

CHELATE VON β -DIKETONDERIVATEN—XV

NMR-UNTERSUCHUNGEN AN β -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 β -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 β -thioxoketones and their dependence on the temperature have been studied in various solvents (CS_2 , Tetrahydrofuran, Acrylnitrile). 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 β -Thioxoketone können eine durch intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung des Typs OH \cdots S stabilisierte Enolform bilden.^{1,2} In der Arbeit² 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 in² untersuchten Verbindungen zeigte sich, dass die Umorientierung um die C—C-Einfachbindung der Enolform sterisch behindert ist. In dieser Arbeit werden β -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 δ_{AI} , δ_{AII} , δ_{BI} und δ_{BII} bezeichnet werden.

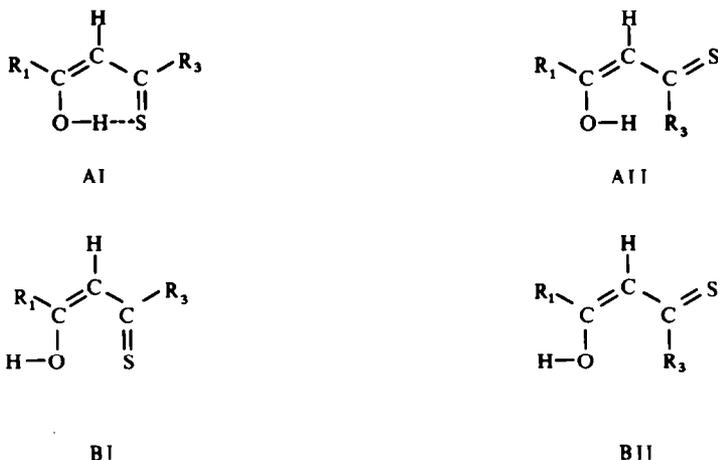


ABB. 1 Bezeichnungen der vier Rotationsisomere.

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:³

(a) *Langsamer Austausch.* Für die OH-Resonanz werden zwei Linien bei den Verschiebungswerten δ_I und δ_{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,² so dass die Verschiebung δ_I temperaturabhängig wird. Die chemische Verschiebung δ_{II} ist dagegen annähernd temperaturunabhängig, da die Verschiebungen δ_{AII} und δ_{BII} ungefähr gleich sein dürften.

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

* Im Sinne der Kernresonanz (siehe z.B. die Arbeit³).

(c) *Schneller Austausch*. Es wird nur eine schmale Linie mit dem Verschiebungswert δ 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 δ temperaturabhängig.

Beim Übergang vom langsamen zum schnellen Austausch erfährt die Verschiebung δ_I einen Sprung um den Wert $\Delta\delta$.³

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

Daraus können die Gleichgewichtskonstante k und die freie Umwandlungsenthalpie ΔG 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

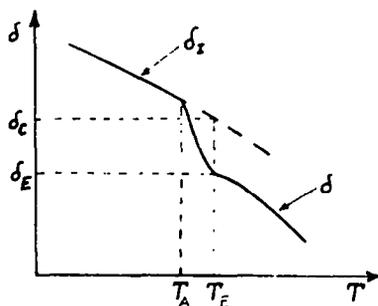


ABB. 2 Schematische Darstellung der chemischen Verschiebung der OH-Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

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 δ_I charakterisiert), bei höheren Temperaturen schnellen Austausch (durch δ charakterisiert). Die Grösse $\delta_c - \delta_E$ entspricht näherungsweise dem Verschiebungssprung $\Delta\delta$. Für δ_I wird in der Gleichung für k der Verschiebungswert δ_c verwendet. Die Verschiebung δ_{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^{1,2} ist gezeigt worden, dass die β -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

