

## Zur Elektronenstruktur des 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allyl-Kations

Hans-Ulrich Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Karlstraße 23

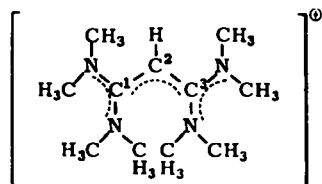
Eingegangen am 26. Oktober 1973

Semiempirische Berechnungen nach dem CNDO/2-Verfahren zeigen, daß im Kation **1** die Konjugation des Allylsystems mit den Aminogruppen trotz der verdrehten Struktur sehr wirksam ist und daß dadurch eine hohe negative Ladung an C-2 entsteht. Im Einklang damit wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine sehr starke Abschirmung des Atoms C-2 gefunden.

### Electronic Structure of the 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allyl Cation

Semiempirical calculations of the CNDO/2 type for the cation **1** show the conjugation of the amino groups with the allyl system to be very efficient, in spite of the twisted structure of **1**. This conjugation leads to a high negative charge at C-2. Correspondingly the  $^{13}\text{C}$  n.m.r. signal for C-2 is found at a very high field.

Allylkationen, die mit mehreren Elektronendonorguppen substituiert sind, zeigen aufgrund ihrer Elektronenstruktur besondere Merkmale in ihrer Reaktionsweise und ihren physikalischen Eigenschaften<sup>1)</sup>. Mit zunehmender Donorsubstitution in Position 1 und 3 steigt die Elektronendichte am mittleren Atom C-2 an. Ein Ausweis dafür ist zum Beispiel die starke Verschiebung des Protonsignals von 2-H zu hohem Feld. Beim Extremfall, dem 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allyl-Kation **1** liegt das PMR-Signal des Methinprotons bei  $\tau = 6.4$  ppm<sup>1)</sup>.



**1**

Zur vollen Konjugation aller Aminogruppen mit dem Allylkation ist eine ebene Anordnung aller Atome erforderlich (ausgenommen die H-Atome der Methylgruppen). Die von Oeser<sup>2)</sup> durchgeführte Strukturanalyse des Perchlorats von **1**

<sup>1)</sup> H. G. Viehe und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **83**, 615 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 574 (1971); H. G. Viehe und Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* **85**, 581 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 566 (1973); R. Gompper und D. Lach, in Vorbereitung.

<sup>2)</sup> E. Oeser, *Chem. Ber.* **107**, 627 (1974), vorstehend.

ergab jedoch, daß die Coplanarität des Moleküls erheblich gestört ist (s. Abb. 1 und l. c. <sup>2)</sup>). Die N-Atome liegen jedoch praktisch in der durch ihre drei Liganden aufgespannten Ebene.

Durch die im folgenden beschriebene MO-Berechnung sollte geprüft werden, wie die Konjugation der Gruppen durch die Verdrillung beeinflusst wird und welche Elektronenverteilung daraus resultiert. Da das CNDO/2-Verfahren im allgemeinen die Elektronenverteilung in Molekülen gut beschreibt<sup>3)</sup>, wurde eine solche Rechnung auf der Grundlage der durch die Strukturanalyse bekannten Geometrie unter Ein-schluß aller 40 Atome des Kations **1** vorgenommen<sup>4)</sup>.

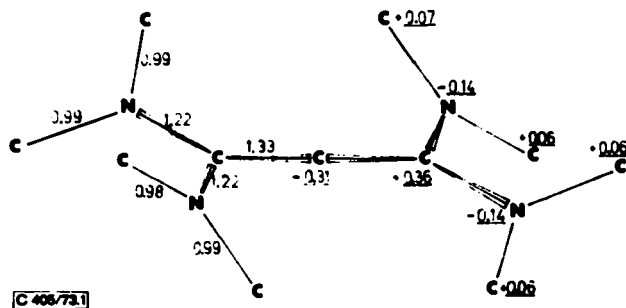


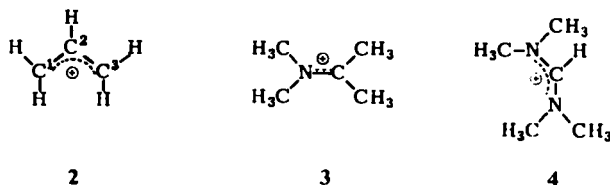
Abb. 1. Bindungsindizes und Ladungen für das Kation **1** nach CNDO/2. Das Kation ist in Richtung der (nicht sichtbaren) Bindung H–C-2 auf die Papierebene projiziert. Die unterstrichenen Werte in der rechten Hälfte der Abbildung geben die Nettoladung der Atome in atomaren Einheiten (A. E.) an; die nicht unterstrichenen Werte an den Bindungen sind Bindungsindizes (zum Vergleich: Einfachbindung = 1,00, Doppelbindung = 2,00)

Abb. 1 gibt das aus der CNDO/2-Rechnung erhaltene Moleküldiagramm wieder. Zwischen C-1 und C-2 findet sich ein relativ hoher Doppelbindungscharakter mit einem Bindungsindex von 1,33. Gegenüber dem ebenen unsubstituierten Allylkation **2** (Bindungsindex C-1/C-2 = 1,57) ist der Doppelbindungscharakter im substituierten Kation **1** jedoch deutlich abgeschwächt. Die Schwächung rührt aber nicht von der Verdrillung her. Aus einer CNDO/2-Rechnung für ein unsubstituiertes Allylkation **2**, das in der gleichen Weise wie **1** verdrillt ist, ergibt sich ein Bindungsindex C-1/C-2 von 1,55. Der erheblich kleinere Bindungsindex in **1** wird offensichtlich nicht durch die Verdrillung, sondern durch die Aminogruppen hervorgerufen.

