

HELMUT FRITZ und PETER PFAENDER

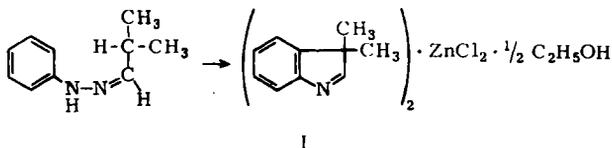
NMR-spektroskopische Untersuchung der räumlichen Struktur und der Dissoziation des trimeren β,β -Dimethyl-indolenins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 2. Oktober 1964)

Mittels NMR-Spektroskopie wurde für das trimere β,β -Dimethyl-indolenin die Raumstruktur IV wahrscheinlich gemacht. Es existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der trimeren und der monomeren Form. In Deuteriochloroform liegt die Verbindung bei 30° zu etwa 85% trimer vor, bei 120° ist sie dagegen fast zu 100% zum Monomeren zerfallen. Bei der Aufnahme des NMR-Spektrums der trimeren Verbindung in Trifluoressigsäure erhält man das Spektrum des monomeren Dimethylindoleninium-Kations (III).

β,β -Dimethyl-indolenin wurde erstmals von K. BRUNNER^{1,2)} durch Erwärmen von Isobutyraldehyd-phenylhydrazon mit Zinkchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt und in Form seines Zinkdoppelsalzes (I) isoliert:



Aus dem Zinkdoppelsalz läßt sich mittels Alkalilauge zunächst eine ölige, wasserdampffüchtige Base abscheiden, die beim Erwärmen rasch in eine kristallisierte Substanz übergeht, die nicht mehr wasserdampffüchtig ist. Diese aus Benzol umkristallisierte Base hat den Schmelzpunkt 216° und ergab bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol Werte, die eine trimere Form ($C_{30}H_{33}N_3$) wahrscheinlich machten¹⁾.

In Verbindung mit Untersuchungen über Chromophore von Alkaloiden aus Calebassencurare³⁾ hat H. REINSHAGEN das trimere β,β -Dimethyl-indolenin UV- und IR-spektroskopisch untersucht und dafür Formel II aufgestellt⁴⁾. Diese Formel stützt sich zunächst auf die Molekulargewichtsbestimmung von BRUNNER und weiter darauf, daß im IR-Spektrum keine NH-Bande, wohl aber die für Indoline charakteristische Absorption bei 6.23 μ auftritt; ferner auf das UV-Spektrum in n-Hexan, welches Maxima bei 254 und 298 $m\mu$ zeigt und daher als Indolin-Spektrum anzusprechen ist. In saurer Lösung zerfällt die trimere Base II in drei β,β -Dimethyl-indoleninium-Kationen (III), die in alkalischer Lösung wieder trimerisieren. Dieses Verhalten ist

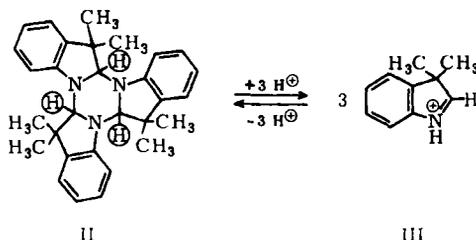
1) Mh. Chem. 16, 849 [1895].

2) Mh. Chem. 17, 253 [1896].

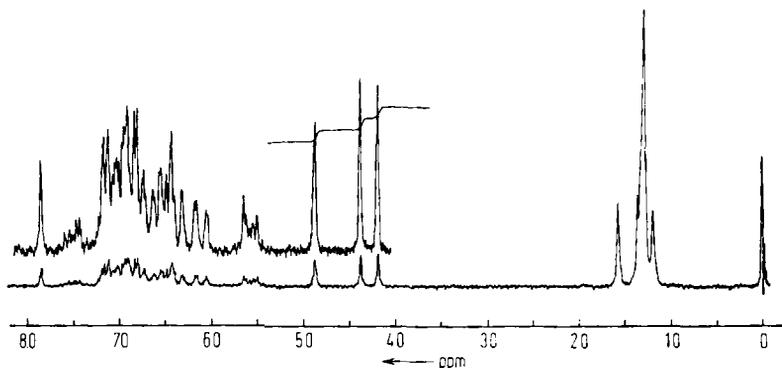
3) Siehe z. B.: H. FRITZ, Chem. Ber. 92, 1809 [1959] und H. FRITZ, A. KREKEL und H. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 664, 188 [1963].

4) Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt am Main 1960, D 30.

sehr leicht durch UV-Spektroskopie nachweisbar, da in saurer Lösung das Indolin-Spektrum von II in das charakteristische Spektrum eines Indoleniniumsalzes übergeht^{4,5)}. β,β -Dimethyl-indolenin verhält sich demnach analog dem von C. SCHÖPF und Mitarbb.⁶⁾ eingehend untersuchten Δ^1 -Piperidein.



Durch Aufnahme von Protonenresonanzspektren⁷⁾ konnten wir über den sterischen Bau und die Eigenschaften des trimeren β,β -Dimethyl-indolenins weitere Aufschlüsse erhalten. Im NMR-Spektrum der Base (Abbild. 1) geben die drei am Hexahydro-1.3.5-triazin-Ring stehenden Protonen (in II eingekreist) drei scharf getrennte Singulets bei 4.17, 4.36 und 4.90 ppm relativ zu Tetramethylsilan, deren Flächenintegrale sich genau wie 1:1:1 verhalten. Damit wird für die trimere Base eine Raumstruktur



Abbild. 1. Protonenresonanzspektrum des trimeren β,β -Dimethyl-indolenins (II) in Deuteriochloroform bei 30°; Signale relativ zu Tetramethylsilan als innerem Standard

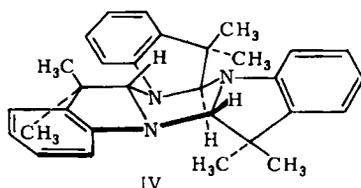
mit dreizähliger Symmetrieachse ausgeschlossen, in der sich die drei bezeichneten Protonen in identischen Umgebungen befinden würden. Das Trimere liegt demnach in einer Struktur vor, in der jedes der drei Protonen des Hexahydrotriazinrings in verschiedener Umgebung liegt. Auf Grund dieses Befundes und des Studiums von Molekülmodellen kommt als wahrscheinlichste Raumformel für das trimere β,β -Dimethyl-indolenin Struktur IV in Frage, die sich als einzige im Kalottenmodell konstruieren läßt. In dieser Struktur liegt jedes der drei Protonen des Hexahydrotriazin-

⁵⁾ Zum UV-spektroskopischen Nachweis dieses pH-abhängigen Konstitutionswechsels siehe auch H. FRITZ und O. FISCHER, *Tetrahedron* [London] **20**, 1737 [1964].

⁶⁾ C. SCHÖPF, A. KOMZAK, F. BRAUN und E. JACOBI, *Liebigs Ann. Chem.* **559**, 1 [1948].

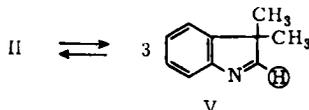
⁷⁾ Alle Messungen wurden mit dem 60-MHz-Gerät Varian-A-60 ausgeführt.

rings, wie es das NMR-Spektrum fordert, in räumlich anderer Umgebung, wodurch jedes dieser Protonen eine unterschiedliche Abschirmung erfährt. Wie aus IV ersichtlich ist, liegt der Hexahydrotriazinin in etwas verzerrter Wannenform vor, und die



drei Indolinsysteme liegen angenähert äquatorial. Die Symmetrieeigenschaften von IV bedingen, daß auch sämtliche C-Methylgruppen nicht äquivalent sind. Auch dies wird durch das NMR-Spektrum (Abbild. 1) bestätigt: Von den sechs maximal zu erwartenden C-Methyl-Singulets treten bei 30° zwischen 1.2 und 1.6 ppm vier deutlich getrennt auf, und zwar haben drei Singulets die Intensität von jeweils drei Protonen, während das vierte Signal durch 9 Protonen hervorgerufen wird und daher aus der Überlagerung von drei C-Methyl-Signalen resultiert.

