

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften¹⁾

Intramolekulare Wasserstoffbrücken in sterisch fixierten Amino-alkoholen

Horst Kunz^{*)*}, Markus Lindig^{*)}, Richard Bicker^{**)} und Hans Bock^{**)*)}

Chemische Institute der Universitäten Mainz^{*)} und Frankfurt/M^{**)},
J. Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz und
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/M. 70

Eingegangen am 8. September 1977

Stereospezifische Synthese, NMR- und IR-spektroskopischer Strukturbeweis und Photoelektronen-Spektren der *cis-trans*-isomeren Norbornan-Derivate **1–4** werden beschrieben. Die *endo,endo*-Hydroxyverbindung **1** besitzt auch gasförmig auf Grund der sterischen Fixierung eine intramolekulare Wasserstoffbrücke. Die durch Ionisation erzeugten zugehörigen Radikalkation-Zustände werden hierdurch teils stabilisiert teils destabilisiert. Die Vergleichsverbindungen **2–4** sichern als interne Standards die PE-spektroskopische Zuordnung und erlauben, das durch die H-Brücke bewirkte Zusammenrücken der beiden ersten PE-Banden um 0.5 eV zu diskutieren.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties¹⁾

Intramolecular Hydrogen Bonds in Sterically Rigid Amino Alcohols

Stereospecific syntheses, NMR and IR spectroscopic structural evidence and photoelectron spectra of the *cis/trans* isomeric norbornane derivatives are reported. The *endo,endo*-hydroxy compound **1** exhibits due to sterical rigidness even in the gas phase an intramolecular hydrogen bond. The corresponding radical cation states generated by ionisation are partly stabilized and partly destabilized. The reference compounds **2–4** support as internal standards the PE spectroscopic assignment and permit discussion of the 0.5 eV compression of the first two PE bands caused by the hydrogen bridge.

Nachbargruppen-Effekte²⁾ lassen sich besonders bei sterisch fixierten Molekülen durch Vergleich ihrer Eigenschaften definieren. So zeigen *cis-trans*-isomere Norbornan-Derivate u. a. folgende Unterschiede:

(2-*endo*-Acetoxy-3-*endo*-norbornyl)trimethylammonium-iodid (**5**) hydrolysiert alkalisch dreimal so schnell wie sein *trans*-Isomeres **6**^{3,4)}, obwohl die *cis*-ständige Ammoniumgruppe und die koaxialen Wasserstoffe in 5,6-Position von **5** den nucleophilen Angriff behindern. Als Erklärung dieses Nachbargruppen-Effektes bietet sich die unterschiedliche Entfernung des Reaktionsortes vom positiv geladenen Ammoniumzentrum an.

¹⁾ 70. Mittel.; 69. Mittel.: B. Solouki, H. Bock und O. Glemser, Z. Naturforsch. **33b**, 284 (1978).

²⁾ Vgl. z. B. die Übersicht von M. J. Page, Chem. Soc. Rev. **2**, 295 (1973).

³⁾ H. Kunz, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 919.

⁴⁾ H. Kunz, Habilitationsschrift, Univ. Mainz 1976.

Übereinstimmend damit erniedrigt sich die C=O-Streckschwingungsfrequenz von 1757 cm^{-1} in **5** auf 1735 cm^{-1} in **6**^{3,4)}.

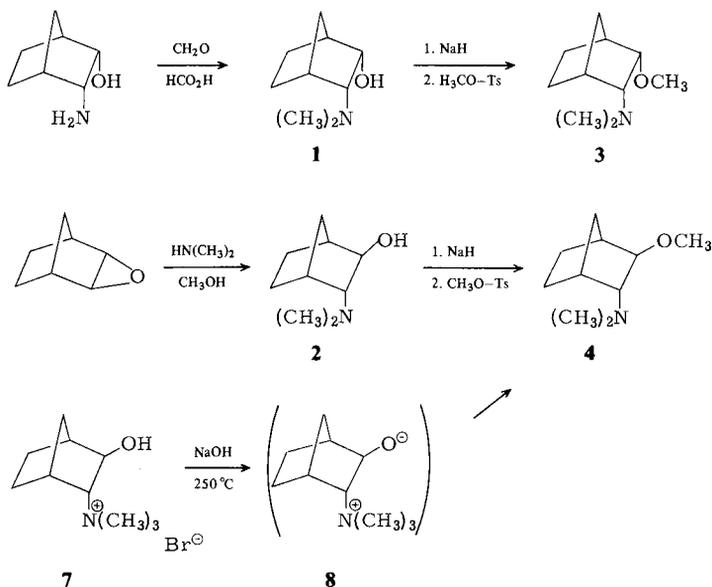


	R	X	
1	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2
3	CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4
5	Ac	$\text{I}^\ominus \text{N}(\text{CH}_3)_3$	6

