

## Struktur konjugierter Cyclopropyl-Anionen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopischer Nachweis einer solvensabhängigen Konfigurationsumkehrung an Cyclopropyl(1-lithiocyclopropyl)- acetylen

Gert Köbrich\*, Dieter Merkel und Karl Imkampé

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover,  
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

Eingegangen am 27. Februar 1973

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Titelverbindung wurden in Benzol, THF und deren Mischungen gemessen. In Benzol liegt eine Struktur **4** mit pyramidaler Anordnung am lithiierten C-Atom vor. Sie erfährt auf Zusatz von THF eine Konfigurationsumkehrung, bei der das aus der solvatisierten Spezies **5** reversibel gebildete, pyramidale Carbanion **6** als Zwischenstufe und das planare Carbanion **7** als Übergangszustand auftreten. Nach EHT-Rechnungen beträgt der Energieunterschied zwischen dem abgeflacht-pyramidalen Carbanion minimaler Energie (Bindungswinkel 135°) und der planaren Struktur **7** 4 kcal/mol. Die verantwortlichen Solvationseffekte werden diskutiert.

### Structure of Conjugated Cyclopropyl Anions. <sup>1</sup>H-N.M.R. Spectroscopic Evidence for a Solvent-dependent Invertomerization of Cyclopropyl(1-lithiocyclopropyl)acetylene

<sup>1</sup>H-n.m.r. spectra of the title compound were measured in benzene, THF, and mixtures of both solvents. A structure **4**, in which the lithiated C-atom is pyramidal, is realized in benzene. An inversion of configuration is effected on addition of THF, in which the pyramidal carbanion **6**, formed from the solvated species **5**, is involved as intermediate and the planar carbanion **7** as transition state. According to EHT calculations the difference in energy between the flattened pyramidal carbanion of minimal energy (bond angle 135°) and the planar structure **7** is 4 kcal/mole. The essential solvation effects are discussed.

Cyclopropyl-Anionen und lithiierte Cyclopropane (als potentielle Anionen) sind in der Regel konfiguratív stabil<sup>1)</sup>; als experimenteller Beleg dient meist die Erhaltung der Konfiguration im Folgeprodukt beim Einsatz optisch aktiver oder diastereomerer Substrate<sup>2,3)</sup>. Ausnahmen gibt es bislang nur bei Verbindungen mit Heterosubstituenten. So liefert das (in Äther bereitete)  $\alpha$ -lithiierte Nitril **1** auch bei  $-80^{\circ}\text{C}$  ausschließlich racemische Produkte<sup>4)</sup>. Die sich für die Konfigurationsuntersuchung anbietende NMR-Spektroskopie wurde trotz wegweisender Arbeiten bei den isoelektronischen Aziridinen<sup>5,6)</sup> bisher wenig genutzt: Das NMR-Spektrum des Cyclo-

<sup>1)</sup> D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965.

<sup>2)</sup> H. M. Walborsky und F. J. Impastato, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5835 (1959); **84**, 4838 (1962); H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young, ebenda **86**, 3283 (1964).

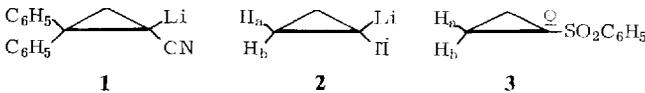
<sup>3)</sup> D. E. Applequist und A. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **83**, 862 (1961).

<sup>4)</sup> H. M. Walborsky und F. M. Hornyak, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6026 (1955); vgl. H. M. Walborsky und J. M. Motes, ebenda **92**, 2445 (1970); H. M. Walborsky, A. A. Youseff und J. M. Motes, ebenda **84**, 2465 (1962).

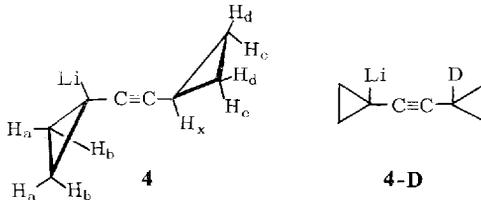
<sup>5)</sup> A. T. Bottini und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5126 (1956); **80**, 5203 (1958); A. Loewenstein, J. F. Neumer und J. D. Roberts, ebenda **82**, 3599 (1960).

