

Heinz Klose und Harald Günther

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XII*)

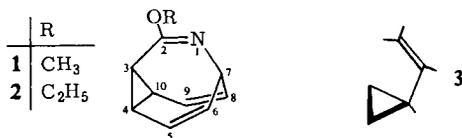
Das Spektrum des 2-Äthoxy-1-aza-bullvalens im Temperaturbereich zwischen +60 und –70° C

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 16. Januar 1969)

Es wird nachgewiesen, daß die Änderung der Linienform im NMR-Spektrum des 2-Äthoxy-1-aza-bullvalens im Temperaturbereich zwischen +60° und –70° C auf eine *Cope*-Umlagerung vom Homotropiliden-Typ zurückgeht, an der die C=N-Doppelbindung nicht beteiligt ist.

Als erste Vertreter eines Heterobullvalens sind kürzlich das 2-Methoxy- und 2-Äthoxy-1-aza-bullvalen (**1** bzw. **2**) beschrieben worden^{1,2}. Uns interessierten im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Konformationsanalyse vinylsubstituierter Cyclopropane^{3,4} die Protonen-Spin-Spin-Kopplungsparameter dieser Systeme, da **1** und **2** — ebenso wie andere Bullvalene — als Modellverbindungen für einige Kopp-



lungskonstanten im hypothetischen *s-cis*-Rotameren des Vinylcyclopropan (**3**) dienen können. Wir haben deshalb das NMR-Spektrum von **2** analysiert⁴). Dabei war es wegen der Temperaturabhängigkeit des Spektrums zwischen 70 und 200° C — einer Folge der im Azabullvalen-System ablaufenden schnellen, reversiblen *Cope*-Umlagerungen¹ — notwendig, in einem Temperaturbereich zu messen, in dem das Molekül für das NMR-Experiment in der fixierten Struktur **2** vorliegt. Dies scheint bereits bei ca. 50° der Fall zu sein, denn sowohl das 60 MHz-Spektrum von **1** als auch das 100 MHz-Spektrum von **2** zeigen dann keine Austauschverbreiterung mehr und sind aufgrund von Integration, Doppelresonanz-Experimenten und Analyse mit dieser Struktur vereinbar^{1,4}).

So beträgt für **2** das Intensitätsverhältnis der Signale olefinischer und aliphatischer Protonen, abgesehen von den Protonen der Äthylgruppe, 1 : 1, d. h., sowohl Äthoxygruppe als

*) XI. Mitteil.: H. Günther, R. Wenzl und W. Grimme, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

1) L. A. Paquette, T. J. Barton und E. B. Whipple, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5481 (1967).

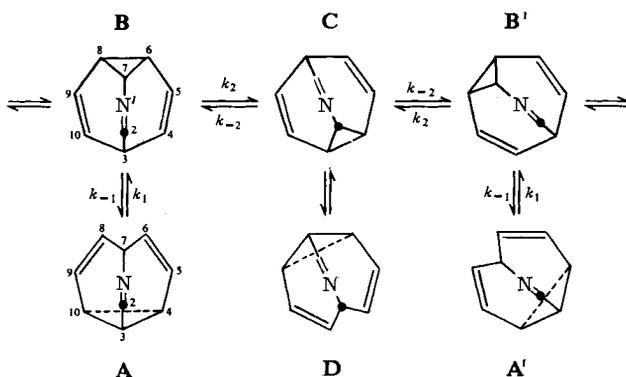
2) P. Wegener, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4985.

3) H. Günther und D. Wendisch, Angew. Chem. **78**, 266 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 251 (1966).

4) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, Tetrahedron [London] **25**, 1531 (1969).

auch Stickstoffatom müssen olefinische Positionen besetzen. Die im Vergleich zum Bullvalen⁵⁾ paramagnetische Verschiebung der Resonanz des tertiären Protons H⁷, deren Zuordnung wegen der auftretenden Kopplung mit den olefinischen Protonen eindeutig ist, verlangt ferner eine Nachbarschaft dieses Protons zum Stickstoff.

