

Horst Kessler*) und Dieter Leibfritz**)

Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XXIV¹⁾

Hammett-Beziehung und sterische Einflüsse auf die Rotationen um partielle CN-Doppelbindungen in aromatischen Guanidiniumsalzen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. September 1970)

In aromatischen Pentamethylguanidinium-jodiden lassen sich zwei Rotationsprozesse um partielle CN-Doppelbindungen NMR-spektroskopisch erfassen. Die ermittelten Rotationsbarrieren sind linear mit den Hammettschen σ_p^- -Konstanten korrelierbar. Nach Umrechnung auf die Geschwindigkeitskonstanten bei 25° erhält man $\rho = -1.00$ für eine der zum Arylring γ -ständigen CN-Bindungen (Prozeß A) und $\rho = +1.09$ für die zum Arylring β -ständige CN-Bindung (Prozeß B). Mit zunehmender Größe von Alkylsubstituenten, die im Phenylring in *ortho*-Stellung zum Guanidiniumsystem stehen, steigt die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die β -CN-Bindung stark an, während die beobachtbare Rotation um die γ -CN-Bindung durch eine solche Substitution kaum beeinflusst wird. Diese Substituenteneinflüsse werden auch im Hinblick auf die planare Inversion am Stickstoff in den entsprechenden Guanidinen diskutiert.

Detection of Intramolecular Mobility by N.M.R. Spectroscopy, XXIV¹⁾

Hammett Correlation and Steric Influences on the Rotation around Partial CN Double Bonds in Aromatic Guanidinium Salts

Two rotational processes can be measured in aromatic pentamethylguanidinium iodides by n.m.r. spectroscopy. The found rotation barriers are linearly correlated to the Hammett constants of *p*-substituents in the aryl group: $\rho = -1.00$ (one of the CN-bonds in γ -position with respect to the aryl ring; process A) and $\rho = +1.09$ (β -CN-bond to aryl; process B). With increasing size of R in *ortho*-position to the guanidinium system the barrier of the β -CN-bond rotation increases, whereas the observed rotation about one γ -CN-bond is not affected. The influence of substitution is discussed with respect to the planar inversion of nitrogen in the corresponding guanidines.

Während über den Mechanismus der *syn-anti*-Isomerisierung in Iminen und über die Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeit der Isomerisierung dank NMR-spektroskopischer Untersuchungen der letzten Jahre relativ viel bekannt wurde^{2,3)},

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 6 Frankfurt/Main.

***) Z. Zt. California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.

1) XXIII. Mittel.: H. Kessler und D. Leibfritz, Chem. Ber. **104**, 2143 (1971), vorstehend.

2) H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 219 (1970), und dort zitierte Literatur.

3) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron [London] **26**, 1805 (1970); Liebigs Ann. Chem. **737**, 53 (1970).

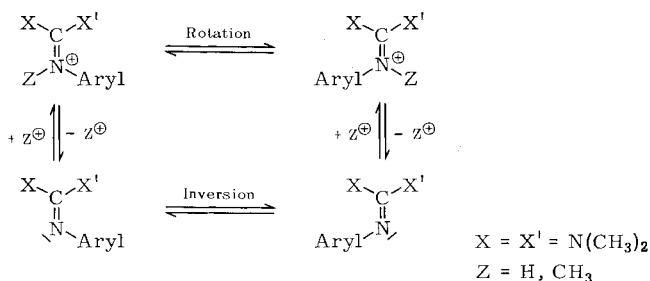
weiß man über Rotationsbarrieren um die CN-Doppelbindungen von Imoniumsalsen vergleichsweise wenig. Die hier vorliegenden Untersuchungen betreffen allerdings mesomere Guanidinium-Kationen, in denen drei partielle CN-Doppelbindungen vorliegen. Dem gleichen Bindungstyp gehören u. a. auch die Amide an, die intensiv



studiert wurden²⁾. Im folgenden werden zunächst die *N,N,N',N',N''*-Pentamethyl-*N''*-aryl-guanidiniumsalze beschrieben⁴⁾. Weitere Ergebnisse über aliphatische Guanidiniumsalze teilen wir in einer anderen Arbeit mit⁵⁾.

p-Substituierte Pentamethyl-aryl-guanidinium-jodide

Über die NMR-Spektren protonierter Guanidine, in denen bis zu vier Rotationsprozesse nebeneinander beobachtet werden können, haben wir bereits berichtet⁶⁾. Durch verschiedene Argumente wiesen wir nach, daß in diesen Verbindungen ein Deprotonierungs-Inversionsmechanismus für die *cis-trans*-Topomerisierung¹⁾ nicht in Frage kommt. Völlig unwahrscheinlich ist eine rasche Methylgruppenübertragung unter den Meßbedingungen in den Pentamethylguanidiniumsalzen ($Z = \text{CH}_3$).