<sup>6)</sup> J. B. Lambert in N. L. Allinger und E. L. Eliel (Herausgeber), Topics in Stereochemistry **6**, 19 (1971).

propyllithiums (2) bestätigt die Integrität der Protonen für mindestens  $1/80 \text{ s}^{7)}$  und insoweit die Ergebnisse an chiralen Analogen. Dagegen sind  $\alpha$ -anionisiertes Cyclopropylphenylsulfon (3) und dessen 2,2-Dimethyl-Derivat (in DMSO) konfigurativ labil, wie die Koaleszenz der  $H_a$ - und  $H_b$ -Signale bei erhöhter Temperatur zeigt; wegen der ungesicherten Struktur von Sulfonyl-Carbanionen ist indessen nicht entschieden, ob eine *Inversion* am pyramidalen oder eine *Rotation* der Sulfonylgruppe um ein planares Cyclopropyl-Anion vorliegt<sup>8)</sup>.



Nachfolgend berichten wir über eine spektroskopische Studie<sup>9)</sup> am lithiierten Dicyclopropylacetylen (4), die eine bei heteroatomfreien Cyclopropylverbindungen bislang nicht bekannte Inversion am anionischen Zentrum und zudem einen signifikanten Solvenseffekt auf diesen Prozeß aufzeigt.



Reine Lösungen von **4** lassen sich in Benzol und ätherischen Medien aus dem isolierten Feststoff bereiten<sup>9)</sup>. Das NMR-Spektrum der Benzol-Lösung (bei  $34^\circ\text{C}$ ) zeigt zwei durch Kopplungen verbreiterte Peaks bei  $\delta$  1.11 und 0.82 ppm sowie ein Multipllett zwischen 0.7 und 0.3 ppm (Abb. 1a). Der Doppelpeak wird aus noch zu besprechenden Gründen den Protonen  $H_a$  und  $H_b$  des metallierten Ringes, das Multipllett den Protonen  $H_c$  und  $H_d$  des unmetallierten Ringes zugeordnet (Formel **4**). Da die Bandenintegration ein Protonenverhältnis von 5:4 ergibt, ist in dem Doppelpeak, und zwar in dessen größerem Signal bei  $\delta$  1.11 ppm, das Multipllett des restlichen Protons  $H_x$  versteckt, wie auch die in diesem Intervall absorbierenden propargylständigen Protonen des unmetallierten Dicyclopropylacetylens<sup>10)</sup> nahelegen. Um dies zu prüfen und damit mögliche Unsicherheiten in der Aussage zu eliminieren, wurde auch das deuterierte Analoge **4-D** vermessen. Bei ihm sind, wie erwartet, die Signalintensitäten bei  $\delta$  1.11 und 0.82 ppm untereinander und als Summe im Vergleich zum Multipllett bei höherem Feld gleich.

Versetzt man Benzollösungen von **4** (oder **4-D**) bei Normaltemperatur mit kleinen zunehmenden Portionen THF, so bewegen sich die Signale der Protonen  $H_a$  und  $H_b$  unter Verbreiterung aufeinander zu, erreichen den Koaleszenzpunkt mit  $\bar{\delta} = 0.97$  ppm und bilden auf weitere THF-Zugabe schließlich ein scharfes Singulett (Abb. 1). Die

<sup>7)</sup> D. Seyferth und H. M. Cohen, J. Organomet. Chem. **1**, 15 (1963).

<sup>8)</sup> A. Ratajczak, F. A. L. Anet und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2072 (1957).

<sup>9)</sup> G. Köbrich und D. Merkel, Liebigs Ann. Chem. **761**, 50 (1972); D. Merkel, Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1971.

<sup>10)</sup> G. Köbrich, D. Merkel und K. W. Thiem, Chem. Ber. **105**, 1683 (1972).

