

HARALD SUHR

Zur Struktur der Methyl Diazotate

Messungen der kernmagnetischen Resonanz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 1. Dezember 1962)

Die kernmagnetischen Resonanzspektren (NMR) einer Reihe von aromatischen und aliphatischen Aminen, Diazotaten, Azoverbindungen und Nitrosaminen wurden gemessen. Durch Vergleich der Spektren können Hinweise auf die Struktur der Diazotate gewonnen werden.

Aromatische Diazotate treten in zwei isomeren Formen auf. Die Struktur dieser als *normal*- und *iso*-Diazotate bezeichneten Verbindungen ist viele Jahre Gegenstand des wissenschaftlichen Streites gewesen. Im Laufe der Zeit hat sich die Ansicht von HANTZSCH, daß es sich bei diesen Verbindungspaaren um Stereoisomere handelt, mehr oder weniger durchgesetzt¹⁾. Bei aliphatischen Diazotaten findet man ebenfalls, je nach Versuchsbedingungen, zwei Isomere^{2,3)}, die nach ihren Entdeckern als HANTZSCH und THIELE-Diazotat bezeichnet werden. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig geklärt⁴⁾.

Da die Kernresonanzspektren sehr genaue Auskünfte über den Substituenteneinfluß in organischen Verbindungen geben, lag es nahe, mit dieser Methode zu prüfen, ob sich Hinweise für die Struktur der Diazotate finden lassen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Aminen, Aminderivaten und Azoverbindungen in Lösungen von schwerem Wasser, deuteriertem Dimethylsulfoxyd und Tetrachlorkohlenstoff gemessen.

Bei den gefundenen chemischen Verschiebungen zeigen sich eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten. In den verschiedenen Verbindungsklassen ändern sich die chemischen Verschiebungen bei Änderung des Substituenten in gleichem Sinne. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Lage der Methylgruppen der aliphatischen Verbindungen mit den Lagen der Schwerpunkte der aromatischen Banden aus den entsprechenden Verbindungen vergleicht (Abbild. 1). Man sieht, daß die Substituenteneinflüsse in beiden Verbindungsklassen einander entsprechen. Als analoge Verbindung zum Diazomethan muß hierbei nicht das positiv geladene Diazoniumsalz, sondern das neutrale Azobenzol angesehen werden. Nitromethan erfüllt diese Beziehung nicht. Das Signal liegt wegen der Tautomerie zwischen Nitromethan und seiner *aci*-Form bei tieferem Feld. Die Parallelität der Substituenteneinflüsse in aromatischen und

¹⁾ Zusammenfassung siehe bei H. ZOLLINGER, *Azo and Diazochemistry*, Interscience, New York 1961.

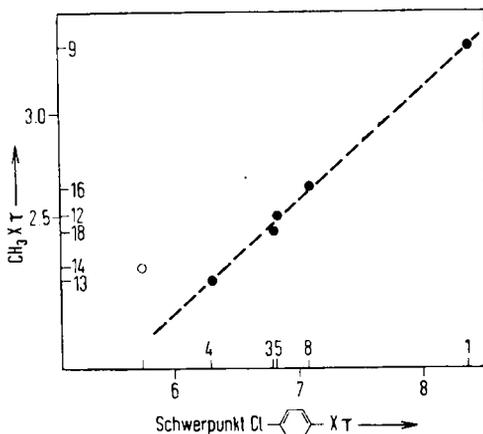
²⁾ A. HANTZSCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 897 [1902].

³⁾ J. THIELE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 2806 [1908]; *Liebigs Ann. Chem.* **376**, 239 [1910].

⁴⁾ E. MÜLLER, W. HOPPE, H. HAGENMAIER, H. HAISS, R. HUBER, W. RUNDEL und H. SUHR, *Chem. Ber.* **96**, 1712 [1963], vorstehend.