Für die bei höheren Temperaturen ablaufenden Umlagerungen, die im NMR-Spektrum von **1** und **2** schließlich zu einer Koaleszenz der Resonanzsignale der olefinischen Protonen und der Cyclopropan-Protonen führen, ist folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen worden¹⁾:



Schema I. Valenztautomerie des 2-Äthoxy-1-aza-bullvalens; die Stellung der Äthoxygruppe ist mit (●) markiert

Danach kommt es formal durch eine Drehung der C²=N—C⁷-Brücke um die Achse des von sieben Kohlenstoffatomen gebildeten Ringes zur magnetischen Äquivalenz der Protonen H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁸, H⁹ und H¹⁰. Da bei diesem Prozeß die Resonanzsignale des Brückenprotons H⁷ und der Protonen am Substituenten nur wenig beeinflusst werden, muß das Isomere **A** energetisch begünstigt sein, d. h. für die einzelnen *RG*-Konstanten gilt $k_{-1} > k_1, k_2$. Der chemische Austausch der Brückenprotonen erfolgt deshalb effektiv zwischen identischen Positionen.

Ergebnisse und Diskussion

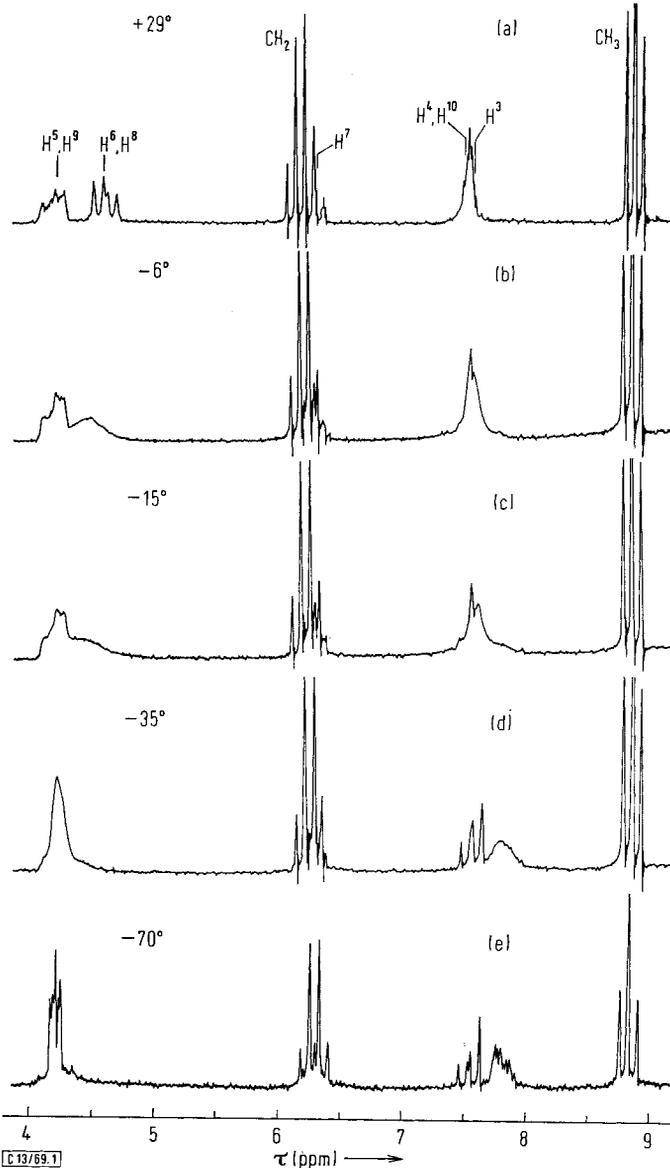
Die oben zitierte Deutung des Reaktionsverlaufs gibt für den erneuten Wandel des Spektrums im Temperaturbereich zwischen +50 und -70° C noch keine Erklärung. Wie wir im Fall von **2** beobachteten, kommt es hier nach anfänglichen Verschiebungen der Resonanzfrequenzen abermals zu Linienverbreiterungen und erst bei einer Meßtemperatur von -70° C wird wieder ein Spektrum mit scharfen Signalen registriert *). Abbild. 1 macht diese Verhältnisse deutlich. Im Absorptionsbereich der olefinischen Protonen wandert die Signalgruppe von H⁶ und H⁸ mit abnehmender Temperatur nach tieferem Feld und erleidet gleichzeitig eine starke Linienverbreiterung **). Diese ist bei den Signalen der Protonen H⁵ und H⁹ weniger ausgeprägt,