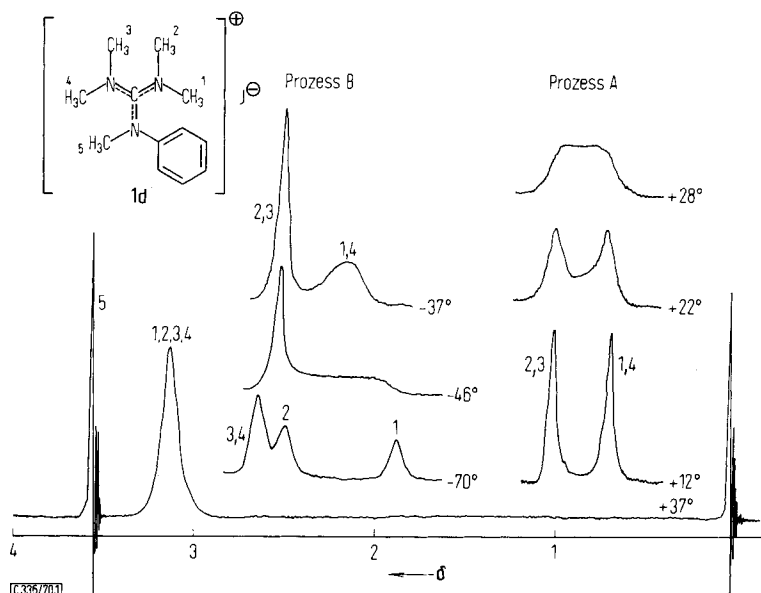
Gegenüber den protonierten Guanidinen⁶⁾ zeigen die alkylierten Verbindungen nur geringfügige Unterschiede im NMR-Spektrum (Abbild. 1).

Das Signal der Dimethylaminogruppen spaltet zunächst wie erwartet in ein Dublett auf (Prozeß A). Kühlt man die Probe noch weiter ab, so verdoppelt sich das Hochfeld-Signal nochmals (Prozeß B). Etwa 10° unterhalb der Koaleszenztemperatur wird auch das Tieffeld-Signal noch mit geringerer Aufspaltung in ein Dublett aufgespalten. Die Koaleszenzphänomene wurden nach den üblichen Verfahren²⁾ kinetisch ausgewertet. Die Aufspaltung des Tieffeld-Signals durch Prozeß B ergibt bei der Auswertung innerhalb des Meßfehlers die gleiche freie Aktivierungsenthalpie wie die entsprechende Auswertung des Hochfeld-Signals. Dieser Befund stimmt damit überein, daß die spektralen Veränderungen bei tiefen Temperaturen auf einem einzigen molekularen Prozeß beruhen. Wegen der Überlagerung der Bandensignale

4) Einen Teil der Ergebnisse haben wir bereits früher mitgeteilt: H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 427.

5) H. Kessler und D. Leibfritz, Veröffentlichung in Vorbereitung.

6) H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* [London] **25**, 5127 (1969).



Abbild. 1. NMR-Spektrum der Methylgruppen von Pentamethyl-phenyl-guanidiniumjodid (**1d**) in CDCl_3 (-46° und -70° in CH_2Cl_2)

Tab. 1. Kinetische Daten der Rotationen um CN-Bindungen in **1a**)



Nr.	R	σ_p^-	$\Delta\nu$ [Hz]	A ^{b)}		ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]	B ^{c)}	
				T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]		$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]
1a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0.60	14	9	14.5 ₅	45	-21	12.4
1b	OCH_3	-0.27	16	18	15.0	46	-32	11.8
1c	CH_3	-0.17	16	23	15.2	46	-42	11.3
1d	H	0	16	28	15.5	46	-46	11.1
1e	F	0.06	15	25	15.4	46	-43	11.2
1f	Cl	0.23	16	31.5	15.7	45	-54	10.7
1g	Br	0.23	16	32.5	15.7	45	-54	10.7
1h	CO_2CH_3	0.64	18	48	16.5	46	-64	10.2
1i	COCH_3	0.87	18	50	16.6	45	-66	10.1
1k	CN	1.00	17	52	16.7	45	-70	9.9
1l	NO_2	1.27	18	58	17.0	45	-80	9.4

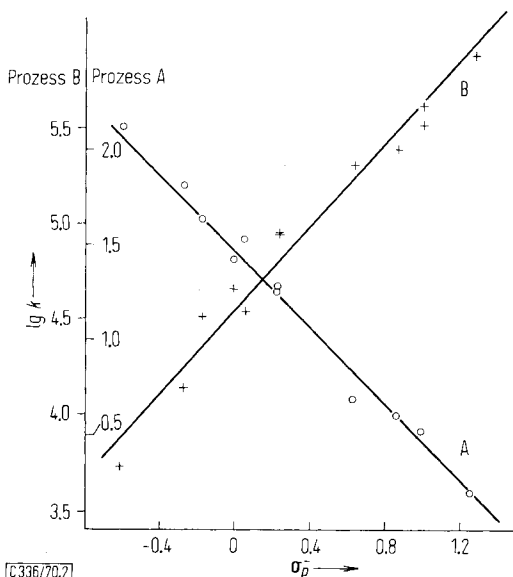
a) Meßfehler $\Delta\nu = \pm 1$ Hz für den Prozeß A und ± 2 Hz für B. Fehler der Temperaturbestimmung $\pm 2^\circ\text{C}$. Daraus folgt ein Fehler von $\Delta G_c^\ddagger = 0.3$ bzw. 0.2 kcal/Mol.

b) Lösungsmittel: CD_3NO_2 .

c) Lösungsmittel: CH_2Cl_2 . Auswertung der Signale 1 und 4.