Tab. 1. Chemische Verschiebung einiger aliphatischer und aromatischer Verbindungen in Einheiten von τ

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Lage der Banden in τ	
1	CH ₃ -NH ₂	CCl ₄	8.37	
2	CH ₃ -NH ₃ [⊕]	D ₂ O/D ₂ SO ₄	6.80	
3	CH ₂ N ₂	CCl ₄	6.80	
4	CH ₃ -NNOK (THIELE)	(CD ₃) ₂ SO	6.30	
5	CH ₃ -NNOK (HANTZSCH)	(CD ₃) ₂ SO	6.82	
6	(CH ₃) ₂ NH	CCl ₄	7.69	
7	(CH ₃) ₂ NH ₂ [⊕]	D ₂ O/D ₂ SO ₄	4.82	
8	(CH ₃) ₂ N-NO	CCl ₄	6.30	7.07
9	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NH ₂ ⁵⁾	CCl ₄	3.08	3.59
10	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NH ₃ ^{⊕5)}	D ₂ O	2.10	2.10
11	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -N ₂ BF ₄ ⁵⁾	D ₂ O	0.94	1.50
12	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NNOK (normal)	D ₂ O/NaOD	2.26	2.74
13	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NNOK (iso)	D ₂ O/NaOD	2.17	2.26
14	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NO ₂	CCl ₄	1.93	2.58
15	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NHCH ₃	CCl ₄	3.01	3.72 7.33
16	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -N(CH ₃)NO	CCl ₄	2.65	2.65 6.68
17	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ -NO	CCl ₄	2.26	2.49
18	<i>p,p'</i> -Dichlor-azobenzol	CCl ₄	2.24	2.62
19	<i>p,p'</i> -Dichlor-azoxybenzol	CCl ₄	1.84	2.63
			1.94	2.67

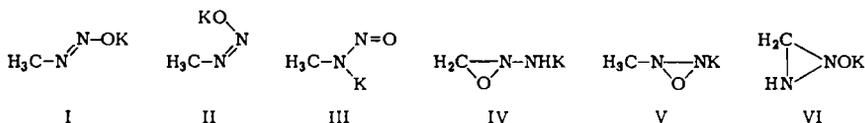


Abbild. Vergleich der chemischen Verschiebungen parasubstituierter Chlorbenzole mit den entsprechenden substituierten Methylverbindungen. (Die Ziffern am Innenrand kennzeichnen die Verbindungen der Tab. 1. Bei den aromatischen Verbindungen wurde der Schwerpunkt des Signals aufgetragen).

5) H. SUHR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 466 [1962].

aliphatischen Verbindungen wird häufig beobachtet⁶⁾. Aus der annähernd linearen Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen beider Verbindungsklassen kann man schließen, daß sich die Methyl Diazotate von HANTZSCH und THIELE wie die aromatischen *normal*- und *iso*-Diazotate verhalten.

Für die beiden *Methyl Diazotate* kommen eine Reihe von Formeln in Frage:



Da die NMR-Spektren nur ein scharfes Signal und damit nur eine Sorte von Protonen zeigen, sind die Formeln IV und VI ausgeschlossen. Formel V mit einem NNO-Dreiring ist für die *aromatischen* Diazotate durch IR-Untersuchungen widerlegt worden⁷⁾. Auf Grund der oben geschilderten Analogie zwischen aliphatischen und aromatischen Diazotaten kann man damit auch für die Methyl Diazotate die Formel V ausschließen⁸⁾.

Für die NMR-Untersuchungen wurden stark polare Lösungsmittel und geringe Konzentrationen verwendet. Unter diesen Bedingungen liegen die Diazotate vermutlich weitgehend dissoziiert vor. Die Anionen der Verbindungen I und III sind mesomer, und man kann daher unter den Versuchsbedingungen nicht zwischen diesen beiden Formeln unterscheiden. Es verbleiben somit als wahrscheinliche Konfigurationen für die dissoziierten Methyl Diazotate die Anionen von I bzw. III und von II. Diese Formeln entsprechen HANTZSCHS Vorstellung von den aromatischen Diazotaten als *anti*- und *syn*-Verbindungen.

Ein Vergleich der NMR-Spektren von Methyl Diazotaten und verschiedenen Nitrosoverbindungen bestätigt die Annahme einer *syn-anti*-Isomerie. Für Dimethylnitrosamin findet man bei Raumtemperatur zwei gleich große Banden mit einem Abstand von 0.77 ppm für die Methylgruppen⁹⁾. Erwärmt man die Substanz, so verbreitern sich die Linien und bei noch höherer Temperatur fallen die Banden zusammen. Die Unterschiedlichkeit der beiden Methylgruppen wird dadurch verur-



sacht, daß die Mesomerie VIIa und VIIb der NN-Bindung einen erheblichen Doppelbindungscharakter verleiht und die Drehbarkeit um die NN-Bindung einschränkt. Bei tiefer Temperatur verbleibt die Verbindung so lange in der Plankonfiguration,

⁶⁾ R. W. TAFT JR., J. phys. Chem. **64**, 1805 [1960].