*) Dieser Befund wurde für **1** auch in l. c.¹⁾, Fußn. 2, angedeutet, jedoch nicht näher erläutert.

***) Das wird noch auffälliger, wenn man zum Vergleich auch das bei +53° C gemessene Spektrum heranzieht (Abbild. 1 in l. c.⁴⁾).

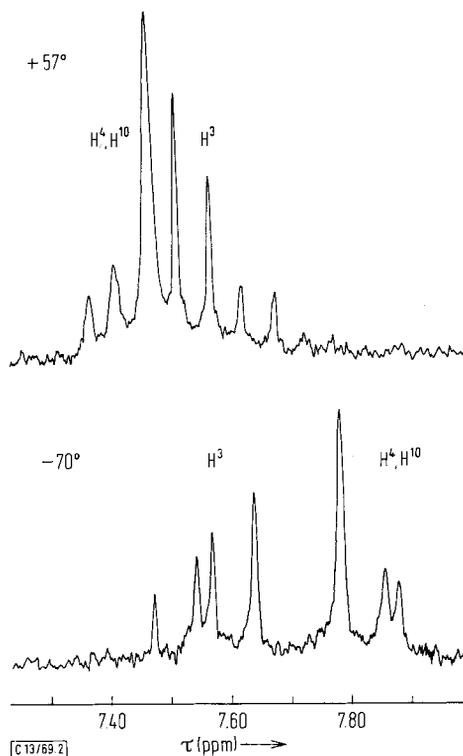
⁵⁾ R. Merényi, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3150 (1964).

deren Resonanzfrequenz sich obendrein nur minimal verschiebt. Analoge Verhältnisse beobachtet man im Bereich der Cyclopropan-Protonen-Absorption. Hier zeigen die Signale von H^4 und H^{10} die größere Änderung der Resonanzfrequenz — und zwar im Sinne verstärkter Abschirmung — gekoppelt mit starker Linienverbreiterung, während die dem Proton H^3 zuzuordnende Signalgruppe nur geringfügig beeinflusst



Abbild. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** (Meßfrequenz 100 MHz; Konzentration 0.16 m in CS_2) bei verschiedenen Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$)

wird. Die Gegenüberstellung zweier Doppelresonanz-Spektren läßt die Verschiebungen der Resonanzfrequenzen klar erkennen (Abbild. 2): Bei $+57^{\circ}\text{C}$ beobachtet man für H^3 , H^4 und H^{10} ein Spektrum vom A_2B -Typ, bei -70°C dagegen eines vom AB_2 -Typ.



Abbild. 2. Signale der Protonen H^3 , H^4 und H^{10} von **2** unter Doppelresonanz-Bedingungen ($\omega_2 = \omega_{5,9}$) bei $+57^{\circ}$ und -70°C (Konz. 0.39 bzw. 0.16 *m* in CS_2)

Während dieser Vorgänge werden die Lage und Linienbreite der Signale des Protons H^7 und der Protonen am Substituenten nur in untergeordnetem Maße verändert. Bemerkenswert ist ferner, daß das Tieftemperatur-Spektrum (Abbild. 1e) offenbar nur von *einer* Struktur herrührt, denn für die Anwesenheit verschiedener isomerer Strukturen sind keine Anzeichen vorhanden.