Für die im folgenden beschriebenen Verbindungspaare sind bei den Hydroxy-Derivaten **1** und **2** – bedingt durch die intramolekulare H-Brücke in **1**⁴⁾ – große Unterschiede, für die Methylether **3** und **4** dagegen weitgehende Übereinstimmung zu erwarten. Dies wird durch die nachstehend diskutierten IR- und PE-Spektren voll bestätigt.

A. Darstellung, NMR- und IR-Spektren

Die stereoisomeren Dimethylamino-norbornanole **1** und **2** können aus 3-*endo*-Aminonorbornan-2-*endo*-ol⁵⁾ und Norbornen-oxid⁶⁾ gewonnen werden:



⁵⁾ K. Hohenlohe-Oehringen, Monatsh. Chem. **101**, 614 (1970).

⁶⁾ H. M. Walborsky und D. F. Loncrini, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5396 (1954).

Die Veretherung gelingt mit Natriumhydrid/*p*-Toluolsulfonsäure-methylester in Toluol, ohne daß, wie bei der Umsetzung mit Methyljodid, nennenswerte *N*-Alkylierung eintritt.

Der *trans*-Methylether **4** läßt sich in 40proz. Ausbeute auch aus dem Ammoniumsalz **7** durch trockene Destillation mit Natriumhydroxid gewinnen. Als Zwischenprodukt dieser bemerkenswerten Abbaureaktion wird das Alkoholat-Betain **8** angenommen, aus dem als Nebenprodukt auch Norbornen-oxid entsteht (vgl. exp. Teil).

Der Strukturbeweis erfolgt NMR-spektroskopisch:

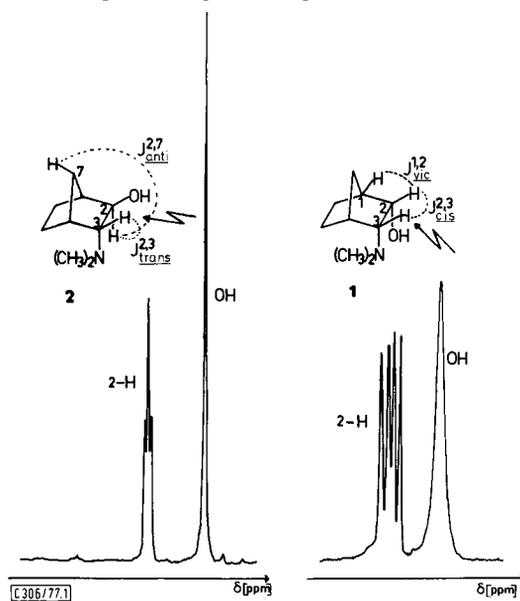


Abb. 1. Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** und **1**

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2** (TMS als innerer Standard) in CDCl_3

Verbindung	2-H	3-H	OH	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$J_{vic}^{1,2}$	$J_{cis}^{2,3}$	$J_{trans}^{2,3}$	$J_{anti}^{2,7}$
1	3.83	2.43	3.45	2.23	4.89	8.79	—	—
2	3.33	1.96	2.91	2.22	~ 0	—	$\sim 2-3$	$\sim 2-3$

Ausgehend von literaturbekannten $^1\text{H-NMR}$ -Daten^{7, 8)} für Norbornan-Derivate lassen sich die — teils durch Doppelresonanz (Abb. 1; A_2B_2) gesicherten Werte (Tab. 1) wie folgt erläutern: Das breite Dublett bei $\delta = 3.83$ im Spektrum der Verbindung **1** ist dem Methinproton 2-H zuzuordnen. Sein charakteristisches Aufspaltungsmuster kommt durch die Kopplung zu 1-H ($J_{1,2} = 4.89$ Hz) und die große *cis*-Kopplung zu 3-H ($J_{2,3} = 8.79$ Hz) zustande.

⁷⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2nd. Ed., Pergamon Press, Oxford 1969.

⁸⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, Springer Verlag, Berlin 1965.

