

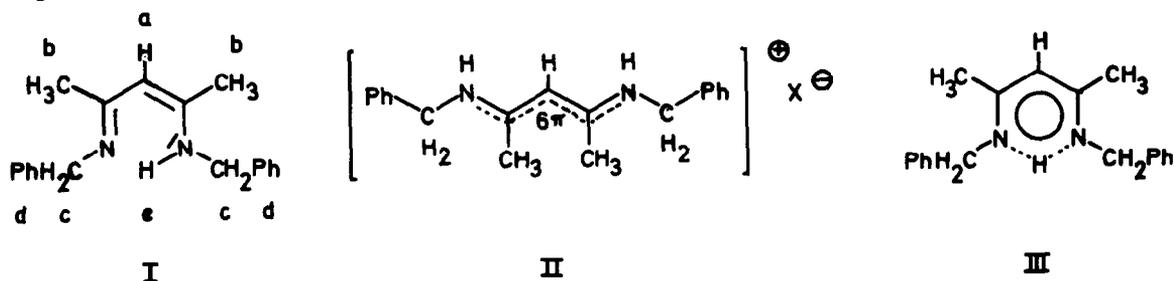
DER NICHT AROMATISCHE CHARAKTER DES 2-BENZYLAMINO-4-BENZYLIMINO-PENTEN-2

E.Daltrozzo und K.Feldmann

Institut für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 1 August 1968; received in UK for publication 30 August 1968)

Dorman (1) hat aus dem Vergleich von UV- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von I und seines Salzes II für I die "nicht klassisch aromatische" Struktur III (cyclische  $\pi$ -Elektronenkonjugation) abgeleitet.



In einer anderen Arbeit (2) wird gezeigt, daß das ganz allgemein für H-Chelate vom Typ der Verbindung I nicht zutrifft.

Bei seiner Argumentation hat Dorman nicht berücksichtigt, daß

1. die Protonenkonzentration in Methanol bereits zur Protonierung von I (zu II) ausreicht, wenn I in Konzentrationen, wie sie für UV-Messungen benötigt werden, vorliegt. Er interpretiert deshalb das Spektrum des Salzes II als Absorption der Base I. Die Differenz zwischen seinem vermeintlichen Basenspektrum [ $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.60$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1)] und dem Salzspektrum [ $\lambda_{\text{max}} = 321 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.62$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1)] muß ein Meßfehler sein. Die tatsächlich beobachtbare Veränderung der ersten Elektronenbande beim Übergang von I [ $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.24$  in alkalischem  $\text{CH}_3\text{OH}$ ] zu II [ $\lambda_{\text{max}} = 321 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.62$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ] wird im wesentlichen durch folgende Effekte bestimmt:
  - a) Durch die Quarternierung der Base wird die bezüglich der Zeit des Elektronensprungs asymmetrische Struktur I in die symmetrische Struktur II überführt. Das bedingt eine bathochrome Verschiebung.
  - b) Der Übergang I  $\rightarrow$  II ist außerdem von einem Konfigurationswechsel (di-cis  $\rightarrow$  trans) begleitet. Cis  $\rightarrow$  trans-Umwandlung hat bei Polymethinen hypso- und hyperchrome Verän-

derung der Hauptabsorptionsbande zur Folge (3).

- c) In der trans-Konfiguration ist wegen der beiden  $\alpha$ -ständigen Methylgruppen eine koplare Einstellung des Chromophors nicht möglich. Verdrillung der Polymethinkette verursacht batho- und hypochrome Bandenveränderung.

Aus der Summe dieser z.T. gegenläufigen Effekte ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung nur eine geringe Verschiebung, aber eine starke Intensitätserhöhung der Hauptabsorptionsbande zu erwarten.

2. Die NMR-Signale der Protonen a und b werden beim Übergang Base  $\rightarrow$  Salz (in  $\text{CDCl}_3$  und in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel) entsprechend der Erwartung zu niedrigeren, die Signale der Protonen c und d dagegen zu höheren Feldstärken verschoben. In DMSO werden nur noch die Methylenprotonen c anomal verschoben, allerdings wesentlich geringer (vgl. ABB.1, TAB.1). Dieses unterschiedliche Verhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln resultiert dabei aus den Salzspektren, was auf spezifische Lösungsmittelwechselwirkungen bei II hinweist (ABB.1).

Die stärkere Entschirmung der Protonen c und d in der freien Base I wird in (1) auf das Vorliegen eines Ringstromes, der durch die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die Wasserstoffbrücke hinweg entstehen soll, zurückgeführt. Es bleibt jedoch unverständlich, warum das direkt am Ring gebundene Methinproton (a) durch diesen Ringstrom nicht bzw. schwächer als die Methylenprotonen, die noch dazu nicht einmal in der Ringebene liegen, beeinflußt wird. Bei Gültigkeit der Struktur III sollte vielmehr die Reihenfolge der paramagnetischen Entschirmung  $a \gg b > c > d$  sein.

