

189. Kernresonanz-spektroskopische Untersuchung protonierter Stickstoffverbindungen in Trifluoressigsäure

von W. Giger und W. Simon

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(27. VII. 70)

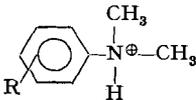
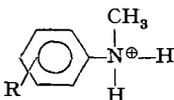
Summary. The nuclear magnetic resonance spectra of a series of protonated organic nitrogen compounds in trifluoroacetic acid solution have been studied. A direct correlation between the exchange rate of the ammonium protons and the acidity constant of the functional group is established. Substituted anilinium and pyridinium ions with pK values below 4 show coalescence for the signals of N^{\oplus} -H protons and disappearance of the coupling with the α protons.

Im Laufe der Messung chemischer Verschiebungen von Stickstoffkernen mittels heteronuclearer Doppelresonanz wurde festgestellt, dass protonierte Stickstoffverbindungen in Trifluoressigsäure unterschiedliches Austauschverhalten zeigen. Aus protonenresonanz-spektroskopischen Untersuchungen derartiger Verbindungen in sauren Lösungsmitteln ist bekannt geworden, dass die Austauschgeschwindigkeit der Wasserstoffatome der Stickstofffunktion mit sinkendem pH-Wert der Messlösung stark abnimmt, so dass eine Beobachtung der Kopplung der Stickstoffprotonen mit dem Stickstoffkern und eventuell mit Protonen in α -Stellung möglich wird [1] [2]. In der vorliegenden Arbeit wird über protonenresonanz-spektroskopische Untersuchungen an Stickstoffverbindungen verschiedener Acidität in Trifluoressigsäure im Hinblick auf die Abklärung der Geschwindigkeit des Ammoniumprotonenaustausches berichtet.

Aus den in Tab. 1–3 wiedergegebenen Messergebnissen geht hervor, dass Verbindungen mit pK -Werten unter etwa 4 die an Stickstoff gebundenen Protonen in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel so rasch austauschen, dass die Kopplung mit vicinalen Protonen nicht mehr beobachtet werden kann. Stickstoffverbindungen grösserer Basizität bzw. kleinerer Acidität der korrespondierenden Säuren ($pK > ca. 4,0$) führen dagegen infolge langsameren Austausches zu sichtbaren Spin-Spin-Wechselwirkungen mit benachbarten Protonen. Die Aciditätsbereiche aromatischer Stickstoffverbindungen sind derart gross, dass reichliches Tatsachenmaterial sowohl für schnellen als auch für langsamen Austausch vorliegt. Hingegen liegen die pK -Werte aliphatischer Amine normalerweise so hoch, dass in Trifluoressigsäure durchwegs langsamer Austausch [2] und dementsprechend Kopplung mit vicinalen Protonen sichtbar ist. Ein Extremfall dürfte N,N-Dimethylamino-acetonitril mit einem pK -Wert von 4,1 sein, dessen Methylprotonensignal in Trifluoressigsäure als Singlett bei 3,32 ppm auftritt.

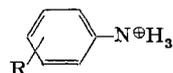
Die Signale der Ammoniumprotonen als solche lassen sich ebenfalls zur Beurteilung der Geschwindigkeit des Protonenaustausches heranziehen. Im pK -Bereich von ca. 3,2–4,2 tritt Koaleszenz des Multipletts der N^{\oplus} -H Protonen auf, wobei letztere unter diesen Bedingungen nur durch Signalintegration beobachtbar sind. Bei grösseren pK -Werten ergeben die an den Stickstoff gebundenen Protonen breite Banden

Tabelle 1. Protonenresonanz-spektroskopisches Verhalten in Trifluoressigsäure von *N*-Methylanilinen und *N,N*-Dimethylanilinen verschiedener Acidität

Verbindung	pK (in H ₂ O)	Signalform	N [⊕] -CH ₃ -Signal <i>J</i> _{N[⊕]H-CH₃} [Hz]	δ [ppm]
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">  </div> <div> <p>R =</p> </div> </div>				
<i>p</i> -NO ₂	0,6	Singlett	–	3,62
<i>p</i> -CHO	1,6	Singlett	–	3,61
<i>p</i> -CN	1,8	Singlett	–	3,58
<i>p</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	2,6 ¹⁾	Singlett	–	3,61
<i>m</i> -NO ₂	2,6	Singlett	–	3,61
<i>p</i> -CO ₂ H	3,6 ¹⁾	Singlett	–	3,58
<i>m</i> -CO ₂ H	3,8 ¹⁾	Breites Singlett	–	3,59
<i>p</i> -Br	4,2	Dublett	5	3,49
<i>m</i> -OH	4,7 ¹⁾	Dublett	5	3,50
–H	5,1	Dublett	5	3,58
<i>m</i> -CH ₃	5,3	Dublett	5	3,49
<i>p</i> -CH ₃	5,6	Dublett	5	3,48
<i>o</i> -CH ₃	6,1	Dublett	5	3,67
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">  </div> <div> <p>R =</p> </div> </div>				
<i>p</i> -CO ₂ H	3,5 ¹⁾	Singlett	–	3,47
<i>o</i> -CH ₃	4,6	Triplet	5,5	3,38
–H	4,9	Triplet	5,5	3,39
<i>p</i> -OH	6,0 ¹⁾	Triplet	5,5	3,35

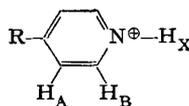
¹⁾ Diese pK-Werte sind mit Hilfe der Hammett'schen ρσ-Regel abgeschätzt worden [3].