Koaleszenz wird bei 0.22 ( $\pm 0.03$ ) Mol-Äquiv. THF (bezogen auf **4**) erreicht (der THF-Gehalt der Lösung läßt sich durch genaues Einpipettieren und durch Integration der Signale der  $4\beta$ -Wasserstoffatome um 1.4 ppm ermitteln).

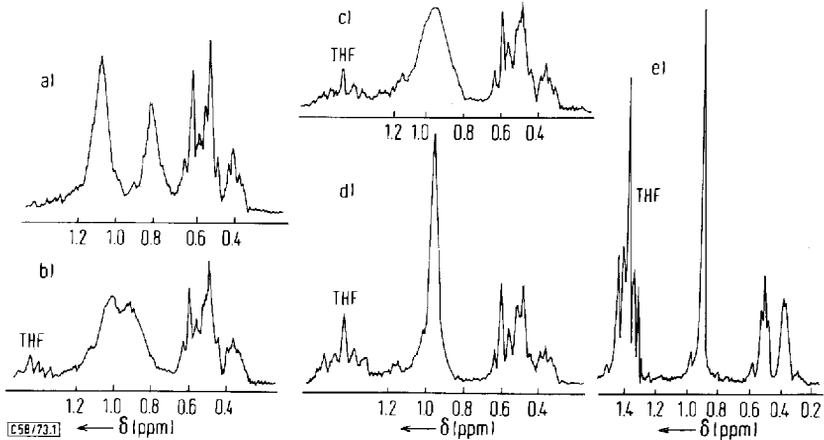


Abb. 1. 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (bei  $34^\circ\text{C}$ ) von **4** in Benzol; a) ohne THF; b) mit 0.16 Mol-Äquiv. THF; c) mit 0.22 Mol-Äquiv. THF; d) mit 0.40 Mol-Äquiv. THF; e) 100 MHz-Spektrum von **4-D** in Benzol mit 1.5 Mol-Äquiv. THF (THF-Mengen bezogen auf **4** bzw. **4-D**)

Steigert man nun die THF-Menge weiter, so bewegt sich das Singulett unter Beibehaltung seiner Kontur in Richtung höheren Feldes auf den Wert  $\delta$  0.23 ppm zu, den man in reinem THF mißt. Mischt man umgekehrt THF-Lösungen von **4** Benzol zu, so verschiebt sich das Signal von anfänglich  $\delta$  0.23 ppm zu niedrigerem Feld; der Vorgang ist also umkehrbar. Den quantitativen Zusammenhang ersieht man aus Abb. 2.

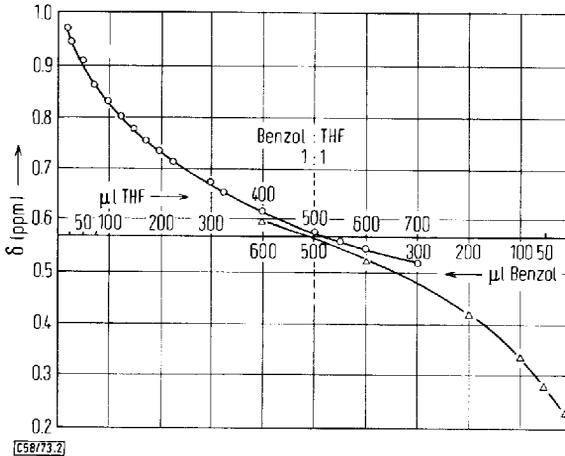
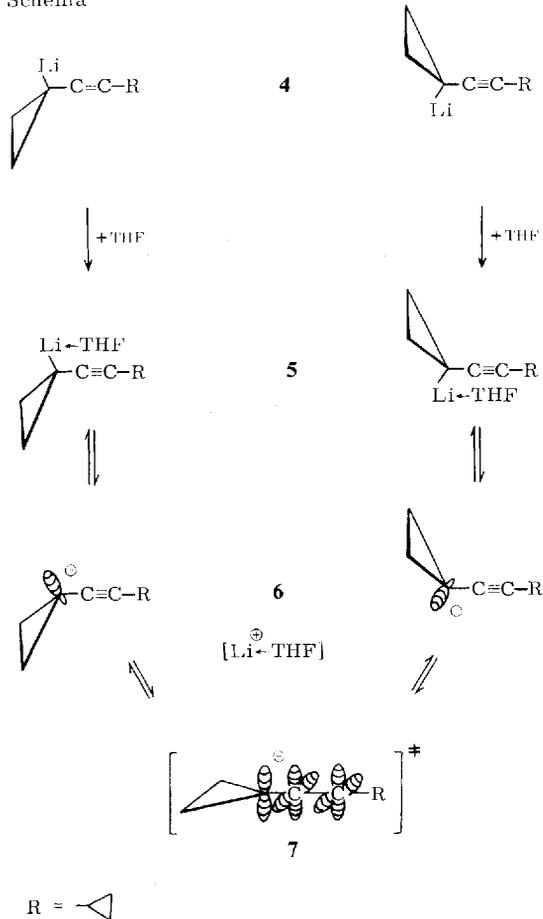


