

1,4-Dihydropyridin-System zeigt demnach keine Neigung, die für Enamine typischen Reaktionen^[7] einzugehen. Dies stimmt mit früheren Beobachtungen überein, nach denen 1,4-Dihydropyridine nicht in der für Enamine zu erwartenden Weise mit Alkyljodiden umgesetzt werden konnten^[5, 6].

2-(1-Cyanäthyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-dihydropyridin (2a)

In einem 50-ml-Zweihalskolben (Thermometer, Tropftrichter mit Schutzgasüberlagerung, Magnetrührer) wurden 22.6 g (0.1 mol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin^[8] unter Argon vorgelegt und langsam mit 5.3 g (0.1 mol) Acrylnitril versetzt. Nach 24-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur ergab die destillative Aufarbeitung 17 g (61%) (2a) als gelbgrünes Öl, $K_p = 78^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 6.38$ (H-2); 4.35 (H-3); 4.57 (H-5); 4.06 (H-6); 7.40; 9.18 (CH_3); 9.84 ($(\text{CH}_3)_3\text{SiC}$); 10.07 (CH_3SiN); $J_{2,7} = 8.4$ Hz; $J_{3,2} = 5.8$ Hz; $J_{3,5} = 1.19$ Hz; $J_{6,5} = 6.7$ Hz; $J_{6,2} = 1.1$ Hz; $J_{7,8} = 7.3$ Hz; Mol.-Gew. (Simon/Tomlinson) = 277; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. Juli 1971 [Z 466]

[1] W. C. J. Ross, J. Chem. Soc. C 1966, 1816.

[2] H. Diekmann, G. Englert u. K. Wallenfels, Tetrahedron 20, 281 (1964), und dort zit. Lit.

[3] E. J. Moriconi u. R. E. Misner, J. Org. Chem. 34, 3672 (1969).

[4] A. S. Astakhova u. M. L. Khidekel, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1964, 1322; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (engl. Übersetzung) 1964, 1228.

[5] M. Saunders u. E. H. Gold, J. Org. Chem. 27, 1439 (1962).

[6] E. M. Kosower u. T. S. Sorensen, J. Org. Chem. 27, 3764 (1962).

[7] H. Krauch u. W. Kunz: Reaktionen der organischen Chemie. A. Hüthig-Verlag, Heidelberg 1966, S. 574.

[8] R. A. Sulzbach, J. Organometal. Chem. 24, 307 (1970).

Konformationsuntersuchungen mit der ^{13}C -Tief temperatur-Kernresonanzspektroskopie

Von Hans-Jörg Schneider, Roger Price und Toni Keller^[*]

Anhand der temperaturabhängigen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren lassen sich chemische Austauschprozesse bei Systemen untersuchen, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch geringe Verschiebungsunterschiede und durch Kopplungen zu kompliziert sind. Die sehr unterschiedlichen ^{13}C -Larmorfrequenzen liefern eine Vielzahl voneinander unabhängiger Informationen sowohl über den Aufbau der beteiligten Moleküle als auch über die energetischen Parameter ihrer Umwandlungen und erlauben es, über einen größeren Temperaturbereich zu messen; die Analyse wird durch das alleinige Auftreten von Singulett im ^1H -rauschentkoppelten Spektrum vereinfacht.

Beim Umklappen des cis-1,2-Dimethylcyclohexans (1) in eine energiegleiche Sesselkonformation wechseln die Methygruppen zwischen äquatorialer und axialer Stellung, wodurch sämtliche C-Atome in entsprechende stereoisiomere Lagen übergehen. Durch Puls-Fourier-Transformations- ^{13}C -Spektroskopie konnte dieser Austauschprozeß vom „eingefrorenen“ Gleichgewicht bei 160°K bis zur Raumtemperatur verfolgt werden (siehe Abb. 1). Die

beobachtbaren Halbwertsbreiten reichten von 87 Hz nahe dem schlecht definierten Koaleszenzpunkt bis zu etwa 0.5 Hz bei 300°K , wobei die Auflösungsgrenze durch die Kapazität des Kernspeichers bestimmt wird.

