

Anbadone aus organischen Basen und elektrisch neutralen organischen Lewissäuren

(Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 13. Mitt.)*

Von

P. Margaretha und O. E. Polansky

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien
und dem Max Planck-Institut für Kohlenforschung/Abt. Strahlenchemie,
Mülheim a. d. Ruhr

(Eingegangen am 31. Dezember 1968)

Der von *J. Bjerrum* geprägte Begriff Anbadon für das Additionsprodukt einer Base und einer Antibase (Lewissäure) wird aufgegriffen und die Darstellung und Eigenschaften einiger stabiler Anbadone berichtet, die durch Umsetzung verschiedener organischer Stickstoff- und Phosphorbasen mit elektrisch neutralen organischen Lewissäuren gebildet werden. Die Konstitution der Anbadone wird mit Hilfe ihrer UV-, IR- und NMR-Spektren sichergestellt.

Anbadons Originating from Organic Bases and Electrically Neutral Organic Lewis Acids (Organic Lewis Acids XIII.)

Referring to the term anbadon first used by *J. Bjerrum* to name the addition product of a base and an antibase there is given a description of the characteristics of stable anbadons formed by several nitrogen- and phosphor-bases and electrically neutral organic Lewis acids. The structure of the resulting anbadons is determined by means of their UV-, IR- and NMR-spectra.

Um gewisse Schwierigkeiten bei der Korrelation der Säure—Basen-Definitionen von *Brönsted*¹ einerseits und *Lewis*² andererseits zu überbrücken, wurden von *J. Bjerrum*³ die Begriffe „Antibase“ als Bezeichnung

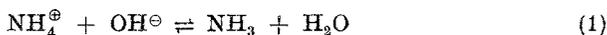
* 12. Mitt.: *F. J. Kunz und O. E. Polansky*, Mh. Chem. **100**, 95 (1969).

¹ *J. N. Brönsted*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 718 (1923).

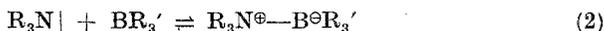
² *G. N. Lewis*, J. Franklin Inst. **226**, Nr. 3 (1938).

³ *J. Bjerrum*, Angew. Chem. **63**, 527 (1951).

für Lewissäure und „Anbadon“ (= Antibasen—Basen-Donator) für die bei der Addition einer Base an einer Antibase entstehenden Reaktionsprodukte geprägt. Es gibt nämlich viele Fälle, wo eine als Säure definierte Substanz mit einer Base zu einem Produkt reagiert, das keineswegs salzartigen Charakter aufweist. Während in manchen Fällen der Begriff des konjugierten Säure—Basen-Paares¹, wie z. B. bei



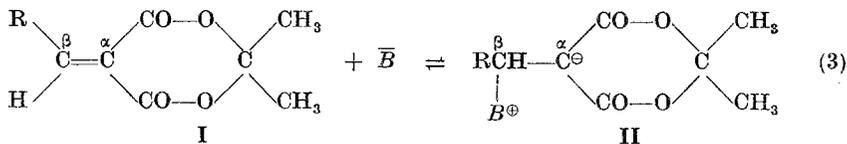
noch weiter helfen kann, ist dies bei Reaktionen des Typs



nicht mehr der Fall; solche Produkte wurden kurz Additionsverbindungen, Koordinationsverbindungen oder Zwitterionen genannt.

Mit Hilfe der Begriffe Base, Antibase und — als Reaktionsprodukt dieser beiden — Anbadon, versuchte *Bjerrum* diese terminologischen Probleme zu lösen. Da aber die Bor—Stickstoff-Anbadone lange Zeit die einzigen Beispiele für diesen Verbindungstypus blieben, konnte sich die von *Bjerrum* vorgeschlagene Nomenklatur nicht durchsetzen.

Wir greifen aber auf die *Bjerrumsche* Nomenklatur zurück, da sie uns besonders geeignet erscheint, die hier von uns beschriebenen Umsetzungsprodukte verschiedener organischer Stickstoff- und Phosphorbasen mit elektrisch neutralen organischen Lewissäuren⁴ des Typs I, zu klassifizieren. Der Begriff Anbadon ist zur Bezeichnung von Verbindungen des Typs II mindestens genauso gut, wenn nicht besser geeignet, als die üblichen Umschreibungen, wie Lewissäure—Basen-Addukt, Additionsverbindung, Zwitterion u. a. m.; jedenfalls wesentlich kürzer.



