

SUMMARY

Solutions with pentavalent vanadium contain between pH 3 and 5,5 only decavanadate ions in the forms of $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, and $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$. The crystallized sodium – as well as the potassium decavanadates containing the ions $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ and $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ – are highly soluble salts. The double salts $\{\text{K}_5\text{NaV}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$ and $\{\text{K}_4\text{NaHV}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$ on the other hand are so sparingly soluble that they can be used for the quantitative precipitation of sodium. Even from solutions with a ratio $\text{K}:\text{Na} = 10000:1$ the precipitates obtained have an exact stoichiometric composition.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

99. Chemische Verschiebungen in der kernmagnetischen Resonanz von ^{17}O in organischen Verbindungen¹⁾²⁾

von H. A. Christ³⁾, P. Diehl³⁾, H. R. Schneider⁴⁾ und H. Dahn⁴⁾

(7. III. 61)

Von den drei stabilen Sauerstoff-Isotopen besitzt nur ^{17}O ein magnetisches Moment. Da dieses Isotop eine natürliche Häufigkeit von nur 0,037% hat, sind die Kernresonanzlinien ohne künstlichen Anreicherung äusserst schwach. Sie können nur beobachtet werden, wenn die Probe genügend Sauerstoff enthält, d. h. vor allem in kleinen Molekeln, und auch dann nur mit besonders rauscharmen Spektrometern. Daher kommt es, dass trotz der Wichtigkeit von Sauerstoff für die Chemie bisher wenig über die ^{17}O -Kernresonanz (NMR) in der organischen Chemie bekannt geworden ist. ALDER & YU⁵⁾ wiesen als erste die Kernresonanz von ^{17}O nach und fanden eine chemische Verschiebung zwischen Wasser und Essigsäure. WEAVER, TOLBERT & LA FORCE⁶⁾ massen 1955 die chemischen Verschiebungen von 10 organischen und 5 anorganischen Verbindungen; 1959 erweiterten DHARMATTI, SUNDARA RAO & VIJAYARAGHAVAN⁷⁾ diese Liste um 10 weitere organische Stoffe. Neuerdings sind ausserdem Arbeiten über Verschiebungen der Resonanzlinien von Hydratwasser in anorganischen Salzen erschienen⁸⁾; dabei wurde erstmals angereichertes H_2^{17}O verwendet.

¹⁾ Aus den Dissertationen H. A. CHRIST, Basel 1961, und H. R. SCHNEIDER, Basel 1962.

²⁾ Auszugsweise vorgetragen an der Jahresversammlung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft am 8. Mai 1960 in Winterthur: H. A. CHRIST, *Helv. physica Acta* **33**, 572 (1960).

³⁾ Physikalische Anstalt der Universität Basel.

⁴⁾ Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel; neue Adresse: Ecole de Chimie de l'Université, Lausanne.

⁵⁾ F. ALDER & F. C. YU, *Physic. Reviews* **81**, 1067 (1951).

⁶⁾ H. E. WEAVER, B. M. TOLBERT & R. C. LA FORCE, *J. chem. Physics* **23**, 1956 (1955).

⁷⁾ S. S. DHARMATTI, K. J. S. RAO & R. VIJAYARAGHAVAN, *Nuovo Cimento* **11**, 656 (1959).

⁸⁾ R. G. SHULMAN & B. J. WYLUDA, *J. chem. Physics* **30**, 335 (1959); R. E. CONNIK & R. E. POULSON, *ibid.* **30**, 759 (1959); J. A. JACKSON, J. F. LEMONS & H. TAUBE, *ibid.* **32**, 553 (1960.)

Um einen Überblick über die chemischen Verschiebungen von ^{17}O zu erhalten, haben wir in der vorliegenden Arbeit eine grössere Anzahl von organischen Verbindungen gemessen. Hierzu zogen wir vor allem relativ kleine Molekeln (Mol.-Gew. pro O-Atom < 100) mit natürlichem ^{17}O -Gehalt heran. Daneben wurden einige Verbindungen mit angereichertem ^{17}O synthetisiert.

Messtechnik

Unsere Messungen wurden an einem VARIAN Spektrometer Modell V-4300, vervollständigt durch einen Lock-in-Detector eigener Konstruktion, durchgeführt. Beim Magnetfeld von etwa 13 kGauss beträgt die LARMOR-Frequenz von ^{17}O 7,65 MHz. Der Lock-in-Detector arbeitet mit einer Modulationsfrequenz von 40 Hz und einer Bandbreite von 1–1/100 Hz.

Das Verhältnis von Signal zu Rauschen hängt allgemein von der Empfindlichkeit⁹⁾ der betrachteten Kernsorte, in unserm Fall ^{17}O , von der Feldstärke, von der Anzahl Kerne im wirksamen Volumen der Probe und vom Rauschen des Spektrometers ab. Die Empfindlichkeit und die Feldstärke sind vorgegeben, ebenso das wirksame Volumen der Probe. Die Anzahl der Kerne ist umgekehrt proportional dem Molvolumen; sie kann in unserm Fall durch Anreicherung des Isotops ^{17}O erhöht werden. Das Rauschen kann durch Einengung der Bandbreite des Verstärkersystems verringert werden. Dies bedingt aber eine längere Messzeit, d. h. die Resonanzlinie muss langsamer durchlaufen werden. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen wächst mit der Wurzel aus der Messzeit. Bei natürlichem Wasser ist es etwa 50, wenn das Signal in 100 s durchlaufen wird. Wasser von normaler Isotopenzusammensetzung enthält etwa 10^{19} ^{17}O -Kerne pro ml. Flüssigkeiten mit 10^{18} «chemisch gleichen» ^{17}O -Kernen pro ml ergeben also noch ein brauchbares Spektrum. Das wirksame Volumen der Probe beträgt etwa 5 ml. Um ein optimales Signal zu erhalten, benötigt man also 5 ml Flüssigkeit. Mit weniger Substanz wird das Signal entsprechend kleiner und verschwindet bald im Rauschen.

Durch das Modulationsverfahren wird näherungsweise der 1. Differentialquotient des Signals gebildet. Da das differenzierte Absorptionssignal in der Mitte einen Nulldurchgang aufweist, eignet es sich besonders gut für die Messung der chemischen Verschiebung. Der Abstand zwischen Maximum und Minimum ist ein Mass für die Linienbreite.

Zur Eichung wird die Probe durch eine Wasser-Probe mit einem ^{17}O -Gehalt von etwa 1% ersetzt¹⁰⁾. Durch Modulation der Hochfrequenz werden Seitenbänder des Wassersignals erzeugt. Die Zeitkonstante der Demodulationsstufe und die Modulation der Hochfrequenz bewirken in der Regel kleine Linienverschiebungen, die aber ohne weiteres berücksichtigt werden können.

Die zweckmässige Einheit zur Angabe der chemischen Verschiebungen ist 1 p.p.m. = 10^{-6} ; die Linienbreite wird in Hz angegeben. In unserm Fall gilt 1 p.p.m. = 7,65 Hz. Verschiebungen gegen stärkeres Magnetfeld werden mit + bezeichnet, gegen schwächeres Feld mit –

⁹⁾ VARIAN Technical Information Volume 1, Number 1, p. 8.

¹⁰⁾ Hergestellt von Herrn PD. Dr. M. THÜRKAUF durch Destillation von Wasser in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel.

Die Messgenauigkeit der chemischen Verschiebung hängt hauptsächlich von der Linienbreite ab. Nur bei besonders ungünstigem Verhältnis von Signal zu Rauschen treten zusätzliche Ungenauigkeiten auf. Bei schmalen Linien, mit einer Breite z. B. von 50 Hz oder 6,5 p.p.m., schätzen wir den Fehler zu 1–2 p.p.m., bei einer Linienbreite von 500 Hz zu 10 p.p.m.