Bei Einstrahlen der Frequenz $\delta = 2.43$ für 3-H (Abb. 1: \uparrow) erscheint 2-H wegen der Kopplung zu 1-H als Dublett. Die große *cis*-Kopplung zwischen 2-H und 3-H beweist zusammen mit der überhaupt vorhandenen Kopplung zwischen 1-H und 2-H die *endo*-Anknüpfung beider Substituenten in **1**.

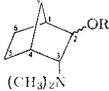
Bei der *trans*-Verbindung **2** steht die Hydroxygruppe *exo* und wegen des Torsionswinkels $\omega \approx 90^\circ$ zwischen 1-H und 2-H koppeln diese nicht⁹⁾. Für 2-H findet sich bei $\delta = 3.33$ ein schmales Triplett, welches aus der charakteristischen W-Fernkopplung zu 7-*anti*-H ($J_{2,7}$ 2–3 Hz) und der vicinalen *trans*-Kopplung zu 3-H ($J_{2,3}$ 2–3 Hz) resultiert. Das Signal für 3-H bei $\delta = 1.96$ wird teilweise vom intensiven Singulett der Dimethylaminogruppe verdeckt. Wird die Resonanz für 3-H gesättigt, so resultiert für 2-H ein Dublett. Die W-Kopplung und die fehlende Kopplung zwischen 1-H und 2-H beweisen die *exo*-Stellung der Hydroxygruppe. Die kleine Kopplung zwischen 2-H und 3-H zeigt die *trans*-Stellung der Substituenten in **2** an.

Auch die OH-Signale der beiden Isomeren **1** und **2** weisen charakteristische Unterschiede auf: Das Hydroxylproton der *trans*-Verbindung **2** verursacht ein scharfes Singulett bei $\delta = 2.91$, während bei der *cis*-Verbindung ein breites Singulett bei $\delta = 3.45$ auftritt. Sowohl die Tieffeld-Verschiebung (**2** \rightarrow **1**) von 0.54 ppm, als auch die Signalform deuten auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke in **1** hin.

In den Spektren der Methylether **3** und **4** sind die Aufspaltungsmuster von 2-H und 3-H gleich den bereits bei **1** und **2** geschilderten. Die Protonen der OCH₃-Gruppe erscheinen für **3** bei $\delta = 3.18$ und für **4** bei $\delta = 3.24$.

Auch in den ¹³C-NMR-Spektren äußert sich die unterschiedliche Stellung der Substituenten in den Isomerenpaaren **1** und **2** sowie **3** und **4** durch markante Verschiebungsänderungen (Tab. 2).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen in den ¹³C-NMR-Spektren von **1**, **2**, **3** und **4** in ppm (CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	C-Atom							N-CH ₃	O-CH ₃
	1	2	3	4	5	6	7		
1	39.8 ^{*)}	67.8	69.0	43.1 ^{*)}	20.4 ^{*)}	21.5 ^{*)}	34.7	45.1	—
2	39.3 ^{*)}	79.5	80.0	45.4 ^{*)}	20.5	25.6	34.7	44.8	—
3	40.0 ^{*)}	79.1	69.8	39.8 ^{*)}	20.5 ^{*)}	21.0 ^{*)}	34.0	45.6	56.9
4	38.8 ^{*)}	89.2	77.8	39.2 ^{*)}	20.9	25.5	35.0	44.7	56.6

^{*)} Zuordnung trotz Off-resonance-Technik unsicher.

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Auswertung der Off-resonance-Spektren und durch Anwendung von Verschiebungsinkrementen.

Das Signal für C-5 ist in allen vier Verbindungen im Vergleich zur Norbornan-Stammverbindung in charakteristischer Weise zu hohem Feld verschoben^{10,11)}, verursacht durch den γ -Effekt¹²⁾ der Dimethylaminogruppe. Da die Aminogruppe immer die *endo*-

⁹⁾ E. I. Snyder und B. Franzus, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1166 (1964).

¹⁰⁾ J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

¹¹⁾ T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. 1973.

¹²⁾ D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5315 (1967).

Position behält, bleibt die Signallage für C-5 unverändert. Durch den Positionswechsel der Hydroxy- und der Methoxygruppe von der *exo*- (**2** und **4**) in die *endo*-Stellung (**1** und **3**) werden die Signale für C-6 um -4.1 ppm und -4.5 ppm nach hohem Feld verschoben. Nur in den *Bis-endo*-Verbindungen **1** und **3** kann der γ -Effekt auf C-6 zur Wirkung kommen¹⁰⁻¹². Charakteristisch ist ebenfalls die schwache Hochfeldverschiebung um -1.0 ppm für das Signal von C-7 beim Übergang von **3** nach **4**.

