

# Kernresonanzspektrum und Struktur eines Dimeren des N-Vinylcarbazols

(Kurze Mitteilung)

Von

**L. P. Ellinger**

British Oxygen Company Ltd., Scientific Centre, London, S.W. 19

und

**J. Feeney and A. Ledwith**

Donnan Laboratories, University of Liverpool

(Eingegangen am 30. Oktober 1964)

Es wurde vor kurzem beobachtet, daß die Polymerisierung des N-Vinylcarbazols durch Elektronenacceptoren eingeleitet wird, oft, beispielsweise mit Chloranil und Tetranitromethan, folgend der Bildung eines „charge transfer“ Komplexes zwischen dem Monomeren und dem Acceptoren<sup>1-4</sup>. Lösungen von N-Vinylcarbazol und entweder Chloranil oder Tetranitromethan in Methanol bilden im Dunkeln 9-(1'-Methoxyäthyl)-carbazol, im Lichte neben 9-(1'-Methoxyäthyl)-carbazol, das in Lösung bleibt, weiße Nadeln vom Schmp. 194°, die sich langsam aus der Lösung absetzen; etwas Carbazol wird mit Tetranitromethan auch erhalten<sup>4</sup>. Die Ausbeute an den Nadeln beträgt mit 1% Chloranil nach 5 Tagen bei 20° C bis etwa 20%. Mit derselben Bruttozusammensetzung wie das N-Vinylcarbazol (Gef.: C 87,2%, H 5,75%, N 7,2%. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N: C 87,0%, H 5,74%, N 7,25%) und einem Molekulargewicht, das doppelt so groß ist wie des N-Vinylcarbazols (~ 386, im Campher) sind die Nadeln als ein Dimeres des letzteren anzusehen. Das Ultra-violettspektrum ähnelt dem des N-Äthyl-

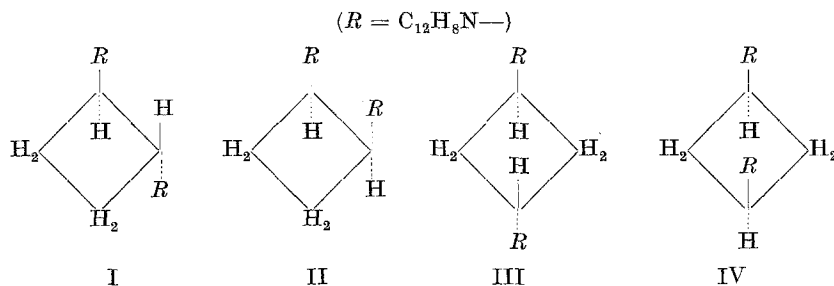
<sup>1</sup> H. Scott, G. A. Miller und M. M. Labes, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1073.

<sup>2</sup> L. P. Ellinger, Chem. and Ind. 1963, 1982.

<sup>3</sup> C. E. H. Bawn, A. Ledwith und M. Sambhi, unveröffentlichte Resultate.

<sup>4</sup> L. P. Ellinger, Polymer 5, 559 (1964).

carbazols<sup>4</sup>, und das Ultra-rot Spektrum zeigt keine Andeutung olefinischer Ungesätttigkeit. Das Dimere reagiert nicht mit Brom und zeigt keine Neigung zur Komplexbildung mit einigen Elektronenacceptoren. Es wird daher als ein gesättigtes Dimeres angesehen, für welches die vier Cyclobutanstrukturen I—IV möglich sind



Dasselbe Dimere wurde kürzlich unabhängig auf einem völlig anderen Wege erhalten und als Verbindung III beschrieben<sup>5</sup>. Detaillierte Analyse des Kernresonanzspektrums erweist nun allerdings, daß die Struktur I in bester Übereinstimmung mit dem Spektrum ist, und daß Struktur III für dieses Dimere nicht zutreffen kann.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Dimeren in CDCl<sub>3</sub> (gesättigte Lösung) bei 56,4 Mc/s enthält vier Absorptionsregionen A, B, C und D mit den relativen Intensitäten 4:12:2:4. Die niedrigen Regionen A und B ( $\tau = 1,98$  bzw.  $\tau = 2,69$ ) sind gut definierte Multipletts, die den aromatischen Ringprotonen zuzuschreiben sind; das kleinere Multiplett wird den 1,8-Protonen zugeteilt. Die höheren Absorptionsregionen C und D sind breite, nur mäßig aufgelöste Multipletts, zentriert auf  $\tau = 3,77$  und  $\tau = 7,25$ , und sind den Cyclobutanprotonen in  $\alpha$  bzw.  $\beta$  zu den Carbazolgruppen zuzuschreiben. Die Möglichkeit einer offenen Kettenstruktur für das Dimere, zum Beispiel  $R \cdot CH_2-CH=CH-CH_2 \cdot R$ , wurde durch Diskussion der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum des 9-Allylcarbazols ausgeschlossen.