Bei einigen Verbindungen zeigen sich im Gemisch mit andern Flüssigkeiten Linienverschiebungen, vermutlich infolge Bildung von Wasserstoffbrücken. Diesen zusätzlichen Verschiebungen ist bei der Diskussion der chemischen Verschiebungen Rechnung zu tragen, da die meisten Verbindungen als reine Flüssigkeiten untersucht wurden. Formamid und Dimethylformamid z. B. unterscheiden sich um etwa 20 p.p.m., in einem gemeinsamen Lösungsmittel hingegen liegen die Resonanzlinien nahezu am gleichen Ort. Näher soll auf diese Lösungsmiteleinflüsse erst in einer spätern Arbeit eingegangen werden.

^{17}O -Kernresonanzlinien sind infolge Quadrupolrelaxation verbreitert. Die Linienbreite liegt in der Regel zwischen 50 Hz und 1 kHz. Sie hängt ausser von der Quadrupolkopplungskonstanten, die nur in Einzelfällen bekannt ist, auch von der Viskosität und der Molekelgrösse ab, soll aber hier nicht näher diskutiert werden. Durch Modulationseffekte und Sättigung wird die Linienbreite in teilweise unübersichtlicher Weise beeinflusst¹¹⁾, so dass der Messfehler bis zu 50% betragen dürfte.

Die Liniengrösse (Höhe oder Fläche, je nach Modulations- und Sättigungsbedingungen) ist ein Mass für die Anzahl der beteiligten Kerne. Sie ist jedoch noch stärker verfälscht als die Linienbreite, so dass sie höchstens zur Bestimmung des Mengenverhältnisses verschieden gebundener ^{17}O -Kerne in derselben Probe, z. B. bei Säureanhydriden, geeignet ist.

Präparate

Soweit nichts anderes vermerkt, waren die verwendeten Substanzen in den Sammlungen der beteiligten Institute vorhanden oder wurden aus dem Handel (FLUKA A.G., Buchs, SG) bezogen; wenn nötig wurden sie durch Destillation gereinigt.

Formaldehyd-dimethylacetal (**28**) wurde nach FISCHER & GIEBE¹²⁾ hergestellt; Sdp. 41–42°. Formaldehyd-diäthylacetal (**29**)¹³⁾ zeigte Sdp. 87°. Aceton-diäthylacetal (**32**)¹⁴⁾: Sdp. 109–110°. Aceton-äthylacetal (**33**)¹⁵⁾: Sdp. 83–85°. n-Propylnitrit (**105**)¹⁶⁾ wurde nach der für n-Butylnitrit beschriebenen Methode¹⁷⁾ hergestellt; Sdp. 46–47°. Propionylfluorid (**63**) wurde nach OLAH¹⁸⁾ bereitet; Sdp. 44–46°. Propionylbromid (**65**)¹⁹⁾: Sdp. 95–98°.

O-Methylhydroxylamin (**100**): 16,5 g N-Methoxy-urethan²⁰⁾ wurden mit 50 ml 50-proz. KOH 5 Std. unter Rückfluss gekocht²¹⁾; die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden mit Wasserdampf abdestilliert; das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand von O-Methylhydroxylamin-HCl (9,6 g) wurde mit 25 ml 50-proz. KOH versetzt und destilliert; 2,89 g **100**²²⁾ (44%) vom Sdp. 55–57°.

¹¹⁾ K. HALBACH, *Helv. physica Acta* 27, 259 (1954).

¹²⁾ E. FISCHER & G. GIEBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3053 (1897).

¹³⁾ M. GHYSELS, *Bull. Soc. chim. Belgique* 33, 57 (1924).

¹⁴⁾ C. D. HURD & M. A. POLLAK, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 1905 (1938).

¹⁵⁾ H. HIBBERT & J. A. TIMM, *J. Amer. chem. Soc.* 46, 1283 (1924).

¹⁶⁾ N. CAHOUS, *Jahresber. Fortschr. Chemie* 1874, 333.

¹⁷⁾ W. A. NOYES, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, 108.

¹⁸⁾ G. OLAH, S. KUHN & S. BEKE, *Chem. Ber.* 89, 862 (1956).

¹⁹⁾ C. A. LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 3, 387 (1884).

²⁰⁾ L. W. JONES, *Amer. chem. J.* 20, 1 (1898).

²¹⁾ D. D. NYBERG & B. E. CHRISTENSEN, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 781 (1956).

Dimethoxy-disulfid (118)²³: Eine Suspension von 70 g (1,27 Mol) NaOCH₃ in 250 ml abs. Petroläther wurde auf -12° abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter kräftigem Rühren 50 ml (0,62 Mol) S₂Cl₂ in 100 ml abs. Petroläther innert 2 Std. eingetropft. Nach 15 Min. Stehen bei Zimmertemperatur wurde vom Kochsalz abfiltriert, der Petroläther im Vakuum verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert: Sdp. $36-37^{\circ}/20$ Torr; 40,6 g 118 (52%).

Sulfoxylsäure-dimethylester (117)^{23,24}: 34,5 g (0,25 Mol) Dimethoxy-disulfid (118) wurden mit 1 g NaOCH₃ in 1,25 ml abs. Methanol versetzt und 15 Min. bei ca. 60° gerührt. Dann wurde auf 0° abgekühlt und vom auskristallisierten Schwefel abfiltriert. Nach kurzem Trocknen über CaCl₂ wurde im Vakuum destilliert: Sdp. $47-48^{\circ}/36$ Torr; 10,65 g (41%).

Dimethylsulfit (120)²⁵ wurde aus SOCl₂ hergestellt: Sdp. $49-50,5^{\circ}/47$ Torr. Acetaldoxim-methyläther (101)²⁶ wurde durch Methylierung von Acetaldoxim²⁷ mit Methyljodid erhalten: Sdp. $43-45^{\circ}$.

¹⁷O-signierte Capronsäurederivate. – CO¹⁷O: Zur Herstellung und Umsetzung von ¹⁷O-markiertem CO₂ diente eine Hochvakuum-Apparatur²⁸ mit einer angeschlossenen Gasburette von 1 l Volumen mit Hochvakuumöl als Sperrflüssigkeit. Gewöhnliches CO₂ wurde durch mehrfaches Umsublimieren im Hochvakuum gereinigt, bis keine unkondensierbaren Gase mehr anwesend waren, und dann in die Burette gefüllt. Aus dieser wurde eine abgemessene Menge²⁹ in einen Austauschkolben von 1 l kondensiert; dieser trug seitlich einen geschlossenen Ansatz von ca. 30 ml Volumen, der so abgewinkelt war, dass er in einem kleinen Kältebad auf -180° gekühlt werden konnte; im Ansatz befanden sich 10 ml H₂¹⁷O (0,65% ¹⁷O-Gehalt)¹⁰. Anschliessend wurde der Kolben zur Äquilibration von H₂O und CO₂ ca. 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt, worauf der O-Austausch beendet war. Das Wasser wurde wieder im Ansatz gesammelt und auf -180° gekühlt. CO¹⁷O wurde in ein Kölbchen umsublimiert, aus dem man es bei -80° durch den Vakuumrechen in den Reaktionskolben sublimieren liess.

