

Notizen

Stereodynamische Charakterisierung von Fluorenon-anilen

Rudolf Knorr* und Anton Schnegg

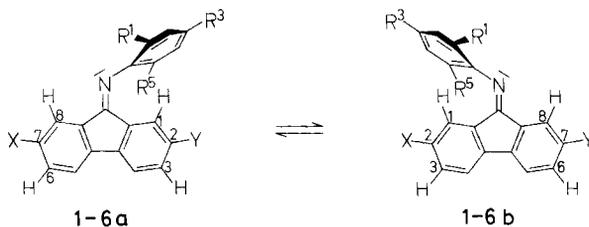
Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 13. März 1978

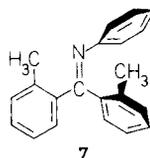
Stereodynamic Characterization of Fluorenone Anils

Topomerizations (or isomerization) of the azomethines **1–7** are characterized with respect to kinetic parameters and substituent dependence. The dynamic behaviour parallels that of other anils.

Die CN-Doppelbindung in Azomethinen ist stereochemisch labil¹⁾. Die Synthese²⁾ einiger Derivate **1–6** des 9-Fluorenon-anils bot Gelegenheit, die noch nicht näher bekannte Stereodynamik dieser Substanzenfamilie zu studieren. Zur Vorbereitung weiterführender Untersuchungen wollten wir kursorisch feststellen, ob das Fluorengerüst in **1–6** Abweichungen vom normalen dynamischen Verhalten induziert. Als nicht eingeebnetes Triaryl-azomethin wurde **7** in den Vergleich der kinetischen Parameter und der Substituentenabhängigkeit (mit sterischer Beschleunigung¹⁾) einbezogen.



	X	Y	R ¹	R ³	R ⁵
1	CH ₃	CH ₃	H	H	H
2	F	F	H	H	H
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
4	CH ₃	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H
5	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Br
6	H	F	Br	Br	Br



A. Resultate

In **1–5** verursacht die Diastereotopomerisierung³⁾ **a** \rightleftharpoons **b** paarweise Koaleszenz der ¹H-NMR-Signale für 1-H/8-H, 3-H/6-H und X/Y, deren Zuordnungen bekannt sind²⁾. Wie die Beispiele **3** und **4** in Tab. 1 zeigen, ergeben diese drei Signalpaare innerhalb der Fehlergrenzen gleiche freie

Chem. Ber. **112**, 3515–3519 (1979)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009–2940/79/1010–3515 \$ 02.50/0

Tab. 1. Kinetische Parameter (s. Text) und Koaleszenztemperaturen T_c der Topomerisierungen von 1–5 und 7 (bzw. Isomerisierung von 6) bei 60 MHz

Anil	Solvens	Signal	T_c (K)	k_c (s^{-1})	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)
1	$Cl_2C=CCl-CCl_3$	2-, 7- CH_3	365 (± 1)	49	18.7 \pm 0.1	15.5 \pm 1.4	-9 \pm 4
2	<i>o</i> - $C_6H_4Cl_2$	2-, 7-F	348 (± 5)	17	18.6 \pm 0.3	—	—
3	$Cl_2C=CCl-CCl_3$	2-, 7- CH_3	349 (± 3)	49	17.9 \pm 0.2	—	—
		1-, 8-H	374 (± 10)	204	18.2 \pm 0.5	—	—
		3-, 6-H	335 (± 3)	17	17.9 \pm 0.2	—	—
4	$Cl_2C=CCl-CCl_3$	2-, 7- CH_3	356 (± 2)	53	18.3 \pm 0.2	—	—
		1-, 8-H	378 (± 5)	233	18.3 \pm 0.3	—	—
		3-, 6-H	352 (± 2)	22	18.7 \pm 0.2	—	—
5	$DCCl_3$	2-, 7- CH_3	306 (± 1)	33	15.9 \pm 0.1	15.3 \pm 1.8	-2 \pm 6
	$DCCl_3$	1-, 8-H	325 (± 2)	187	15.8 \pm 0.1	—	—
	<i>o</i> - $C_6H_4Cl_2$	2-, 7- CH_3	303 (± 1)	38	15.6 \pm 0.1	12.9 \pm 1.4	-9 \pm 5
6	<i>o</i> - $C_6H_4Cl_2$	2-F	313 (± 5)	47	16.1 \pm 0.3	—	—
7	$Cl_2C=CCl-CCl_3$	2-, 2'- CH_3	365 (± 1)	80	18.4 \pm 0.1	18.0 \pm 0.3	-1 \pm 1

Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger . Man ermittelt sie^{4,5)} aus den Geschwindigkeitskonstanten k_c bei den Koaleszenztemperaturen T_c mit dem auf T_c extrapolierten Frequenzabstand $\Delta\nu$ über die Gleichung⁴⁻⁶⁾ $k_c = \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$. Diese Gleichung gilt zwar bei 1–5 wegen schwacher Spin-Spin-Wechselwirkung mit weiteren Protonen nicht exakt; auch für das *Z/E*-Gleichgewicht **6a** \rightleftharpoons **6b** (ca. 35:65) ist sie strenggenommen nicht gültig. In den ΔG_c^\ddagger -Werten fallen diese Ungenauigkeiten aber nicht mehr ins Gewicht; deswegen verzichteten wir auf die Berücksichtigung der (nicht austauschbedingten) Eigenbreiten. Für die Methylsignale von 1, 5 und 7 analysierten wir außerdem die Linienformen^{5,6)} bei Temperaturen, bei denen die Austauschverbreiterung wenigstens das Doppelte der normalen Linienbreite betrug. Die daraus ermittelten Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger sind gering (Tab. 1).