verzichten wir im allgemeinen auf die Auswertung der tiefsten Koaleszenz, da dieser Wert ohnehin mit einem größeren Fehler behaftet ist und im Falle von **1l** schwierig erhältlich ist. Die Ergebnisse der *p*-substituierten Verbindungen **1** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Unter der Annahme von $\Delta S^\ddagger = 0$ kann man die Geschwindigkeitskonstanten k bei 25° ermitteln, deren Logarithmen mit den *Hammettschen* σ -Werten korrelierbar sind (Abbild. 2). Die Aktivierungsentropie läßt sich zwar durch Linienformanalyse bestimmen, es hat sich jedoch gezeigt, daß die Fehler dieses Verfahrens bei der Koaleszenz des ungekoppelten AB-Falles beträchtlich sind. Das liegt daran, daß der verwendbare Temperaturbereich klein ist und Fehler wie die Änderung der Signalaufspaltung $\Delta\nu$ (ohne Austausch) in der Nähe der Koaleszenztemperatur nur näherungsweise durch Extrapolation berücksichtigt werden können⁷⁾. Die Linienformanalyse ist daher nur bei enormem Meßaufwand und besonders bei Koaleszenz komplizierter Spektren (z. B. A_2BC zu A_2B_2 usw.⁸⁾) sinnvoll, da dann der Temperaturbereich stark erweitert wird. Für die qualitative Interpretation von Substituenteneffekten halten wir die hinreichend genau bestimmbaren ΔG_c^\ddagger -Werte für völlig ausreichend (vgl. dazu auch Diskussion in I. c. 2.⁹⁾). Ein Wert von $\Delta S^\ddagger = 0$ wurde angenommen, weil sich bei exakten Messungen von Rotationsbarrieren um partielle CN-Doppelbindungen herausgestellt hat, daß die Aktivierungsentropien sehr klein sind¹⁰⁾. Auch ein hypothetischer, aber nicht wahrscheinlicher Wert von $\Delta S^\ddagger = +10$ oder -10 Clausius ändert an der Interpretation nichts.



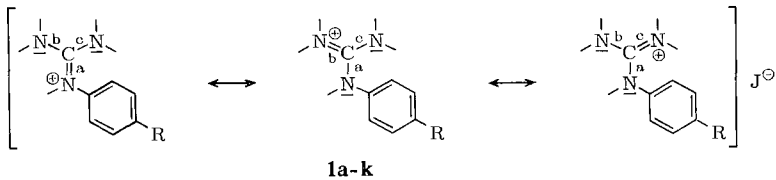
Abbild. 2. Hammett-Korrelationen der Rotationen A und B in *p*-substituierten Guanidiniumjodiden I

- 7) H. G. Schmid, H. Friebohn, S. Kabuss und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966).
 8) Vgl. z. B. D. A. Kleier, G. Binsch, A. Steigel und J. Sauer, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3787 (1970).
 9) A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 400 (1970).
 10) M. Rabinowitz und A. Pines, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1585 (1969).

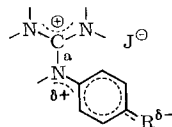
Man erhält aus Abbild. 2 $\rho_{25^\circ} = -1.00$ ($\lg k_0 = 1.45$, Korrelationskoeffizient $r = 0.99$) für den Prozeß A bei hohen Temperaturen. Für den bei tiefer Temperatur erfolgenden Prozeß B wurde $\rho_{25^\circ} = +1.09$ ($\lg k_0 = 4.56$, $r = 0.98$) bestimmt. Das entgegengesetzte Vorzeichen der ρ -Werte erlaubt eine Deutung des beobachteten Phänomens.

Das Guanidinsystem ist wegen der optimalen Konjugation nahezu planar. Eine völlige Koplanarität aller Dimethylaminogruppen ist jedoch wegen ihrer gegenseitigen sterischen Hinderung ausgeschlossen. Dies betrifft besonders den aromatischen Ring, dessen sterische Hinderung mit der zu ihm *cis*-ständigen Dimethylaminogruppe besonders groß ist. Geringfügige Abweichungen von der koplanaren Anordnung vermindern jedoch wegen der \cos^2 -Abhängigkeit der Konjugation die letztere nur wenig. Es stellt sich dabei ein mittlerer Gleichgewichtszustand zwischen dem einebnenden Effekt der Konjugation und dem sterischen Effekt, der das System aus der Ebene drückt, ein. Vgl. dazu die entsprechende Diskussion bei den Ketenaminalen¹¹⁾.

Für die Aufspaltung der *N*-Methylsignale in den NMR-Spektren kommen die Rotationsprozesse um die drei partiellen CN-Doppelbindungen a, b und c in Frage.



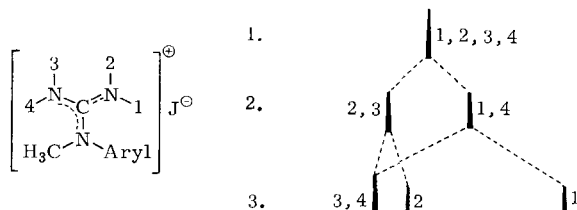
Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen, so wird ersichtlich, daß elektronenziehende Substituenten R den Doppelbindungscharakter der Bindungen b und c verstärken, da das Elektronenpaar des Stickstoffs am Phenylring mit zunehmendem Elektronen zug von R für die Konjugation des Guanidinsystems immer weniger zur Verfügung steht. Im Extremfall würde die Konjugation über die Bindung a völlig aufgehoben sein. Das über die Bindung a mit dem Amidinsystem verknüpfte *p*-substituierte Anilin würde dann wegen der nun allein wirksamen sterischen Hinderung um 90° um die Bindung a verdreht sein. Von diesem Fall ist man aber sogar in der *p*-Nitro-Verbindung noch weit entfernt, denn die Verdrehung um a aus der koplanaren Anordnung erfordert noch über 9 kcal/Mol.