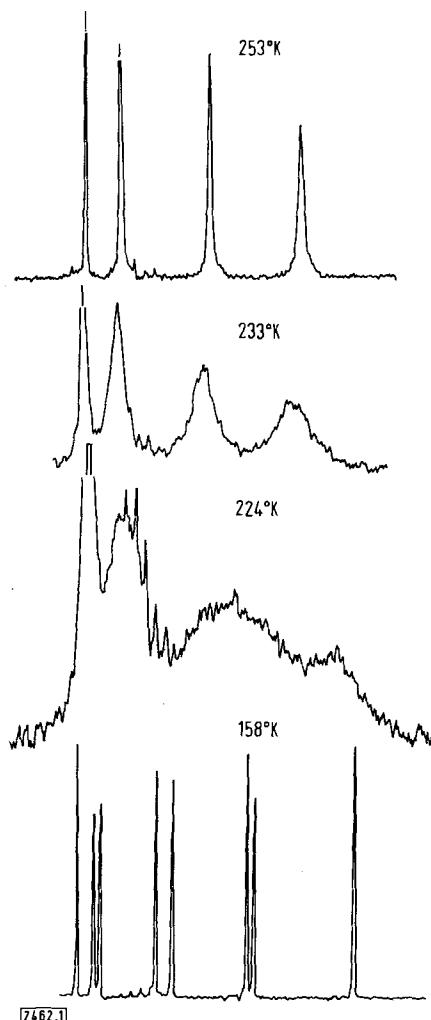


Abb. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von (1) bei mehreren Temperaturen, gemessen in $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{TMS}$ (5:1) mit $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ als Locksignal.

Die Auswertung von Linienbreiten und soweit möglich auch von Linienabständen der 8 bzw. 4 Signale im Bereich von $200\text{--}270^\circ\text{K}$ ergab unter Berücksichtigung der Eigenbreite $\Delta H^\ddagger = 12 \pm 1$ kcal/mol, $\Delta G_{220}^\ddagger = 9.9$ kcal/mol. Im auf die gleiche Weise vermessenen cis-1,4-Dimethylcyclohexan (2) wurde für die Ringinversionsbarriere $\Delta G_{220}^\ddagger = 9.3$ kcal/mol gefunden. Diese ΔG^\ddagger -Werte stimmen mit protonenresonanzspektroskopisch ermittelten Inversionsenergien sowohl von Cyclohexan als auch von 1,1-Dimethylcyclohexan^[1] bei einer Fehlgrenze von jeweils ± 0.5 kcal/mol überein. Die nur geringfügige Erhöhung der Inversionsbarriere durch Substituenten [vgl. besonders (1) und (2)] kann durch Ringdeformationen^[1], aber auch durch energiereichere Grundzustände erklärt werden; ferner wird der Energieaufwand durch die beim Umklappen notwendige Aufweitung der C—C-Winkel mitbestimmt, welche durch Substituenten weniger beeinflußt wird.

Die Signale von (1) und (2) ließen sich über die Multipizität im teilentkoppelten Tief temperaturspektrum und durch die Anwendung bekannter Substituentenregeln^[2, 3] eindeutig zuordnen. Der Vergleich mit den nach Grant^[2] berechneten Verschiebungen (siehe Abbildung 2) zeigt,

[*] Dr. H.-J. Schneider
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken
Dr. R. Price und Ing. T. Keller
Bruker-Physik-AG
7501 Forchheim

daß die an Modellsubstanzen gewonnenen empirischen Verschiebungsparameter durch nunmehr mögliche Messungen an isolierten Konformeren korrigiert werden müssen. Das ^{13}C -Signal einer axialen ist um 5.9 ppm höher als das einer äquatorialen Methylgruppe [siehe (2), vgl. ^[4]]. Für die Hochfeldverschiebung eines ^{13}C -Signals durch γ -ständige Substituenten (im Falle der axialen Methylgruppe durch die diaxialen Protonen in γ -Stellung)

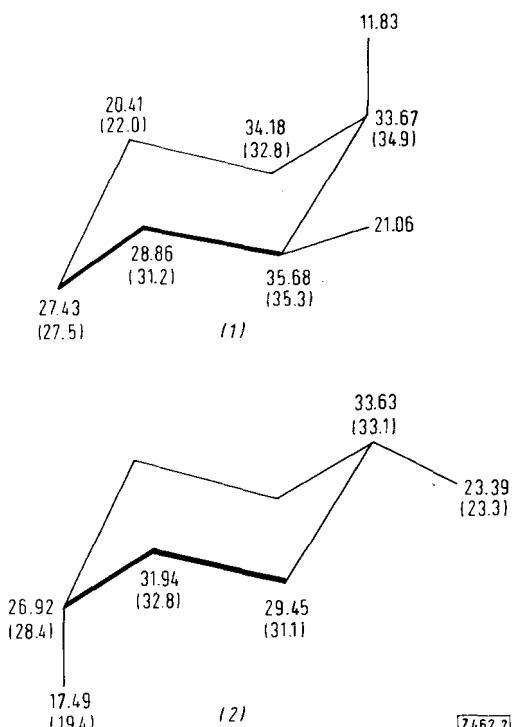


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (1) bei 158 K und *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan (2) bei 180 K; Lösungsmittel $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{TMS}$ (5:1). δ -Werte in ppm von TMS zu tiefstem Feld, Werte in Klammern: nach Grant [2] berechnete Verschiebungen.

müssen neben sterischen^[2] auch elektronische Effekte verantwortlich gemacht werden^[5, 6]. Der Unterschied im Bindungszustand einer axialen und einer äquatorialen Methylgruppe zeigt sich darin, daß die gegenseitige Wechselwirkung beider Gruppen in (1) bei der axialen Gruppe zu einer diamagnetischen Verschiebung von +5.7 ppm, bei der äquatorialen Gruppe dagegen von nur +2.3 ppm führt.