Der Vergleich von 1 mit 2 oder von 5 mit 6 zeigt, daß die als Sonden verwendeten 2,7-Substituenten ohne Einfluß auf die ΔG_c^\ddagger -Werte sind. Die sterische Beschleunigung durch den *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-Substituenten in 3 (–0.8 kcal/mol) ist größer als mit nur einer *o*-ständigen *tert*-Butylgruppe in 4. Bei 5 und 6 wirken der beschleunigende *o*-Effekt und der Elektronensog der drei Brom-Substituenten gleichsinnig (–3 kcal/mol); der Solvenswechsel vom Wasserstoffbrücken-Donor Chloroform zum polareren *o*-Dichlorbenzol senkt die Enthalpieschwelle nur wenig. Am Benzophenon-anil-Derivat 7 ist kein auffälliger kinetischer Unterschied zum analogen 1 festzustellen.

B. Diskussion

Die für 1 und 2 ermittelten Enthalpieschwellen ähneln denen anderer Anile^{1,4,7-9)} mit ca. 19–21 kcal/mol. Eine der beiden 2-Tolyl-Gruppen in 7 steht wie im analogen *N*-Methylimin¹⁰⁾ wahrscheinlich nicht in Konjugation mit der Azomethin-Funktion; trotzdem zeigen 7 und früher untersuchte Triaryl-azomethine⁷⁾ fast dieselben Aktivierungsparameter wie 1. Die gelegentlich zu beobachtende Substituentenabhängigkeit auf der C-Seite der CN-Doppelbindung^{11,12)} stellt sich also trotz optimaler Konjugation in 1 nicht ein, und der möglicherweise erhöhte Raumbedarf des planaren Fluoren-Gerüsts macht sich kinetisch nicht bemerkbar. Die *N*-Phenylgruppe steht schon in 1 nicht koplanar zur CN-Doppelbindung²⁾; gleichwohl zeigen 3 und 4 die übliche Beschleunigung durch *o*-Substitution^{1,4,9,12)}. Diese Beobachtung läßt sich nicht mehr als guter Hinweis auf den Inversions-Mechanismus^{1,4)} der Topomerisierung werten, seit über analoge Geschwindigkeitssteigerungen auch für Rotation um die CN-Doppelbindung berichtet wurde¹²⁾ Nur die Beschleunigung durch elektronenanziehende Substituenten^{1,7,8,12)} in 5 und 6 weist auf Inversion bei 1–7 hin; eine direkte Demonstration dieses Mechanismus steht noch aus.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* gebührt Dank für die Bereitstellung eines Kernresonanz-Spektrometers HA-60-IL, dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Zuteilung von Rechenzeit.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen 1–6 wurden bereits beschrieben²⁾. Die Solventien *o*-Dichlorbenzol und Hexachlorpropen wurden entsäuert und durch fraktionierende Destillation gereinigt. *NMR-Spektren* nahmen wir an den Spektrometern A-60 und HA-60-IL der Fa. Varian auf (¹⁹F unter Protonen-Rauschentkopplung). Die Versuchstemperaturen ($\pm 1^\circ$) wurden entweder mit Methanol- bzw. Glycol-Meßröhrchen¹³⁾ oder mit einem unmagnetischen Chromel-Alumel-Thermoelement der Fa. Philips in einem mit reinem Lösungsmittel gefüllten, unter einem Teflengewicht¹⁴⁾ im Probenkopf rotierenden NMR-Röhrchen ermittelt. Die Frequenzabstände $\Delta\nu$ koaleszierender Protonensignale erwiesen sich als temperaturunabhängig, wie durch Abkühlung bis auf 60° unter die Koaleszenztemperatur gezeigt wurde. Für Linienformanalysen an ca. 0.5 M Lösungen ließen wir gedehnte Teilspektren aufzeichnen und sorgten dabei für die Vermeidung von Sättigungseffek-

ten, Phasenfehlern und schreiber-bedingten Verzerrungen der Linienform. Durch visuellen Vergleich mit computersimulierten Spektren^{5,6)} ließen sich die Einzel-Geschwindigkeitskonstanten k ⁵⁾ und ihre Fehlergrenzen Δk ermitteln; die Tab. 2 enthält die Resultate. Bei der Berechnung¹⁵⁾ der Aktivierungsparameter (Tab. 1) wurden die Fehler der Temperaturen und Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k der Topomerisierung von **1**, **5** und **7** bei 60 MHz