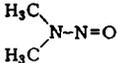
⁷⁾ R. KÜBLER und W. LÜTTKE, im Druck; Herr Prof. LÜTTKE ließ mich freundlicherweise in das Manuskript Einsicht nehmen.

⁸⁾ Für das Azoxybenzol ist ebenfalls eine NNO-Dreiringformel vorgeschlagen, aber durch zahlreiche Versuche widerlegt worden¹⁾. Ein symmetrisches Azoxybenzol sollte im NMR-Spektrum für beide Benzolringe die gleichen Banden geben. Die beobachteten unterschiedlichen Verschiebungen bestätigen eindeutig die asymmetrische Konfiguration der Azoxyverbindungen.

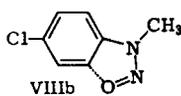
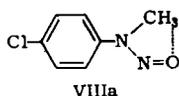
⁹⁾ C. E. LOONEY, W. D. PHILLIPS und E. L. REILLY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6137 [1958].

daß man zwei verschiedene Signale für die *syn*- und *anti*-Methylgruppen findet. Bei höheren Temperaturen wird die Rotationsgeschwindigkeit vergrößert, man beobachtet nur noch *ein* Signal, das dem Mittelwert aus den chemischen Verschiebungen beider Methylgruppen entspricht.

Dimethylnitrosamin ist eine besonders interessante Vergleichssubstanz für die Methyl Diazotate, weil sowohl *syn*- wie *anti*-Methylgruppen in einem Molekül vorhanden sind und zu zwei gleich großen Signalen führen. Die unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden Methylgruppen, bezogen auf die jeweiligen Amine als Nullpunkt, ist der der Methyl Diazotate ähnlich:

	- 0.62 ppm	$\text{H}_3\text{C}-\text{NNO}^\ominus$	(HANTZSCH)	- 1.44 ppm
	- 1.38 ppm	$\text{H}_3\text{C}-\text{NNO}^\ominus$	(THIELE)	- 2.14 ppm

Für Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin und Methyl-phenyl-nitrosamin¹⁰⁾ findet man nur eines der beiden möglichen Isomeren. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe gegenüber dem Amin beträgt bei diesen Verbindungen -0.65 ppm. Man sieht, daß von den beiden chemischen Verschiebungen beim Dimethylnitrosamin (0.62 und 1.38) nur die kleinere bei den gemischten Nitrosaminen auftritt. Von den beiden möglichen Isomeren VIIIa und VIIIb ist vermutlich die erste energieärmer.



In beiden Formeln sind Wasserstoffbrücken möglich, die aber mit Methylgruppen im allgemeinen stärker sind als mit aromatisch gebundenem Wasserstoff. Falls eine solche Wasserstoffbrücke zu der Kern-*o*-Stellung bestünde, sollten die chemischen Verschiebungen von Ortho- und Metaprotonen wesentlich verschieden sein. Man findet aber nur *ein* scharfes Signal. Diese Gründe sprechen für VIIIa, in der der Sauerstoff *trans* zum Benzolring und *cis* zur Methylgruppe steht. Man sieht daraus, daß die kleinere Verschiebung im Dimethylnitrosamin (0.62) der *syn*-Konfiguration zukommt. Die chemische Verschiebung der *anti*-Konfiguration liegt mit 1.38 bei tieferem Feld.

Es sind mehrere Verbindungen bekannt, bei denen auf Grund der NMR-Spektren eine *cis-trans*-Isomerie nachgewiesen worden ist. Für Methyl-benzyl-nitrosamin¹⁰⁾, Alkyl-nitrite^{11,12)}, Oxime aliphatischer Aldehyde¹⁰⁾ und Dimethylformamid¹³⁾ wurden ebenfalls zwei Signale für die Methylprotonen gefunden. In all diesen Fällen ist die eingeschränkte Drehbarkeit der Grund für das Auftreten von Isomeren. Die Zuordnung der beiden Banden zur *cis*- und *trans*-Methylgruppe ist auf Grund der NMR-Spektren allein nicht möglich. Für die Alkylnitrite nahmen PIETTE, RAY und OGG¹¹⁾ an, daß die *cis*-Verbindung bei tieferem Feld liegt, weil sie in stärkerem Maße Wasserstoffbrücken bilden kann. PHILLIPS und LOONEY¹²⁾ wiesen darauf hin, daß von den beiden Signalen, die sie für die Alkylnitrite beobachteten, eines

¹⁰⁾ W. D. PHILLIPS, Ann. N. Y. Acad. Sci. 70, 817 [1958].