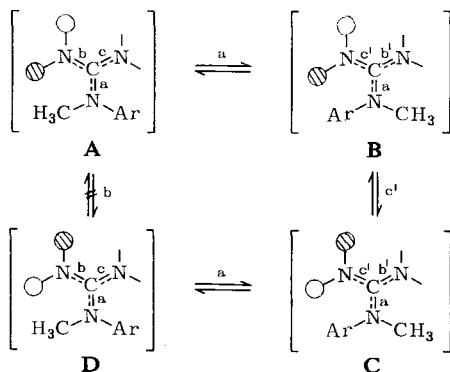
Man erwartet daher für die Rotation um a einen positiven und für die Rotationen um b und c einen negativen ρ -Wert. Daraus folgt, daß dem ersten beobachteten Koaleszenzphänomen A (bei „hoher“ Temperatur) das „Einfrieren“ der Rotation um b und c zugrunde liegt, hingegen die Rotation um a noch schnell erfolgt. Bei tiefer Temperatur „friert“ schließlich die Rotation um a ebenfalls ein und verursacht die

¹¹⁾ H. Kessler, Chem. Ber. **103**, 973 (1970).

weitere Aufspaltung des Hochfeld-Signals (Prozeß B). Das nunmehr erhaltene Dreilinienspektrum mit den Intensitäten 2 : 1 : 1 wird dann folgendermaßen interpretiert:



1. Bei „hoher“ Temperatur fallen alle Methylsignale (1,2,3,4) der Dimethylamino-gruppen zusammen. Die Rotation um *b* oder um *c* könnte in diesem Bereich jedoch schon eingefroren sein. Der Austausch der diastereotopen Gruppen erfolgt dann nach vorheriger Rotation um die Bindung *a*. Nehmen wir an, daß die Rotation um *b* lang-



sam sei, so ist die direkte Umwandlung $A \rightleftharpoons D$ nicht möglich. Da jedoch die Rotation um *a* und *c'* schnell ist, kann der Austausch der Methylgruppen an der Bindung *b* über das Schema $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D$ erfolgen.

Entsprechendes gilt bei gehinderter Rotation um *c*.

Die höchste Barriere läßt sich also aus den Spektren nicht bestimmen. Wir nehmen jedoch an, daß die Barrieren von *b* und *c* vergleichbare Größenordnungen besitzen¹²⁾.

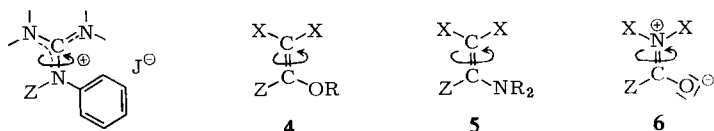
2. Beim Abkühlen frieren erst die Rotationen um *b* und *c* ein, und man erhält die Methylgruppensignale von 2 und 3 bei tiefem Feld, während die Methylgruppensignale von 1 und 4 durch den Einfluß des Arylrestes nach hohem Feld verschoben werden. Der beobachtete Temperaturprozeß betrifft diejenige Rotation um *b* oder *c*, die die geringere Barriere besitzt.

3. Bei noch tieferer Temperatur friert die Rotation um *a* ebenfalls ein. Das Signal von 1 und 4 spaltet wegen des größeren Unterschiedes der chemischen Verschiebung zwischen 1 und 4 zuerst auf, wobei das Signal der Methylgruppe 4 nach tiefem Feld wandert und sich nur noch geringfügig von den Resonanzlagen von 2 und 3 unter-

¹²⁾ Bei schneller Rotation um *a* findet natürlich ein schneller Austausch $b \rightleftharpoons c$ statt, wodurch beide Rotationen für die NMR-Spektroskopie äquivalent werden.

scheidet, während das Signal der Methylgruppe 1 nunmehr allein unter dem Einfluß des Arylrestes nach hohem Feld verschoben wird. Da die Tieftemperaturaufspaltung der Signale von 2 und 3 kleiner als die von 1 und 4 ist, tritt das Koaleszenzphänomen für 2 und 3 erst bei tieferer Temperatur ein.

Ein weiteres Argument dafür, daß die tieferen Koaleszenztemperaturen der Rotation um a zuzuordnen sind, folgt aus dem Einfluß des Restes Z in den Substanzen **1d**, **2** und **3**.