Die anomale Verschiebung der Protonen c und d bei Protonierung ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß die Base in allen Lösungsmitteln in der di-cis-Konfiguration I, das Salz jedoch in der trans-Konfiguration II vorliegt. Vergleicht man die Spektren von Base und Salz gleicher Konfiguration von entsprechenden Verbindungen, so findet man die zu erwartende Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken für alle Protonen (ABB.2), wie sie einer mit der Protonierung verbundenen Positivierung (Entschirmung) entspricht.

Wie bereits vorne erwähnt, ist das  $\pi$ -Elektronensystem von II wegen der sterischen Hinderung nicht planar. Die daraus resultierende Änderung der Bastardisierung der  $\pi$ -Zentren wirkt sich in einer Verschiebung der NMR-Signale zu höheren Feldern aus. Die experimentell gefundenen Werte ergeben sich demnach, abgesehen vom Effekt der Protonierung, aus Konfigu-

rations- und Bastardisierungsänderung, wie der Vergleich von ABB.1 und ABB.2 verdeutlicht.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-Signalverschiebungen in ppm bei Protonierung des 2-Benzylamino-4-benzylimino-penten-2 (I) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung des Signals zu höheren Feldstärken bei Protonierung. 60 MHz-Spektren.

LM	CDCl <sub>3</sub> (1)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1)	DMSO-d <sub>6</sub>
Δδ <sub>a</sub>	- 0.15	- 0.22	- 0.51
Δδ <sub>b</sub>	- 0.47	- 0.52	- 0.58
Δδ <sub>c</sub>	+ 0.28	+ 0.22	+ 0.02
Δδ <sub>d</sub>	+ 0.09	+ 0.01	- 0.03
Δδ <sub>e</sub>	+ 1.15*	+ 0.77*	ausgetauscht

Durch zu kleine Löslichkeit bedingte Konzentrationsunterschiede sind für das Vorzeichen von Δδ nicht maßgebend [vgl. TAB.1 in (2)].

\* Die positive Verschiebung des N-H-Protonensignals (Δδ<sub>e</sub>) entspricht der Aufhebung der Chelatstruktur.

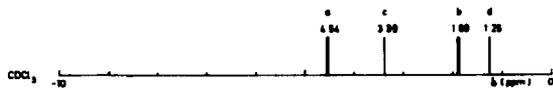
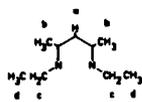
LITERATUR

- (1) L.C. Dorman, Tetrahedron Letters 4, 459 (1966)
- (2) a) E. Daltrozzo u. K. Feldmann, Angew. Chem. 79, 153 (1967), Int. Ed. 6, 182 (1967)  
b) E. Daltrozzo u. K. Feldmann, Ber. Bunsenges. phys. Chem. im Druck
- (3) K. Feldmann, E. Daltrozzo u. G. Scheibe, Z. Naturf. 22 b, 722 (1967) und dort zusammengestellte Literatur

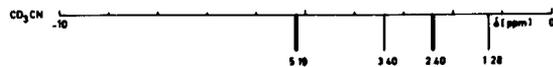
ZU DEN ABBILDUNGEN:

ABB.1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (60 MHz) von α,γ-dimethylsubstituierten Trimethinen, schematisch. Von der δ-Skala nach oben aufgetragen: Signallagen der Basen, nach unten abgetragen: Signallagen der entsprechenden protonierten Verbindung. Die Verbindungen sind auf der linken Seite schematisch angedeutet, ihre Konfiguration ist am rechten Bildrand vermerkt. NH-Signale sind nicht berücksichtigt.

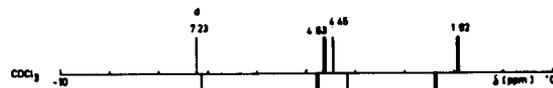
ABB.2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (60 MHz) von im Chromphor unsubstituierten Trimethinen. Bilderkklärung wie bei ABB.1.



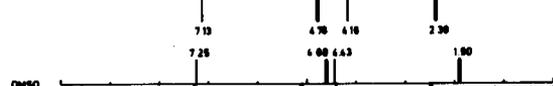
di-cis



trans



di-cis



trans



di-cis

trans



di-cis

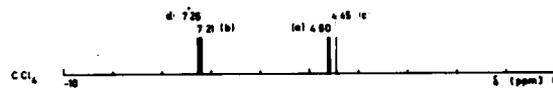


di-cis

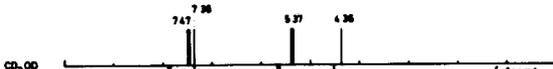


di-cis

ABB. 1



di-cis



trans



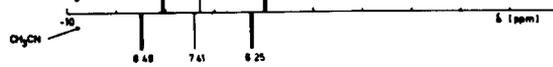
trans



di-cis



trans



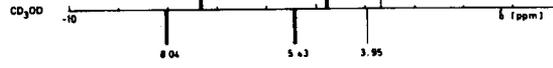
trans



di-cis



di-cis



di-cis

ABB. 2

