

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 8. Mitt.: Systematische zweidimensionale NMR-Messungen an dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketonen

Klaus Gustav, Ulrich Bartsch, Wolfgang Günther und Cornelia Letsch

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Philosophenweg 14,
D-07743 Jena, Bundesrepublik Deutschland

Spectroscopic Studies on Organic Carbonyl Compounds, VIII: Systematic Two-Dimensional NMR-Measurements on Dimethylaminophenyl Substituted β -Diketones

Summary. Two-dimensional NMR-spectra (C-H-COSY and H-H-COSY) of vinylogous β -diketones were measured. The results indicate the alternance of the chemical shifts along the unsaturated chain of the compounds. The experimental data are compared with quantum-chemical calculations.

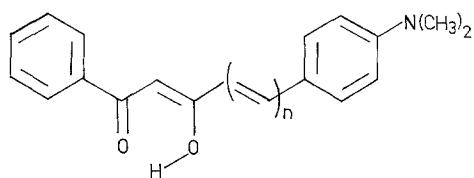
Keywords. β -Diketones; Two-dimensional NMR-spectroscopy; Electronic structure.

Einleitung

Styryl-substituierte β -Diketone waren in letzter Zeit wiederholt Gegenstand verschiedener Publikationen. Dabei wurde sowohl über die Synthese von symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierten 1,7-Diphenyl-hepta-1,6-dien-1,3-dionen (Curcuminoiden) und deren Eigenschaften [1] als auch über die Elektronenspektroskopie und photophysikalische Chemie der Borkomplexe dieser Liganden [2] berichtet, die als Fluoreszenzfarbstoffe besonders interessant sind.

Über eigene Untersuchungen zur Darstellung substituierter Cinnamoyl-benzoylmethane (1,5-Diphenyl-pent-4-en-1,3-dione) bzw. aroyl- oder cinnamoylseitig modifizierter Verbindungen und ihr elektronisches Spektralverhalten wurde bereits mehrfach informiert [3]. Einen besseren Einblick in die Elektronenstruktur dieser und verwandter Verbindungen gestatten die bisher durchgeführten ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen [4, 5].

Anliegen dieser Arbeit ist es, über Ergebnisse neuerer NMR-Experimente an enolisierten dimethylaminophenyl-substituierten vinylogen β -Diketonen unterschiedlicher Kettenlänge ($n = 1, 2, 3$) zu informieren, die u.a. mit einem 400 MHz-Spektrometer gewonnen wurden.



Im Mittelpunkt des Interesses steht dabei die genaue Zuordnung der ^{13}C -Signale zu den einzelnen Methin-C-Atomen der konjugierten Kette, die in [5] noch nicht geklärt werden konnte. Die damit zusammenhängende Frage nach der vorliegenden Elektronendichte-Verteilung wird durch die 2D-NMR-Untersuchungen und durch Vergleich mit quantenchemischen Ergebnissen geklärt.

Experimentelles

Die Darstellung und Charakterisierung der untersuchten Verbindungen wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [3]. Die NMR-Untersuchungen wurden in THF- d_8 bei Raumtemperatur an den Spektrometern AMX 400 und AC 200 der Firma BRUKER durchgeführt. Die Aufnahmefrequenzen waren 400.13 MHz bzw. 200.17 MHz (^1H) und 100.6 MHz bzw. 50.3 MHz (^{13}C). Die gegen HMDS als inneren Standard gemessenen chemischen Verschiebungen sind auf TMS umgerechnet worden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Zuordnung der gemessenen ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale zu den einzelnen Atomen im 4-Dimethylaminocinnamoyl-benzoyl-methan ($n = 1$) wird in Abb. 1 dargestellt. Dariüber hinaus sind nach dem PPP-Verfahren berechnete π -Elektronendichten der methinischen C-Atome angegeben.

Die im heteronuklearen Korrelationsspektrum (C-H-COSY) [6] auftretenden Kreuzpeaks belegen die in Abb. 1 getroffene und von [5] abweichende Zuordnung der ^1H -Signale der Methinprotonen, die ebenfalls mit der Zuordnung bei ähnlichen Verbindungen [4] übereinstimmt. Eine entsprechende Aussage hinsichtlich der Phenylring-C-Atome, die zur Dimethylaminogruppe *m*-ständig sind, trifft sinngemäß zu.