1d: Z = CH₃

2: Z = H

3: Z = C₂H₅

Mit zunehmender Größe des Restes Z in der Reihe **2** (Z = H) → **1d** (Z = CH₃) → **3** (Z = C₂H₅) nimmt die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um a ab. Wir fanden für **2**: $\Delta G^\ddagger = 12.5$ kcal/Mol in CDCl₃, für **1d**: $\Delta G^\ddagger = 11.1$ kcal/Mol in CDCl₃ und in CH₂Cl₂ sowie für **3** $\Delta G^\ddagger = 11.0$ kcal/Mol ($\Delta\nu = 50$ Hz; $T_c = -46^\circ$) in CH₂Cl₂. Der Grund für diese Reihenfolge dürfte in der Anhebung des Grundzustandes der koplaren Anordnung mit zunehmender Größe des Restes Z infolge der sterischen Hinderung sein. Ein entsprechender Effekt wurde für die CC-Doppelbindung in den Vinyläthern^{13a)} **4** und Enaminen **5**^{13b)} sowie an der partiellen Doppelbindung in Amiden²⁾ **6** gefunden.

Der Gang der freien Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die Bindungen b und c in der Reihe **2**: $\Delta G^\ddagger = 12.9$ bzw. 11.2 kcal/Mol⁶⁾, **1d**: $\Delta G^\ddagger = 15.5$ kcal/Mol und **3**: $\Delta G^\ddagger = 15.5$ kcal/Mol ($\Delta\nu = 15.3$ Hz, $T_c = 18^\circ$) in CD₃NO₂ läßt sich dagegen mit vereinfachten Modellbetrachtungen nicht eindeutig erklären.

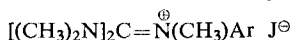
***o*-Substituierte Pentamethyl-aryl-guanidinium-jodide**

Bei den protonierten Guanidinen mit *o*-substituierten Arylresten liegt zumindest im Falle der 2,4,6-Triisopropylverbindung die gemessene freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung an der Bindung a in der Größenordnung der Aktivierungsbarriere für den Protonenaustausch⁶⁾. Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation kann daher nur in der methylierten Verbindung exakt bestimmt werden.

Die untersuchten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Zunächst fällt auf, daß bei der *o*-Methyl- (**7a**) und der 2,4-Dimethylverbindung (**7b**) beide Koaleszenzen im selben Temperaturbereich erfolgen. Die ΔG^\ddagger -Werte sind daher auch mit größeren Fehlern behaftet (± 0.5 kcal/Mol). Außerdem sind die Barrieren der Rotationen um die Bindungen b und c in allen Fällen ungefähr gleich groß (ΔG^\ddagger ca. 14 kcal/Mol). Diese Barriere betrifft nun im Gegensatz zu dem Prozeß A in den *p*-substituierten Guanidiniumsalzen **1** die Barriere der Rotation c in *Z*-Stel-

¹³⁾ ^{13a)} Y. Shvo, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5923; ^{13b)} Y. Shvo und H. Shanan-Atidi, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6683 (1969).

Tab. 2. Kinetische Daten *o*-substituierter Pentamethyl-aryl-guanidinium-jodide^{a)}

Nr.	Ar	Solvens	A			B			
			$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^* [kcal/Mol]	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^* [kcal/Mol]	
7a	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	CD ₃ NO ₂	34	7	14.0 ^{b)}	CD ₃ NO ₂	34	7	14.0 ^{b)}
7b	2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CD ₃ NO ₂	34	12	14.2 ^{b)}	CD ₃ NO ₂	34	12	14.2 ^{b)}
7c	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₂ Cl ₂	34	13	14.3	Formamid	31	136	20.8
7d	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	CH ₂ Cl ₂	34	14	14.3	Formamid	31	144	21.2 ^{d)}
7e	2.4.6-(C ₂ H ₅) ₃ C ₆ H ₂	— ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}	Formamid	31	168	22.4 ^{e)}
7f	2.4.6-(i-C ₃ H ₇) ₃ C ₆ H ₂	CH ₂ Cl ₂	29	8	14.1	Formamid	28	195	24.0 ^{f)}

^{a)} Fehler: $\Delta\nu = \pm 1$ Hz, $T_c = \pm 2^\circ$, $\Delta G_c^* = \pm 0.2$ kcal/Mol.

^{b)} Fehler wegen des etwa gleichzeitigen Zusammenfalls aller drei Signale größer; ca. ± 0.5 kcal/Mol.

^{c)} Nicht gemessen.

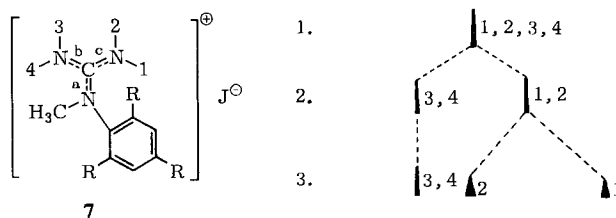
^{d)} In 1.2.4-Trichlor-benzol: $\Delta\nu = 38$ Hz; $T_c = 147^\circ$; $\Delta G_c^* = 21.1$ kcal/Mol.

^{e)} In 1.2.4-Trichlor-benzol: $\Delta\nu = 39$ Hz; $T_c = 175^\circ$; $\Delta G_c^* = 22.5$ kcal/Mol.

