

Anwendungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, XXVIII<sup>1)</sup>

## Die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung von 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralan

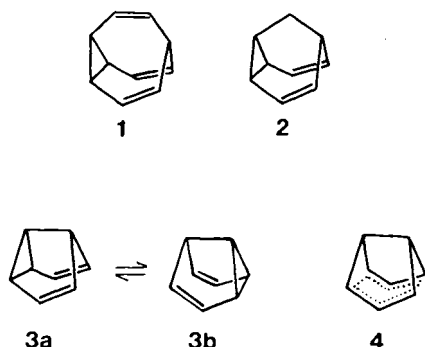
Detlef Moskau<sup>a</sup>, Winfried Leber<sup>a</sup>, Harald Günther<sup>\*a</sup>, Rudolf Gompper<sup>\*b</sup> und Peter Spes<sup>b</sup>Universität-Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8, OC II<sup>a</sup>,  
Postfach 101240, D-5900 SiegenInstitut für Organische Chemie der Universität München<sup>b</sup>,  
Karlststraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 31. Mai 1989

**Key Words:** Azabarbaralane / Barbaralane / Cope rearrangement / Dynamic NMR

Die entartete Cope-Umlagerung von 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralan wurde mittels dynamischer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von 192 bis 242 K untersucht. Aus der NMR-Linienformanalyse ergaben sich folgende Aktivierungsparameter nach Arrhenius und Eyring:  $E_a = 10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\lg A = 13.8$ ;  $\Delta H^\ddagger = 9.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 3.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $\Delta G_{298}^\ddagger = 8.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Aus dem Vergleich mit Freien Aktivierungsenthalpien verwandter Systeme kann gefolgert werden, daß Tetraaza-Substitution in 2,4,6,8-Stellung die Barriere der Cope-Umlagerung von Barbaralan geringfügig erniedrigt.

Die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung überbrückter Homotropilidene wie Bullvalen<sup>2)</sup> (1), Barbaralan<sup>3)</sup> (2) und Semibullvalen<sup>4)</sup> (3) sind heute durch dynamische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen sehr genau bekannt<sup>5-7)</sup>, und auch die Beeinflussung der Reaktionsbarriere durch Substituenten ist an vielen Beispielen gut untersucht<sup>8)</sup>. Das Interesse an diesen Substituenteneffekten basiert auf MO-theoretischen Vorhersagen<sup>9)</sup>, die letztlich für bestimmte Substituentenkombinationen im Fall des Semibullvalens die Ablösung der Valenztautomerie  $3a \rightleftharpoons 3b$  durch die entsprechende Mesomerie erwarten lassen. Dann sollte die in der Regel als Übergangszustand postulierte homoaromatische Struktur 4 zum Grundzustand des Moleküls werden.



Neben der Substitution des carbocyclischen Grundgerüsts von 1–3 kann auch die Einführung von Heteroatomen als

**Applications of  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy, XXVIII<sup>1)</sup>. – Activation Parameters of the Cope Rearrangement of 1,5-Dimethyl-3,7-diethoxy-2,4,6,8-tetraazabarbaralane**

The degenerate Cope rearrangement of 3,7-diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralane has been studied in the temperature range between 192 and 242 K using dynamic  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. From the line-shape analysis the following Arrhenius and Eyring activation parameters have been derived:  $E_a = 10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\lg A = 13.8$ ;  $\Delta H^\ddagger = 9.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 3.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , and  $\Delta G_{298}^\ddagger = 8.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ . From a comparison with the free energies of related systems it can be concluded that tetraaza-substitution in 2,4,6,8-position slightly reduces the barrier of the Cope rearrangement of barbaralane.

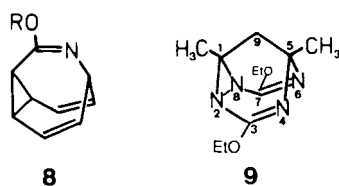
geeignete Maßnahme zur Verringerung der Reaktionsbarriere erwogen werden. Hier bieten sich Stickstoff-Heterocyclen an, da MINDO/2-<sup>10)</sup> und kürzlich AM1-Rechnungen<sup>11)</sup> eine Senkung der Reaktionsbarriere für die Diazasemibullvalene 5 und 6 im Vergleich zum Kohlenwasserstoff ergaben. Analoge AM1-Rechnungen sagen andererseits für das Tetraaza-Derivat 7 eine Barriereerhöhung voraus.