Tabelle 2. Protonenresonanz-spektroskopisches Verhalten in Trifluoressigsäure von substituierten Anilinen verschiedener Acidität



Substituent R	pK	N [⊕] H ₃ -Signal (8,3 bis 10,0 ppm relativ zu TMS)
<i>o</i> -NO ₂	–0,3	zusammenfallend mit dem Signal von CF ₃ COOH
<i>p</i> -NO ₂	1,0	"
<i>m</i> -NO ₂	2,5	"
<i>o</i> -F	3,2	"
<i>m</i> -F	3,5	durch Integration ersichtlich
<i>p</i> -J	3,8	"
<i>p</i> -Br	3,9	"
<i>p</i> -Cl	4,0	"
<i>m</i> -OC ₂ H ₅	4,2	Signal von ca. 60 Hz Breite
<i>o</i> -CH ₃	4,4	"
<i>o</i> -OC ₂ H ₅	4,4	"
–H	4,6	"
<i>m</i> -CH ₃	5,1	"
<i>p</i> -OC ₂ H ₅	5,2	"

Tabelle 3. Protonenresonanz-spektroskopisches Verhalten in Trifluoressigsäure von p-substituierten Pyridinen



Substituent R	pK (in H ₂ O)	Signale der Protonen			
		H _B		H _X	
		Signal- form	δ [ppm]	Signal- form	J ¹⁴ N-H [Hz]
-CN	1,9	D ²⁾	9,3	zusammenfallend mit dem Signal von CF ₃ COOH	-
-COOCH ₃	3,4	D ²⁾	9,2	"	-
-Br	3,8	D ²⁾	8,8	"	-
-Cl	3,8	D ²⁾	9,0	"	-
-H	5,2	M ³⁾	-	Breites Triplet	68
-C(CH ₃) ₃	6,0	T ⁴⁾	8,8	"	68
-CH ₃	6,0	T ⁴⁾	8,7	"	68

²⁾ D: Dublett als Teil eines AA'BB'-Systems.

³⁾ M: Kompliziertes Multipllett eines AA'BB'CX-Systems.

⁴⁾ T: Triplet als Teil eines AA'BB'X-Systems.

(Anilinium-Ionen) bzw. breite Triplette (Pyridinium-Ionen) als Folge der Kopplung mit ¹⁴N (Tab. 2 und 3).

Durch Erhöhen der Acidität des Lösungsmittels kann die Austauschgeschwindigkeit der an den Stickstoff gebundenen Protonen wesentlich herabgesetzt werden. So zeigt zum Beispiel p-Cyanopyridin mit pK = 1,9 (Wasser) in konzentrierter Schwefelsäure ein Kernresonanzspektrum, das auf einen langsamen Protonenaustausch schliessen lässt.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse können mittels der in Wasser ermittelten pK-Werte von Stickstoffverbindungen Voraussagen über die zu beobachtende Spin-Spin-Wechselwirkung der an Stickstoff gebundenen Protonen abgeleitet werden.

Experimentelles. – Die Spektren wurden mit Hilfe eines Kernresonanzspektrometers Modell A-60A der Firma Varian bei 35°C unter Verwendung von Tetramethylsilan (TMS) als interner Referenz aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Trifluoressigsäure Uvasol der Firma E. Merck AG, Darmstadt, verwendet. Die Probelösungen waren durchwegs ungefähr 0,5 molar.

Die Aciditätskonstanten entsprechen wässrigen Lösungen und sind der Literatur entnommen [4].

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2138/69) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Grunwald, A. Loewenstein & S. Meiboom, J. chem. Physics 27, 630 (1957); V. S. Pansare, Microchem. J. 13, 544 (1968); I. C. Smith & W. G. Schneider, Canad. J. Chemistry 39, 1158 (1961).
- [2] J. C. N. Ma & E. W. Warmhoff, Canad. J. Chemistry 43, 1849 (1965); W. R. Anderson & R. M. Silverstein, Analyt. Chemistry 37, 1417 (1965).
- [3] J. Clark & D. D. Perrin, Quart. Rev. 18, 295 (1964).
- [4] D. D. Perrin, «Dissociation constants of organic bases in aqueous solution», Butterworth, London 1965.