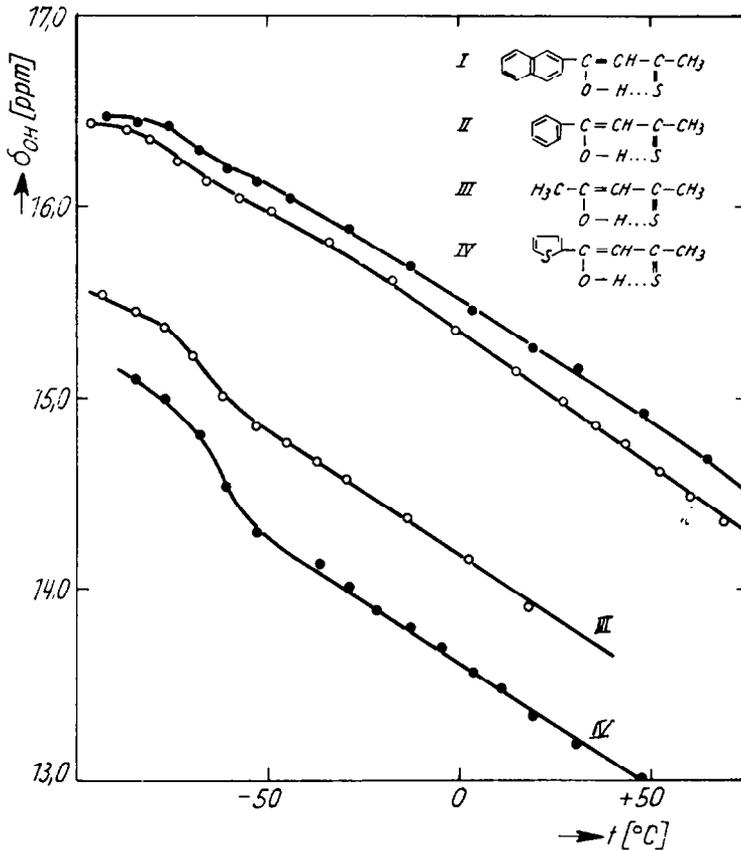


ABB. 3 Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des OH-Protons von der Temperatur in CS_2 (Die Konzentration liegt zwischen 0.5 und 1.0 Mol %).

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° auf. Im gleichen Temperaturbereich verbreitern sich die Linien (Abb. 4).

Bei langsamen Austausch sollte für die Form II eine Linie mit der chemischen Verschiebung δ_{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.³ Sie konnte deshalb nicht beobachtet werden. Für die Verschiebung δ_{II} wurde ein Wert von 4.0 ppm angenommen. Mit diesem Wert für δ_{II} und den aus dem Verlauf der chemischen Verschiebung bestimmaren Grössen δ_C und $\Delta\delta$ kann

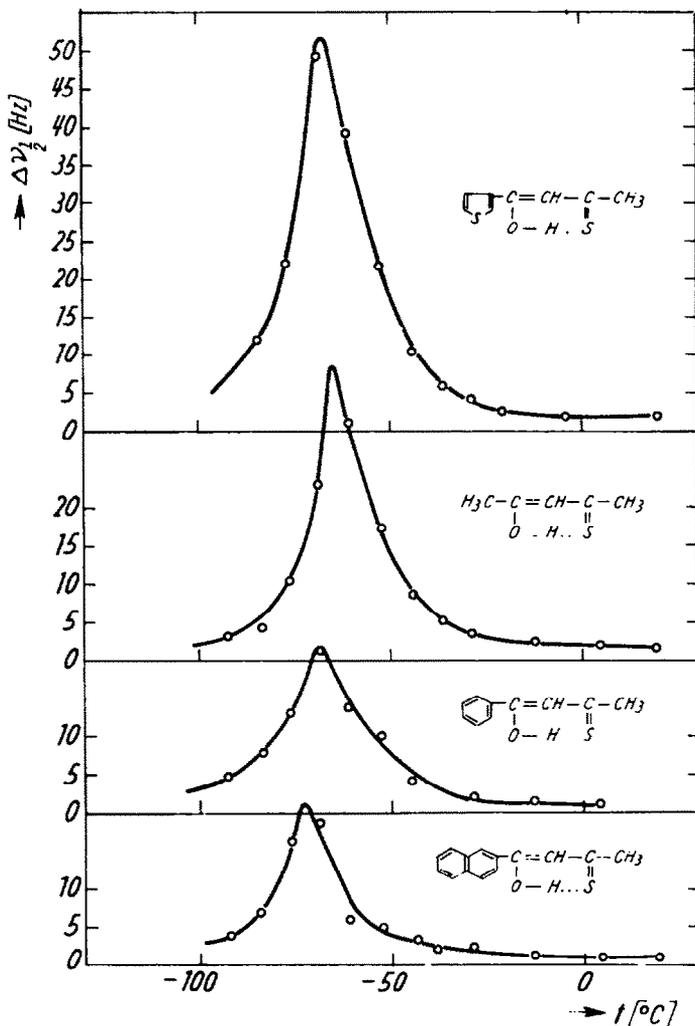


ABB. 4 Die Linienbreite der OH-Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur. Die zugehörigen chemischen Verschiebungen zeigt die Abb. 3.