Experimentell wurde bisher gefunden, daß der Ersatz einer CC- durch eine CN-Doppelbindung im Bullvalen die Reaktionsbarriere erhöht<sup>12)</sup>. So konnte nachgewiesen werden, daß im 2-Ethoxy-1-azabullvalen (8) unterhalb 50°C eine Umlagerung vom Homotropiliden-Typ abläuft, an der die CN-Doppelbindung nicht beteiligt ist<sup>12)</sup>.

Cope-Umlagerungen unter Einbeziehung dieser Bindung dokumentieren sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erst oberhalb 100°C<sup>13)</sup>. Andererseits ist für 1,5-Dimethyl-3,7-diphenyl-2,6-diazasemibullvalen, ein Derivat von 6, aus der Linienbreite der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $-90^\circ\text{C}$  gefolgert worden, daß die Barriere für die Cope-Umlagerung hier im Vergleich zum analog substituierten carbocyclischen System vermindert ist<sup>14)</sup>. Die Synthese des 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-te-

traazabarbaralans (**9**)<sup>15</sup> bietet somit eine willkommene Gelegenheit, diese Befunde zu erweitern und insbesondere die oben erwähnte theoretische Vorhersage für **7** zu überprüfen. Wir berichten hier über die <sup>13</sup>C-DNMR-Analyse der Cope-Umlagerung von **9**.



### Ergebnisse

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **9** zeigt bei 248 K die in Tab. 1 angegebenen Resonanzfrequenzen, deren Zuordnung über ein DEPT-Spektrum<sup>16</sup> mit Phasenselektion für CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Resonanzen (negativ bzw. positiv) gelang (Abb. 1a, b). Ab 242 K kommt es zu Linienverbreiterungen und schließlich zur Aufspaltung der Resonanzlinien von C-1, -5 und 1-CH<sub>3</sub>, 5-CH<sub>3</sub> (Abb. 1c, d). Eine Zuordnung für die neuen Signale wurde nicht getroffen. Für die Auswertung der Linienformänderungen ist sie nicht erforderlich.

Tab. 1. NMR-Daten  $\delta(^{13}\text{C})$  (ppm) für 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabarbaralan (**9**)<sup>a)</sup>

Temp. [K]	C-1, -5	C-3, -7	1-, 5-CH <sub>3</sub>	C-9	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
247.5	64.90	157.15	25.58	31.03	63.32	13.78
165.4	65.33; 63.40	156.46	28.69; 20.68	29.78	62.93	13.31

<sup>a)</sup> Standard TMS; Solvens CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  wurden im Bereich der Signalkoaleszenz durch Spektrensimulation nach der bekannten Theorie (Austausch zwischen zwei Positionen gleicher Population<sup>17</sup>) sowie bei tieferen und höheren Temperaturen nach den Gl. (1) und (2)<sup>18</sup> aus der durch den chemischen Austausch bedingten Halbwertsbreite  $\Delta_a$  der Signale als Differenz der gemessenen und der natürlichen Linienbreite abgeleitet:

$$\text{Langsamer Austausch: } k = \pi \Delta_a \quad (1)$$

$$\text{Schneller Austausch: } k = \pi \delta \nu^2 / 2 \Delta_a \quad (2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungsdifferenzen  $\delta\nu(1,5)$  und  $\delta\nu(1-, 5\text{-CH}_3)$  erwies sich im untersuchten Bereich als signifikant. Sie wurde im Gebiet des langsamen Austauschs ermittelt und in das Gebiet des schnellen Austauschs extrapoliert. Die natürliche Linienbreite bestimmte man an den Signalen von C-3, -7 (für die C-1, -5-Resonanz) und C-9 (für die 1-, 5-CH<sub>3</sub>-Resonanz), um auch die Effekte unvollständiger <sup>1</sup>H-Entkopplung zu berücksichtigen. Die Auswertung ergab folgende Daten:

$$\text{Arrhenius-Gleichung: } \ln k = (-5218.68 \pm 55.40)/T + (31.84 \pm 0.26) \quad (3)$$

$$\text{Eyring-Gleichung: } \ln(k/T) = (-5002.99 \pm 54.15)/T + (25.46 \pm 0.25) \quad (4)$$