Capronsäure-[¹⁷O] (55): In einem Vierhalskolben (100 ml) mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurden 7,6 g (50 mMol) n-Amylbromid in 50 ml abs. Äther unter Stickstoff in n-Amyl-magnesiumbromid verwandelt. Anschliessend wurden Rückflusskühler und Tropftrichter entfernt und das Einleitungsrohr durch ein Zuleitungsrohr, das mit dem Vakuumrechen in Verbindung stand, ersetzt. Die Lösung wurde auf -180° gekühlt und mit der Hg-Pumpe evakuiert; darauf wurde die Reaktionslösung auf -20° aufgewärmt und die Verbindung mit der abgemessenen Menge CO¹⁷O (877 ml/NTP = 39,2 mMol) hergestellt; der CO₂-Druck betrug ca. 220 Torr. Nach ca. 50 Min. war kein festes CO₂ mehr im Vorratsgefäss (-80°) sichtbar. Um den Rest an CO₂ in Reaktion zu bringen, wurde der Kolben auf -180° gekühlt, ausgepumpt und geschlossen, worauf die Reaktion noch 15 Min. bei -20° weitergeführt wurde; dann war praktisch alles CO₂ verbraucht. Das Reaktionsgemisch wurde bei $+20^{\circ}$ mit 50 ml verd. H₂SO₄ zersetzt und ausgeäthert, die ätherische Lösung über Na₂SO₄ getrocknet und der Äther verdampft. Destillation des Rückstandes lieferte 3,04 g Capronsäure-[¹⁷O] (55) (67%) vom Sdp. $103-104^{\circ}/12$ Torr (Lit. ³⁰): $204-205^{\circ}$).

Caproylchlorid-[¹⁷O] (66) wurde aus 3,0 g (25,8 mMol) Säure (55) mit SOCl₂ in üblicher Weise³¹ hergestellt. Nach Destillation 2,32 g Chlorid (67%) vom Sdp. $43,5-45^{\circ}/12$ Torr.

²²) W. LOSSEN & J. ZANNI, Liebigs Ann. Chem. 182, 220 (1876).

²³) A. MEUWSEN, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 121 (1935); 69, 937 (1936). – Hergestellt von Dr. H. MOLL.

²⁴) M. GOEHRING, Chem. Ber. 80, 219 (1947).

²⁵) L. CARIUS, Liebigs Ann. Chem. 111, 93 (1859). – Hergestellt von PD Dr. L. LOEWE.

²⁶) W. R. DUNSTAN & E. GOULDING, J. chem. Soc. 79, 628 (1901). – Hergestellt von Dr. G. ROTZLER.

²⁷) H. WIELAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 1676 (1907).

²⁸) Vgl. M. CALVIN, Isotopic Carbon, New York 1949, p. 127, 149.

²⁹) Es erwies sich als nicht empfehlenswert, das CO₂ nach dem Austausch abzumessen, da infolge des H₂O-Dampfdruckes Störungen auftreten.

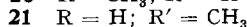
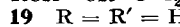
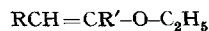
³⁰) R. FITTIG, Liebigs Ann. Chem. 200, 21 (1880).

³¹) H. E. FIERZ-DAVID & W. KUSTER, Helv. 22, 82 (1939).

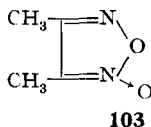
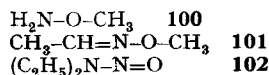
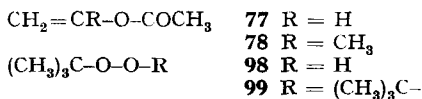
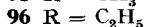
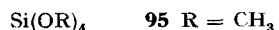
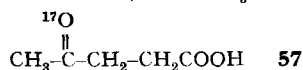
Capronsäure-äthylester-[carbonyl- ^{17}O] (81): 2,32 g 66 (17,2 mMol) in 10 ml abs. Äther wurden mit 10 ml abs. Äthanol und 1,4 ml (17 mMol) abs. Pyridin 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde die ätherische Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Destillation wurden 1,43 g 81 (59%) vom Sdp. 52–54°/12 Torr (Lit. ³²): Sdp. 168° erhalten.

Diskussion der Ergebnisse

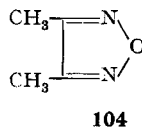
Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle zusammengefasst. Die chemischen Verschiebungen sind auf natürliches Wasser als Nullpunkt bezogen. Angereichertes H_2^{17}O zeigt eine kleine, aber signifikante Verschiebung gegenüber natürlichem Wasser; sie hängt damit zusammen, dass das verwendete Präparat etwa zur Hälfte aus Deuteriumoxyd bestand. In der Tat zeigte auch reines D_2O (ohne nennenswerte ^{17}O -Anreicherung) eine entsprechende Verschiebung.



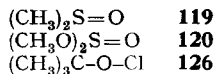
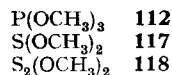
22



103



104



Eine oberflächliche Musterung der Tabelle zeigt, dass einfach gebundene Sauerstoffatome bei höherem Feld erscheinen als doppelt gebundene. Überdies erweist sich nur der doppelt, nicht aber der einfach gebundene Sauerstoff als lösungsmittel-empfindlich, so dass offenbar ein fundamentaler Unterschied im Verhalten anzunehmen ist. Dies wird dadurch bestätigt, dass die gleichen Substituenten auf die beiden O-Arten in entgegengesetztem Sinn einwirken. Wir werden daher im Folgenden den einfach und den doppelt gebundenen Sauerstoff getrennt besprechen.

1. *Einfach gebundener Sauerstoff* (vgl. Fig. 1). Zwischen Wasserstoff und Alkylgruppen besteht kein fundamentaler Unterschied in der Einwirkung auf die ^{17}O -Resonanz, wie ein Vergleich von Wasser ($\delta = 0$ p.p.m.), Alkoholen ($\delta = +37$ bis -70 p.p.m.) und gesättigten Äthern ($\delta = +3$ bis -62 p.p.m.) zeigt; ein genauerer Vergleich, z. B. von Wasser, Äthanol ($\delta = -6$ p.p.m.) und Diäthyläther ($\delta = -15$ p.p.m.) ergibt eine geringfügige Erniedrigung des Feldes durch Alkylierung.

Um den Einfluss anderer Ligandatome zu untersuchen, verglichen wir eine Reihe von organischen Verbindungen mit einfach gebundenen Heteroatomen vom Typus ROX mit X = Silicium, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Halogen. Orthokiesel-

³²) L. SIMON, Bull. Soc. chim. Belgique 38, 47 (1929).

Chemische Verschiebung der ^{17}O -Resonanz, bezogen auf natürliches Wasser, in p.p.m.
(ca. 13000 Gauss; 7,65 MHz. 1 p.p.m. = 7,65 Hz.)

Nr.	Name	Chem. Verschiebung p.p.m.		Linienbreite Hz
		- O -	= O	
1	Wasser	0		60
2	Deuteriumoxyd	+ 3		60
<i>Alkohole</i>				
3	Methanol	+ 37		100
4	Äthanol	- 6		160
5	n-Propanol	0		220
6	Isopropanol	- 38		200
7	n-Butanol	+ 4		350
8	Isobutanol	0		500
9	sek.-Butanol	- 41		450
10	tert.-Butanol	- 70		1000
11	n-Pentanol	+ 7		700
12	Glykol	+ 6		350
13	Äthylenchlorhydrin	+ 3		400
<i>Äther</i> (vgl. ferner Nr. 41)				
14	Diäthyläther	- 15		150
15	Di-n-propyläther	- 6		110
16	Di-isopropyläther	- 62		120
17	Glykol-dimethyläther	- 21		150
18	Monochlor-dimethyläther	- 21		50
19	Vinyl-äthyläther	- 88		45
20	Propenyl-äthyläther	- 70		90
21	Isopropenyl-äthyläther	- 98		80
22	Dihydropyran	- 59		90
23	Anisol	- 45		200
24	Furan	- 241		90
25	Tetrahydrofuran	- 19		80
26	Dioxan	+ 3		140
27	Epichlorhydrin	+ 12		110
<i>Acetale</i>				
28	Formaldehyd-dimethylacetal	- 8		50
29	Formaldehyd-diäthylacetal	- 43		90
30	Acetaldehyd-dimethylacetal	- 23		120
31	Acetaldehyd-diäthylacetal	- 52		170
32	Aceton-diäthylacetal	- 58		150
33	Aceton-äthylenacetal	- 66		120
34	Orthoameisensäure-methylester	- 28		160
35	Orthoameisensäure-äthylester	- 45		300
36	Paraldehyd	- 102		450
<i>Aldehyde</i>				
37	Acetaldehyd		- 595	50
38	Propionaldehyd		- 582	50
39	n-Butyraldehyd		- 589	110
40	Acrolein		- 583	50
41	Furfural	- 237	- 530	150/150
42	Chloral		- 537	65