Nach diesen Befunden kann das Spektrum von **2** bei Raumtemperatur nicht, wie oben zunächst angenommen, auf eine fixierte Struktur **A** zurückgehen. Um die durch Analyse gewonnenen Kopplungsparameter⁴⁾ korrekt zu deuten, war es daher notwendig, die Natur des bei tieferer Temperatur sichtbar werdenden dynamischen Prozesses aufzuklären. Generell bestand die Möglichkeit, daß dafür entweder die Gegenwart des Stickstoffatoms, die der Äthoxygruppe, oder eine auf den carbocyclischen Molekülteil beschränkte *Cope*-Umlagerung vom Homotropiliden-Typ⁵⁾ ($\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$) verantwortlich ist.

Nimmt man für das Stickstoffatom eine — etwa durch Spannungseffekte erzwungene — Hybridisierung in Richtung eines sp^3 -Hybrids an, so könnte durch die dann

mögliche Inversion am Stickstoff ein schnelles Gleichgewicht zwischen zwei Enantiomeren bedingt sein. Damit wäre die Beobachtung nur einer Struktur bei -70°C vereinbar, doch sollte dann im Tieftemperatur-Spektrum die Molekülsymmetrie aufgehoben sein. Dies ist nicht der Fall, wie die Beobachtung des AB_2 -Systems (Abbild. 2b) zeigt. Ferner wird das Temperaturverhalten des Spektrums durch Verwendung von Methanol- d_4 als Lösungsmittel nicht beeinflusst. Bei einer unmittelbaren Beteiligung des Stickstoffs am dynamischen Prozeß sollte aber die Aktivierungsschwelle der Inversion erhöht⁶⁾ und damit die Koaleszenztemperatur verändert werden. Schließlich ist eine gehinderte Rotation um die $\text{C}-\text{OR}$ -Bindung ebenfalls auszuschließen, da in diesem Fall vornehmlich die Resonanzsignale der Äthylprotonen beeinflusst werden sollten, was zu den experimentellen Ergebnissen im Widerspruch steht.

Es bleibt somit die Möglichkeit einer *Cope*-Umlagerung vom Typ $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ (Schema I). Auch diese Deutung scheint zunächst unbefriedigend, da, ausgehend vom Tieftemperatur-Spektrum (Abbild. 1e), beim Erwärmen keine Koaleszenz zwischen Signalen olefinischer und aliphatischer Protonen beobachtet wird, obwohl für die Protonenpaare H^4 , H^{10} und H^6 , H^8 notwendigerweise ein Austausch der Resonanzfrequenzen stattfinden muß. Es ist dabei jedoch zu bedenken, daß die Isomeren **A** und **B** verschiedene Stabilität besitzen und daher in unterschiedlicher Konzentration vorliegen. Ein kleiner Anteil **B** im reversiblen Gleichgewicht mit **A** wird deshalb nur zu einer begrenzten Linienverbreiterung Anlaß geben, wovon man sich durch Probe-rechnungen⁷⁾ leicht überzeugen kann. Diese tritt ferner nur bei solchen Signalen in Erscheinung, bei denen Komponenten mit großer relativer chemischer Verschiebung am Austausch beteiligt sind. Dies ist in **2** aber nur für die Protonenpaare H^4 , H^{10} und H^6 , H^8 der Fall. Dementsprechend beobachtet man hier die größte Verbreiterung. Das Protonenpaar H^5 , H^9 dürfte in beiden Isomeren dagegen eine ähnliche Resonanzfrequenz aufweisen. Gleiches gilt für das Proton H^3 , das im Isomeren **A** als Cyclopropan-Proton bei hohem Feld absorbiert und im Isomeren **B** durch seine räumliche Lage über dem Dreiring abgeschirmt wird. Diese Annahmen sind durch den Befund⁵⁾ gerechtfertigt, daß sich im Bullvalen die Resonanzen der Protonen H^3 , H^4 , H^{10} und H^7 überlagern. Dies bedeutet andererseits auch für $\nu_7(\text{A})$ und $\nu_7(\text{B})$ eine Superposition, da sich der Nachbareffekt des Stickstoffs in beiden Strukturen gleichartig auswirken sollte. Die Beobachtung schließlich, daß auch die Signale der Äthylprotonen keine wesentlichen Verbreiterungen zeigen, läßt für diese Kerne in beiden Isomeren ebenfalls vergleichbare *Larmor*-Frequenzen erwarten.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Deutung liefern die neben den Änderungen der Linienform zu beobachtenden Resonanzverschiebungen. Auch hier treten deutliche Effekte nur bei Signalen auf, die als Mittelwert von Linien mit sehr unterschiedlicher Resonanzfrequenz aufzufassen sind (H^4 , H^{10} und H^6 , H^8). Daß im Tieftemperatur-Spektrum (Abbild. 1e) keine Signale eindeutig dem Isomeren **B** zugeordnet werden können, hat zwei Gründe: Einmal die geringe Konzentration an **B** und zum anderen die vermutlich weitgehende Überlagerung der Linien beider Spektren.