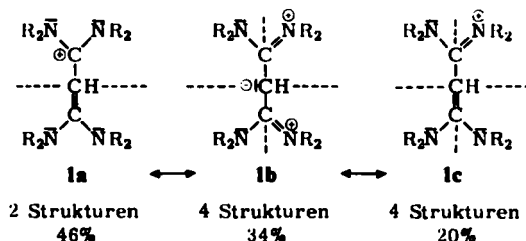
Andererseits deuten die Bindungsindizes der C–N-Bindung vom Allylsystem zu den Dimethylaminogruppen mit dem Wert 1,22 auf erheblichen Doppelbindungscharakter hin. Er erreicht jedoch nicht den Wert 1,62, der sich für die entsprechende Bindung in **3** errechnet. Auch im Kation **4**, das in der gleichen Geometrie wie das entsprechende Bruchstück in **1** berechnet wurde, ist der Bindungsindex zwischen dem Carbenium-C-Atom und den Dimethylaminogruppen mit 1,42 deutlich größer.

<sup>3)</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966); G. Klopman und B. O'Leary, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 445 (1970).

<sup>4)</sup> Die Rechnungen wurden mit einem modifizierten Programm des Quantum Chemistry Program Exchange am Leibniz-Recheninstitut der Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt. QCPE-Programm Nr. 141 von P. A. Dobosh.



Die Bindungsindices zeigen, daß das Kation **1** trotz der Verdrillung durch das für eine ebene Grundstruktur zu formulierende  $\pi$ -System gut beschrieben werden kann. Da weiterhin die Bindungsindices vom Allylkationsystem zu den „äußeren“ und den „inneren“ Dimethylaminogruppen praktisch gleich sind (vgl. l. c.<sup>2)</sup>), genügt zur Analyse der Elektronenstruktur die Angabe der Topologie des  $\pi$ -Systems von **1**\*). Es können drei wichtige VB-Grenzstrukturen formuliert werden. Durch Spiegeln an den durch Strichelung angedeuteten Ebenen entstehen insgesamt zehn wichtige VB-Grenzstrukturen:



Die angegebene prozentuale Beteiligung bezieht sich auf die Gesamtbeteiligung topologisch gleicher Strukturen. Zusammengefaßt ergeben die Beteiligungen die aus der CNDO/2-Rechnung resultierenden Bindungsindices der Abb. 1<sup>5)</sup>. Die hohe Beteiligung von Strukturtyp **1b** führt zu einer negativen Partialladung am C-2.

Im MO-Modell ergibt sich die relativ hohe negative Ladung am C-2 des Kations **1** hauptsächlich aus der Elektronenverteilung im höchsten besetzten Molekülorbital (s. Abb. 2). Dieses Molekülorbital ist sehr stark am Atom C-2 lokalisiert und besitzt dort nur p-Anteile, während an den N-Atomen durch geringe s-Anteile antibindende Wechselwirkungen vermindert sind.

Einen weiteren Hinweis auf die hohe Elektronendichte am Atom C-2 des Kations **1** erbringt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (s. Tab.)<sup>6)</sup>.

\*<sup>1)</sup> Die unterschiedliche Behinderung der Drehbarkeit der Dimethylaminogruppen beruht demnach nicht auf unterschiedlichen Bindungsindices, sondern, wie schon von *Gompper* und *Lach*<sup>1)</sup> und von *Oeser*<sup>2)</sup> diskutiert, auf der größeren sterischen Hinderung der „inneren“ Gruppen.

<sup>5)</sup> Das Verfahren zur Bestimmung der Anteile von Grenzstrukturen durch Analyse der Bindungsindices soll an anderer Stelle veröffentlicht werden; vgl. *K. B. Wiberg*, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968); *D. R. Armstrong*, *P. G. Perkins* und *J. J. P. Stewart*, *J. C. S. Dalton* **1973**, 627.

<sup>6)</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurde im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München gemessen. Wir danken Herrn Dr. *J. Firl* und Herrn *K. Aicher* für ihre Hilfe.

