

PROTONENRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR INNEREN ROTATION I:
BEHINDERTE ROTATION UM EINFACHBINDUNGEN
BEI MESITOYL-VERBINDUNGEN

A.Mannschreck, H.A.Staab und D.Wurmb-Gerlich

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 15 October 1963)

Bei zahlreichen Carbonsäure-amiden hat die Untersuchung der Protonenresonanz in Abhängigkeit von der Temperatur eine Behinderung der Rotation um die C-N-Bindung ergeben¹; sie wird auf die Stabilisierung der ebenen Anordnung der Amidgruppe durch die Amid-Mesomerie zurückgeführt. Bei Carbonsäure-amiden, deren Amid-Stickstoff Glied eines "aromatischen" Fünfrings ist, sollte die Amid-Mesomerie wegen der konkurrierenden Einbeziehung des einsamen Stickstoff-Elektronenpaares in das cyclische Konjugationssystem zurückgedrängt sein, und zwar - wie aus den Infrarotspektren abgeleitet wurde - umso mehr, je mehr Stickstoffatome der Heterocyclus enthält². Tatsächlich zeigen die Protonenresonanzspektren von 1-Acetyl-pyrrol und 1-p-Toluy1-pyrrol (Tab.1) bei 37° für die Pyrrolprotonen zwei zueinander symmetrische Signalgruppen (A_2B_2), während bei

¹ Vgl. z.B. M.T.Rogers und J.C.Woodbrey, J.Physic.Chem. **66**, 540 (1962); dort weitere Literaturangaben.

² H.A.Staab, W.Otting und A.Ueberle, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges.physik.Chem. **61**, 1000 (1957); s.a. H.A.Staab, Angew.Chem. **74**, 407 (1962); Angew.Chem., Intern.Ed., **1**, 351 (1962).

Lösungs- mittel	Konz. (Mol/l)	T (°C)	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
1-Mesitoyl- pyrrol (I)	C ₄ Cl ₆	160	3.0 (m)	3.8 (m)	3.8 (m)	3.0 (m)
		80	3.0 (b12)	3.8 (m)	3.8 (m)	3.0 (b12)
		60	~3.0 (b28)	3.8 (vm)	3.8 (vm)	~3.0 (b28)
		37	~3.6 (b15)	~3.8 (b7)	~3.8 (b7)	~2.4 (b15)
		~10	~3.7 (m)	~3.8 (b7)	~3.8 (b7)	~2.5 (b15)
1-p-Toluyll- pyrrol	C ₄ Cl ₆	37	2.8 (m)	3.8 (m)	3.8 (m)	2.8 (m)
						Signalgruppe von 3.7-4.0
1-Mesitoyl- imidazol (II)	C ₄ Cl ₆	100	2.3 (m)	-	3.0 (m)	2.7 (m)
		37	2.3 (b5)	-	3.0 (m)	2.7 (b5)
		37	2.3 (vm)	-	2.94 (m)	2.6 (vm)
1-p-Toluyll- imidazol	C ₄ Cl ₆	37	2.05 (m)	-	3.01 (m)	2.60 (m)
		37	1.94 (m)	-	2.90 (m)	2.42 (m)
1-Mesitoyl- 2-methyl- imidazol	C ₄ Cl ₆	37	-	-	3.34 (AB)	3.32 (AB)
1-p-Toluyll- 2-methyl- imidazol	C ₄ Cl ₆	37	-	-	3.28 (AB)	3.04 (AB)
1-Mesitoyl- benzimidazol	C ₆ H ₁₀ O	100	2.1	-	-	-
1-p-Toluyll- benzimidazol	C ₆ H ₁₀ O	37	1.71	-	-	-

Tab.1 Chemische Verschiebungen der Azolprotonen

(m: Multiplett; vm: verbreitertes Multiplett; b12: breit, gesamte Halbwertsbreite ~12 Hz; AB: AB-System, Zuordnung zu H(4) und H(5) unsicher. C₄Cl₆: Hexachlorbutadien; THF: Tetrahydrofuran; C₆H₁₀O: Cyclohexanon)

einer nennenswerten Rotationsbehinderung ein komplizierteres unsymmetrisches Spektrum (ABCD) zu erwarten wäre. Auch bei den Imidazoliden³ und 1,2,4-Triazoliden⁴ aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren haben sich aus den Protonenresonanz-Spektren keine Anhaltspunkte für eine Behinderung der Rotation um die C-N-Bindung bei 37° ergeben.