Nr.	Name	Chem. Verschiebung p. p. m.		Linienbreite Hz
		– O –	= O	
<i>Ketone</i> (vgl. ferner 57, 91, 92, 93)				
43	Aceton		– 572	45
44	Methyläthylketon		– 563	110
45	Diäthylketon		– 548	120
46	Cyclopentanon		– 548	140
47	Cyclohexanon		– 559	140
48	Mesityloxyd		– 555	200
49	Diacetyl		– 571	130
50	Acetylaceton (Enolform)		– 269	140
<i>Säuren</i>				
51	Ameisensäure		– 254	80
52	Essigsäure		– 254	140
53	Propionsäure		– 252	140
54	n-Buttersäure		– 254	130
55	Capronsäure- ^[17O]		– 248	240
56	Acrylsäure		– 242	140
57	Lävulinsäure- ^[17O] (in H ₂ ^{17O})		– 256 – 528 ³³⁾	350 350
58	Trifluoressigsäure		– 240	130
<i>Säureanhydride</i>				
59	Essigsäureanhydrid	– 259	– 393	170/170
60	Propionsäureanhydrid	– 246	– 388	180/180
<i>Säurehalogenide</i> (vgl. ferner 88)				
61	Acetylchlorid		– 507	45
62	Acetylbromid		– 536	45
63	Propionylfluorid		– 373	60
64	Propionylchlorid		– 498	45
65	Propionylbromid		– 526	60
66	Caproylchlorid- ^[17O]		– 506	100
<i>Säureamide</i>				
67	Formamid		– 304	90
68	Acetamid (in Wasser)		– 286	200
69	Dimethylformamid		– 324	50
70	Harnstoff (in Wasser)		– 205	150
<i>Ester</i>				
71	Ameisensäure-methylester	– 139	– 361	60/50
72	Ameisensäure-äthylester	– 169	– 359	160/150
73	Ameisensäure-n-propylester	– 163	– 354	150/150
74	Essigsäure-methylester	– 137	– 355	120/120
75	Essigsäure-äthylester	– 166	– 356	90/80
76	Glykol-diacetat	– 148	– 352	400/400
77	Vinyl-acetat	– 204	– 371	120/120
78	Isopropenyl-acetat	– 205	– 362	150/150
79	Propionsäure-methylester	– 133	– 350	110/110
80	Propionsäure-äthylester	– 164	– 350	160/160
81	Capronsäure-äthylester- ^[carbonyl-17O]		– 355	200
82	Oxalsäure-diäthylester	– 162	– 355	450/450
83	Malonsäure-dimethylester	– 143	– 363	350/350

³³⁾ Linie der Ketogruppe.

Nr.	Name	Chem. Verschiebung p. p. m.		Linienbreite Hz
		— O —	= O	
84	Malonsäure-diäthylester	— 166	— 356	250/250
85	Bernsteinsäure-dimethylester	— 151	— 368	450/450
86	Bernsteinsäure-diäthylester	— 178	— 363	500/500
87	Kohlensäure-diäthylester	— 120	— 240	160/160
88	Chlorameisensäure-äthylester	— 170	— 346	70/70
89	Glyoxylsäure-äthylester-alkoholat . . .	(— 200) ³⁴⁾	(— 200) ³⁴⁾	2000
90	Acrylsäure-methylester	— 130	— 338	120/120
91	Brenztraubensäure-äthylester	— 153	— 333	250/250
			— 570 ³³⁾	250
92	Acetessigsäure-äthylester	— 164	— 353	300/300
			— 565 ³³⁾	300
93	Lävulinsäure-methylester	— 124	— 348	350/350
			— 548 ³³⁾	350
94	γ -Valerolacton	— 202	— 332	120/100
<i>Verbindungen mit Heteroatomen</i>				
95	Orthokieselsäure-methylester	+ 30		110
96	Orthokieselsäure-äthylester	— 12		120
97	Wasserstoffperoxyd	— 174		200
98	tert.-Butylhydroperoxyd	— 260 ³⁴⁾		1000
99	Di-tert.-butylperoxyd	— 269		300
100	O-Methyl-hydroxylamin	— 35		70
101	Acetaldoxim-methyläther	— 157		80
102	N-Nitroso-diäthylamin		— 683	190
103	Dimethylfuroxan	— 350	— 475	700/700
104	Dimethylfurazan	— 460		700
105	n-Propylnitrit	— 455	— 803	60/60
106	tert.-Butylnitrit	— 513	— 838	70/70
107	Nitroäthan		— 600	120
108	1-Nitropropan		— 602	130
109	2-Nitropropan		— 606	130
110	Nitrobenzol		— 561	250
111	Salpetersäure conc.		— 409	230
112	Trimethylphosphit	— 46 ³⁵⁾		50
113	Trimethylphosphat	— 18		200
114	Phosphoroxychlorid		— 216 ³⁵⁾	45
115	Phosphorige Säure	— 111		200
116	Phosphorsäure		— 80	150
117	Sulfoxylsäure-dimethylester	— 12		130
118	Dimethoxydisulfid	— 14		70
119	Dimethylsulfoxyd		— 13	120
120	Dimethylsulfit	— 115	— 176	60/35
121	Dimethylsulfat	— 102	— 150	200/70
122	Thionylchlorid		— 291	45
123	Sulfurylchlorid		— 298	45
124	Benzolsulfochlorid		— 221	150
125	Schwefelsäure conc.		— 140	600
126	tert.-Butylhypochlorit	— 79		120
127	Perchlorsäure (60-proz.)	— 288		200

³⁴⁾ Es konnte nur eine sehr breite Linie für alle funktionellen Gruppen zusammen beobachtet werden.

³⁵⁾ Mitte eines Dubletts (Spinkopplung mit dem Phosphorkern).

säure-methyl- und äthylester (95, 96) wichen mit $\delta = +30$ p.p.m. bzw. -12 p.p.m. nicht von den vergleichbaren Alkoholen und Äthern ab.

O-Methylhydroxylamin (100) zeigte mit $\delta = -35$ p.p.m. einen geringen Einfluss des Stickstoffs, nämlich gegenüber Methanol eine Verschiebung um ca. 70 p.p.m. nach schwächerem Feld. Direkt gebundener Sauerstoff war in dieser Hinsicht sehr viel wirkungsvoller: Wasserstoffperoxyd (97), tert.-Butylhydroperoxyd (98) und Di-tert.-butylperoxyd (99) besaßen mit $\delta = -174$ bzw. -260 bzw. -269 p.p.m. die stärksten Abweichungen am einfach gebundenen Sauerstoff (vgl. tert.-Butanol mit $\delta = -70$ p.p.m.). – Fluor lässt sich leider nicht vergleichen; Chlor ist bereits fast wir-