D. Moskau, W. Leber, H. Günther, R. Gompper, P. Spes

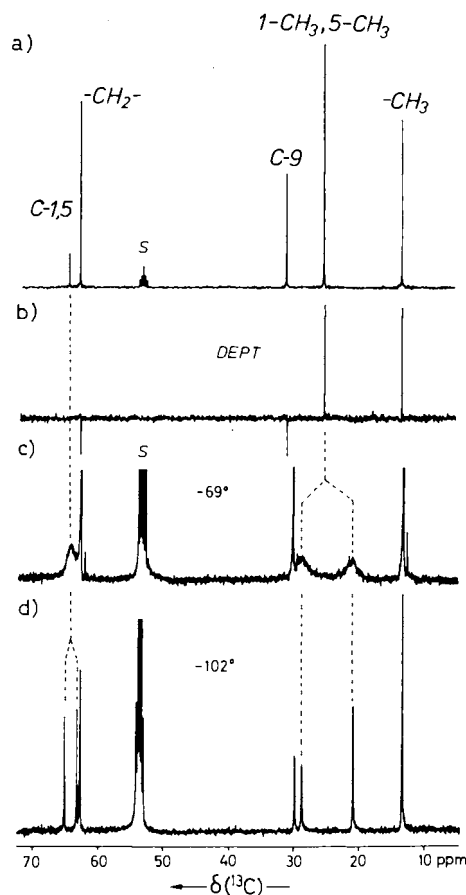


Abb. 1. 100.61-MHz-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **9** im Gebiet des schnellen (a, b) und langsamen Austauschs (c, d); DEPT-Spektrum mit Phasenselektion (b)

Danach erhält man für die Cope-Umlagerung in **9** die Arrhenius-Parameter  $E_a = 10.36 \pm 0.11$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\log A = 13.83 \pm 0.11$  sowie die Eyring-Parameter  $\Delta H^\ddagger = 9.94 \pm 0.11$  kcal mol<sup>-1</sup> (3.1),  $\Delta S^\ddagger = 3.38 \pm 0.50$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (124) und  $\Delta G_{298}^\ddagger = 8.93$  kcal mol<sup>-1</sup> (0.6), wobei die Fehler aus den statistischen Standardabweichungen der Gl. (3) bzw. (4) resultieren. Der aufgrund einer Fehlerfortpflanzungsrechnung<sup>19</sup> mit einem Fehler von 5% in den  $k$ -Werten und 1 K in der Temperatur erhaltene prozentuale Fehler der Eyring-Parameter ist in Klammern angegeben. Der Feh-

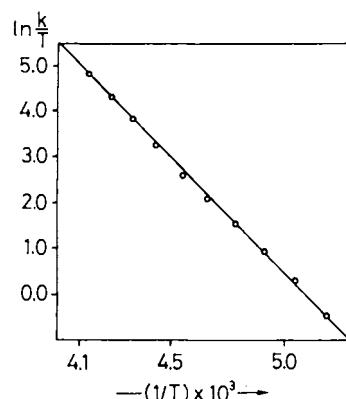
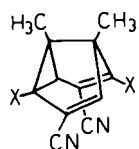


Abb. 2. Eyring-Diagramm der entarteten Cope-Umlagerung von **9**

ler im  $\Delta G_{298}^\ddagger$ -Wert basiert dabei auf dem Fehler des auf 298 K extrapolierten  $k$ -Werts. Das Eyring-Diagramm zeigt Abb. 2.