Abb. 2. Lage des Singulett der Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  von **4** in verschiedenen Benzol/THF-Gemischen (chem. Verschiebung  $\delta$  gegen TMS, 60 MHz,  $34^\circ\text{C}$ ). Obere Kurve: Einwaage 48.2 mg **4** in 500  $\mu\text{l}$  Benzol; untere Kurve: Einwaage 41.7 mg **4** in 500  $\mu\text{l}$  THF. Das zweite Solvens wurde jeweils zupipettiert

Welche Schlußfolgerungen ergeben sich aus diesen experimentellen Befunden? Die in reinem Benzol getrennten  $H_a$ - und  $H_b$ -Signale von **4** belegen eine pyramidale Anordnung am lithiierten C-Atom. Die durch THF bewirkte Koaleszenz dieser Signale ist als Folge einer Konfigurationsumkehrung am carbanioniden Zentrum aufzufassen, durch welche die Protonen  $H_a$  und  $H_b$  wechselseitig ineinander übergeführt werden. Die inversionsfördernde Wirkung von THF geht auf die Solvatisierung der Li-Atome zurück (**4**  $\rightarrow$  **5**, Schema), die ihrerseits eine erhöhte Polarität und Ionisierungsbereitschaft der Metall-Kohlenstoff-Bindung herbeiführt<sup>1)</sup>.

Für die Konfigurationsumkehrung dürften, auch im Hinblick auf die isoelektronischen Aziridine<sup>5,6)</sup>, Carbanionen verantwortlich sein. Wir postulieren daher die reversible Bildung eines Ionenpaares aus der solvatisierten Spezies **5**. A priori kommt entweder die Struktur **6** mit *pyramidalem* oder die Struktur **7** mit *planarem* Carbanion in Betracht. Im erstgenannten Fall spielt **7** die Rolle des Übergangszustandes der Inversion (Schema).

Schema



Für den relativen Energieinhalt von **7** gegenüber **6** sind hauptsächlich zwei gegenläufige Faktoren maßgeblich: Der Gewinn an Delokalisierungsenergie infolge bindender Wechselwirkung zwischen dem besetzten p-Orbital des Carbanions und einer der beiden benachbarten  $\pi$ -Bindungen (Formel **7**) — hierauf beruht die im Vergleich zu anderen Li-Cyclopropanen erleichterte Konfigurationsumkehrung unseres Systems —, zum anderen die erhöhte Ringspannung, die mit der Ausbildung eines trigonalen Zentrums am dreigliedrigen Ring verbunden ist<sup>11)</sup>.

Eine erweiterte Hückel-Rechnung<sup>12)</sup>, bei der man den Neigungswinkel  $\varphi$  der Cyclopropanring-Ebene gegenüber der durch die Dreifachbindung führenden Achse des Carbanions **6** zwischen 0 und 80° variiert (Abb. 3), ergibt ein Energieminimum bei  $\varphi = 45^\circ$ ; die Energiedifferenz zwischen dieser Struktur und dem planaren Carbanion **7** beträgt 4 kcal/mol. Hiernach kommt dem Carbanion eine abgeflacht-pyramidale Konfiguration (Bindungswinkel 135°) zu, und zur Erreichung des planaren Übergangszustandes **7** bedarf es eines nur geringen Energiehubes.