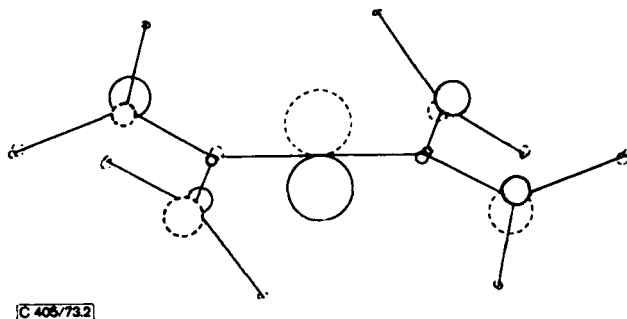


Abb. 2. Höchstes besetztes Molekülorbital des Kations **1** nach CNDO/2. Die Darstellung der Hybridorbitale erfolgt über das Zeichenprogramm von Haselbach und Schmelzer<sup>7)</sup>. Gestrichelte und ausgezogene Kreise symbolisieren entgegengesetztes Vorzeichen der aus der Kombination von s- und p-Anteil gebildeten Hybridorbitale. Am C-2 liegen nur p-Anteile vor. An den vier N-Atomen finden sich Beteiligungen der s-Orbitale von etwa 6%

<sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard)

Verbindung	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C-1 <sup>a)</sup>	C-2 <sup>a)</sup>	Lit.
<b>1</b>	-40.8	-169.1	-72.4	diese Arbeit <sup>c)</sup>
<b>5</b>	-42.4 <sup>b)</sup>	-163.7	-90.8	8)
<b>6</b>	---	-190.5	-101.0	9)

a) Zur Numerierung siehe die Formelbilder.

b) Mittelwert aus 2 Signalen bei -38.5 und -46.3.

c) Gemessen in 20proz. Lösung in CDCl<sub>3</sub> bei 30°C.

Während das Signal für die Atome C-1 bzw. C-3 mit -169.1 ppm im erwarteten Bereich für Carbenium-Zentren liegt, findet sich das Signal für C-2 bei erstaunlich hohem Feld bei -72.4 ppm. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der benachbarten Atome C-1 und C-2 ist mit 96.7 ppm erheblich größer als die von Radeglia et al.<sup>8)</sup> im Cyanin **5** gefundene Differenz von 72.9 ppm (s. Tab.). Besonders hervorzuheben ist dabei, daß das C-1-Signal bei **1** nur wenig tiefer liegt (-5.4 ppm) als bei **5**, während das C-2-Signal bei **1** bei erheblich höherem Feld (+18.4 ppm) als bei **5** erscheint und damit mehr zur Erhöhung der Differenz der chemischen Verschiebungen von C-1 und C-2 beiträgt. Da die nächsten Nachbarn zu C-2 in **5** und **1** gleich sind, dürfte die hohe chemische Verschiebung in **1** im wesentlichen auf eine starke Erhöhung der Elektronendichte am C-2 beim Übergang von **5** nach **1** zurückzuführen sein.

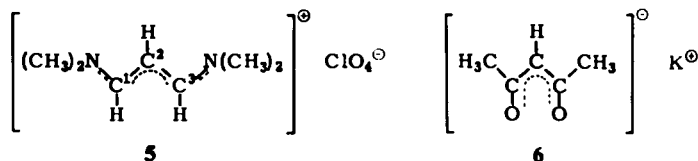
Radeglia et al. geben für eine Reihe von Cyaninen Beziehungen zwischen <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen und berechneten Elektronendichten an. Die Anwendung der von ihnen bestimmten Korrelationsgleichungen auf die in **1** gemessene chemische Verschiebung ergibt eine  $\pi$ -Elektronendichte am Atom C-2 von 1.2 A.E. Leider

<sup>7)</sup> E. Haselbach und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1299 (1971).

<sup>8)</sup> R. Radeglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pekk, K.-D. Nolte und S. Dähne, *Org. Magn. Resonance* **4**, 571 (1972).

<sup>9)</sup> J. C. Hammel und J. A. S. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2883

gelingt der direkte Vergleich mit der in Abb. 1 angegebenen Gesamtladungsdichte nicht, da **1** nicht eben und damit auch keine Separation in  $\sigma$ - und  $\pi$ -System möglich ist. Es ist trotzdem interessant, daß diese Beziehung ebenfalls auf eine hohe Elektronendichte und negative Ladung am C-2 des Kations **1** hinweist.



Das Cyanin **5** ist iso- $\pi$ -elektronisch zum Acetylaceton-Anion **6**. Der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1**, **5** und **6** (s. Tab.) weist abermals auf eine hohe Elektronendichte am mittleren C-Atom von **1** hin. Es überrascht, daß bei gleichen nächsten Nachbarn das mittlere C-Atom im Anion **6** weniger abgeschirmt ist als in den Kationen **1** und **5**.

Alle Ergebnisse zusammengenommen deuten auf eine hohe Elektronendichte am C-2 des Kations **1** hin. Dieses Zentrum sollte in Analogie zum Anion **6** besonders nucleophil und basisch sein und deswegen von Elektrophilen angegriffen werden können. Ein Beispiel ist die von *Gompper* und *Lach*<sup>1)</sup> beschriebene Protonierung.

[405/73]