In [5] konnten die beobachteten 4 Methin-C-Signale bei $\delta = 123.2, 124.5, 142.1$ und 142.7 ppm im ^{13}C -Spektrum des 1-Phenyl-7-(4-dimethylaminophenyl)-hepta-4,6-dien-1,3-dions bisher nicht eindeutig zugeordnet werden. Da im ^1H -Spektrum bei 200 MHz nur das dem Diketo-Fragment benachbarte Methin-H-Atom als Dublett isoliert bei $\delta = 6.14$ ppm ($J = 14.9$ Hz) erscheint, die anderen Methin-H-Signale jedoch als wenig aufgelöste Multipletts bei $\delta \approx 6.7\text{--}6.9$ ppm bzw. bei $\delta = 7.47$ ppm (überlagert durch aromatische Signale) zu beobachten sind, ist die Zuordnung der korrelierenden Methin-C-Signale über die im C-H-COSY erscheinenden Kreuzpeaks unsicher.

Dagegen wird im ^1H -Spektrum bei 400 MHz das Multiplett $\delta \approx 6.7\text{--}6.9$ ppm in ein Quartett und ein Dublett $\delta = 6.88$ ppm ($J = 15.4$ Hz) aufgelöst, das dem endständigen, der Dimethylaminophenylgruppe benachbarten Methin-H-Atom zugeordnet wird.

Da im homonuklearen Korrelationsspektrum (H-H-COSY 45) [6] durch ein intensives Kreuzsignal die Nachbarschaft der Protonen bei $\delta = 6.14$ ppm und

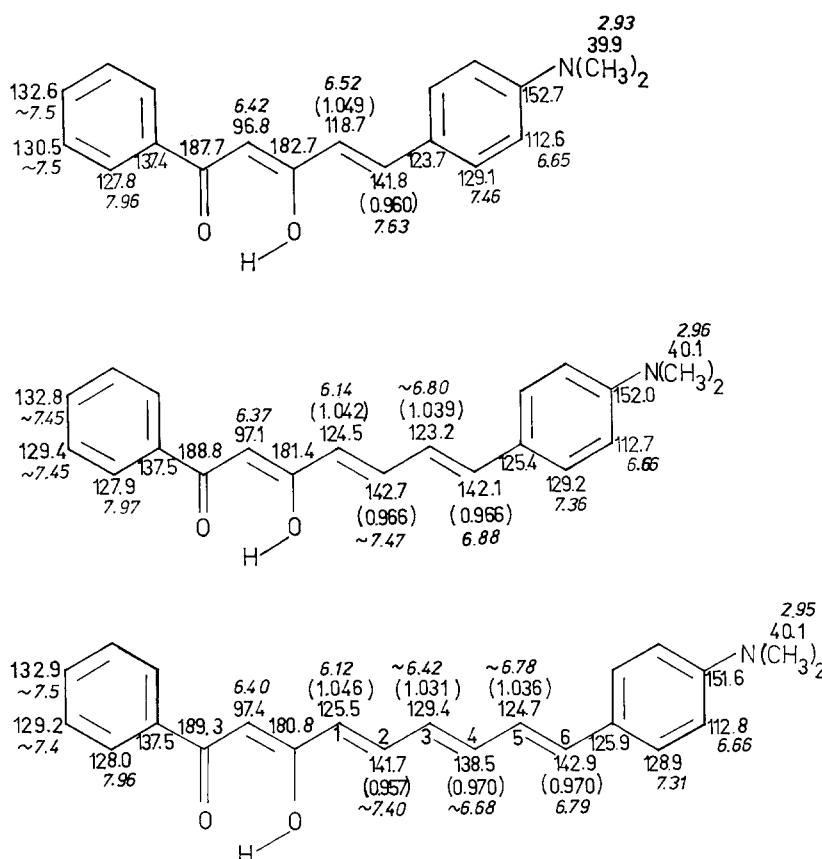


Abb. 1. Gemessene ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen in ppm (${}^1\text{H}$: kursiv) sowie berechnete π -Elektronendichten (in Klammern) der β -Dikone ($n = 1, 2$ und 3)

$\delta \approx 7.47$ ppm eindeutig belegt und die Zuordnung der korrespondierenden Methin-C-Atome anhand des C-H-COSY nunmehr unproblematisch ist, erscheint die in Abb. 1 ($n = 2$) gezeigte Signalzuordnung als experimentell gesichert.

Die experimentell zu beobachtende Alternanz der ${}^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome wird auch durch die quantenchemischen Ergebnisse (PPP-Verfahren) qualitativ gestützt, wie die alternierenden π -Elektronendichten belegen.

Zusätzlich bestätigt wird die Signalzuordnung durch eine mit dem Programm RACCOON [7] durchgeführte Spektrensimulation, wobei sinnvolle Ergebnisse nur unter der Annahme einer all-trans-Konfiguration erhalten werden.

Hinsichtlich der Signalintensitäten im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestehen keine Widersprüche bei der Zuordnung.