Während die Reaktion anorganischer Lewissäuren mit Basen recht gut untersucht ist, ist dies in der organischen Chemie nicht der Fall: bis zur Entdeckung der stabilen, reversibel titrierbaren, organischen Lewissäuren⁵ traten in der Regel bei organischen Reaktionen Antibasen nur als Zwischenstufen auf. Es wurden zwar im Zuge der Untersuchungen über die nukleophile Addition an die C=C-Doppelbindung wiederholt Anba-

⁴ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Tetrahedron* **1966**, Suppl. 8, part II, 463.

⁵ G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, *Mh. Chem.* **92**, 802 (1961); O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **92**, 820 (1961).

done postuliert⁶, aber nur in Ausnahmefällen isoliert⁷. Die Tatsache aber, daß es sich hierbei um die Produkte einer zu (2) analogen Neutralisationsreaktion handelt, wurde jedoch nicht erkannt. Inzwischen ist eine große Anzahl stabiler organischer Lewissäuren⁸ synthetisiert und ihr elektrochemisches Verhalten⁴ untersucht worden. Hierbei wurden als Basen gewöhnlich OH^- bzw./und OCH_3^- benutzt. Nur wenige Anbadon-Salze⁹ dieser Basen wurden isoliert.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Darstellung und Eigenschaften einiger Anbadone, die bei der Umsetzung organischer Lewissäuren des Typs I mit den Basen Triäthylamin, Tri-n-butylphosphin, Chinuclidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan und 7-Methyl-1-azabicyclo[2,2,1]heptan gebildet werden.

Vorweggenommen sei, daß das von Triäthylamin zu erwartende Anbadon nicht isoliert werden konnte, da es bei Zimmertemperatur weiterreagiert. Mit Hydrazin als Base konnten überhaupt keine Anbadone gefaßt werden; über diese Umsetzung berichten wir an anderer Stelle¹⁰.

Umsetzung von organischen Lewissäuren mit Triäthylamin und Tri-n-butylphosphin

Wie eben erwähnt, läßt sich das bei der Umsetzung von Verbindungen des Typs I mit Triäthylamin bei Zimmertemperatur zu erwartende Anbadon nicht isolieren. Die Destillation der Reaktionsgemische liefert neben mehreren Produkten undefinierter Konstitution jeweils eine hochsiedende Fraktion, die ein charakteristisches IR- und NMR-Spektrum besitzt: im IR-Spektrum dieser Fraktionen treten stets 2 Banden bei 1645 und 1720 cm^{-1} auf, die einer Amid-(C=O)-Valenzschwingung zuzuordnen sind; im NMR-Spektrum, das keine Signale olefinischer Protonen enthält, entsprechen die für $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Protonen charakteristischen Quartett- und Triplett-Signale nur 4 bzw. 6 H-Atomen je Molekül. Diese spektralen Daten, welche einer Anbadonstruktur widersprechen, weisen auf die Konstitution eines Monocarbonsäurediäthylamids III hin (s. S. 579)

Interessanterweise folgt Isopropylidenmeldrumsäure dieser Reaktion nicht und liefert nur ein sehr komplexes Gemisch von Zersetzungsprodukten; inwieweit hier die Disubstitution am β -C-Atom der Doppelbindung eine Rolle spielt, steht zur Zeit nicht fest.

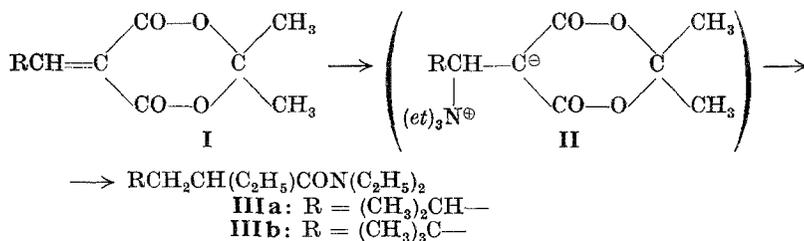
⁶ S. Patai und Z. Rappoport, in: „The Chemistry of Alkenes“, Interscience Publishers 1964. S. Patai editor.