Besondere Verhältnisse liegen aber bei den N-Mesityl-Derivaten des Pyrrols und der Azole vor. Hier zeigt der Vergleich der IR-Carbonylbanden mit denen der entsprechenden N-p-Toluyl-Verbindungen, daß die Konjugation der Carbonylgruppe mit dem aromatischen Ring weitgehend aufgehoben ist; denn man beobachtet bei den Mesityl-Verbindungen eine Verschiebung der Carbonylbande um 20 bis 30 cm⁻¹ nach der kurzwelligen Seite. Offenbar ist also die Ebene, die von den drei Bindungen des Carbonyl-C-Atoms gebildet wird, aus der Ebene des Benzolringes herausgedreht (vgl. I und II). Darüber hinaus sprechen aber die Protonenresonanz-Spektren für eine Behinderung der Rotation um die C-N-Bindung.

Die Signale der Pyrrolprotonen von 1-Mesityl-pyrrol (I) zeigen folgende Temperatur-Abhängigkeit (Abb.1): bei 160° sind H(2) und H(5) sowie H(3) und H(4) im Mittel äquivalent, so daß

³ Protonenresonanz von 1-Acyl-imidazolen: A.Mannschreck, W. Seitz und H.A.Staab, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 67, 470 (1963); G.S.Reddy, L.Mandell und J.H.Goldstein, J.Chem.Soc. (London) 1963, 1114.

⁴ Protonenresonanz der 1,2,4-Triazole, durch die deren Struktur als 1-Acyl-1,2,4-triazole sichergestellt wurde: A.Mannschreck und H.A.Staab, zit. bei H.A.Staab, Angew.Chem. 74, 407 (1962); K.T.Potts und T.H.Crawford, J.organ.Chem. 27, 2631 (1962).

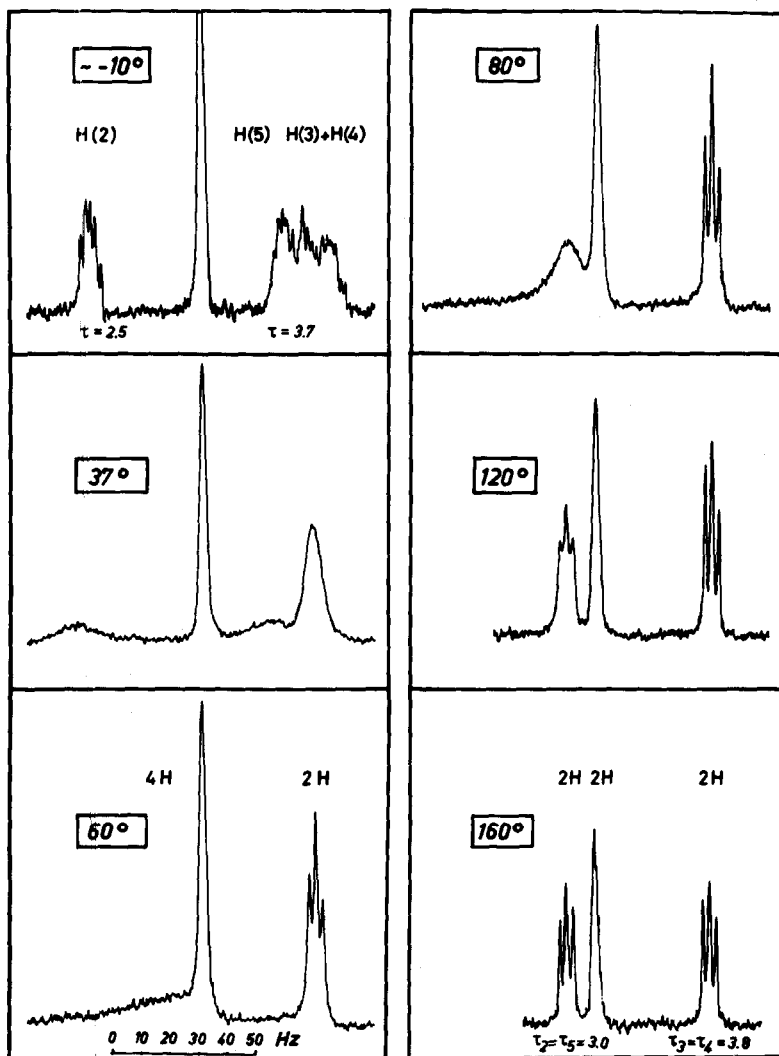
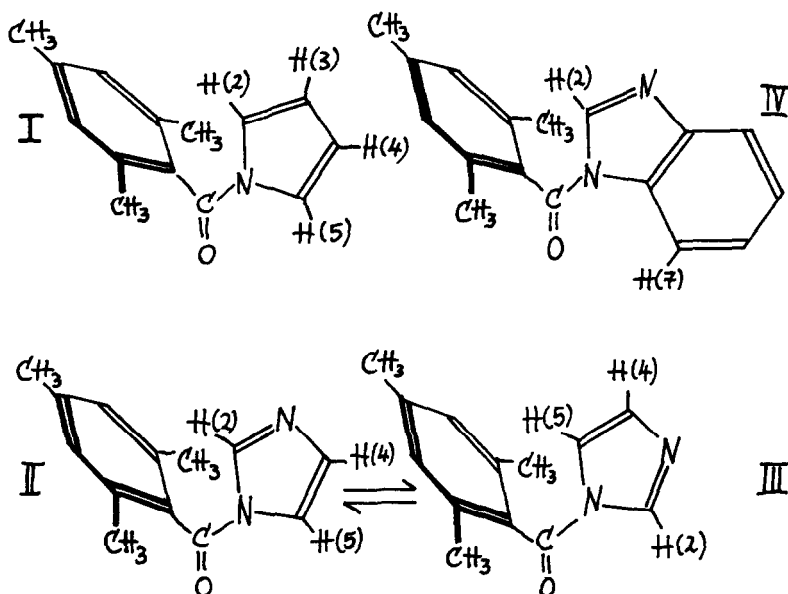