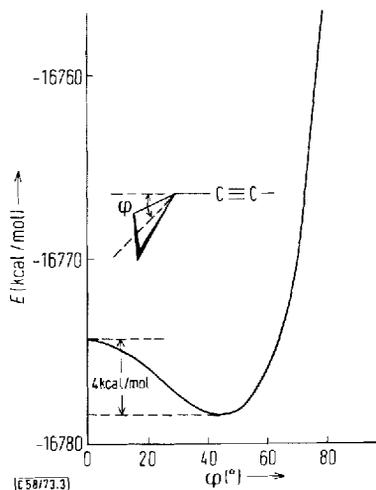


Abb. 3. Gesamtenergie des Dicyclopropylacetylen-Anions nach EHT in Abhängigkeit vom Neigungswinkel  $\varphi$  zwischen der Cyclopropylring-Ebene und der Achse durch die Dreifachbindung

Die Konfigurations-Inversion am Carbanion **6** erfolgt demnach schnell. Auch die reversible Bildung des Carbanions aus **5** dürfte rasch verlaufen. Wieso ist dann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch überhaupt ein dynamischer Prozeß beobachtbar?

Beim Molverhältnis 0 < THF: **4** < 1 liegen in der Lösung zwangsläufig solvatisierte (**5**) neben unsolvatisierten Molekülen (**4**) vor. Wegen der starken Akzeptorwirkung von Organolithium-Verbindungen darf angenommen werden, daß unter diesen Bedingungen keine kinetisch unabhängigen, vielmehr nur an **4** gebundene

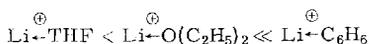
<sup>11)</sup> Sie beträgt nach calorimetrischen Messungen etwa 13 kcal/mol: K. B. Wiberg und R. A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3395 (1968).

<sup>12)</sup> R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963). Der Rechnung liegen folgende Größen zugrunde: C≡C: 1.206 Å, C—C: 1.54 (exocyclisch) bzw. 1.52 Å (endocyclisch), C—H: 1.10 Å; Cyclopropan-Bindungswinkel 60° bzw. 120° (exocyclisch).

THF-Molekeln existieren. Da die Benzol-Lösung von **4** auf geringen THF-Zusatz keine neuen, sondern nur eine Veränderung der bereits vorhandenen Signale zeigt, und die Koaleszenz bereits beim Molverhältnis THF: **4** = 0.22 eintritt, haften die THF-Moleküle nicht fest an bestimmten Molekülen der Organolithium-Verbindung, sondern sie werden in der NMR-Zeitskala schnell wieder abgegeben, d. h. von **5** auf unsolvatisierte Molekeln **4** übertragen<sup>13)</sup>. Wir haben es demnach mit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen solvatisierter (**5**) und unsolvatisierter Spezies (**4**) zu tun, von denen **4** nicht und **5** vergleichsweise leicht zur Konfigurationsumkehr fähig ist. Die Inversionsgeschwindigkeit hängt daher bei niedriger THF-Konzentration hauptsächlich vom **5**:**4**-Verhältnis, oder — anders ausgedrückt — von der durchschnittlichen Verweilzeit eines THF-Moleküls an einer bestimmten Li-Dicyclopropylacetylen-Molekel ab. Erst bei höherer THF-Konzentration werden die mit der Ionenpaar-Bildung zusammenhängenden Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend, da dann das Verhältnis **5**:**4** weit zugunsten von **5** verschoben ist. Sie erfolgen erwartungsgemäß so schnell, daß sie sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht mehr erfassen lassen: Das Singulett der Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> zeigt in THF bis hinab zu -60°C keine Anzeichen für eine Aufspaltung (eine bei -100°C beobachtete Signalverbreiterung ist wahrscheinlich meßtechnisch bedingt).