## Diskussion

Im Vergleich zum Barbaralan (**2**) mit Eyring-Parametern<sup>6)</sup> von  $\Delta H^\ddagger = 7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -0.7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $\Delta G_{298}^\ddagger = 7.60 \text{ kcal mol}^{-1}$  zeigt das Tetraaza-System **9** einen Anstieg im  $\Delta H^\ddagger$ -Wert, der mit  $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  deutlich ausfällt. Die Aktivierungsentropie ist aufgrund des kleineren Temperaturbereichs der Messungen mit einer größeren Unsicherheit behaftet, doch ist auch der  $\Delta G_{298}^\ddagger$ -Wert noch mehr als  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als beim Kohlenwasserstoff. Bei der Interpretation dieser Daten muß man allerdings berücksichtigen, daß neben der Einführung der Stickstoff-Atome auch die Ethoxy-Gruppen in 3,7-Stellung zur Beeinflussung der Reaktionsbarriere beitragen. Die Trennung beider Effekte ist nicht einfach, doch kann zumindest für den  $\Delta G^\ddagger$ -Wert eine Abschätzung anhand bekannter Daten versucht werden, zumal die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte der Cope-Umlagerung überbrückter Homotropilidene vom Typ 1–3 von Null wenig verschieden sind<sup>5–7)</sup> und die Temperaturabhängigkeit der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte deshalb relativ gering ist. In der 2,6-Position des 1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonitrils resultiert für die Methoxy-Gruppe und für Brom als Substituenten gleichermaßen eine Barriereerhöhung, wie die Messungen an den Systemen **10** und **11** zeigen<sup>20)</sup>. Auch für 2-Methoxy-3,3-dimethyl-1,5-hexadien wurde eine Zunahme der Aktivierungsenergie gefunden<sup>21)</sup> ( $\Delta E_a = 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Vergleich zum Stammsystem).



**10**: X = Br<sup>20a)</sup>

**11**: X = OCH<sub>3</sub><sup>20b)</sup>

Bei den Semibullvalenen **10** und **11** erhöhen die Methoxy-Gruppen den  $\Delta G^\ddagger$ -Wert um  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  stärker als die Brom-Atome. Überträgt man dieses Inkrement auf die 3,7-Stellung im Barbaralan, bei dem ein 3,7-Dimethoxy-Derivat bisher nicht bekannt ist, so erhält man mit dem experimentellen  $\Delta G^\ddagger$ -Wert für 3,7-Dibrombarbaralan<sup>6)</sup> ( $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) für das hypothetische 3,7-Dimethoxybarbaralan eine Vorhersage von  $\Delta G^\ddagger = 10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Der experimentelle Wert für **9** (vgl. oben) zeigt dann, daß die Tetraaza-Substitution in 2,4,6,8-Stellung die Barriere senkt ( $\Delta\Delta G^\ddagger = -1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Dabei wird ein möglicher Unterschied zwischen der Methoxy- und Ethoxy-Gruppe ebenso vernachlässigt wie der eventuelle Einfluß der Methyl-Gruppen. Beide Effekte dürften jedoch gering sein. Für den Methyl-Gruppen-Einfluß ergibt sich kein Hinweis, denn die mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen nach der MMP2-Methode<sup>22)</sup> erhaltenen Geometrien für Barbaralan und 1,5-Dimethylbarbaralan sind praktisch identisch. Auch für den Übergangszustand ist deshalb kein Methyl-Gruppen-Einfluß zu erwarten. Die nach den AM1-Rechnungen für **7** vorhergesagte drastische Erhöhung der Barriere ( $\Delta\Delta H^\ddagger = +13.4$

$\text{kcal mol}^{-1}$ )<sup>11)</sup> findet also im Barbaralan-System experimentell keine Bestätigung.

Wir danken den Herren Prof. Dr. H. Quast, Würzburg, und Dr. K. Banert, Siegen, für Hinweise und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Synthese von **9** wurde bereits beschrieben<sup>15)</sup>. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an einem Bruker-WH-400-Spektrometer [ $\nu_0(^{13}\text{C}) = 100.61 \text{ MHz}$ ] mit Temperatur-Einheit und  $^1\text{H}$ -Breitbandentkoppler diente eine  $0.2 \text{ M}$  Lösung von **9** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Temperaturkalibrierung wurde mit einem PT-100-Thermofühler in der nicht rotierenden NMR-Meßzelle durchgeführt. Das DEPT-Spektrum (Abb. 1b) wurde mit der Standardpulssequenz des Bruker-DisNMR-Programms aufgenommen.

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenz  $\delta\nu(1,5)$  und  $\delta\nu(1-,5-\text{CH}_3)$ , die für beide Resonanzen unterschiedliches Vorzeichen besitzt, wurde im Gebiet des langsamen Austauschs zwischen 192.8 und 165.4 K ermittelt. Man erhielt

$$\delta\nu(1,5) = 284.31 - 0.530 \times T \quad (r = 0.93) \quad (5)$$

$$\delta\nu(1-,5-\text{CH}_3) = 742.93 + 0.274 \times T \quad (r = 0.98) \quad (6)$$

Danach wurden die  $\delta\nu$ -Werte für das Gebiet des schnellen Austauschs berechnet. Für die Spektren mit signifikanter Austauschverbreiterung erhielt man bei der Auswertung nach Gl. (1) und (2) bzw. mit Hilfe der Linienformberechnung folgende Wertepaare für Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ( $T [\text{K}] / k [\text{s}^{-1}]$ ): 192.8/120, 198.2/263, 203.7/501, 209.2/955, 214.7/1741, 220.1/3059, 225.6/6250, 231.1/11110, 236.6/17240, 242.0/30300.