Abb. 1: 1-Mesityl-pyrrol (I). 2.0 Mol/l in Hexachlorbutadien
 (Spektrum bei -10° wurde in CS₂ gemessen; das nicht näher
 bezeichnete Signal entspricht den beiden Benzolprotonen der
 Mesitylgruppe.)



wie beim 1-p-Toluyyl-pyrrol ein symmetrisches A_2B_2 -Spektrum beobachtet wird. Bei tieferer Temperatur wird der Pyrrolring durch "Einfrieren" der Konformation I zunehmend unsymmetrisch, bis schließlich bei -10° für die beiden α -Protonen zwei um 70 Hz getrennte Signale beobachtet werden. Von ihnen ist das eine um $\Delta\tau=0.7$ nach höherer und das andere um $\Delta\tau=0.5$ nach niedrigerer Feldstärke verschoben als bei 160° . Das erstere kann H(2) zugeordnet werden, das dem Einfluß des aromatischen Ringstroms ausgesetzt ist⁵; das letztere entspricht dem der Carbonylgruppe benachbarten H(5)⁶. Bei 60° verschmelzen die Signale von H(2) und H(5) gerade miteinander. Bei dieser Temperatur erfolgt also

⁵ Vgl. C.E.Johnson und F.A.Bovey, J.chem.Physics 29, 1012 (1958).

⁶ Vgl. L.M.Jackman, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, London 1959, S. 122.

die innere Rotation mit einer Frequenz von etwa 150 Hz; die Aktivierungsenergie liegt in der Größenordnung von 5 kcal/Mol ⁷.

Beim 1-Mesityl-imidazol beobachtet man bei höherer Temperatur für die Imidazol-Protonen ein ABX-Spektrum, wie es auch für andere Imidazolide gefunden wird. Bei 37° sind die H(2)- und H(5)-Signale stark verbreitert. Ein so weitgehendes "Einfrieren" der Rotation, daß für H(2) und H(5) je zwei verschiedene, den beiden bevorzugten Konformeren II und III entsprechende Signale auftreten, liegt hier bei dieser Temperatur jedoch noch nicht vor. Bei dem sterisch stärker behinderten 1-Mesityl-2-methylimidazol ändert sich das Spektrum zwischen 37° und 180° praktisch nicht. 1-Mesityl-benzimidazol (IV) zeigt bei 37° für die Benzimidazol-Protonen eine stark verbreiterte Signalgruppe. Bei 100° erkennt man bei $\tau_2=2.1$ das scharfe Singulett von H(2), doch treten in dem komplizierten ABCD-Spektrum des Benzolrings noch bis 170° kleine Änderungen auf, die hauptsächlich durch H(7) verursacht werden.

Die beobachtete Rotationsbehinderung kann einerseits dadurch bedingt sein, daß die Amid-Mesomerie im Vergleich zu entsprechenden anderen aromatischen Azoliden verstärkt ist, weil die konkurrierende Konjugation des aromatischen Ringes mit der Carbonylgruppe aufgehoben ist. Andererseits kann die Rotation durch die Methylgruppen des Mesitylrestes auch unmittelbar sterisch behindert sein.

⁷ J.A.Pople, W.G.Schneider und H.J.Bernstein, High resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York 1959, S. 218 und 367.