^{f)} In 1.2.4-Trichlor-benzol: $\Delta\nu = 34$ Hz; $T_c > 180^\circ$; $\Delta G_c^* > 23$ kcal/Mol.

lung¹⁴⁾ zum Phenylring, denn die Barriere der Rotation um a ist in den sterisch gehinderten Salzen 7 höher als bei b und c. Bei „langsamer“ Rotation um a sollte sich aber jede Rotationshinderung um b oder c im Spektrum auswirken, sofern die Differenz der chemischen Verschiebung der diastereotopen Gruppen im „eingefrorenen“ Zustand groß genug ist. Dies ist für c sicher der Fall, da die Gruppe 1 in *cis-cis*-Stellung zum Phenylring eine starke Hochfeld-Verschiebung erfährt. Die Zuordnung zur Rotation um c ist daher auch eindeutig. Die Signale von Methylgruppe 3 und 4 werden im Spektrum allerdings (auch bei langsamer Rotation) nicht aufgelöst, wie wir schon oben bei den *p*-substituierten Guanidinium-jodiden zeigten, in denen die Rotation um b mit Sicherheit langsam ist. Die Barriere für b ist daher aus dem Spektrum nicht zu erhalten. Wir nehmen jedoch an, daß b und c Rotationsbarrieren ähnlicher Größenordnung besitzen.

Daher ergibt sich jetzt folgendes Aufspaltungsbild:



1. Bei hoher Temperatur sind alle drei Rotationen schnell im Sinne der NMR-Zeitskala²⁾.

2. Beim Abkühlen „friert“ zunächst die Rotation um a (in 7a und 7b etwa gleichzeitig mit c und wahrscheinlich auch mit b) ein. Jedes Signal des Dubletts entspricht einer Dimethylaminogruppe.

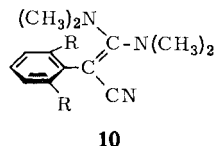
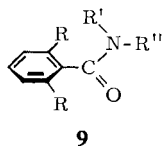
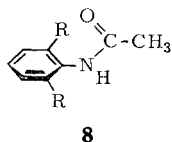
¹⁴⁾ Die *Z*-Stellung¹⁵⁾ folgt aus der chemischen Verschiebung. Die Signale in *cis*-Stellung zum Phenylring werden durch den Anisotropie-Einfluß nach hohem Feld verschoben.

¹⁵⁾ Bezüglich der Nomenklatur siehe I. c. 1).

3. Bei tiefer Temperatur wird auch die Rotation um die Bindung *c* im Sinne der NMR-Zeitskala gehindert. Die direkt oberhalb des aromatischen Ringes liegende *N*-Methylgruppe **1** ist gegenüber den Signalen der restlichen *N*-Methylgruppen stark nach hohem Feld verschoben.

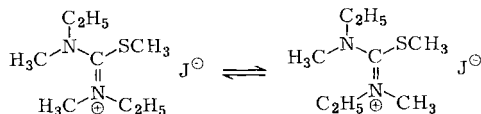
Besonders interessant ist die starke Zunahme der freien Aktivierungsenthalpie für die Rotation um *a*. Der ΔG^\ddagger -Wert für **7f** liegt mit 24.0 kcal/Mol (in Formamid) gerade an der Grenze der Erfäßbarkeit durch die NMR-Methode²⁾. Der Einfluß des Solvens ist in erster Näherung zu vernachlässigen. Beispielsweise erhält man für **7a** und **7b** in CDCl_3 ähnliche Werte wie in CD_3NO_2 . Der Prozeß B ist in **7c**–**7f** in CD_3NO_2 bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (101°) nicht zu beobachten; die Barrieren sind also >18.9 kcal/Mol. In 1.2.4-Trichlor-benzol sind die Barrieren für den Prozeß B in **7d**–**7f** ebenso groß wie in Formamid (vgl. Tab. 2, Anmerkung d–f). Die Rotation um die zum Aryl-Rest β -ständige partielle Doppelbindung *a* wird also durch große Reste in *o,o'*-Stellung sterisch behindert.

Ähnliche Effekte wurden bereits früher an Acetaniliden **8**¹⁶⁾, Benzaniliden **9**¹⁷⁾ und Ketenaminalen **10**¹¹⁾ gefunden.



Dieser Tatbestand unterstreicht die Nützlichkeit des sterischen Effektes *o*-ständiger Substituenten als Unterscheidungskriterium zwischen planarer Inversion^{1.2,18)} und Rotation um die CN-Doppelbindung.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, daß Rotationen um partielle CN-Doppelbindungen in Guanidiniumsalzen relativ leicht möglich sind. Frühere vergebliche Versuche zur Darstellung *cis-trans*-isomerer Imoniumsalze¹⁹⁾ an ähnlichen Systemen werden verständlich, wenn man die leichte Isomerisierung durch Rotation in diesen Verbindungen in Betracht zieht. Unter den Reaktionsbedingungen und bei den ange-