⁷ L. Horner und K. Klüpfel, Ann. Chem. **591**, 69 (1955) und Z. Rappoport und S. Geritler, J. Chem. Soc. **1964**, 1360.

⁸ P. Margaretha, F. P. Schmook, H. Budzikiewicz und O. E. Polansky, Mh. Chem. **99**, 2538 (1968) und vorhergehende Arbeiten dieser Reihe.

⁹ G. Swoboda, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 1284 (1964).

¹⁰ P. Margaretha und O. E. Polansky, Mh. Chem. **100**, 584 (1969) [folgende Arbeit].



Aus Tri-n-butylphosphin und Verbindungen des Typs I in Benzol erhielten wir nach Zugabe von Petroläther die erwarteten Anbadone IV in quantitativer Ausbeute; ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

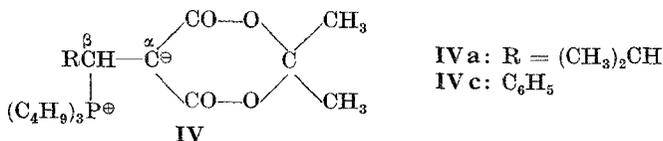
Tabelle 1

	IVa	IVc
Schmp.	158° C	166° C
IR: ν_{CO} [cm ⁻¹]	1595 (CHCl ₃)	1605 (CCl ₄)
UV: (MeOH)		
λ_{max} [nm]	260	260
log ϵ	4,1	4,2
NMR: (CDCl ₃)		
β -H-Atom [ppm]	3,38—3,78	4,87 + 5,17
¹ H— ³¹ P-Kopplungskonst.	15,5 Hz	18,5 Hz

Schon L. Horner⁷ et al. und Z. Rappoport⁷ et al. hatten die Bildung stabiler Additionsverbindungen aus Arylidenmalodinitrilen und Triäthyl- bzw. Tri-n-butylphosphin beschrieben, die sie als Zwitterionen bzw. π -Komplexe auffaßten.

Daß den Anbadonen IV zwitterionische Struktur zukommt, konnte mittels NMR-, IR- und UV-Spektren bewiesen werden:

1. Den besten Beweis für die Struktur der Anbadone IV



liefert das NMR-Spektrum in CDCl₃. Das olefinische Proton der Lewis-säure verschwindet, dafür erscheint ein dublettiertes 1-H-Signal mit Schwerpunkt bei etwa 4 ppm. Die ¹H—³¹P-Kopplungskonstante beträgt

dabei ungefähr 18 Hz. Die Verbindungen **IV** sind also so stabil, daß sie nicht einmal in Chloroform dissoziiert sind.

2. Im IR-Spektrum verschwindet die C=O-Valenzschwingung der Lewissäure, dafür tritt die charakteristische breite Absorptionsbande des Meldrumsäureanions bei etwa 1600 cm^{-1} auf¹¹.

3. Das UV-Spektrum ist mit dem des Lewissäure—Basen-Adduktes⁴ in alkalischem Methanol identisch. Erwartungsgemäß tritt in Methanol keine Neutralbande auf: auch in diesem Lösungsmittel ist die Verbindung nicht dissoziiert.

Die großen Stabilitätsunterschiede zwischen den Triäthylamin- und den Tri-*n*-butylphosphin-Addukten sind nach der Definition der *Gibbs*-schen Freien Energie sowohl durch enthalpische wie durch entropische Faktoren gegeben. Bekanntlich¹² ist ja die Inversionsfrequenz des Zentralatoms bei Phosphinen viel geringer als bei den entsprechenden Aminen; der Entropieunterschied beim Übergang von der 3- zur 4-Bindigkeit — gegeben durch den Verlust an Freiheitsgraden — ist daher bei den Stickstoffverbindungen wesentlich größer als bei den entsprechenden Phosphorverbindungen. Hinzu kommt noch der Unterschied um etwa 2 pK-Einheiten in den Basenstärken trialkylierter Phosphine bzw. Amine¹³ — die Amine sind die stärkeren Basen. Inwieweit diese Unterschiede auf die Solvatationsenergien¹⁴ des Ammonium- bzw. Phosphoniumions zurückzuführen sind, oder ob die bis jetzt nicht untersuchten Bindungsenergien von C—N[⊕] bzw. C—P[⊕] die ausschlaggebende Rolle spielen, muß dahingestellt bleiben.