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale von C-2 und C-3 erfolgte durch „Single-frequency-off-resonance“-Technik^{10,11}. Besonders auffällig ist die deutliche Hochfeldverschiebung der Signale von C-2 und C-3 beim Übergang von den *trans*-Verbindungen zu den jeweiligen Isomeren mit *endo,endo*-Konfiguration der Substituenten (**2** → **1** und **4** → **3**; vgl. Tab. 2).

Die IR-Spektren von 3-*endo*-Dimethylaminonorboman-2-*endo*-ol (**1**) und 3-*endo*-Dimethylaminonorboman-2-*exo*-ol (**2**) – aufgenommen in Chloroform-Lösungen gleicher Konzentration – beweisen die intramolekulare Wasserstoffbrücke im *cis*-Isomeren **1**.

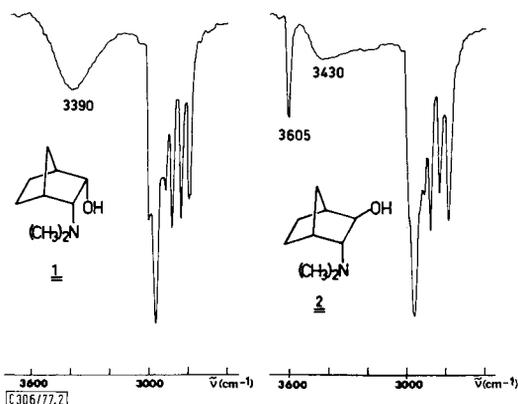


Abb. 2. Ausschnitt aus den IR-Spektren von **1** und **2** in 0.138 M CHCl₃-Lösung

B. Photoelektronen-Spektren und Diskussion der Wasserstoffbrücken in Radikalkation-Zuständen

Die He(I)-Photoelektronen-Spektren 7–11 eV der stereoisomeren Dimethylaminonorbomanole und ihrer Methylether zeigen Unterschiede, wie in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Ionisierung aus dem Dimethylaminostickstoff-Elektronenpaar n_N wird nach Methylierung der Hydroxyfunktion nur um ≈ 0.25 eV erniedrigt gegenüber ≈ 0.5 eV für das benachbarte Sauerstoff-Elektronenpaar. Während die *cis/trans*-isomeren Methylether vergleichbare Ionisierungsenergien aufweisen, erkennt man bei den stereoisomeren Dimethylaminonorbomanolen eine um 0.54 eV verringerte Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien. Diese kommt dadurch zustande, daß der Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(n_N)$ energetisch ungünstiger und der erste angeregte Zustand $\tilde{A}(n_O)$ energetisch günstiger werden. Es liegt nahe, die Destabilisierung n_N und die Stabilisierung von n_O

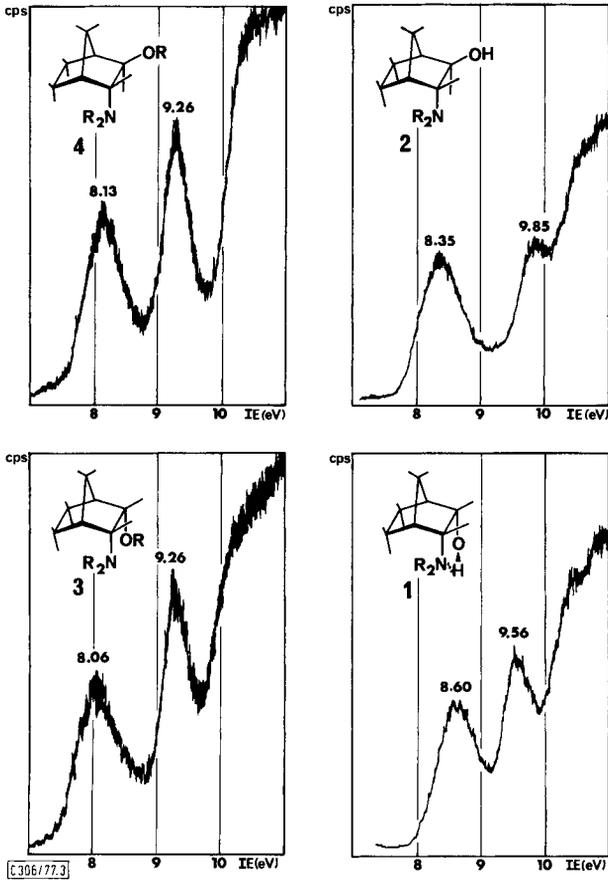


Abb. 3. He(I)-Photoelektronenspektren der 3-Dimethylaminonorbornan-2-ole 1 und 2 sowie ihrer Methylether 3 und 4