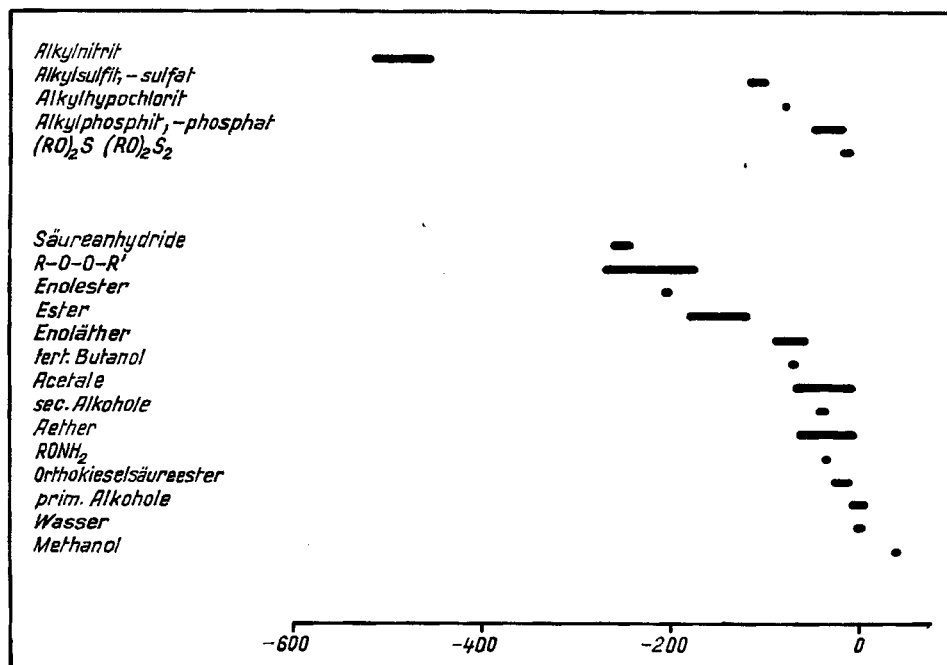


Fig. 1. Chemische Verschiebungen (in p.p.m.; $H_2O = 0$ p.p.m.) der wichtigeren funktionellen Gruppen mit einfach gebundenem Sauerstoff

kungslos: tert.-Butylhypochlorit (126) ist mit $\delta = -79$ p.p.m. von tert.-Butanol ($\delta = -70$ p.p.m.) kaum verschieden. Auch Schwefel war nur wenig wirksam: die NMR-Signale von Sulfoxylsäuredimethylester (117) und Dimethoxydisulfid (118) erschienen mit $\delta = -12$ bzw. -14 p.p.m. nicht weit von Methanol ($\delta = +37$ p.p.m.). – Während man also in der Reihe der zunehmenden Wirksamkeit $C < N < O$ einen Einfluss der Elektronennegativität des Ligandatoms vermuten könnte, zeigt der Vergleich mit Schwefel und Chlor, dass dieser Faktor zumindest nicht allein ausschlaggebend ist.

Substituenten, die nicht direkt an O gebunden sind, haben nur einen mässigen Einfluss auf das NMR-Spektrum. Der Unterschied zwischen Methyl und Äthyl ist allerdings signifikant: nicht nur bei den Alkoholen (3, 4), sondern auch bei vergleichbaren Estern (71, 72; 74, 75; 79, 80; 83, 84; 85, 86) und Acetalen (28, 29; 30, 31; 34,

35) erscheint die Linie der Methylverbindung jeweils bei höherem Feld als die der Äthylgruppe und zwar um ca. 30 p.p.m. Ein Vergleich mit der n-Propyl- und n-Butylgruppe (5, 7, 11; 14, 15; 72, 73) scheint darauf hinzudeuten, dass bei der Äthylgruppe ein Minimum vorliegt, doch sind zur Bestätigung weitere Messungen nötig. Deutlicher ist der Unterschied zwischen primären (4, 5, 7, 8), sekundären (6, 9) und tertiären Alkoholen (10): mit zunehmender Verzweigung (= Alkylsubstitution) erscheint die Linie bei niedrigerem Feld, und zwar pro Methylgruppe um etwa 30 p.p.m.; ebenso verhalten sich Di-n-propyl- und Di-isopropyl-äther (15, 16). – Cyclisierung hat keinen merklichen Einfluss, wie ein Vergleich von Tetrahydrofuran (25, $\delta = -19$ p.p.m.) mit Diäthyläther ($\delta = -15$ p.p.m.) ergibt; selbst der Epoxyd-Ring zeigte keine kräftige Abweichung: Epichlorhydrin (27) besitzt $\delta = +12$ p.p.m.

Eine Alkoxygruppe in α -Stellung verschiebt die Resonanzlinie ebenfalls in Richtung auf schwächeres Feld, wie sich z. B. aus dem Vergleich zwischen (14) und (31) sowie zwischen Formaldehyd-dimethylacetal (28) und Orthoameisensäure-methylester (34) zeigt³⁶⁾; die Grösse des Effektes einer Alkoxygruppe lässt sich auf ca. -30 p.p.m. schätzen.

In gleicher Richtung und nicht viel grösser scheint der Effekt eines α -Chloratoms zu sein³⁷⁾. – Ein Vergleich von α -ständigem H, Alkyl (C), Alkoxy (O) und Cl zeigt, dass auch hier die Elektronegativität nicht ausschlaggebend ist.

β -ständige Substituenten scheinen nur einen sehr geringen Effekt zu haben, wie z. B. ein Vergleich zwischen Äthanol (4, $\delta = -6$ p.p.m.) und Äthylenchlorhydrin (13, $\delta = +3$ p.p.m.) zeigt.

Während die Anwesenheit von Substituenten keinen grossen Effekt zu machen scheint, sind Doppelbindungen in α -Stellung wirksamer. Eine C=C-Doppelbindung hat im Vinyl-äthyläther (19, $\delta = -88$ p.p.m.) gegenüber Diäthyläther (14, $\delta = -15$ p.p.m.) eine Verschiebung um -73 p.p.m. zur Folge; ähnlich liegen die Resonanzlinien von Propenyl-äthyläther (20, $\delta = -70$ p.p.m.), Isopropenyl-äthyläther (21, $\delta = -98$ p.p.m.) und Dihydropyran (22, $\delta = -59$ p.p.m.). Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang, dass im Furan, das eine besonders starke mesomere Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen und dem O-Atom aufweist (24, $\delta = -241$ p.p.m.), eine besonders starke Verschiebung nach schwächerem Feld stattfindet, während umgekehrt Anisol (23), bei dem diese Wechselwirkung mit dem O-Atom durch die Resonanz des Benzolrings geschwächt ist, mit $\delta = -45$ p.p.m. sich nur wenig von einem gesättigten Äther unterscheidet.

Stärker noch als eine C=C-Doppelbindung beeinflusst eine benachbarte C=O-Doppelbindung die NMR-Linie in Richtung auf schwächeres Feld; in einfachen Carbonsäureestern R-CO-O-R liegt die Linie der O-Brücke³⁸⁾ bei Methylestern bei ca. -135 p.p.m., bei Äthylestern bei ca. -165 p.p.m.; gegenüber den vergleichbaren Äthern beträgt die Verschiebung ca. -150 p.p.m. (Diäthyläther $\delta = -15$ p.p.m., Äthylacetat $\delta = -166$ p.p.m.).

³⁶⁾ Durch Extrapolation der Alkohol- und Äther-Daten kann man für Dimethyläther $\delta = \text{ca.} +25$ p.p.m. annehmen.

³⁷⁾ Wenn man für Dimethyläther $\delta = +25$ p.p.m. annimmt, beträgt der Effekt ca. -50 p.p.m.

³⁸⁾ Identifizierung der Linien siehe unten.

Ist das O-Atom beidseitig an Carbonylgruppen gebunden, wie in Säureanhydriden $\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$, so ist der Effekt verstärkt; z. B. erscheint das Brücken-O-Atom³⁸⁾ im Acetanhydrid (**59**, $\delta = -259$ p.p.m.) gegenüber Diäthyläther um ca. 245 p.p.m. nach schwächerem Feld verschoben. Ebenso ist die Wirkung verstärkt, wenn eine C=C und eine O=C-Gruppe an das O-Atom gebunden sind; die Gruppe $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$ findet sich z. B. im Vinylacetat (**77**, $\delta = -204$ p.p.m. und Isopropenylacetat (**78**, $\delta = -205$ p.p.m.); gegenüber dem vergleichbaren Diäthyläther ist die O-Resonanz in **77** um -189 p.p.m. verschoben.

Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn das O-Atom an einem doppelt gebundenen N steht, wie der Vergleich zwischen **100** und **101** zeigt:



In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, dass eine Doppelbindung zwischen O und Heteroatom auf die Resonanz eines einfach gebundenen O-Atoms eine sehr starke Wirkung ausüben kann. So erscheint das durch eine O=N-Gruppe beeinflusste einfach gebundene O-Atom³⁹⁾ im n-Propylnitrit (**105**) bei -455 p.p.m., im tert.-Butylnitrit (**106**) bei -513 p.p.m.⁴⁰⁾. Die O=S-Bindung hat einen schwächeren Einfluss: die O-Brücke erscheint im Dimethylsulfit (**120**) bei $\delta = -115$ p.p.m.³⁸⁾, im Dimethylsulfat (**121**) bei -102 p.p.m.⁴¹⁾.

2. *Doppelt gebundener Sauerstoff* (vgl. Fig. 2). Unter den *Carbonylverbindungen* wurden Aldehyde und Ketone bei niedrigstem Feld gefunden. Sämtliche Substituenten verschieben die Resonanz des C=O immer in Richtung auf höheres Feld, im Gegensatz zu ihrer Wirkung beim einfach gebundenen O.

Die einfachen Aldehyde wurden bei ca. -590 p.p.m., die einfachen Ketone bei ca. -560 p.p.m. gefunden. Ersatz von H durch Alkyl hat also eine Verschiebung zu höherem Feld zur Folge, ebenso ein Ersatz von Methyl durch Äthyl (z. B. Acetaldehyd (**37**)⁴²⁾ $\delta = -595$ p.p.m., Propionaldehyd (**38**) -582 p.p.m.; Aceton (**43**) -572 p.p.m., Methyläthylketon (**44**) -563 p.p.m., Diäthylketon (**45**) -548 p.p.m.); beides steht im Gegensatz zur Verschiebungsrichtung beim einfach gebundenen Sauerstoff. – Ringschluss hat keinen Einfluss: Diäthylketon (**45**) $\delta = -548$ p.p.m., Cyclopentanon (**46**) -548 p.p.m.

Elektronegative Substituenten beeinflussen die Kernresonanz des Carbonylsauerstoffs sehr viel stärker als diejenige des einfach gebundenen O; sie wirken in Richtung auf höheres Feld. In den Säurehalogeniden nimmt die Wirkung in der Reihe F, Cl, Br ab, z. B.: Propionylfluorid (**63**) $\delta = -373$ p.p.m., Propionylchlorid (**64**) -498 p.p.m., Propionylbromid (**65**) -526 p.p.m.

³⁹⁾ Die Zuordnung der beiden Linien beruht lediglich auf einer Vermutung: Bei umgekehrter Zuordnung würde die Verschiebung in der Einfachbindung sogar ca. -800 p.p.m. ausmachen.

⁴⁰⁾ WEAVER *et al.*⁶⁾ fanden für n-Butylnitrit eine ganz abweichende Lage der Linien ($\delta = -170$ und -380 p.p.m.); die Ursache dieser Diskrepanz ist nicht bekannt.

⁴¹⁾ Zuordnung der Linien auf Grund der Parallelität zu **120**.

⁴²⁾ Formaldehyd lässt Resonanz bei noch niedrigerem Feld erwarten als Acetaldehyd; er kann jedoch nicht gemessen werden, da in wässriger Lösung das Hydrat vorliegt, während die Dampfphase zur Messung zu wenig dicht ist.

O und vor allem N zeigen grössere Effekte als die Halogene. In den einfachen Estern $R-CO-OR$ (71–86) erscheint die Resonanz des Carbonylsauerstoffs³⁸⁾ bei ca. -360 p.p.m., d. h. gegenüber dem Aldehyd-O um ca. $+230$ p.p.m. verschoben. Selbst komplizierter gebaute Ester zeigen keine sehr grossen Abweichungen vom Mittel: Extreme wurden bei $\delta = -332$ p.p.m. für γ -Valerolacton (94) und $\delta = -371$ p.p.m. für Vinylacetat (77) gefunden. Überraschenderweise macht ein weiteres Halogenatom an der Ester-carbonylgruppe keinen Unterschied: Chlorameisensäure-äthylester (88) unterscheidet sich nur unbedeutend von Ameisensäure-äthylester (72). Eine zweite Alkoxygruppe dagegen, wie sie im Kohlensäureester (87) vorliegt, verschiebt die Carbonylresonanz um weitere ca. $+120$ p.p.m.

Auch in den Säureanhydriden findet sich die $O=\overset{|}{C}-O$ -Gruppe; der Carbonylsauerstoff³⁸⁾ erscheint im Acet- und Propionanhydrid (59, 60) mit $\delta = -393$ bzw. -388 p.p.m. bei etwas niedrigerem Feld als in den Estern.

Bei den Säureamiden zeigt sich, dass von allen untersuchten Substituenten N die stärkste Wirkung auf die Carbonyl-O-Resonanz ausübt: Formamid $\delta = -304$ p.p.m., Acetamid -286 p.p.m.⁴³⁾, Dimethylformamid -324 p.p.m. Harnstoff (70), der zwei N an der Carbonylgruppe besitzt, zeigt mit $\delta = -205$ p.p.m.⁴³⁾ eine gegenüber dem Aldehyd-O besonders stark verschobene Resonanzlinie.

Die gewonnene Sequenz der Wirkung von Atomen auf die ^{17}O -Resonanz in Carbonylgruppen lautet: $C < Br < Cl < F < OR < NR_2$. Diese Reihe ist identisch mit derjenigen des mesomeren Effektes ($+M$ -Effekt)⁴⁴⁾, d. h. der Fähigkeit der betreffenden Atome, an die $O=C$ -Gruppe Elektronen abzugeben; je elektronenreicher das doppelt gebundene O-Atom durch Mesomerie wird, bei um so höherem Feld erscheint das NMR-Signal. Die Grösse der chemischen Verschiebungen zeigt jedoch, dass eine Erklärung mit Hilfe der Elektronendichte (Diamagnetismus der Elektronenhülle) nicht in Frage kommt: Es lässt sich abschätzen, dass bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung selbst die völlige Wegnahme von 1 Elektron nur eine chemische Verschiebung von ca. 25 p.p.m. ergeben würde⁴⁵⁾; indessen wurden bis zu 800 p.p.m. gefunden. Zur Erklärung sind also vor allem paramagnetische Beiträge zur chemischen Verschiebung zu berücksichtigen. Offenbar nehmen bei der ^{17}O -Kernresonanz in der Carbonylgruppe die paramagnetischen Beiträge mit zunehmendem $+M$ -Effekt ab.

Das Gleiche lässt sich auch für den einfach gebundenen Sauerstoff feststellen, bei dem, wie erwähnt, benachbarte Doppelbindungen das NMR-Signal zu niedrigerem Feld verschieben ($C=C < C=O$): Die Verschiebung gegen niedrigeres Feld geht parallel zum $-M$ -Effekt der betreffenden Gruppe.

Auch Substituenten, die durch ein gesättigtes C-Atom von der Carbonylgruppe getrennt sind, können noch einen Einfluss ausüben, wie der Vergleich von Trichloracetaldehyd (42, $\delta = -537$ p.p.m.) mit Acetaldehyd ($\delta = -595$ p.p.m.) zeigt. Konjugation einer $C=C$ - oder $O=C$ -Doppelbindung mit der Carbonylgruppe ist, im Gegensatz zum Verhalten des einfach gebundenen O, ohne Einfluss, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

⁴³⁾ In wässriger Lösung aufgenommen, daher einem Lösungsmittelleffekt unterworfen, der auf $+20$ p.p.m. geschätzt wird.

