Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 14 (1961)

Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Magnetische Kernresonanzuntersuchungen der Wassterstoffbrücken ausgewählter Moleküle unter Berücksichtigung sterischer Behinderung

Autor: Köhler, H.-J. / Pettig, M.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739654

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 19.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Magnetische Kernresonanzuntersuchungen der Wasserstoffbrücken ausgewählter Moleküle unter Berücksichtigung sterischer Behinderungen

von H.-J. Köhler und M. Pettig

Physikalisches Institut der Universität Jena

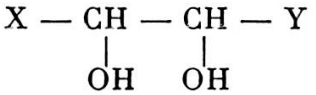
und F. Fischer

Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

---

Summary

High resolution proton magnetic resonance studies have been made of two cyclic 1,2-diols and three diasteriomeric pairs of ethylen glycols of the type



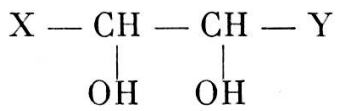
Especially the chemical shifts of the OH proton signals have been measured. These shift can be interpreted by the formation of intermolecular hydrogen bonds, which are influenced by intramolecular hydrogen bonds and steric hindrance by neighbouring groups in the molecules.

Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz aus der chemischen Verschiebung der Protonenlinie der an der Bindung beteiligten Hydroxylgruppe nachweisen. Im allgemeinen gilt, je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist, umso niedriger ist die Feldstärke bei der die *OH*-Linie erscheint [1]. Mateos und Cram [2] haben eine Reihe von diastereomeren Alkoholen untersucht und dabei mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz den Einfluss der sterischen Behinderung auf die Wasserstoffbrückenbindung bestätigt.

Wir haben mittels der magnetischen Kernresonanz die Verhältnisse bei einer Anzahl von Diolen untersucht. Die Messungen wurden mit einem im Physikalischen Institut der Universität Jena aufgebauten Spektrometer bei 30 MHz in zwei und drei molarer Lösung in Chloroform bzw. Dimethylformamid durchgeführt. Diese Diole können sowohl intra- als auch intermolekulare Wasserstoffbrücken bilden. Ausgegangen wurde bei den Unter-

suchungen vom Cis- bzw. Transcyclopentan-1,2-diol. Transcyclopentan-1,2-diol bildet keine intramolekularen Wasserstoffbrücken, während bei der Cisform sowohl intra-, als auch intermolekulare Brücken auftreten können. Die Ausbildung von intermolekularen Brücken bei der Cisform wird als Folge der Blockierung der beteiligten Gruppen durch Intrabrücken stark behindert, ganz im Gegensatz zum Transcyclopentan-1,2-diol. Die stärkere Verschiebung der OH-Linie zu niederen Feldstärken bei der Transform lässt daher den Schluss zu, dass der Anteil des chemical shift von den Interbindungen stärker ist als von den Intrabindungen. Ähnliche Ergebnisse erhält man beim Trans- bzw. Ciscyclohexan-1,2-diol, wobei die weiteren Unterschiede in den Spektren der beiden Formen aus deren Struktur zu erklären sind.

Weiterhin wurden drei Paare diastereomerer Diole vom Typ



untersucht, und zwar Dimethyläthylenglykol ($X = Y = CH_3$), Diphenyläthylenglykol ($X = Y = C_6H_5$) und 1Phenyl-2Methyläthylenglykol ($X = CH_3$, $Y = C_6H_5$). Zwischen der Racem- und der Mesoform des Dimethyläthylenglykols ergeben sich auf Grund der nur geringen sterischen Behinderung der intermolekularen Wasserstoffbrücken durch die beiden Methylgruppen lediglich kleine Unterschiede der chemischen Verschiebung der OH-Linie. Dagegen werden bei den beiden Formen des Diphenyläthylenglykols sehr deutliche Differenzen beobachtet, während der Phenyl-Methyläthylenglykol eine Zwischenstellung einnimmt. Bei allen genannten Molekülen zeigt die Mesoform bzw. Erythroform jeweils dis stärkere intermolekulare Brückenbindung, weil hier die Blockierung durch intramolekulare Brückenbindungen geringer ist; jedoch wird die Stärke der zwischenmolekularen Brücken noch deutlich durch sterische Behinderung beeinflusst. Thermodynamische Messungen von Cis-Cyclisierungsreaktionen in denselben Systemen führen zu den gleichen sterischen Aussagen.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird an anderer Stelle erscheinen.

1. Pople, J. A., H. J. Bernstein and W. G. Schneider, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1959.
2. Mateos, J. L. and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, *81*, 2756, 1959.