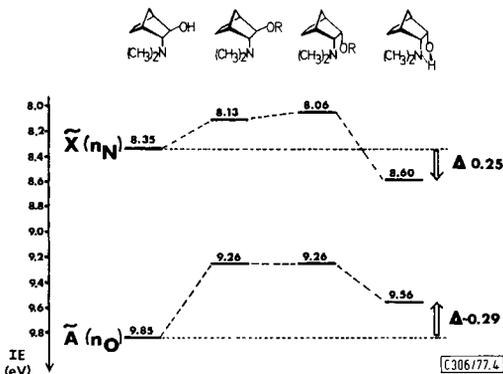
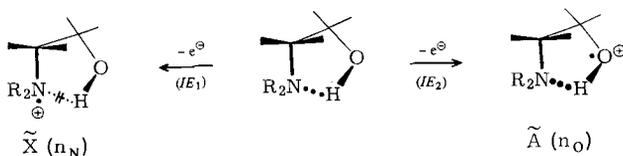


Abb. 4. PE-spektroskopische Ionisierungsenergien $IE_1(\bar{X}(n_N))$ und $IE_2(\bar{A}(n_O))$ der 3-Dimethylaminonorbornanole 1 und 2 sowie ihrer Methylether 3 und 4

auf die bereits IR-spektroskopisch erkannte intramolekulare Wasserstoffbrücke im *endo,endo*-Isomeren **1** zurückzuführen:



Nach dieser Zustandsbeschreibung sollte bei Ionisation n_N die Stärke der H-Brücke ($\bullet\bullet\bullet$) zumindest verringert (\cdots) werden; eventuell stoßen sich die benachbarten positiven Teiladungen so stark ab, daß eine repulsive ($\cdot\parallel\cdot$) Wechselwirkung resultiert. Im n_O^{\oplus} -Radikalkationzustand sollte der verstärkte Ladungsabzug $H \rightarrow O(\oplus)$ die H-Brücke verstärken: Gegenüber dem Zustand $\tilde{X}(n_N)$ wird $\tilde{A}(n_O)$ stabilisiert; die Ionisierungsenergie IE_2 sinkt.

Bei den Dimethylamino-norbornanolen halten sich – wie der Zustandsvergleich (Abb. 4) zeigt – die Energiedifferenzen $+\Delta IE_1(n_N)$ und $-\Delta IE_2(n_O)$ in etwa die Waage. Dies ist, wie die unterdessen von *Brown*^{13, 14)} berichteten PES-Untersuchungen an folgenden Aminoalkoholen zeigen, meist nicht der Fall:

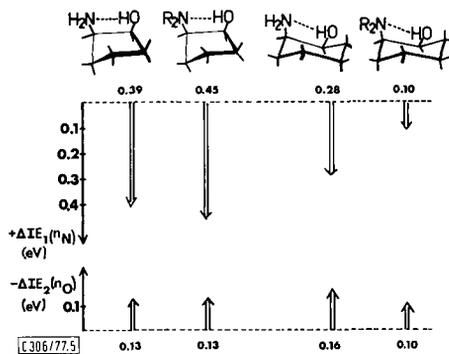


Abb. 5. PE-spektroskopische Ionisierungsenergie-Differenzen $+\Delta IE_1(n_N)$ und $-\Delta IE_2(n_O)$ zwischen *trans*- und *cis*-konfigurierten Fünfring- und Sechsring-Aminoethanolen

Die Ionisierungsenergie-Differenzen $+\Delta IE_1(n_N)$ und $-\Delta IE_2(n_O)$ in Abb. 4 und 5 verdeutlichen, daß Wasserstoffbrücken die Grundzustände der Neutramoleküle und die jeweiligen Radikalkation-Zustände unterschiedlich beeinflussen. Die Differenzen ΔIE können daher nicht als Maß für die Stärke der H-Bindung herangezogen werden und lassen sich auch nicht über *Koopmans'* Theorem $IE_n = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$ berechnen, da dieses die Reorganisation in Radikalkationenzuständen nicht erfaßt^{14, 15)}. Man erkennt jedoch, daß die Effekte in 5-Ring-Derivaten größer sind als in 6-Ring-Derivaten (Abb. 5) – bedingt durch die wesentlich größeren Abstandsänderungen bei *cis/trans*-Isomerisierung. *N*-Methylierung (Abb. 5) hat demgegenüber einen nur geringen Effekt.