Als besonderen Effekt verzeichnet man bei **9** im Gebiet des langsamen Austauschs eine Intensitätsdifferenz für die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methyl-Gruppen (vgl. Abb. 1d), die für ein entartetes Gleichgewicht der hier vorliegenden Art unerwartet ist. Während man bei 181.8 K für das Intensitätsverhältnis noch den „normalen“ Wert 1.0 findet, mißt man bei 170.9 K 1.5. Wir führen diese Änderung auf unterschiedliche Beiträge des Spinrotations-Mechanismus<sup>23)</sup> zur Spingitter-Relaxation der Methyl-Kohlenstoff-Atome zurück, die letztlich ihre Ursache in unterschiedlichen Frequenzen bzw. Barrieren für die Rotation der Methyl-Gruppe am Diaziridin-Ring einerseits und in der Allyl-Stellung andererseits haben dürften. Für die kinetischen Messungen war dieser Effekt ohne Konsequenz, da die zur Auswertung herangezogenen Spektren nicht in den genannten Temperaturbereich fallen.

CAS-Registry-Nummer

**9**: 119118-94-4

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteilung: s. Lit.<sup>7)</sup>

<sup>2)</sup> G. Schröder, *Angew. Chem.* **75** (1963) 722.

<sup>3)</sup> W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **23** (1967) 3943.

<sup>4)</sup> H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3316.

<sup>5)</sup> I: <sup>5a)</sup> H. Günther, J. Ulmen, *Tetrahedron* **30** (1974) 3781. — <sup>5b)</sup> J. F. M. Oth, K. Müllen, J. M. Gilles, G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 1415.

<sup>6)</sup> 2: H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler, P. Schmitt, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 289.

<sup>7)</sup> 3: D. Moskau, R. Aydin, W. Leber, H. Günther, H. Quast, H.-D. Martin, K. Hassenrück, L. S. Miller, K. Grohmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 925.

- <sup>8)</sup> Vgl. für 1: <sup>8a)</sup> B. Volkmann, G. Schröder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2226 und dort zit. Lit.<sup>2,3)</sup>. — <sup>8b)</sup> K. Sarma, W. Witt, G. Schröder, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2339. — <sup>8c)</sup> R. Zeiger, K. Sarma, G. Schröder, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2889. — Für 2: Lit.<sup>6)</sup>; für 3: Lit.<sup>4)</sup> in Lit.<sup>7)</sup>.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6941. — <sup>9b)</sup> M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1481.
- <sup>10)</sup> M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1377.
- <sup>11)</sup> M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **44** (1988) 1351.
- <sup>12)</sup> H. Klose, H. Günther, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2230.
- <sup>13)</sup> L. A. Paquette, T. J. Barton, E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5481.
- <sup>14)</sup> C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1353.
- <sup>15)</sup> R. Gompper, H. Nöth, P. Spes, *Tetrahedron Lett.* **29** (1987) 3639.
- <sup>16)</sup> D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.
- <sup>17)</sup> H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 1228.
- <sup>18)</sup> L. H. Piette, W. Anderson, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 899; vgl. auch J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, 1. Aufl., S. 87ff., McGraw Hill, New York 1960. — <sup>19b)</sup> J. Heinzer, J. F. M. Oth, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 258.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1801. — <sup>20b)</sup> H. Quast, C. A. Klaubert, L. M. Jackman, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1801.
- <sup>21)</sup> M. Dollinger, W. Henning, W. Kirmse, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2309.
- <sup>22)</sup> U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph Nr. 177, Washington 1982; Programm IBM-PC-Version der Serena Software, Bloomington, Ind., USA.
- <sup>23)</sup> F. W. Wehrli, T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, 1. Aufl., S. 129ff., Heyden, London 1976.

[169/89]