Umsetzung von organischen Lewissäuren mit Chinuclidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan und 7-Methyl-1-azabicyclo[2,2,1]heptan

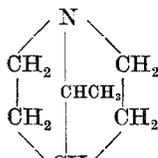
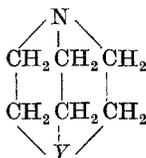
Die im letzten Abschnitt gegebene Diskussion der unterschiedlichen Stabilität der Anbadone aus Triäthylamin bzw. Tri-*n*-butylphosphin legte nahe, das Additionsverhalten starr gebauter Stickstoffbasen zu untersuchen. Als Modellbasen wählten wir die in der Überschrift angeführten Stickstoffbasen **Va**, **Vb** und **VI**. Mit diesen konnten die erwarteten Anbadone **VII** isoliert werden. Am besten arbeitet man wiederum in absol. Benzol, worin sowohl die Lewissäuren als auch die Amine gut, die Anbadone hingegen schlecht löslich sind.

¹¹ G. A. Bihlmayer, G. Derflinger, J. Derkosch und O. E. Polansky, Mh. Chem. **98**, 564 (1967).

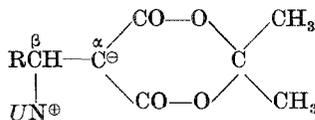
¹² J. F. Kincaid und F. Henriques, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1474 (1940).

¹³ R. F. Hudson, „Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus-Chemistry“, p. 16, 1965 (Academic Press).

¹⁴ S. Hartley, W. Holmes, J. Jacques und J. McCoubrey, Quart. Rev. Chem. Soc. **17**, 204 (1963).



VI



VII

Va: $Y = \text{CH}$

Vb: $Y = \text{N}$

VII* $U = \text{Va}$

VII** $U = \text{Vb}$

VII*** $U = \text{VI}$

Die so gewonnenen Verbindungen VII sind im Gegensatz zu den Verbindungen IV leicht löslich in Wasser, lösen sich aber wie IV auch gut in Chloroform.

Während sich die Anbadone VII der Alkyldenmeldrumsäuren aus Benzol umkristallisieren lassen und daher analysenrein erhalten werden konnten, ist eine derartige Reinigungsoperation bei den Anbadonen der Arylidenmeldrumsäuren nicht möglich, da diese sich schon bei 30–35° C zum Teil zersetzen. Sie lassen sich aber durch Digerieren mit CCl_4 recht gut von beigemengter Lewissäure befreien.

Analog zu den Verbindungen IV tritt auch hier im IR-Spektrum bei 1600 cm^{-1} die Meldrumsäure-anionbande auf. Die UV-Spektren unterscheiden sich gegenüber denen von IV insofern, daß zwar in Wasser und Methanol keine Dissoziation, in CHCl_3 und CH_2Cl_2 hingegen das Gleichgewicht zwischen Anbadon und Dissoziationsprodukten festgestellt werden kann. Ähnliche Lösungsmittelleffekte lassen sich auch an Hand der NMR-Spektren in D_2O (keine Dissoziation) und CDCl_3 (teilweise Dissoziation) verfolgen.

Da es sich im Falle von V und VI um starre Käfigmoleküle handelt, ist dem Stickstoffatom keine Möglichkeit zur Inversion gegeben; daher sind die Entropieunterschiede beim Übergang zur 4-Bindigkeit hier wesentlich kleiner als beim Triäthylamin, und den bei Phosphorbasen auftretenden Entropieunterschieden vergleichbar. Da die Anbadone VII im Gegensatz zu den Anbadonen IV in wenig polaren Lösungsmitteln merklich dissoziieren, also weniger stabil sind, schließen wir, daß die im vorigen Abschnitt erwähnten unterschiedlichen Solvatationsenergien der Ammonium- bzw. Phosphoniumionen den ausschlaggebenderen Faktor für die Stabilität des Anbadons darstellen.

Die integralen Intensitäten und die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale¹⁵ des Basenteiles von VII**, wie auch die N-Elementaranalyse, zeigen, daß Vb nur mit einem Molekül Lewissäure reagiert.

¹⁵ J. Sudmeier und C. Reilley, Anal. Chem. **36**, 1698 (1964).