⁶⁾ J. E. Anderson und J. M. Lehn, J. Amer. chem. Soc. **89**, 81 (1967).

⁷⁾ Nach der Theorie von H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter (J. chem. Physics **21**, 279 (1953)).

NMR-Parameter im 2-Äthoxy-1-aza-bullvalen^{a)}1. Protonen H^3 , H^4 , H^{10}

$^{\circ}\text{C}$	$\nu_3^{\text{b)}$	$\nu_{4,10}^{\text{b)}$	$J_{3,4} = J_{3,10}^{\text{c)}$	Solvens	Spektrrentyp
+53	7.549	7.439	8.7	CS ₂	A ₂ B
+29	7.549	7.491	8.6	CS ₂	A ₂ B
-70	7.565	7.816	8.5	CS ₂	AB ₂

2. Protonen H^5 , H^6 , H^7 (H^9 , H^8 , H^7)

$^{\circ}\text{C}$	$\nu_5 = \nu_9^{\text{b)}$	$\nu_6 = \nu_8^{\text{b)}$	$\nu_7^{\text{b)}$	$J_{5,6} = J_{8,9}^{\text{c)}$	$J_{5,7} = J_{7,9}^{\text{c)}$	$J_{6,7} = J_{7,8}^{\text{c)}$	Solvens
+53	4.19	4.66	6.27	10.4 ₂	1.0	7.6 ₂	CS ₂
+29	4.19	4.59	6.27	10.4 ₁	1.0	7.6 ₁	CS ₂
-73	4.20	4.24		10.9 ₅	1.5 ^{d)}	7.3 ^{d)}	CS ₂
-73	4.00	4.07		10.8 ₅	1.3 ^{d)}	7.5 ^{d)}	CD ₃ OD

a) Vgl. auch I. c. 4).

b) In ppm, τ -Skala.

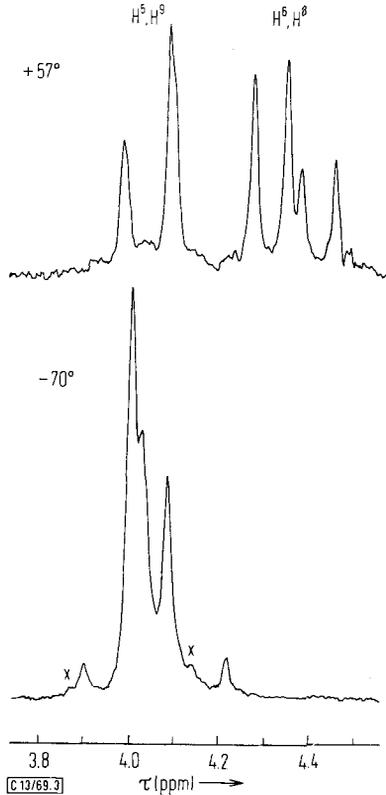
c) In Hz.

d) Fehler ca. ± 0.5 Hz.

Mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten war eine partielle Analyse des Tieftemperatur-Spektrums möglich. So erhielt man für das AB₂-System der Protonen H³, H⁴ und H¹⁰ (Abbild. 2b) die in der Tabelle aufgeführten Parameter, die mit der Struktur A vereinbar sind. Beim Vergleich mit den Daten des A₂B-Systems (Abbild. 2a), das bei 53° und 29° analysiert wurde, zeigt sich deutlich die diamagnetische Verschiebung, die für die Resonanzfrequenz $\nu_{4,10}$ mit abnehmender Temperatur auftritt, während sich ν_3 nur unbedeutend ändert. Strahlt man in einem weiteren Doppelresonanz-Experiment mit dem zweiten Hochfrequenz-Feld bei der Signalgruppe der Protonen H⁴ und H¹⁰ ein, so erhält man im olefinischen Absorptionsbereich die in Abbild. 3 gezeigten Spektren. Der bei 57° gemessene AM-Teil eines AMX-Systems steht dem bei -70° erhaltenen AB-Teil eines ABX-Systems gegenüber. Auch diese Beobachtung zeigt, daß die Symmetrieebene des Moleküls erhalten bleibt. Die Kopplung mit dem dritten Cyclopropan-Proton H³ ist nicht aufgelöst. Auch die Kopplungskonstanten zwischen Protonen verschiedener Doppelbindungen ($J_{5,9}$, $J_{5,8} = J_{6,9}$, $J_{6,8}$) sind offenbar klein genug, um den Spektrentyp nicht zu beeinflussen. Das AA'MM'X- bzw. AA'BB'X-System kann daher in guter Näherung als Drei-Spin-Fall behandelt werden. Aus der Analyse (Tab.) ist die paramagnetische Verschiebung der Resonanzfrequenz $\nu_{6,8}$ mit abnehmender Temperatur ersichtlich. Sowohl die Resonanzverschiebungen als auch die Zunahme des Betrages der Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ sind als Folge einer, der Temperaturabnahme parallel gehenden, Verlagerung des Gleichgewichts $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ zugunsten des Isomeren A anzusehen. Das in Abbild. 1e gezeigte Spektrum ist danach praktisch mit dem des reinen Isomeren A identisch.

Eine Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten für die Valenztautomerie $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ setzt im Gebiet des langsamen Austauschs⁸⁾ die Integration geeigneter Signalgruppen, im Gebiet des schnellen Austauschs⁸⁾ die Kenntnis der Resonanzfrequenz eines bestimmten Protons in den Strukturen A und B voraus. Beide Methoden sind hier nicht

⁸⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, Highresolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 218ff., McGraw Hill Book Co., New York 1959.



Abbild. 3. Signale der Protonen H^5, H^9 und H^6, H^8 von **2** unter Doppelresonanz-Bedingungen ($\omega_2 = \omega_{4,10}$) bei $+57^\circ$ und -70° C (Konz. 0.32 m in CD_3OD). Das Spektrum bei -70° wurde mit einem CAT-Speichergerät nach 25 Durchgängen erhalten; bei (x) äußere Linien eines AB-Teilspektrums

anwendbar. Für eine Abschätzung ist man deshalb auf Näherungen angewiesen. Nimmt man die Bedingungen $\nu_{4,10}$ (A) $\approx \nu_{6,8}$ (B) und $\nu_{6,8}$ (A) $\approx \nu_{4,10}$ (B) als gegeben an, so folgen nach der allgemeinen Gleichung⁸⁾ für die NMR-Parameter P