¹¹⁾ L. H. PIETTE, J. D. RAY und R. A. OGG JR., J. chem. Physics 26, 1341 [1957].

¹²⁾ W. D. PHILLIPS und C. E. LOONEY, J. molekular Spectroscopy 1, 35 [1957].

¹³⁾ W. D. PHILLIPS, J. chem. Physics 23, 1363 [1955].

im Bereich einer $-\text{CH}_2-\text{O}$ -Gruppe liegt. Dieses Signal ordneten sie der „normalen“ *trans*-Verbindung zu. Von dem anderen Signal, das der *cis*-Verbindung zukommt, nehmen die Autoren an, daß es durch die Nähe der NO-Gruppe nach tieferem Feld verschoben sei. In späteren Arbeiten wurde, jeweils in Analogie zu den Alkylnitriten, angenommen, daß die Banden bei tieferem Feld der *cis*-Struktur entsprechen. Die beiden für die Zuordnung vorgebrachten Argumente sind sehr unsicher. Auf Grund ihrer Überlegungen finden nämlich PIETTE, RAY und OGG¹¹⁾, daß Methylnitrit bei tiefer Temperatur hauptsächlich in der *trans*-Form vorliegt, was im Widerspruch zu spektroskopischen Untersuchungen¹⁴⁾ steht. Die Befunde bei den Methyl Diazotaten widersprechen ebenfalls der Zuordnung von PIETTE, RAY und OGG¹¹⁾. Bei diesen Verbindungen zeigt die Analogie zu den aromatischen Diazotaten und den Methylarylnitrosaminen, daß die *trans*-Form bei tieferem Feld liegt.

Ein Vergleich der NMR-Spektren der Arylalkylamine mit denen der Nitrosamine zeigt, daß sich auch die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen geändert hat. Da der aromatische Ring, wie oben gezeigt wurde, in diesen Verbindungen *trans* zur Nitrosogruppe steht, liegt es nahe, die beobachtete Verschiebung mit der beim *iso*-Diazotat zu vergleichen. Die durch die Nitrosogruppe verursachte Verschiebung ist kleiner als die beim Diazotat. Der Einfluß der Methylgruppe auf die Verschiebung ist sicher gering, wie ein Vergleich der Spektren von Nr. 9. und 15. in Tab. 1 zeigt. Die unterschiedliche Ladung ist sicher ausreichend, um die Differenzen in der chemischen Verschiebung beider Verbindungen zu erklären.

Die in Tab. 1 angegebenen Spektren liefern auch Hinweise auf die Konfiguration der aromatischen Diazotate. Die Stereoisomerie dieser Verbindungen ist zwar durch verschiedene Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht exakt bewiesen worden⁷⁾. Betrachtet man die Reihe der untersuchten *p*-Chlorverbindungen und wählt als Nullpunkt für die chemische Verschiebung die unsubstituierte Chlorverbindung, also das Chlorbenzol, so findet man für die Lage der Protonen A und B (*meta* bzw. *ortho* zum Chlor) die in Tab. 2 angegebenen Werte.

Tab. 2. Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen in Hz, bez. auf Chlorbenzol. Messungen bei 56.4 MHz

Verbindung	A	B	A/B
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	=0.0	=0.0	
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_3^\oplus$	-44.6	-40.1	1.11
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2^\oplus$	-103.7	-72.8	1.42
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}$	-32.5	-19.5	1.67
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$	-10.5	-10.5	1.00
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}^{15)}$	-29	-18	1.62
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NNO}^\ominus$ (<i>iso</i>)	-37.4	-32.5	1.15
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NNO}^\ominus$ (<i>normal</i>)	-32.7	-5.5	5.95
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2$	-51.2	-14.3	3.58
$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{CH}_3^{15)}$	-68	-15	4.52
<i>p,p'</i> -Dichlor-azobenzol (<i>trans</i>)	-33.8	-12.5	2.70
<i>p,p'</i> -Dichlor-azoxybenzol (<i>trans</i>)	-50.6	-9.5	5.33

Die Werte A/B für diese Verbindungen fallen deutlich in zwei Gruppen. Für die „einfachen“ Substituenten findet man einen Wert von etwa 1.0–1.5; man kann an-

¹⁴⁾ P. TARTE, J. chem. Physics 20, 1570 [1952].