Die physikalischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen sind in Tab. 2, ihre NMR-Spektren in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Verbindung <i>U</i>	VII R	Schmp., °C	IR-Spektrum		UV-Spektrum (MeOH)	
			Lsgsm.	ν'_{CO} [cm ⁻¹]	λ_{max} [nm]	log ϵ
Va	C ₆ H ₅	65—70 (Zers.)	CHCl ₃	1590	260	3,9
Vb	C ₆ H ₅	90—95 (Zers.)	CH ₂ Cl ₂	1570	260	3,9
	(CH ₃) ₂ CH	119	CH ₂ Cl ₂	1570	275	3,8
	m-MeOC ₆ H ₄	30—35 (Zers.)	CH ₂ Cl ₂	1590	260	3,9
VI	C ₆ H ₅	121—125 (Zers.)	CH ₂ Cl ₂	1580	260	4,1
	(CH ₃) ₂ CH	106	CH ₂ Cl ₂	1575	275	4,1

Tabelle 3

Verbindung <i>U</i>	R	Lsgsm.	NMR-Spektrum		Protonen der Stickstoffbase [ppm]
			β -H-Atom	[ppm]	
Va	C ₆ H ₅	CDCl ₃	5,10		1,75—2,00 3,00—3,34
Vb	—	D ₂ O	—		2,85
Vb	C ₆ H ₅	CDCl ₃	5,28		2,90
Vb	(CH ₃) ₂ CH	D ₂ O	5,05		3,12
		CDCl ₃	5,75		3,03
Vb	m-MeOC ₆ H ₄	D ₂ O	5,57		3,20
		CDCl ₃	5,10		3,00
Vb	m-MeOC ₆ H ₄	D ₂ O	4,73		3,20
		CDCl ₃	—		1,05 ^a
VI	C ₆ H ₅	CDCl ₃	5,23		1,31 ^a
VI	(CH ₃) ₂ CH	D ₂ O	5,00		1,28 ^a
		CDCl ₃	5,78		1,30 ^a
		D ₂ O	5,60		1,25 ^a

^a Schwerpunkt des Methylprotonensignals.

Experimenteller Teil

Darstellung von III: 0,01 Mol I wurden 1 Stde. bei 110° C mit einem 3—4fachen Überschuß an Triäthylamin gekocht; anschließend wurde 2mal

bei 12 Torr destilliert; Siedeintervalle der untersuchten Fraktionen betragen 114—120° C (**III a**) bzw. 125—136° C (**III b**). Andere physikalische Daten sind im Text angeführt.

Darstellung von IV: 0,005 Mol **I** wurden in 30 ml absol. Benzol gelöst; unter Rühren wurden 0,006 Mol Tri-*n*-butylphosphin zugetropft; nach 10 Min. wurde das Anbadon mit wenig Petroläther (*PÄ*) ausgefällt. Ausb. quantitativ. Eigenschaften: s. Tab. 1.

Darstellung von VII: 560 mg **Va**, **Vb** bzw. **VI** in absol. Benzol wurden unter Rühren zu 0,005 Mol **I**, in möglichst wenig Benzol gelöst, zugetropft. Der nach Zugabe von etwas *PÄ* gebildete Niederschlag wurde filtriert; die Isobutylidenverbindungen wurden aus Benzol umkristallisiert.

VIIa**: $C_{16}H_{26}N_2O_4$: Ber. N 9,00, Gef. N 8,97.

VII*a**: $C_{17}H_{27}NO_4$: Ber. N 4,50, Gef. N 4,55.

Die anderen Verbindungen wurden durch Digerieren in CCl_4 bis auf über 95% angereichert; dies läßt sich an Hand der N-Analysenwerte zeigen, die um etwa 5% tiefer als die berechneten gefunden werden.

Die UV-Spektren wurden auf einem Gerät Spectronic 505 der Fa. Bausch & Lomb, die IR-Spektren auf einem Infracord 237 der Fa. Perkin Elmer, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60-A Spektrometer aufgenommen.

Herrn Dr. *H. Partale*, Max Planck-Institut für Kohlenforschung/Abt. Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr, danken wir für die photochemische Präparation von 7-Methyl-1-azabicyclo[2,2,1]heptan, Herrn *H. Bieler* für die Durchführung der Mikroanalysen.