Auch die Identifizierung energetisch ungleicher Konformerer und die Bestimmung ihrer Gleichgewichtslagen wird durch die ^{13}C -Tieftemperaturspektroskopie erleichtert^[4]. Aus den Methylenignalen von *cis*-4-Methylcyclohexanol bei 200 K konnte auf ein Gleichgewicht mit 7.7% axialem CH_3 geschlossen werden. Der daraus berechnete Energieunterschied der Konformeren beträgt $\Delta G = 1.07 \text{ kcal/mol}$; seine Übereinstimmung mit dem durch Addition bekannter Konformationsenergien der CH_3 - und der OH-Gruppe erhaltenen Wert von $\Delta G = 1 \text{ kcal/mol}$ beweist, daß sich die im Molekül entfernt voneinander stehenden Gruppen gegenseitig nicht beeinflussen. Dies wird durch die Verschiebungen der Methylgruppen bestätigt, welche mit $\delta_{\text{TMS}} = 23.5 \text{ ppm}$ bzw. $\delta_{\text{TMS}} = 17.6$ sich von den Werten für *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan (2) und für Methylcyclohexan^[4] nicht unterscheiden. Bei der Auswertung von ^{13}C -NMR-Spektren ist zu beachten, daß die Signalintensitäten durch verschiedene Relaxationszeiten und Overhauser-Effekte verfälscht werden können. Daß bei gleichartig substituierten

C-Atomen die relativen Häufigkeiten richtig wiedergegeben werden, zeigte z.B. die Integration des Tieftemperaturspektrums von (2), welches bei stereoisomeren (austauschenden) C-Atomen Flächenintegrale ergab, deren Abweichungen bei CH_3 und CH_2 weniger als 0.5%, bei CH 4% betrug.

Eingegangen am 21. Juni 1971, in veränderter Form am 9. Juli 1971
[Z 462]

[1] H. Friebolin, W. Faist, H. G. Schmid u. S. Kabuss, Tetrahedron Lett. 1966, 1317, und dort zit. Lit.

[2] D. K. Dalling u. D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6612 (1967).

[3] J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

[4] Vgl. F. A. L. Anet, C. H. Bradley u. G. W. Buchanan, J. Amer. Chem. Soc. 93, 258 (1971).

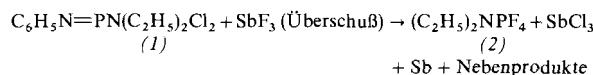
[5] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova u. A. Platé, J. Org. Magnet. Res. 2, 581 (1970).

[6] H.-J. Schneider u. W. Bremser, Tetrahedron Lett. 1970, 5197.

Diäthylaminotetrafluorophosphoran durch fluorierende Spaltung der P=N-Bindung^[**]

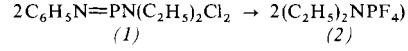
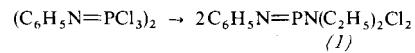
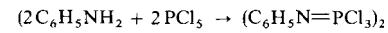
Von Manfred Bermann und John R. Van Wazer^[†]

Phenyliminophosphorsäurediäthylamiddichlorid (1)^[1] reagiert mit überschüssigem Antimontrifluorid nicht zum Phenyliminophosphorsäurediäthylamiddifluorid, sondern weiter unter Spaltung der P=N-Bindung zu Diäthylaminotetrafluorophosphoran (2)^[2].



Diese Reaktionsweise ist unerwartet, da die P=N-Bindung in Phenyliminophosphorsäuredialkylamiddichloriden sonst recht reaktionsträge ist: So wird HCl nicht direkt angelagert^[3], Methyljodid nur langsam^[5], und die Hydrolyse zur Anilidogruppe^[6] erfolgt auch nur allmählich. Einige fluorierende Spaltungen der P=N-Bindung von Iminophosphorsäuretrichloriden $\text{RN}=\text{PCl}_3$ ($\text{R}=\text{F}_2\text{OP}^{[7]}, \text{ClSO}_2^{[8, 9]}, \text{FSO}_2^{[7, 10, 11]}, \text{CF}_3\text{SO}_2^{[12]}, \text{Perfluoralkyl-CO}^{[13]}$) sind allerdings bekannt.

Die hier beschriebene Methode zur Darstellung von Diäthylaminotetrafluorophosphoran (2) benötigt zwar drei Stufen



ausgehend von käuflichen Produkten, umgeht aber die unangenehme Verwendung des teuren PF_5 wie bei der Silazanspaltung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3^{[14]}$ oder bei der thermischen Zersetzung des Addukts $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{PF}_5^{[15]}$. Durch Fluorierung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_2$ mit SbF_3 ist $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ nicht erhältlich^[16].

[†] Dr. M. Bermann und Prof. Dr. J. R. Van Wazer
Department of Chemistry, Vanderbilt University
Nashville, Tenn. 37203 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (Grant GP-2869X) unterstützt.