Die Interpretation der im ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum beobachteten Methin-C-Signale bei $\delta = 124.7, 125.5, 129.4, 138.5, 141.7$ und 142.9 ppm der um eine weitere Vinylengruppe ($n = 3$) verlängerten Verbindung 1-Phenyl-9-(4-dimethylamino-phenyl)-nona-4,6,8-trien-1,3-dion war in [5] naturgemäß nicht möglich. Von den Methin-H-Atomen dieses β -Diketons ist im ${}^1\text{H}$ -Spektrum bei 400 MHz wiederum nur das dem Diketo-Fragment benachbarte H-Atom als isoliertes Dublett bei $\delta = 6.12$ ppm ($J = 14.9$ Hz) zu beobachten. Das Dublett des anderen endständigen H-Atoms

erscheint teilweise überlagert bei $\delta = 6.78$ ppm ($J = 15.5$ Hz). Die anderen H-Atome der konjugierten Kette sind als Multipletts im Bereich $\delta \approx 7.4\text{--}7.55$ ppm bzw. $\delta \approx 6.65\text{--}6.8$ ppm (beide teilweise durch Aromatensignale überlagert) bzw. $\delta \approx 6.4\text{--}6.5$ ppm (überlagert durch das Singulett des innerhalb des Diketofragments gelegenen H-Atoms bei $\delta = 6.40$ ppm) sichtbar.

Im homonuklearen Korrelationsspektrum (H-H-COSY 45) ist durch die auftretenden Kreuzpeaks wie bei der kürzerkettigen Verbindung ($n = 2$) die Nachbarschaft des endständigen H-Atoms bei $\delta = 6.12$ ppm mit dem H-Atom bei $\delta \approx 7.4$ ppm belegt, das nunmehr gleichzeitig mit dem Methin-H bei $\delta \approx 6.42$ ppm koppelt. Weitere Kopplungen sind auf Grund der nur wenig verschiedenen Signallagen der anderen Methin-H-Atome und der damit zu dicht an den Diagonalsignalen liegenden Kreuzpeaks nicht eindeutig identifizierbar.

Durch die Klärung der Abfolge der Signallagen der ersten drei Methin-H-Atome der konjugierten Kette (beginnend am dicarbonylseitig gebundenen Kettenende) und die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in das heteronukleare Korrelationsspektrum (C-H-COSY) sind die Signallagen der ersten 3 Ketten-C-Atome ebenfalls eindeutig gesichert. Unter der Annahme, daß das dem Dimethylaminophenyl-Ring benachbarte C-Atom 6 für alle untersuchten Verbindungen nahezu lagekonstant bei $\delta \approx 142$ ppm erscheinen sollte, bleiben damit lediglich die Positionen 4 und 5 unsicher. Da die quantenchemischen Ergebnisse im Fall des kürzerkettigen β -Diketons $n = 2$ die experimentellen Fakten richtig beschreiben, werden sie für $n = 3$ als Zuordnungshilfe verwendet, so daß sich die in Abb. 1 ($n = 3$) dargestellte Signalzuordnung ergibt. Darüber hinaus wird diese Signalzuordnung zusätzlich durch Kreuzpeaks bestätigt, die im heteronuklearen Korrelationsspektrum für Weitbereichskopplungen (COLOC) auftreten [6].

Auch in diesem Fall wird eine ausgeprägte Alternanz der chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome deutlich, die sich in abgeschwächter Form zumindest teilweise für die entsprechenden gebundenen H-Atome andeutet.

Dank

Für die Durchführung einer quantenchemischen Rechnung gilt Herrn Dr. R. Colditz unser Dank.

Literatur

- [1] Mann G., Beyer L., Arrieta A. (1987) Z. Chem. **27**: 172; Arrieta A., Dietze F., Mann G., Beyer L., Hartung J. (1988) J. prakt. Chem. **330**: 111
- [2] Ilge H. D., Faßler D., Hartmann H. (1984) Z. Chem. **24**: 218
- [3] Gustav K., Bartsch U. (1989) Z. Chem. **29**: 68; Gustav K., Bartsch U. (1991) Monatsh. Chem. **122**: 269, 565
- [4] Pedersen U., Rasmussen P. B., Lawesson S. O. (1985) Liebigs Ann. Chem. **1985**: 1557; Arrieta A., Beyer L., Kleinpeter E., Lehmann J., Dargatz M. (1992) J. prakt. Chem. **334**: 696
- [5] Gustav K., Bartsch U., Schütz H., Machinek R., Lüttke W. (1991) J. prakt. Chem. **333**: 101
- [6] Kessler H., Gehrke M., Griesinger C. (1988) Angew. Chem. **100**: 507
- [7] Schatz P. F. (1984) RACCOON (Really Awesome Computer Calculation of Observed NMR Spectra). Univ. of Wisconsin, Madison