$$\tilde{P} = p_A P_A + p_B P_B \quad (1)$$

aufgrund der bei 29 und 53° beobachteten Mittelwerte $\tilde{\nu}$ von 4.59 und 7.49 bzw. 4.66 und 7.44 ppm Molverhältnisse von A : B = $91 : 9$ bzw. $89 : 11$. Benutzt man für eine entsprechende Abschätzung die Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ (A) und $J_{5,6}$ (B) sowie die bei höheren Temperaturen gemessenen Mittelwerte dieser Parameter, so lassen sich folgende Gleichungen formulieren:

$$\tilde{J}_{4,5} = p_A J_{4,5}(\text{A}) + (1 - p_A) J_{4,5}(\text{B})$$

$$\tilde{J}_{5,6} = p_A J_{5,6}(\text{A}) + (1 - p_A) J_{5,6}(\text{B}).$$

Mit den Annahmen $J_{4,5}$ (A) $\approx J_{5,6}$ (B) und $J_{5,6}$ (A) $\approx J_{4,5}$ (B) und den bei 53° bestimmten Größen $\tilde{J}_{4,5}$ und $\tilde{J}_{5,6}$ (8.2 bzw. 10.4 Hz⁴⁾) erhält man ein Molverhältnis von A : B = $84 : 16$ und für $J_{4,5}$ (A) einen Wert von 7.7 Hz. Übereinstimmend ergibt

sich somit der Befund, daß bei Raumtemperatur nur ca. 10% **B** im schnellen, reversiblen Gleichgewicht mit **A** vorliegen. Die Temperaturabhängigkeit der mit Hilfe der Resonanzfrequenzen ermittelten Gleichgewichtskonstanten liefert einen ΔH^0 -Wert von ca. 1.8 kcal/Mol zugunsten des Isomeren **A**. Bei -70° sollten nur noch ca. 2% **B** vorhanden sein.

Nach unseren Ergebnissen ist die Energiebarriere für die Umlagerungen vom Typ $\mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{C}$, $\mathbf{C} \rightleftharpoons \mathbf{D}$ usw. im Reaktionsschema I zu hoch (ca. 15–20 kcal/Mol), als daß diese Prozesse bei Raumtemperatur noch durch das NMR-Spektrum erfaßt werden könnten. Die Umlagerung $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$ besitzt dagegen eine geringere Aktivierungsschwelle, die nach dem Temperatur-Verhalten des Spektrums im Einklang mit Ergebnissen bei anderen Homotropiliden-Systemen^{5,9)} auf ca. 12 kcal/Mol abgeschätzt werden kann. Der Ersatz einer C=C- durch eine N=C-Doppelbindung erhöht also die Aktivierungsenergie der *Cope*-Umlagerung. Ein ähnlicher Heteroatom-Effekt ist beim *cis*-2-Vinyl-cyclopropan-carbaldehyd¹⁰⁾ und beim *cis*-2-Vinyl-cyclopropan-carbonester¹¹⁾ bekannt und möglicherweise auch beim *cis*-2-Vinyl-cyclopropylisocyanat¹²⁾ wirksam.

Den Herren Dr. P. Wegener und Dr. H. Bestian, Farbwerke Hoechst, danken wir für die Überlassung einer Probe von **2**, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Für die Messungen wurden entgaste Proben von **2** verwendet. Spektren wurden mit einem Varian HA-100 Spektrometer, ausgestattet mit temperaturvariabler Meßsonde, bei 100 MHz Meßfrequenz im Frequenz-sweep-Verfahren aufgenommen. Mindestens sechs Spektren wurden in beiden Richtungen des statischen Feldes registriert und die experimentellen Linienpositionen arithmetisch gemittelt. Für die Doppelresonanz-Experimente diente zusätzlich ein Hewlett-Packard-Digital-Oszillator, Modell 4204 A.

⁹⁾ G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 752 (1965).

¹⁰⁾ E. Vogel, *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962).

¹¹⁾ E. Vogel und R. Erb, *Angew. Chem.* **74**, 76 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 53 (1962).

¹²⁾ E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A. A. Bothner-By, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 1 (1965).