näherungsweise die freie Umwandlungsenthalpie ΔG bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen ΔG -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 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 ΔG DES UMORIENTIERUNGSPROZESSES UM DIE C—C-EINFACHBINDUNG. DIE ΔG -WERTE BEZIEHEN SICH AUF DIE TEMPERATUR T_E

R^1	R^2	Lösungsmittel	T_E [°K]	δ_C^E [ppm]	$\delta_C - \delta_E$ [ppm]	ΔG [kcal/Mol]
Thiophen	CH ₃	CS ₂	225·0	14·62	0·41	1·3
Naphtalin	CH ₃	CS ₂	213·0	16·34	0·14	1·9
		THF	223·0	16·11	0·74	1·2
Phenyl	CH ₃	CS ₂	215·0	16·21	0·10	2·0
		THF	223·0	16·28	0·69	1·3
CH ₃	CH ₃	CS ₂	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 δ_C wurde durch Extrapolation des Verschiebungsverlaufs δ_i in den Temperaturbereich T_E bis T_A mit Hilfe früher² erhaltener Temperaturgradienten bestimmt.

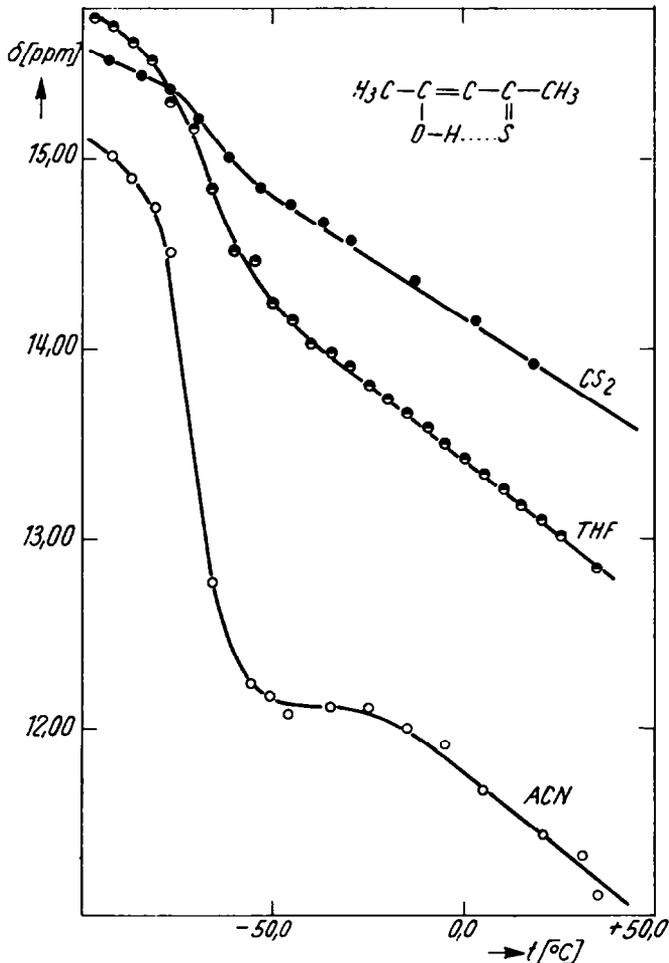


ABB. 5 Die chemische Verschiebung eines Moleküls ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel.

3. DISKUSSION

Die bestimmten freien Umwandlungsenthalpien ΔG der Rotation um die C—C-Einfachbindung beschreiben eine Umwandlung zwischen einer Form I, die wesentlich brückengebunden vorliegt, und einer brückenlosen Form II. Die ΔG -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 Werten² 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.⁶ 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 β -Thioxoketonen, wo nur die Rotation der OH-Gruppe sterisch möglich ist. (A—B-Austausch).² 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 CS_2 gemessenen ΔG -Wertes zu den in Tetrahydrofuran und Acrylnitril bestimmten ΔG -Werten ist somit den freien Enthalpien, die zur zwischenmolekularen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel führen, gleich. Dabei wird vorausgesetzt, dass in CS_2 die zwischenmolekularen Wechselwirkungen vernachlässigbar sind.² 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° ($R_1 = R_3 = \text{CH}_3$). 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

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

* Eine ausführliche Diskussion dieser Erscheinung ist in Vorbereitung.