

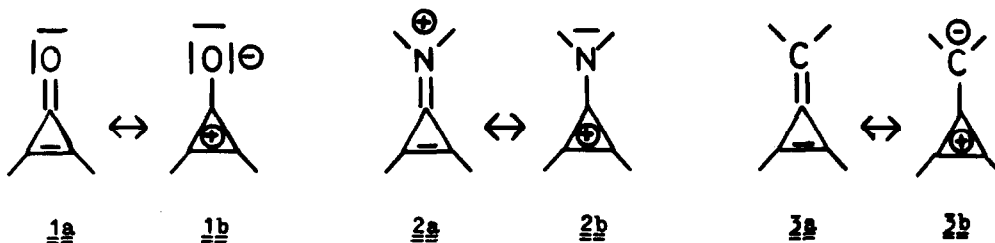
ZUR STRUKTUR UND REAKTIVITÄT DER CYCLOPROPENONE, IV <sup>1)</sup>  
 INNERE ROTATION UM DIE C=N-BINDUNG IN CYCLOPROPENYLIDENIMONIUM-SALZEN

Adolf Krebs und Jörg Breckwoldt

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 13 August 1969; received in UK for publication 18 August 1969)

Für eine starke Beteiligung der Struktur 1b am Grundzustand der Cyclopropenone (1a, 1b) gibt es eine Reihe von experimentellen Beweisen<sup>2)</sup>. Analog sollte wegen der hohen Stabilität des Cyclopropenylidinium-Kations die mesomere Grenzstruktur 2b in den Cyclopropenylidenimonium-Salzen (2a, 2b) ein erhebliches Gewicht besitzen, was sich in einer Erniedrigung der Energiebarriere für die Rotation um die C=N-Bindung im Vergleich zu normalen Imonium-Salzen äußern sollte. Eine entsprechende beträchtliche Herabsetzung der Rotationsbarriere um die semicyclische C=C-Bindung in Methylcyclopropenen (3a, 3b) mit elektronenanziehenden Substituenten am exocyclischen C-Atom wurde bereits beobachtet<sup>3)</sup>.

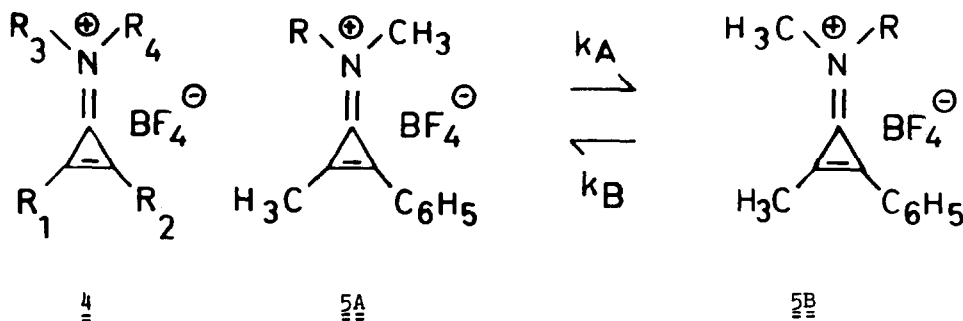


Die Cyclopropenylidenimonium-fluorborate 4 und 5 wurden aus den entsprechenden Cyclopropenonen durch Umsetzung mit Ammoniumfluorboraten<sup>4)</sup> oder durch Reaktion der Äthoxonium-Salze mit Aminen<sup>4,5)</sup> dargestellt. Methylphenylcyclopropenon (Schmp. 72-73<sup>o</sup>) und Methyl-p-anisylcyclopropenon (Schmp. 97-98<sup>o</sup>) wurden in Analogie zur Darstellung des Diphenyl-cyclopropenons<sup>5)</sup> aus Äthylbenzylketon bzw. aus Äthyl-p-methoxybenzylketon durch Bromierung mit 2 Mol Brom zum Dibromketon und anschließende Abspaltung von 2 Mol HBr synthetisiert.

Die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^*$  für die Rotation um die C=N-Bindung wurden auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt :

1. Bestimmung der Koaleszenztemperatur  $T_c$  zweier Methylsignale in  $\underline{4a-4d}$ , wobei in  $\underline{4a}$  die Koaleszenz der N-Methylgruppen, in  $\underline{4b-4d}$  die Koaleszenz der Cyclopropen -Methylgruppen beobachtet wurde (s.Tab.1). Bei  $\underline{4b}$  lag  $T_c$  über  $200^\circ \text{C}$ , doch war bei dieser Temperatur bereits starke Linienverbreiterung eingetreten, so daß hier die Koaleszenztemperatur bei 60 MHz wahrscheinlich zwischen  $200$  und  $210^\circ$  liegt. Bei Temperaturen zwischen  $150$  und  $200^\circ \text{C}$  zersetzten sich in Nitrobenzol die Imonium-Salze  $\underline{4a-4d}$  geringfügig; bei tieferen Temperaturen traten nach Beobachtung des Koaleszenzpunkts die ursprünglichen Signale wieder auf.