⁴⁴⁾ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, p. 77.

⁴⁵⁾ A. SAIKA & C. P. SLICHTER, *J. chem. Physics* 22, 26 (1954).

Propionaldehyd	– 582	Acrolein	– 583
ges. Keton	– 560	Mesityloxyd	– 555
Propionsäure-methylester	– 350	Acrylsäure-methylester	– 338
Methyl-äthyl-keton	– 563	Diacetyl	– 571
		Brenztraubensäure-äthylester:	
Aceton	– 572	Ketocarbonyl	– 570
Propionsäure-äthylester	– 350	Estercarbonyl	– 333

Ersetzt man den Carbonyl-Kohlenstoff durch andere Atome, so erhält man wenig übersichtliche Verschiebungen. So findet sich die Resonanz des an N doppelt gebundenen Sauerstoff sowohl im N-Nitrosodiäthylamin (**102**, $\delta = -683$ p.p.m.) als auch in Alkylinitriten (**105**, **106**; $\delta = -803$ bzw. -838 p.p.m.) und in aliphatischen Nitroverbindungen (**107**, **108**, **109**, $\delta = -600$ bzw. -602 bzw. -606 p.p.m.) bei niedrigerem Feld als in Aldehyden ($\delta = -590$ p.p.m.). Im Dimethylsulfoxyd (**119**) findet sich der Sauerstoff dagegen bei sehr hohem Feld, $\delta = -13$ p.p.m., vergleichbar mit einfach an C gebundenem Sauerstoff; möglicherweise hängt dies damit zusammen, dass die O=S-Bindung kaum Doppelbindungscharakter aufweist. Demgemäss liegen

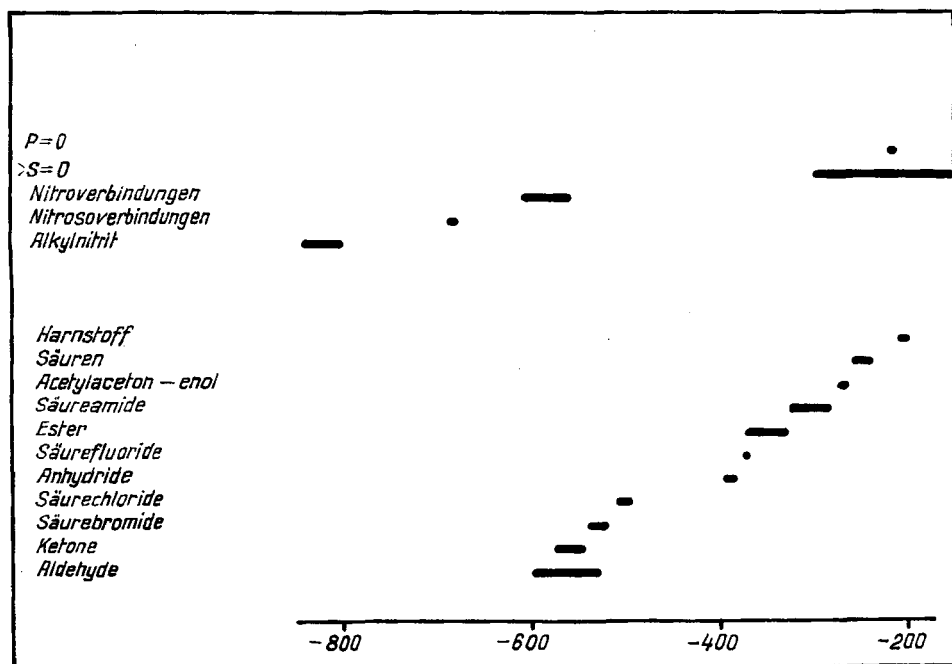
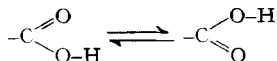


Fig. 2. Chemische Verschiebungen (in p.p.m.; $H_2O = 0$ p.p.m.) der wichtigeren funktionellen Gruppen mit doppelt gebundenem Sauerstoff

auch die Resonanzlinien des doppelt gebundenen O im Dimethylsulfit (**120**), Dimethylsulfat (**121**) und Benzolsulfochlorid (**124**) mit $\delta = -176$ bzw. -150 bzw. -221 p.p.m. bei höherem Feld als alle Carbonyl-O. In den Estern **120** und **121** scheint auch eine Nivellierung des Unterschiedes zwischen einfach und doppelt gebundenem O vorzuliegen. Ersatz von an $-S=O$ gebundenem Alkoxyd durch Halogen bewirkt eine Verschiebung gegen niedrigeres Feld: Thionylchlorid (**122**), $\delta = -291$ p.p.m.; Sulfurylchlorid (**123**), $\delta = -298$ p.p.m.

3. *Verbindungen mit mehreren, verschiedenen O-Funktionen.* Fast alle Stoffe mit mehreren, verschiedenen O-Funktionen zeigten die erwartete Zahl von Linien⁴⁶⁾. Bei den Carbonsäuren erscheint nur eine NMR-Linie, weil die Tautomerie den Unterschied zwischen den beiden O-Atomen ausgleicht: das Proton verschiebt sich rascher als dem Frequenzunterschied entspricht.



Die resultierende Linie bei $\delta = -255$ p.p.m. liegt, wie erwartet, ähnlich dem Mittelwert aus Estercarbonyl ($\delta = -358$ p.p.m.) und Esterbrücke (Äthylester ca. -170 p.p.m.), Mittelwert $= -265$ p.p.m. Eine konjugierte Doppelbindung, wie in der Acrylsäure (56), oder elektronegative Atome, wie in der Trifluoressigsäure (58), haben ebenso wenig Effekt wie bei den Aldehyden und Ketonen: $\delta = -242$ bzw. -240 p.p.m.

Das gleiche Phänomen wie bei den Carbonsäuren tritt auch beim Acetylaceton-enol (50) auf: infolge Tautomerie erscheint nur 1 Linie, und zwar charakteristischerweise bei ähnlichem Feld wie die Carbonsäure, nämlich $\delta = -271$ p.p.m. In der Tat kann man die Gruppe $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ als vinyloge Carbonsäure betrachten; offenbar bewirken also die zusätzlichen π -Elektronen wiederum keine Verschiebung.



In NMR-Spektren mit mehreren Linien wurde die *Zuordnung der Linien* zu den verschiedenen O-Atomen in folgender Weise getroffen: Bei einigen Stoffen, wie z. B. den Säureanhydriden, sind die NMR-Linien verschieden intensiv, und zwar etwa im Verhältnis 2:1 (Fig. 3). Die Intensität der Linien hängt von der Anzahl der betr. O-Atome in der Probe ab; da es doppelt so viel Carbonyl-O wie Brücken-O gibt, muss die intensivere Linie dem Carbonyl-O zugehören. Die Linien im NMR-Spektrum von Kohlensäureester (87) und Dimethylsulfid (120) können in gleicher Weise bestimmt werden.