¹⁵⁾ P. DIEHL, Helv. chim. Acta 44, 829 [1961].

nehmen, daß dieser Wert das Absinken des Substituenteneinflusses charakterisiert. Tritt zu diesem normalen Abfall ein besonderer „Orthoeffekt“, so sollte man erwarten, daß der Wert A/B wesentlich größer wird. Solche Orthoeffekte treten offenbar bei der Nitroverbindung und beim *normal*-Diazotat auf. Ein Vergleich zwischen Azo- und Azoxyverbindungen zeigt deutlich den gleichen Effekt, nur von etwas anderer Größe wegen des unterschiedlichen Baues der Verbindungen.

Die chemischen Verschiebungen von Orthoprotonen werden durch induktive Effekte, die Anisotropie der Kohlenstoff-Substituent-Bindung und durch Wasserstoffbrücken verursacht, während auf die Metaprotonen praktisch nur der induktive Effekt wirkt. Es liegt zu wenig experimentelles Material vor, um die Größe der Einzeleffekte abschätzen zu können. Ein Vergleich der C^{13} - und H^1 -Spektren von Nitrobenzol¹⁶ zeigt deutlich das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zwischen der Nitrogruppe und den Orthoprotonen. Die Analogie zum Nitrobenzol macht es sehr wahrscheinlich, daß der beobachtete Orthoeffekt auch bei den anderen Verbindungen auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Dies bedeutet, daß man im *normal*-Diazotat Wasserstoffbrücken zu den Orthoprotonen findet, die in der *iso*-Verbindung nicht vorhanden sind. Der Unterschied ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß im *normal*-Diazotat der Sauerstoff eine geringere Entfernung von den Orthoprotonen hat als im *iso*-Diazotat. Der Orthoeffekt ist beim *normal*-Diazotat stärker ausgeprägt als bei der Nitro- und der Azoxyverbindung. Dies bedeutet nicht unbedingt, daß sich hier der Sauerstoff noch dichter am Ring befindet. Eine Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoff des Diazotatanions ist vermutlich stärker als mit dem Nitro- oder Azoxy-Sauerstoff, dessen negative Ladung durch die positive Ladung am benachbarten Stickstoffatom teilweise abgeschirmt wird. Bei der von HANTZSCH angenommenen Konfiguration der aromatischen Diazotate als *syn-anti*-Verbindungen ist die Entfernung des Sauerstoffs zu den Orthoprotonen in beiden Verbindungen verschieden groß. Diese Vorstellung steht daher mit den in Lösung gemessenen NMR-Spektren in Einklang.

Die Kernresonanzmessungen wurden mit einem Spektrometer durchgeführt, das das Chemische Institut einer Stiftung des WIRTSCHAFTSMINISTERIUMS VON BADEN-WÜRTTEMBERG verdankt. Ich möchte dem Ministerium für die großzügige Förderung der Kernresonanzarbeit im Chemischen Institut herzlich danken. Meinen Kollegen Dr. H. HAISS und Dr. W. RUNDEL danke ich für die Überlassung verschiedener Präparate und für wertvolle Diskussionen. Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. E. MÜLLER, auf dessen Anregung hin diese Arbeit durchgeführt wurde, bin ich für seine Unterstützung und sein Interesse zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die NMR-Spektren wurden in einem Varian H. R. Spektrometer bei 56.4 MHz aufgenommen. Die Konzentration der verwendeten Lösungen betrug etwa 5%. Die Spektren in Tetrachlorkohlenstoff und Dimethylsulfoxyd wurden mit Tetramethylsilan als internem Standard kalibriert, die in Wasser und Schwefelsäuren mit Toluol als externem Standard, wobei für die unterschiedliche Volumenssuszeptibilität korrigiert wurde.

¹⁶ H. SPIESECKE und W. G. SCHNEIDER, J. chem. Physics 35, 731 [1961].