2. Kinetische Verfolgung der Äquilibrierung der cis-trans-Isomeren  $\underline{5A}$  und  $\underline{5B}$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch Integration der verschiedenen Methyl-Signale (s.Tab.2); die cis-trans-Isomeren wurden durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Es konnte in allen Fällen ein Isomeres rein ( $>99\%$ ) isoliert werden; das zweite Isomere wurde im Falle von  $\underline{5c}$  in angereicherter Form gewonnen und hier wurde die Äquilibrierung von beiden Seiten her durchgeführt. Die Argumente für die Zuordnung der beiden Isomeren  $\underline{5A}$  und  $\underline{5B}$  werden in einer ausführlichen Publikation diskutiert. Die  $\Delta G^*$  -Werte für die Verbindungen  $\underline{5a-5g}$  sind in dieser Meßreihe exakt vergleichbar, da sie alle bei der gleichen Temperatur bestimmt wurden.



Tab. 1 : NMR-Daten und freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_c^\ddagger$  für die Rotation um die C=N-Bindung in den Imonium-Salzen 4a-4d in Nitrobenzol aus Untersuchungen der Linienverbreiterung

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	$\Delta \nu$ [Hz]	T <sub>c</sub> [°C]	$\Delta G_c^\ddagger$ [kcal/Mol]
<u>4a</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,5	190 <sup>+3</sup>	25,4 <sup>+0,3</sup>
<u>4b</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15,5	> 200	> 25,5
<u>4c</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10,0	176 <sup>+3</sup>	23,9 <sup>+0,4</sup>
<u>4d</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6,8	155 <sup>+3</sup>	23,0 <sup>+0,4</sup>

$\Delta \nu$  : Verschiebungsdifferenz der Methylsignale, deren Koaleszenztemperatur bestimmt wurde, bei langsamer Rotation

T<sub>c</sub> : Koaleszenztemperatur bei 60 MHz

$\Delta G_c^\ddagger$  : Freie Aktivierungsenthalpie bei T<sub>c</sub>, berechnet nach der Näherungsformel von Gutowsky und Holm<sup>6)</sup>

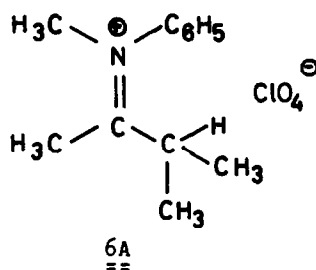
Tab. 2 : Gleichgewichtskonstanten K, kinetische Daten und freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  für die cis-trans-Isomerisierung 5A  $\rightleftharpoons$  5B in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei 27,2<sup>+0,2</sup>°C

	R	K	t <sub>1/2</sub> [min]	k <sub>A</sub> · 10 <sup>6</sup> [sec <sup>-1</sup> ]	k <sub>B</sub> · 10 <sup>6</sup> [sec <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_A^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta G_B^\ddagger$ [kcal/Mol]
<u>5a</u>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,61	1974	3,64	2,21	25,0	25,3
<u>5b</u>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,71	614	11,0	7,80	24,4	24,6
<u>5c</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,78	322	20,3	15,6	24,0	24,2
<u>5d</u>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,81	224	28,4	23,1	23,8	23,9
<u>5e</u>	m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,89	55,1	110,8	99,0	23,0	23,1
<u>5f</u>	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,09	9,8	565	616	22,0	22,0
<u>5g</u>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,53	2256	2,03	3,09	25,4	25,1

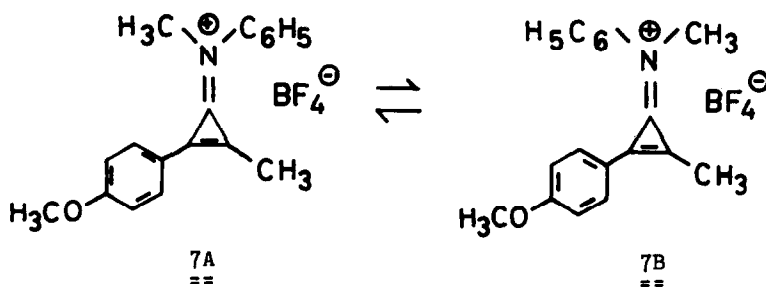
$$K = \frac{[5A]_\infty}{[5B]_\infty} = \frac{k_B}{k_A} \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A + k_B}$$

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen :

1. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für die Rotation um die C=N-Bindung in den Cyclopropenylideniminium-Salzen ist wesentlich geringer als in normalen Imonium-Salzen, in denen sich am C- und N-Atom der C=N-Bindung nur Alkyl- oder Arylreste befinden. Isomerisierungsversuche an 6A zeigten, daß hier  $\Delta G_{80,2^\circ}^\ddagger \geq 30,2$  kcal/Mol ist; Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen von 6A verhinderten eine Bestimmung von  $\Delta G^\ddagger$ , so daß der Wert von 30,2 kcal/Mol nur eine untere Grenze darstellt. Durch zwei Dimethylamino-Gruppen am C-Atom (Guanidinium-Salze) wird die Barriere für die Rotation um die C=N-Bindung auf 12-21 kcal/Mol gesenkt <sup>7)</sup>.



2. Elektronenanziehende Substituenten am Stickstoff setzen  $\Delta G^\ddagger$  herab, elektronenliefernde Substituenten erhöhen  $\Delta G^\ddagger$ . Die Wirkung der Substituenten am Dreiring ist genau entgegengesetzt; so wurde bei 7  $\Delta G_A^\ddagger 27,2^\circ = 22,9$  kcal/Mol und  $\Delta G_B^\ddagger 27,2^\circ = 23,0$  kcal/Mol gefunden.



Die log k- und  $\Delta G^\ddagger$ -Werte der am N-Phenylrest substituierten Cyclopropenylideniminium-Salze 5a-5f sowie die Logarithmen der Gleichgewichts-

konstanten  $K$  lassen sich gut mit den  $\sigma^+$ -Konstanten <sup>8)</sup> korrelieren (Abb. 1), wenn man für die p-Nitrogruppe den für Reaktionen an Anilinen im allgemeinen verwendeten Wert von  $\sigma = +1,27$  benutzt.

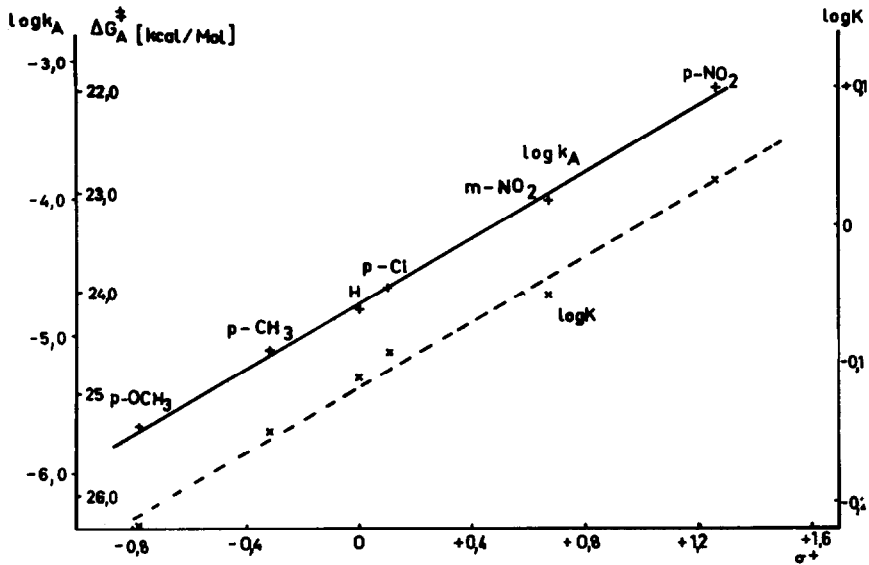


Abb. 1:  $\Delta G_A^\ddagger$ ,  $\log k_A$  und  $\log K$  als Funktion der  $\sigma^+$ -Werte ( $\sigma_{NO_2} = +1,27$ ) für die Imonium-Salze 5a-5f

Literatur :

- 1) 3. Mitteilung : A.Krebs, B.Schrader und F.Höfler, Tetrahedron Letters 1968, 5935.
- 2) A.Krebs und B.Schrader, Liebigs Ann.Chem. 709, 46 (1967).
- 3) A.S.Kende, P.T.Izzo und W. Fulmor, Tetrahedron Letters 1966, 3697.
- 4) T.Eicher und G. Frenzel, Z.Naturforschung 20b, 274 (1965).
- 5) R.Breslow, T.Eicher, A.Krebs, R.A.Peterson und J.Posner, J.Amer. chem.Soc. 87, 1320 (1965).

- 6) H.S.Gutowsky und C.H.Holm, J.chem.Physics 25, 1228 (1956).
- 7) H.Kessler und D.Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969, 427.
- 8) L.M.Stock und H.C. Brown in Advances in Physical Organic Chemistry,  
Vol. 1, S. 35, Academic Press, London und New York (1963).