Bei den Carbonsäureestern lässt sich eine Zuordnung auf Grund des Substituenteneinflusses treffen: Veränderungen der Alkylgruppe verschieben vor allem die Linie

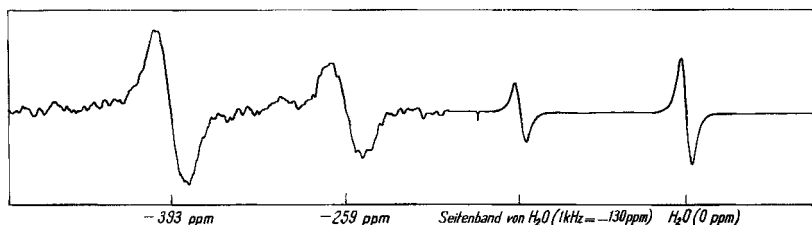


Fig. 3. *Spektrum von Essigsäureanhydrid (59) mit Eichsignalen*

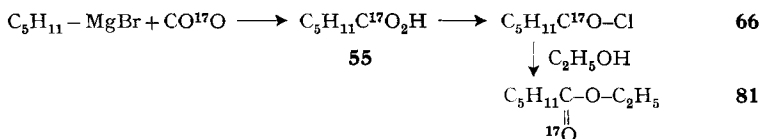
Ungefähr bei -200 p.p.m. wurde die Anhydrid-Probe durch die Wasser-Eichprobe ersetzt. Das Seitenband von H_2O wurde durch Modulation der Hochfrequenz erzeugt.

⁴⁶⁾ Ausnahmen machten lediglich Glyoxylsäure-äthylester-alkoholat (89) und tert.-Butyl-hydroperoxyd (98), die sehr breite Signale zeigten; im Trimethylphosphat (113) war vermutlich die Resonanzlinie des doppelt gebundenen O wegen der Grösse der Molekel nicht mehr sichtbar.

bei $\delta = \text{ca.} -140$ bis -160 p.p.m., Veränderung der Acylgruppe dagegen die Linie bei $\delta = \text{ca.} -350$ p.p.m., wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Methylester	– 139 – 361	– 137 – 355	– 133 – 350
Äthylester	– 169 – 359	– 166 – 356	– 164 – 350
n-Propylester	– 163 – 354		

Wegen der Bedeutung der Zuordnung der beiden Esterlinien wurde ein unabhängiger Beweis gesucht. Zu diesem Zweck wurde Capronsäure-äthylester- [carbonyl- ^{17}O] (**81**) auf folgendem Weg hergestellt: H_2^{17}O von ca. 0,65 % ^{17}O -Gehalt⁴⁰) wurde mit CO_2 geschüttelt; durch Austausch⁴⁷) wurde CO^{17}O gebildet. Dieses wurde mit n-Amyl-MgBr zu Capronsäure-[^{17}O] (**55**) umgesetzt, die darauf in Caproylchlorid-[^{17}O] (**66**) verwandelt wurde. Durch Umsetzung des markierten Säurechlorides mit unmarkiertem Äthanol wurde carbonylmarkierter Capronsäure-äthylester (**81**) gewonnen. Dieser zeigte intensive Resonanz bei $\delta = -355$ p.p.m., die somit der Carbonylgruppe zukommt und die getroffene Zuordnung bestätigt. Die Resonanz des unmarkierten Brücken-O konnte nicht mehr gefunden werden, da das Molekulargewicht bereits zu hoch war, um unangereicherten Sauerstoff zu erfassen⁴⁸).



Auch in der Lävulinsäure (**57**) konnte die Zuordnung durch Markierung gesichert werden: Carbonylgruppen tauschen ihren Sauerstoff leicht mit Wasser aus, im Gegensatz zu Carboxylgruppen⁴⁹). Eine frische Mischung von Lävulinsäure und H_2^{17}O ¹⁰) zeigte eine sehr starke Linie bei $\delta = -528$ p.p.m., die demnach der Ketocarbonylgruppe zugehörte.

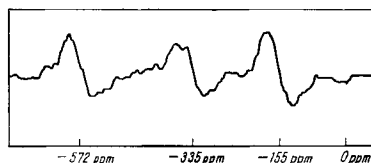


Fig. 4. Spektrum von Brenztraubensäure-äthylester (**91**) ($\text{H}_2\text{O} = 0$ p.p.m.)

⁴⁷) ^{18}O -Austausch zwischen CO_2 und H_2O : M. COHN & H. C. UREY, J. Amer. chem. Soc. **60**, 679 (1938).

⁴⁸) Capronester wurde aus folgendem Grund gewählt: Mit zunehmendem Molekulargewicht werden die Resonanzlinien breiter, wie sich aus der Tabelle entnehmen lässt. Es erschien daher von Interesse, zu prüfen, ob ein einfacher Stoff von mittlerem Molekulargewicht überhaupt noch brauchbare Linien liefert. Das Ergebnis zeigt, dass die obere Grenze beim Capronsäure-äthylester noch nicht erreicht ist, vorausgesetzt dass man die Verdünnung des ^{17}O durch C-Atome dadurch kompensiert, dass man angereichertes ^{17}O verwendet.

⁴⁹) M. DOLE, Chem. Reviews **51**, 263 (1952).

Auf Grund der gewonnenen allgemeinen Erfahrung über die Lage von Resonanzlinien lassen sich auch die Spektren von weiteren Molekeln wie Brenztraubensäure-äthylester (**91**) (Fig. 4), Acetessigester (**92**), Lävulinsäureester (**93**), Furfural (**41**) und Valerolacton (**94**) eindeutig zuordnen. Dagegen beruht die Zuweisung der Linien im Dimethylsulfat (**121**) und in den Alkylnitriten (**105**, **106**) nur auf Vermutung.

4. *Strukturprobleme.* Die chemischen Verschiebungen von ^{17}O können dazu dienen, zwischen verschiedenen möglichen Formeln zu unterscheiden; in günstigen Fällen (kleine Molekeln, Flüssigkeit oder sehr konz. Lösung, genügende Substanzmengen (3–5 g)) genügt bereits die natürliche ^{17}O -Konzentration. Über die Lösung bestimmter Probleme soll später berichtet werden.

5. *Spinkopplungen.* Durch Spinkopplung können Linienaufspaltungen auftreten; z. B. bei Trimethylphosphit (**112**) wurde wegen der Kopplung mit dem Phosphorkern ein Dublett mit der Aufspaltung $J_{\text{OP}} = 160$ Hz beobachtet. Bei Phosphoroxychlorid (**114**) beträgt die Spinkopplungskonstante $J_{\text{OP}} = 225$ Hz. Hierauf soll in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Wir danken der KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT DES SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sowie der CIBA-STIFTUNG bestens für die Unterstützung dieser Arbeit. H_2^{17}O wurde uns von den Herren Prof. Dr. W. KUHN und PD. Dr. M. THÜRKAUF, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Den Herren Prof. Dr. P. HUBER und Prof. Dr. W. KUHN danken wir für Unterstützung und Beratung, Dr. E. A. C. LUCKEN für wertvolle Diskussion. Für die Herstellung oder Überlassung von Präparaten danken wir Frl. PD. Dr. L. LOEWE sowie den Herren Prof. Dr. M. BRENNER, Dr. F. DRESSLER, Dr. K. ENGEL, Dr. E. JENNY, E. KROPP, Dr. H. MOLL, Dr. G. ROTZLER und Dr. P. ZELLER.

SUMMARY

Measurements of ^{17}O -NMR-chemical shifts (relative to H_2O) have been carried out in a variety of 125 compounds of which 115 are organic.

1. The resonance of singly bonded oxygen is shifted to low field by all substituents except CH_3 . The effects of atoms directly bonded to oxygen increases in the order H , C , S , $\text{Cl} < \text{N} < \text{O}$. Double bonds $-\text{O}-\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{C}$, O) give rise to considerable shifts, whereas groups bonded to C affect the resonance only slightly.

2. In carbonyl groups the resonance of doubly bonded oxygen is shifted to high field (relative to acetaldehyde) by all substituents. The effect of heteroatoms bonded to C decreases in the order $\text{N} > \text{O} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$. Conjugation does not affect the shifts. The chemical shifts of the carbonyl group are sensitive to solvents.

3. An isotope effect on the chemical shift has been detected in water ($\text{H}_2^{17}\text{O}/\text{D}_2^{17}\text{O}$).

4. Spin-coupling interaction has been observed between ^{17}O and ^{31}P .

Physikalische Anstalt der Universität Basel
Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel