwischenmolekularen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel führen, gleich. Dabei wird vorausgesetzt, dass in  $\text{CS}_2$  die zwischenmolekularen Wechselwirkungen vernachlässigbar sind.<sup>2</sup> Für die freie Enthalpie der zwischenmolekularen Wechselwirkung ergibt sich auf diese Weise in Tetrahydrofuran ein Wert von 0.4 kcal/Mol und in Acrylnitril ein Wert von 1.0 kcal/mol bei einer Temperatur von  $-55^\circ$  ( $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$ ). Zur Aufklärung der zwischenmolekularen Wechselwirkung sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die NMR-Messungen lassen sich durch das zugrunde gelegte Modell, das von der Existenz der intramolekularen Wasserstoff Brückenbindung des Typs  $\text{O—H}\cdots\text{S}$ , der Rotation der OH-Gruppe und der Rotation um die C—C-Einfachbindung ausgeht, beschreiben. Die Berücksichtigung weiterer Bewegungsformen der Wasserstoff-Brückenbindung ist nicht notwendig.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> G. Klose, Ph. Thomas, E. Uhlemann und J. Märki, *Tetrahedron* **22**, 2695 (1965).
- <sup>2</sup> K. Arnold, G. Klose, Ph. Thomas und E. Uhlemann, *Ibid.* **25**, 2957 (1969).
- <sup>3</sup> P. Diehl, *Helv. Phys. Acta* **31**, 685 (1958).
- <sup>4</sup> M. H. Sirvetz, *J. Chem. Phys.* **19**, 1609 (1951).
- <sup>5</sup> W. S. Wilcox, J. H. Goldstein und J. W. Simmons, *Ibid.* **22**, 516 (1954).
- <sup>6</sup> W. D. Phillips, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **70**, 817 (1958).

\* Eine ausführliche Diskussion dieser Erscheinung ist in Vorbereitung.