Von cyclischen und acyclischen Aminen ist bekannt, daß die Inversion am N-Atom durch Protonensäuren verlangsamt wird, weil sich Gleichgewichte zwischen Amin und zugehörigem Ammonium-Ion einstellen, von denen letzteres infolge der Blockierung des N-Elektronenpaares nicht inversionsfähig ist. Zwischen diesem qualitativ verständlichen, wenngleich quantitativ komplexen Sachverhalt<sup>14)</sup> und dem hier diskutierten Problem läßt sich eine Parallele ziehen: Beim Carbanion **6** spielt das solvatisierte Li-Kation die Rolle einer (Lewis-)Säure, deren Stärke von der Solvation abhängt. Dies macht außer den schon besprochenen auch folgendes Ergebnis deutlich: Beim Zusatz von Diäthyläther zur Benzollösung von **4** beobachtet man im NMR-Spektrum die gleichen Veränderungen wie mit THF, doch wird der Koaleszenzpunkt erst beim Molverhältnis **4**:Äther ≈ 1:1 erreicht. Die gegenüber THF mit Äther verlangsamte Inversion beruht offensichtlich auf dem geringeren Solvationsvermögen des Äthers.

Nimmt man eine Solvation des Metallatoms von **4** auch in reinem Benzol an (s. unten), so kommt den solvatisierten Li-Kationen eine in der Sequenz



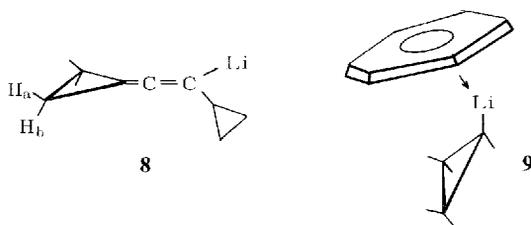
wachsende (Lewis-)Säurenstärke zu, mit der sich das Gleichgewicht zwischen den Ionenpaaren und der nicht-ionisierten Spezies zugunsten letzterer verschiebt und damit auch die Konfigurations-Inversion verlangsamt.

Die Lage des gemeinsamen Signals für die H<sub>a</sub>- und H<sub>b</sub>-Protonen der untersuchten Verbindung in THF bei δ 0.23 ppm entspricht recht genau dem Mittelwert der beiden Absorptionen für die entsprechenden Protonen im Cyclopropyllithium (H<sub>a</sub>: δ -0.05

<sup>13)</sup> Ähnlich verhält es sich beim System Trimethylgallium/Pyridin: T. L. Brown, Accounts Chem. Res. **1**, 23 (1968).

<sup>14)</sup> J. J. Delpuech, Org. Magn. Res. **2**, 91 (1970); M. Saunders und F. Yamada, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1882 (1963).

ppm,  $H_b$ : +0.46 ppm)<sup>7)</sup>. Dies stützt die Annahme eines (in der NMR-Zeitskala) rasch invertierenden Systems, doch fragt sich, ob nicht auch andere Deutungen in Betracht kommen. Eine diskutabile Alternative wäre eine zu **4** tautomere Li-Allen-Struktur **8** mit zufällig gleicher chemischer Verschiebung der Protonen  $H_a$  und  $H_b$ . Sie läßt sich durch das chemische Verhalten<sup>9)</sup> und — zwingender — durch das IR-Spektrum ausschließen, das sowohl bei der Festsubstanz (in Nujol-Einbettung) als auch in THF-Lösung im Bereich 1700 bis 2300  $\text{cm}^{-1}$  lediglich eine starke Bande bei 2160  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Diese Absorption ist der Valenzschwingung einer wegen des benachbarten anionischen Zentrums polaren, gegenüber der Normallage (2220  $\text{cm}^{-1}$ ) verschobenen Dreifachbindung zuzuordnen. Signifikant ist vor allem die vom Aufnahmezustand unabhängige Bandenlage.