Die Absorptionsbanden C und D sind wegen der magnetischen Nichtäquivalenz aller sechs Cyclobutanringprotonen breit. Das Band D ist erheblich breiter (Halbweite  $0,62 \cdot 10^{-6}$  bei 56,4 Mc/s) als das niedrigere Feldband C (Halbweite  $0,3 \cdot 10^{-6}$ ), und dies deutet auf die Gegenwart zweier verschiedener, abgeschirmter  $\beta$ -Protonen hin. Diese Folgerung wird weiterhin gestützt durch die Linienverengung, die an der Bande D beobachtet wird, wenn das Spektrum bei 40 Mc/s aufgenommen wird. Das Dimere kann daher nicht die symmetrische *trans*-1,3-Struktur III besitzen.

<sup>5</sup> J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Wehrmann, Mh. Chem. **95**, 1007 (1964).

Betrachtung der chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen im Cyclopropylamin<sup>6</sup> ( $\tau_\alpha = 7,9$ ,  $\tau_\beta = 9,7$ ), Cyclopropan<sup>7</sup> ( $\tau = 9,78$ ), Cyclobutan ( $\tau = 8,04$ )<sup>7</sup>, N-Methylcarbazol ( $\tau_{\text{CH}_3} = 6,23$ ) und im N-Methylmorpholin<sup>8</sup> ( $\tau_{\text{CH}_3} = 7,72$ ) ergibt, daß für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen im N-Cyclobutyl-carbazol schätzungsweise  $\tau = 6,2$  und  $\tau = 8,0$  zu erwarten ist. Die Abschirmungsbeiträge der Anisotropie-Effekte des zweiten Carbazol-substituenten wurden für die verschiedenen Positionen an den Cyclobutandimeren I—IV mit Hilfe der Tabellen von *Johnson* und *Bovey*<sup>9</sup> und für die entsprechenden an Dreiding-Modellen geschätzten Distanzen berechnet. Es wurde dabei angenommen, daß 1. die drei möglichen Konformationen, die zu der inneren Drehung um die einfache N—C-Bindung beitragen, gleichmäßig besetzt sind, und daß 2. der Pyrrolring in der Carbazolgruppe einen Ringstromeffekt derselben Größe zeigt wie der Benzolring. Die letztere Voraussetzung ist maßvoll, da, selbst wenn der Ringstromeffekt im Pyrrolring bloß halb so groß wie im Benzolring wäre, die errechneten Verschiebungen für die  $\alpha$ -Protonen nur um 0,2 p. p. m. größer würden.

Tabelle 1

	$\alpha$ -Proton	$\beta$ -Protonen	
Gemessen, $\tau \cdot 10^{-6}$	3,77	7,25	breit
Berechnet, $\tau^* \cdot 10^{-6}$			
I 1,2- <i>trans</i> -	3,8	6,8**	7,3
II 1,2- <i>cis</i> -	4,3	6,8	7,3
III 1,3- <i>trans</i> -	4,3	6,7	6,7
IV 1,3- <i>cis</i> -	4,4	6,2	7,2

\* Die errechneten Werte von  $\tau$  sind auf  $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$  genau.

\*\* Es wird angenommen, daß das am wenigsten abgeschirmte das zum Carbazolsubstituenten *cis*-ständige  $\beta$ -Proton ist.

Tab. 1 zeigt die chemischen Verschiebungen für die Isomeren I—IV, die mit Berücksichtigung aller induktiven und anisotropen Faktoren berechnet worden sind, und die gemessenen Werte für diese Verschiebungen. Nur bei den 1,2-*trans* Isomeren (I) zeigt sich gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten von  $\tau$ .

<sup>6</sup> H. M. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **41**, 2774 (1963).

<sup>7</sup> K. B. Wiberg und B. J. Nist, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1226 (1961).

<sup>8</sup> G. V. D. Tiers, Private Mitteilung.

<sup>9</sup> C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Physics* **29**, 1012 (1958).