

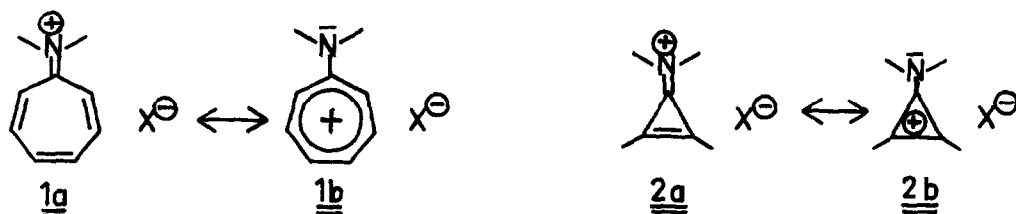
INNERE ROTATION UM DIE SEMICYCLISCHE C=N-BINDUNG
IN TROPENYLIDENIMONIUM-SALZEN ¹⁾

Adolf Krebs

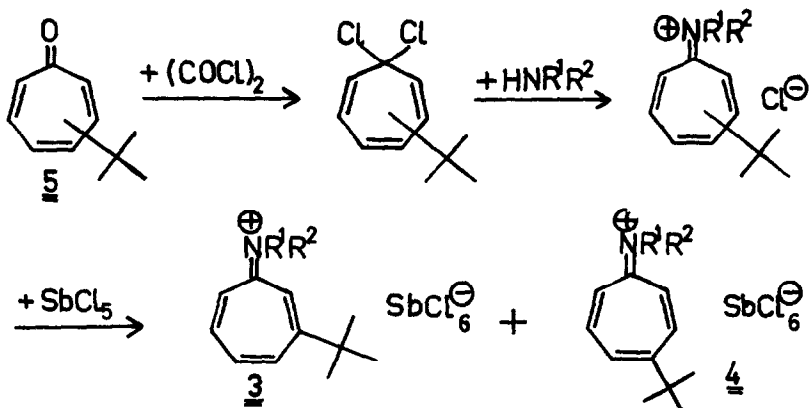
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 10 April 1971; received in UK for publication 21 April 1971)

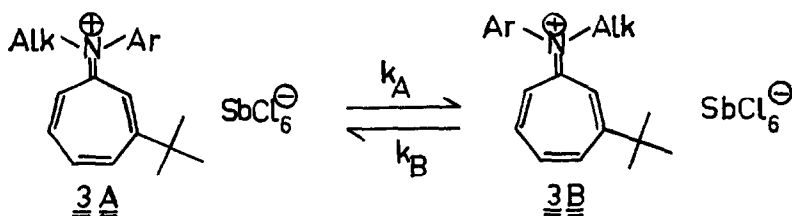
Die hohe Stabilität des Tropylium-Kations läßt für die Tropenylidenimonium-Salze (1a, 1b) eine im Vergleich zu normalen Imonium-Salzen niedrige Rotationsbarriere um die semicyclische C=N-Bindung erwarten; eine derartige Beeinflussung der Rotationsbarriere wurde bereits an den "Hückel-homologen" Cyclopropenylidenimonium-Salzen (2a, 2b) beobachtet ²⁾.



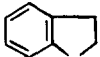
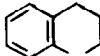
Die Rotationsbarrieren wurden mit Hilfe der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von 3-t-Butyl-tropenylidenimonium-hexachloroantimonaten (3) bestimmt. Die Imonium-Salze 3 wurden aus einem Gemisch von 3- und 4-t-Butyl-tropon (5) ³⁾ analog zu den im Siebenring unsubstituierten Verbindungen 1 ⁴⁾ dargestellt (Tab. 1); die hierbei nur in geringer Ausbeute anfallenden 4-Isomeren 4 wurden durch Umkristallisation abgetrennt.



Die t-Butylgruppen erscheinen bei $\underline{3a}$ - $\underline{3e}$, $\underline{3g}$ und $\underline{3h}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als zwei Singulets verschiedener Intensität, die bei höherer Temperatur koaleszieren; aus den Koaleszenztemperaturen T_c und den Linienabständen $\Delta\nu$ bei langsamer Rotation wurden unter Berücksichtigung der Eigenbreite ⁵⁾ die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG_C^\ddagger für die Rotation um die C=N-Bindung ($\underline{3A} \rightleftharpoons \underline{3B}$) berechnet (Tab. 1).