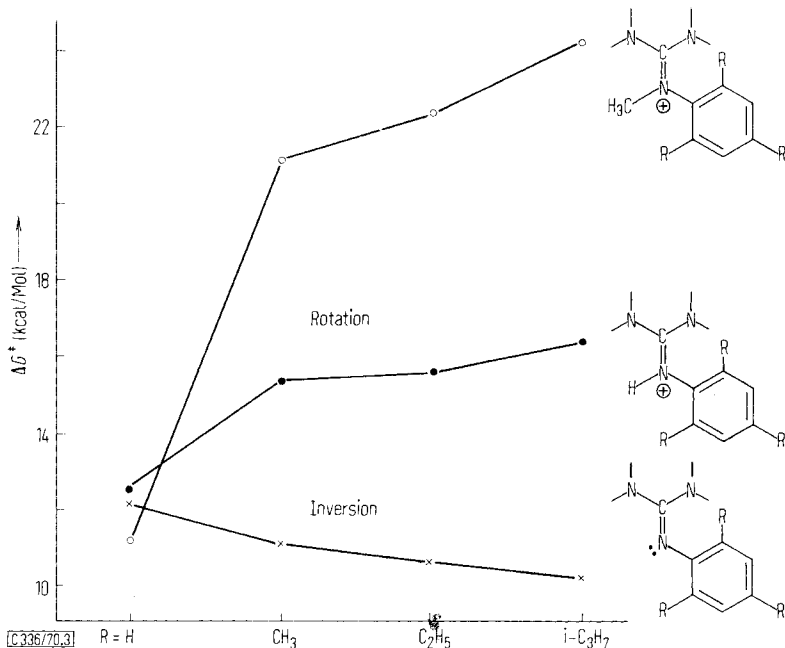


¹⁶⁾ H. Kessler und A. Rieker, Z. Naturforsch. **22b**, 456 (1967); Liebigs Ann. Chem. **708**, 57 (1967).

¹⁷⁾ D. Lauer und H. A. Staab, Chem. Ber. **101**, 864 (1968); A. Mannschreck, A. Mattheus und G. Rissmann, J. molecular Spectroscopy **23**, 15 (1967).

¹⁸⁾ ^{18a)} A. Rieker und H. Kessler, Z. Naturforsch. **21b**, 939 (1966); ^{18b)} D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967); ^{18c)} H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron [London] **26**, 1805 (1970); ^{18d)} D. Leibfritz und H. Kessler, Chem. Commun. **1970**, 655; ^{18e)} H. Kessler und D. Leibfritz, Liebigs Ann. Chem. **737**, 53 (1970).

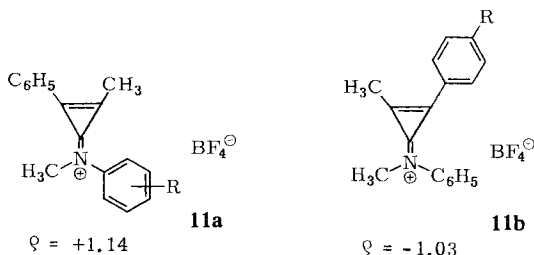
¹⁹⁾ H. Lecher, F. Graf, C. Heuck, K. Köberle, F. Gnädinger und F. Heydweiller, Liebigs Ann. Chem. **445**, 35 (1925).



Abbild. 3. Der sterische Einfluß *o,o'*-ständiger Substituenten auf Isomerisierungen an CN-Doppelbindungen, Inversion und Rotation

wendeten Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht beider Rotamerer sehr schnell ein. Das konnte durch NMR-Untersuchung von Thiuroniumsalzen gezeigt werden^{4, 20, 21}.

Zur Erfassung der Rotationsbarriere der Imoniumdoppelbindung bedarf es allerdings einer starken Aktivierung z. B. durch elektronenschiebende Reste am Kohlenstoff der Doppelbindung und elektronenziehende Reste am Imonium-Stickstoff. Dies zeigten Untersuchungen von *Krebs* und *Breckwolddt* an Cyclopropenyliden-imoniumsalzen **11a** deutlich²²). Übereinstimmend mit dem von uns gemessenen ρ -Wert für



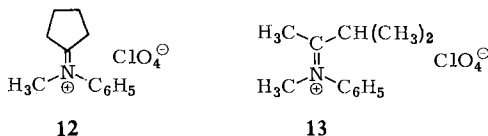
²⁰ H. Kessler und H. O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **82**, 666 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 641 (1970).

²¹ G. Toth, I. Toth und L. Toldy, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 5299.

²² A. Krebs und J. Breckwolddt, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 3797; A. Krebs, persönliche Mitteilung.

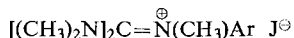
den Prozeß B in **1** (Rotation um die Bindung a mit $\rho = +1.09$) wurde in **11a** $\rho = +1.14$ für die Phenylsubstitution am Stickstoff gefunden. Der entgegengesetzte Effekt wurde bei entsprechender Substitution im Cyclopropenring (in **11b**) beobachtet.

Bei geringerer Substituentenaktivierung erweist sich die CN-Doppelbindung als sehr rotationsstabil. Wir konnten beispielsweise in **12** NMR-spektroskopisch keine Rotation mehr nachweisen ($T_c > 150^\circ$, Zers.). Äquilibrierungsversuche an **13** ergaben sogar für die untere Grenze der Barriere einen Wert von 30 kcal/Mol²²).



Zusammenfassend läßt sich also absehen, daß Imoniums Salze des Typs **12** bzw. **13** relativ stabile *cis-trans*-Isomere bzw. *cis-trans*-Topomere¹⁾ geben sollten.