1 ($\Delta\nu = 22$ Hz) in $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}_3$			7 ($\Delta\nu = 35.9$ Hz) in $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}_3$		
Temp. °C	k (s^{-1})	Δk (s^{-1})	Temp. °C	k (s^{-1})	Δk (s^{-1})
74.0	18	1	61.0	7	1
82.0	22	1	73.5	19	2
86.0	43	1	84.5	43	5
91.2	43	3	88.0	54	3
93.5	52	2	92.0	74	2
95.0	54	2	95.8	91	2
99.8	102	2	100.5	133	3
103.5	97	3	104.5	157	5
111.5	159	5	111.0	253	14
			112.0	313	10
			119.0	435	20
			121.0	476	10

5 ($\Delta\nu = 14.8$ Hz) in DCCl_3			5 ($\Delta\nu = 17$ Hz) in $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$		
Temp. °C	k (s^{-1})	Δk (s^{-1})	Temp. °C	k (s^{-1})	Δk (s^{-1})
24.6	11	1	21.2	19	2
25.5	17	1	25.7	31	2
26.0	18	2	29.5	34	1
29.0	22	1	31.5	40	3
31.2	24	1	32.5	51	3
32.5	28	1	33.5	45	3
33.0	38	1	37.0	67	10
44.5	67	7	42.0	96	15
47.5	105	20			

2,2'-Dimethylbenzophenon¹⁶⁾: 2-Methylphenyl-magnesiumbromid wurde mit der stöchiometrischen Menge 2-Methylbenzoesäure-methylester umgesetzt. Statt durch Wasserdampfdestillation reinigte man durch Umlösen aus Methanol; Ausb. 35–59%, Schmp. 68–69°C (Lit.¹⁶⁾ 70.5°C; Lit.¹⁷⁾ 72°C); Sdp. 140–160°C Badtemp./10 Torr. – NMR (CCl_4): $\delta = 7.18$ (mc, C_6H_4), 2.38 (s, CH_3).

N-[Bis(2-methylphenyl)methylen]anilin (7): Das 2,2'-Dimethylbenzophenon wurde in der gleichen Gewichtsmenge Anilin mit 0.1 Äquiv. wasserfreiem Zinkchlorid unter Schutzgas 4 h bei 240–260°C Badtemp. rückfließend erhitzt. Man löste in Ether, filtrierte, schüttelte mit eiskalter verd. Salzsäure und wusch neutral. Die getrocknete Etherphase wurde eingedampft, an basischem Aluminiumoxid adsorbiert und durch Elution mit Benzol vom nicht umgesetzten Keton abgetrennt. Nach Umlösen aus Methanol schmolz das gelbe Anil **7** bei 85.5–86°C. – NMR (DCCl_3 oder Hexachlorpropen): $\delta = 7.00$ (mc, 2 $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_3$), 6.51 (dm, $^3J = 7.5$ Hz, 2 o-H), 2.53 und 1.95 (2 s, CH_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$ (285.4) Ber. C 88.38 H 6.71 N 4.91 Gef. C 88.14 H 6.74 N 4.71

Literatur

- ¹⁾ Übersicht: *H. Keßler*, *Tetrahedron* **30**, 1861 (1974).
- ²⁾ *R. Knorr*, *A. Schnegg*, *E. Lattke* und *E. Rüdtele*, *Chem. Ber.* **112**, 3490 (1979), vorstehend.
- ³⁾ *G. Binsch*, *E. L. Eliel* und *H. Keßler*, *Angew. Chem.* **83**, 618 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 570 (1971).
- ⁴⁾ Vgl. z. B. *H. Keßler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- ⁵⁾ *G. Binsch*, *Top. Stereochem.* **3**, 97 (1978).
- ⁶⁾ *H. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
- ⁷⁾ *D. Y. Curtin*, *E. J. Grubbs* und *C. G. McCarty*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2775 (1966).
- ⁸⁾ *A. Rieker* und *H. Keßler*, *Tetrahedron* **23**, 3723 (1967).
- ⁹⁾ *D. Würmb-Gerlich*, *F. Vögtle*, *A. Mannschreck* und *H. A. Staab*, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 36 (1967).
- ¹⁰⁾ *R. van der Linde*, *J. W. Dornseiffen*, *J. U. Veenland* und *Th. J. DeBoer*, *Spectrochim. Acta, Sect. A* **25**, 375 (1969).
- ¹¹⁾ *G. E. Hall*, *W. J. Middleton* und *J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4778 (1971).
- ¹²⁾ *W. G. Herkstroeter*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8686 (1973).
- ¹³⁾ *A. L. van Geet*, *Anal. Chem.* **40**, 2227 (1968).
- ¹⁴⁾ *A. L. van Geet*, *Anal. Chem.* **40**, 1914 (1968).
- ¹⁵⁾ Herrn Prof. *G. Binsch* danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms.
- ¹⁶⁾ *H. H. Hatt*, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1623, und zwar S. 1631.
- ¹⁷⁾ *V. Grignard*, *E. Bellet* und *Ch. Courtot*, *Ann. Chim. (Paris)* [9] **12**, 364 (1919), und zwar S. 381.

[102/78]