Tab. 1: Dargestellte 3-t-Butyl-tropenylidenimmonium-hexachloroantimonate $\underline{3}$, Gleichgewichtskonstanten K, $^1\text{H-NMR}$ -Daten und Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_C^\ddagger (CD_3NO_2 , 60 MHz)

	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	K ^{+) ±0.04}	$\Delta\nu$ (Hz) ±0.5	T_c (°C) ± 2	ΔG_{CA}^\ddagger (kcal/Mol), ±0.2	ΔG_{CB}^\ddagger (kcal/Mol), ±0.2
$\underline{3a}$	CH ₃	p-H ₃ COC ₆ H ₄	67	181-182	0.69	21.6	+ 70	17.9	17.7
$\underline{3b}$	CH ₃	p-H ₃ OC ₆ H ₄	56	218-219	0.75	22.0	+ 52	16.8	16.7
$\underline{3c}$	CH ₃	C ₆ H ₅	75	151-152	0.78	24.0	+ 40	16.1	16.0
$\underline{3d}$	CH ₃	p-ClC ₆ H ₄	70	240-241	0.87	21.0	+ 32	15.7	15.6
$\underline{3e}$	CH ₃	m-O ₂ NC ₆ H ₄	73	180-181	1.06	23.4	+ 2	14.0	14.0
$\underline{3f}^*)$	CH ₃	p-O ₂ NC ₆ H ₄	72	256-257	-	-	~ - 35 ^{x)}	~ 12.0 ^{x)}	
$\underline{3g}$	R ¹ +R ² : 		90	190-191	~0.7	2.5	+ 4	16.2	16.0
$\underline{3h}$	R ¹ +R ² : 		36	188-189	~0.7	15.5	- 28	12.8	12.6

$$+) K = \frac{[\underline{3B}]_{eq}}{[\underline{3A}]_{eq}} \text{ bei } -20^\circ\text{C}.$$

*) K, $\Delta\nu$ und T_c konnten wegen der schlechten Löslichkeit von $\underline{3f}$ in CD_3NO_2 (Schmp. -29°C) nicht bestimmt werden.

x) Geschätzt aus der Linienverbreiterung bei -28°C und unter Annahme von $\Delta\nu = 23.0$ Hz.

Das t-Butylsignal bei höherem Feld wurde der t-Butylgruppe in cis-Stellung zur N-Arylgruppe (3 A) zugeordnet, da die N-Arylgruppe stark gegen die Siebenring-Ebene verdrillt ist ⁴⁾ und dadurch die cis-ständige t-Butylgruppe in den Bereich der diamagnetischen Abschirmung des N-Arylrestes gelangt. In 3g ist aber diese Verdrillung durch die Dimethylenbrücke, in 3h in geringerem Maße durch die Trimethylenbrücke erschwert; dadurch wird der Ringstrom-Einfluß auf $\Delta\nu$ kleiner (s. unten). Parallel hierzu verläuft auch die Änderung des längstwelligen UV-Maximums ⁴⁾.

	<u>3g</u>	<u>3h</u>	<u>3e</u>
λ_{\max} (m μ , CH ₃ CN)	342	377	398
$\Delta\nu$ (Hz, Tab.1)	24.0	15.5	2.5

Die Resultate in Tab. 1 zeigen:

1) Die Barrieren für die Rotation um die C=N-Bindung in den Verbindungen 3a-3h sind wesentlich niedriger als in "normalen" Imonium-Salzen und etwa 7-10 kcal/Mol niedriger als in vergleichbaren Cyclopropenylidenimonium-Salzen 2 ²⁾.