Tab. 3. Eigenschaften der Pentamethyl-aryl-guanidinium-jodide



Nr.	Arylrest	Schmp.	NMR-Spektren ^{a)}		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
			Solvens	N(CH ₃) ₂		NCH ₃ Aryl	C	H	N	J
1a	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	104°	CDCl ₃	3.07	3.47	C ₁₄ H ₂₅ N ₄ J (376.3)	Ber. 44.69 Gef. 44.82	6.70 6.93	14.89 14.59	33.73 33.61
1b	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	172°	CDCl ₃	3.10	3.52	C ₁₃ H ₂₂ N ₃ OJ (363.3)	Ber. 42.98 Gef. 43.25	6.11 6.40	11.57 11.31	34.94 35.28
1c	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	126°	CDCl ₃	3.10	3.53	C ₁₃ H ₂₂ N ₃ J (347.3)	Ber. 44.96 Gef. 45.16	6.39 6.57	12.10 12.37	36.55 36.53
1d	C ₆ H ₅	133°	CDCl ₃	3.09	3.53	C ₁₂ H ₂₀ N ₃ J (333.2)	Ber. 43.25 Gef. 42.96	6.05 6.33	12.61 12.83	38.09 38.43
1e	4-F-C ₆ H ₄	192°	CDCl ₃	3.13	3.57	C ₁₂ H ₁₀ FN ₃ J (351.2)	Ber. 41.04 Gef. 41.27	5.45 5.90	11.97 12.00	36.13 36.20
1f	4-Cl-C ₆ H ₄	154°	CDCl ₃	3.13	3.55	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₃ J (367.7)	Ber. 39.20 Gef. 39.40	5.21 5.26	11.43 11.49	34.52 34.80
1g	4-Br-C ₆ H ₄	169°	CDCl ₃	3.13	3.57	C ₁₂ H ₁₀ BrN ₃ J (412.1)	Ber. 34.97 Gef. 35.22	4.65 4.91	10.20 9.94	30.78 30.88
1h	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄	167°	CDCl ₃	3.13	3.62	C ₁₄ H ₂₂ N ₃ O ₂ J (391.3)	Ber. 42.98 Gef. 42.79	5.64 5.87	10.74 10.36	32.44 32.21
1i	4-CH ₃ CO-C ₆ H ₄	164°	CDCl ₃	3.10/3.29	3.62	C ₁₄ H ₂₂ N ₃ OJ (375.3)	Ber. 44.81 Gef. 44.63	5.91 6.14	11.12 10.88	33.86 34.11
1k	4-NC-C ₆ H ₄	198°	CDCl ₃	3.12/3.32	3.62	C ₁₃ H ₁₉ N ₄ J (358.2)	Ber. 43.59 Gef. 43.65	5.47 5.77	15.64 15.82	35.43 35.63
1l	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	178°	(CD ₃) ₂ SO	2.83/3.15	3.43	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ J (378.2)	Ber. 38.11 Gef. 38.39	5.06 5.28	14.82 14.66	33.56 33.92
7a	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	168°	CDCl ₃	3.10	3.58	C ₁₃ H ₂₂ N ₃ J (347.3)	Ber. 44.96 Gef. 44.78	6.39 6.72	12.10 11.85	36.55 36.53
7b	2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	159°	CDCl ₃	3.10	3.55	C ₁₄ H ₂₄ N ₃ J (361.3)	Ber. 46.50 Gef. 46.78	6.70 6.74	11.63 11.89	35.13 35.23
7c	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	245°	CDCl ₃	2.75/3.35	3.47	C ₁₄ H ₂₄ N ₃ J (361.3)	Ber. 46.50 Gef. 46.79	6.70 6.53	11.63 11.76	35.13 35.36
7d	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	171°	(CD ₃) ₂ SO	2.70/3.28	3.60	C ₁₅ H ₂₆ N ₃ J (375.3)	Ber. 48.01 Gef. 47.75	6.98 7.06	11.20 11.05	33.82 33.66
7e	2.4.6-(C ₂ H ₅) ₃ C ₆ H ₂	133°	(CD ₃) ₂ SO	2.60/3.33	3.49	C ₁₈ H ₃₂ N ₃ J (417.4)	Ber. 51.79 Gef. 52.00	7.73 7.61	10.07 10.06	30.40 30.58
7f	2.4.6-(i-C ₃ H ₇) ₃ C ₆ H ₂	273°	(CD ₃) ₂ SO	2.63/3.08	3.27	C ₂₁ H ₃₈ N ₃ J (459.6)	Ber. 54.90 Gef. 55.13	8.34 8.57	9.15 9.10	27.62 27.42

^{a)} δ -Skala (ppm von TMS), Meßtemperatur 37°.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen und Herrn *P. F. Bley* für die Hilfe bei der Ausführung der Synthesen.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Messungen wurden an einem Varian-Gerät A 60 mit dem V 6040-Temperaturzusatz durchgeführt. Die Temperatur wurde mit geeichten internen Methanol- bzw. Glykolkapillaren bestimmt. Die Temperaturmessung ist dadurch mit geringem apparativem Fehler behaftet, der kleiner ist als wenn man die Temperatur mit der Referenzprobe bestimmt.

Darstellung der Guanidiniumsalze: Die *Guanidiniumjodide* erhält man aus den bereits beschriebenen Guanidiniumbasen^{18c)} und Alkyljodid: 0.1 Mol des *Guanidins* wird in 50 ccm absol. Benzol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 0.12 Mol *Methyljodid* in 20 ccm absol. Benzol. Die Lösung wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen zwischen 85 und 100%. Die Eigenschaften und die chemischen Verschiebungen der Dimethylaminogruppen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

[336/70]