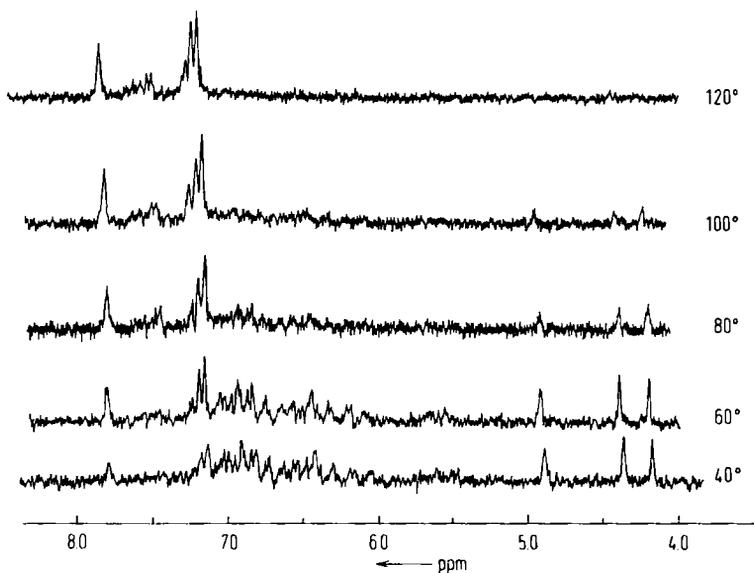
TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES ZERFALLS VON TRIMEREM
 β,β -DIMETHYL-INDOLENIN IN DAS MONOMERE (V)



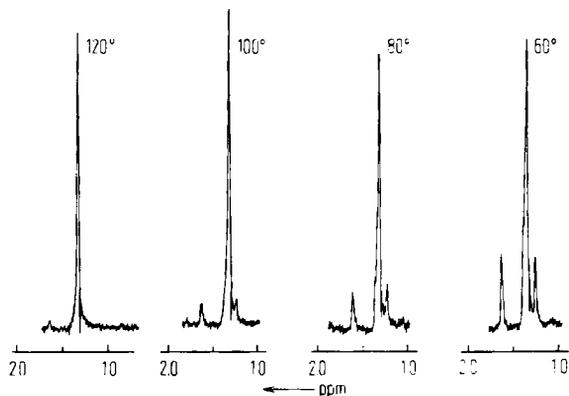
Im NMR-Spektrum der trimeren Base (Abbild. 1) tritt bei 7.85 ppm ein Singulett auf, welches dem in Formel V eingekreisten Proton am Azomethin-C-Atom zuzuschreiben ist. Aus dessen Signalintensität im Vergleich zur Gesamtintensität der C-Methylprotonen folgt, daß bei 30° das Trimere in Deuteriochloroform zu etwa 15% zum Monomeren dissoziiert ist. Bei 100° liegt nur noch ein geringer Anteil an Trimerem vor (Abbild. 2) und bei 120° ist es praktisch vollständig zerfallen, was sich durch das Fehlen der drei Singulets zwischen 4.0 und 5.0 ppm und das Anwachsen des Signals des Monomeren bei 7.8 ppm klar zu erkennen gibt. Diese Zerfallsreaktion ist reversibel; beim Abkühlen der Lösung werden die den betreffenden Temperaturen entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Stoffe erreicht. Abbild. 3 zeigt die temperaturabhängigen Veränderungen im C-Methyl-Bereich. Im Monomeren sind die beiden C-Methylgruppen äquivalent. Bei 120° tritt daher nur ein einziges C-Methyl-Signal auf.

NMR-SPEKTRUM IN SAURER LÖSUNG

Der schon oben erwähnte Zerfall des Trimeren in saurer Lösung in drei Mole des Indoleniniumkations III läßt sich auch NMR-spektroskopisch leicht und eindrucksvoll nachweisen. In Trifluoressigsäure sind die verschiedenen C-Methyl-Singulets, welche die Base in CDCl_3 zeigt, verschwunden, und an deren Stelle tritt nur noch ein einziges Singulett bei 1.77 ppm relativ zu TMS auf. Hieraus folgt, daß alle C-Methylgruppen



Abbild. 2. Temperaturabhängigkeit des Protonenresonanzspektrums von II im Bereich von 4 bis 8 ppm relativ zu TMS



Abbild. 3. Protonenresonanzspektren von II im Bereich der C-Methyl-Signale bei verschiedenen Temperaturen

äquivalent sind, wie es der Struktur III entspricht. Ferner findet man, in Übereinstimmung mit III, statt der drei Singulets der Protonen des Hexahydrotriazinrings ein Singulett bei 9.42 ppm, welches dem am Kohlenstoff gebundenen Proton der Azomethiniumgruppierung zuzuordnen ist; das Signal des Protons der NH-Gruppe ist wegen des raschen Protonenaustauschs mit der Carboxylgruppe der Trifluoressigsäure nicht separat nachweisbar.

Wir haben der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sehr zu danken, aus deren Mitteln das NMR-Gerät beschafft worden ist.