¹³⁾ R. S. Brown, Can. J. Chem. **54**, 642, 1929 (1976).

¹⁴⁾ R. S. Brown und D. A. Allison, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3568 (1977).

¹⁵⁾ Vgl. z. B. E. Heilbronner, Some Aspects of UPS in The World of Quantum Chemistry (Edit. R. Daudel und B. Pullman), S. 211 ff., Reidel Publ. Co., Dordrecht/Holland 1974.

Bei den stereoisomeren (Dimethylamino-norbornyl)-methyl-ethern **3** und **4** stimmen die beiden ersten Ionisierungsenergien (Abb. 3 und 4) innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Die Untersuchungen wurden durch die Länder *Hessen* und *Rheinland-Pfalz* sowie durch den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Frau *M. Pohlenz* danken wir für die Aufnahme der PE-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman-4220-Spektrophotometer. Kernresonanz-Spektren: Brucker-WH-90-Gerät. PE-Spektren: Perkin-Elmer PS 16 mit geheiztem Einlaßsystem. Die PE-Spektren wurden mit den Banden $\text{Xe}(^2\text{P}_{3/2}) = 12.13 \text{ eV}$, $\text{Xe}(^2\text{P}_{1/2}) = 13.44 \text{ eV}$ und $\text{Ar}(^2\text{P}_{3/2}) = 15.76 \text{ eV}$ geeicht.

3-endo-Dimethylamino-norbornan-2-endo-ol (**1**) und *3-endo-Dimethylamino-norbornan-2-exo-ol* (**2**) wurden in der bereits beschriebenen Weise^{3,4)} dargestellt.

(*3-endo-Dimethylamino-2-endo-norbornyl*)-methyl-ether (**3**): 2.22 g (14.2 mol) **1** in 15 ml absol. Toluol wurden unter Rühren mit 0.5 g 80proz. Natriumhydrid (16.6 mmol) versetzt. Nach 3 h weiteren Rührens versetzte man mit 3.1 g (16.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester und rührte über Nacht bei Raumtemp. Am anderen Tag wurde noch 2 h auf 80°C erwärmt und nach Abkühlen mit 20 ml Wasser versetzt. Aus der Toluolphase wurde das Produkt mit 2 N HCl extrahiert und nach Sättigen der salzsauren Lösung mit Kaliumcarbonat durch mehrfaches Extrahieren in Ether übergeführt. Nach Trocknen über Natriumsulfat erhielt man durch Destillation in Vak. 1.8 g (75%) des Methylethers **3**, Sdp. 93–95°C/20 Torr, $n_D^{20} = 1.4735$.

(*3-endo-Dimethylamino-2-exo-norbornyl*)-methyl-ether (**4**) wurde analog in 62proz. Ausb. erhalten. Sdp. 98°C/30 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$ (169.3) Ber. C 70.96 H 11.31 N 8.28

3: Gef. C 70.81 H 11.31 N 8.14

4: Gef. C 70.88 H 11.54 N 8.00

Als weitere Möglichkeit, **4** zu gewinnen, erwies sich der Abbau von (*2-exo-Hydroxy-3-endo-norbornyl*)-trimethylammonium-bromid (**7**) mit Natriumhydroxid in der Schmelze: 6.2 g (25 mmol) des Ammoniumsalzes **7** wurden im Kolben einer Kurzweg-Destillationsapparatur mit 1.4 g (35 mmol) gepulvertem Natriumhydroxid vermischt und langsam auf 250–300°C erhitzt. Nach dem Schmelzen destillierte zusammen mit Wasser bei 205–210°C eine blaßgelbe Flüssigkeit über (3.6 g), die laut Gaschromatographie zusammen ca. 8% Norbornenoxid und Norcampher, eine Hauptkomponente und eine schwerflüchtige Substanz enthielt. Nach Aufnehmen des Destillats in Ether wurde mit Natriumsulfat getrocknet und erneut destilliert. Die Hauptfraktion war gaschromatographisch einheitlich: 1.6 g (38%), Sdp. 82–85°C/14 Torr. MS: $m/e = 169$ (M^+). Sie lieferte mit Methyljodid das (*2-exo-Methoxynorbornyl*)-trimethylammonium-iodid, Schmp. 187°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{INO}$ (311.2) Ber. C 42.45 H 7.13 I 40.78 N 4.50

Gef. C 42.93 H 7.07 I 40.71 N 4.74