2) Elektronenanziehende Substituenten im N-Phenylrest setzen ΔG_c^\ddagger herab, elektronenliefernde erhöhen ΔG_c^\ddagger . Die ΔG_c^\ddagger -Werte für 3a-3e lassen sich gut mit den σ^+ -Konstanten korrelieren ($\rho = +1.80$, Abb. 1). Auch K wird, wenn auch in wesentlich geringerem Maße, von der Substitution im Phenylkern beeinflusst; außer bei den NO₂-substituierten 3e und 3f sind die Isomeren 3 A im Gleichgewicht bevorzugt. Die Substituenteneinflüsse auf ΔG_c^\ddagger und K sind damit bei 3 analog zu den an Cyclopropenylidenimonium-Verbindungen 2 beobachteten Effekten.

Den Grund für die niedrigere Rotationsbarriere bei 3 im Vergleich zu 2 sehen wir in erster Linie in der höheren Stabilität des t-Butyl-tropylium-Kations (pK \sim +6; Methyl-phenyl-cyclopropenyl-Kation pK \sim +1), dessen hohe Resonanzenergie sich besonders im Übergangszustand der Rotation auswirkt, und in zweiter Linie in der höheren sterischen Wechselwirkung zwischen N-Substituenten und Siebenring-Protonen im Grundzustand; auf den ersten Faktor entfallen etwa 6-7 kcal/Mol (entsprechend einer Differenz von 5 pK-Einheiten),

auf den zweiten etwa 2 kcal/Mol (Abschätzung aus Modellen und Lennard-Jones Potentialen) der Differenz der Rotationsbarrieren zwischen 2 und 3.

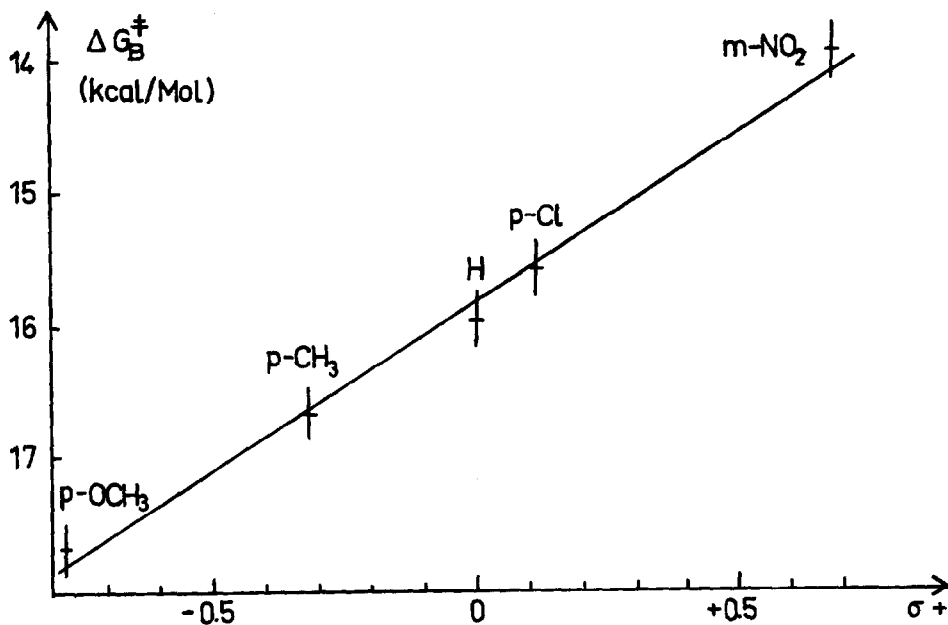


Abb. 1: ΔG_B^\ddagger als Funktion der σ^+ - Werte für die Verbindungen 2a-2e

Literatur

- 1) Auszugsweise vorgetragen auf dem International Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Sendai, Japan, August 1970.
- 2) A.Krebs und J.Breckwoldt, Tetrahedron Letters 1969, 3797.
- 3) T.Noze, K.Takahashi und H.Yamamoto, Bull.chem.Soc.Japan 42, 3277 (1969).
- 4) E.Haug und B.Föhlisch, Z.Naturforsch. 24b, 1353 (1969).
- 5) A.Jaeschke, H.Muensch, H.G.Schmid, H.Friebolin und A.Mannschreck, J.molec. Spectroscopy 31, 14 (1969).