Die beträchtliche solvensbedingte Verschiebung des ( $H_a + H_b$ )-Singulets (Abb. 2) bedarf eines Kommentars. Sie kontrastiert zu der innerhalb 0.1 ppm konstanten Lage der übrigen Absorptionen und legt wiederum Solvatationseffekte nahe, bei denen das Metallatom die Schlüsselrolle spielt. Die durch THF bewirkte Verschiebung zu hohem Feld ist leicht verständlich, denn das ätherische Solvens bewirkt — abgesehen von erhöhter Lösungsmittelpolarität — durch stärkere Solvatation (z. B. durch die Anlagerung *mehrerer* THF-Moleküle an ein Li-Atom) eine Zunahme im Carbanionen-Charakter, wodurch sich die Abschirmung der Nachbarprotonen verstärkt. Unerwartet ist aber die in Benzol größere chemische Verschiebung der Protonen des metallierten gegenüber den Methylengruppen des unmetallierten Ringes. Eine mögliche Ursache ist die Komplexierung des Li-Atoms mit einer Benzolmolekel gemäß Formel **9**, so daß sich  $H_a$  und  $H_b$  in der vom Ringstrom entschirmten Zone befinden. Mutmaßlich ist aber gelöstes **4** nicht monomer, sondern assoziiert; daher bieten sich die Aggregationen selbst und ein solvensbedingter Wechsel im Assoziationsgrad als mögliche weitere relevante Faktoren an<sup>15)</sup>. Diese Frage bedarf der Klärung.

Metallierte Cyclopropane mit  $\pi$ -Konjugation eignen sich offenbar vortrefflich zum Studium der mit der Bildung und Konfiguration von Carbanionen zusammenhängenden dynamischen Phänomene. Die sich abzeichnenden Möglichkeiten werden von uns weiter verfolgt.

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu *M. Szwarc*, Carbanions, Living Polymers und Electron Transfer Processes, Kap. 5 und 8, Interscience Publ., New York 1968; *T. L. Brown*, Advan. Organomet. Chem. **3**, 365 (1965); *M. Witanowski* und *J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 737 (1966); *U. Schöllkopf* in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. XIII/1, S. 8, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970; *L. D. McKeever* in *M. Szwarc*, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, S. 263, Wiley-Interscience, New York 1972.

Herrn Prof. A. Mannschreck danken wir für wertvolle Hinweise, ihm und Frau G. Rissmann (Heidelberg) für die Aufnahme von Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiter der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Cyclopropyl(1-lithiocyclopropyl)acetylen (**4**) wurde, wie früher beschrieben<sup>9)</sup>, in Substanz dargestellt. Nach der gleichen Vorschrift bereitete man die deuterierte Verbindung **4-D** aus (1-Bromcyclopropyl)(1-deuteriocyclopropyl)acetylen (**4-D**, Br statt Li)<sup>16)</sup>. Alle Operationen mit diesen Lithiumorganen geschahen unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschutz in einem selbstgefertigten Zelt aus durchsichtiger Polyäthylenfolie (50–80  $\mu$ ), an das man nach Art eines Handschuhkastens 2 Plastikschläuche zum Einbringen der mit Gummihandschuhen bewehrten Arme und einen weiteren, als Schleuse ausgebildeten Schlauch angeschweißt hatte. Ein in die Zeltwand eingelassenes Glasrohr mit Hahn diente als  $\text{N}_2$ - und Vakuumschluß. Das Zelt wurde vor Gebrauch mehrfach mit  $\text{N}_2$  gefüllt und wieder evakuiert, und beim Gebrauch unter einem  $\text{N}_2$ -Überdruck gehalten. Sämtliche benötigten Gerätschaften wurden vor der Benutzung in zunächst offenen Plastikbeuteln im Exsiccator bei  $10^{-2}$  Torr getrocknet und danach unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas über die Schleuse in das Manipulatorzelt eingebracht.

Die NMR-Spektren wurden mit A 60- und HA 100-Geräten (Varian), IR-Spektren mit einem Modell 457 (Perkin-Elmer) gemessen. Man benutzte handelsübliche NMR-Meßröhrchen bzw. IR-Block-Küvetten, die wie oben vorbehandelt und bei den Messungen gasdicht verschlossen waren.

<sup>16)</sup> D. Merkel und G. Köbrich, Chem. Ber. **106**, 2040 (1973).