

Strukturuntersuchungen zum System 1,3-Dialkoxy-2-aza-allenium-Ionen/1,3-Dialkoxy-2-aza-allyl-Kationen

Ernst-Ulrich Würthwein*^a, Rainer Kupfer^a, Rudolf Allmann*^b und Michael Nagel^b

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und
Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^b,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 19. Oktober 1984

Das Titelsystem (I/II) konnte durch regiospezifische Alkylierung am Carbonylsauerstoffatom von *N*-Acylimidsäureestern **4** mit Trialkyloxonium-Salzen präparativ zugänglich gemacht werden. Die Salze **3** liegen im Kristall nach einer Röntgenstrukturbestimmung (**3a**) als Kompromißform aus beiden Strukturtypen I und II vor, wobei die Alkoxy substituenten *exo* in *s-cis*-Konformation stehen (C–N–C-Winkel 133.0°, Torsionswinkel 70.4°). Quantenmechanische Berechnungen (3-21G-ab initio) sagen für die Stammverbindung, die *N*-Formylformimidsäure **6a**, eine bevorzugte Protonierung am Stickstoffatom zum Ion **7a** voraus, eine Sauerstoffprotonierung zur allenartigen Struktur **8a** soll um 11.4 kcal/mol ungünstiger sein. Allen- (**8a**) und Allyl-Form (**9a**) sind nur um ca. 5 kcal/mol verschieden und sollten daher extrem leicht ineinander übergehen. ¹H-NMR-Spektren bestätigen das Vorliegen chiraler, allenartiger Strukturen **3a** bei tiefer Temperatur, bei erhöhter Temperatur tritt rasche Äquilibration ein.

Structural Study of the System 1,3-Dialkoxy-2-aza-allenium Ions/1,3-Dialkoxy-2-aza-allyl Cations

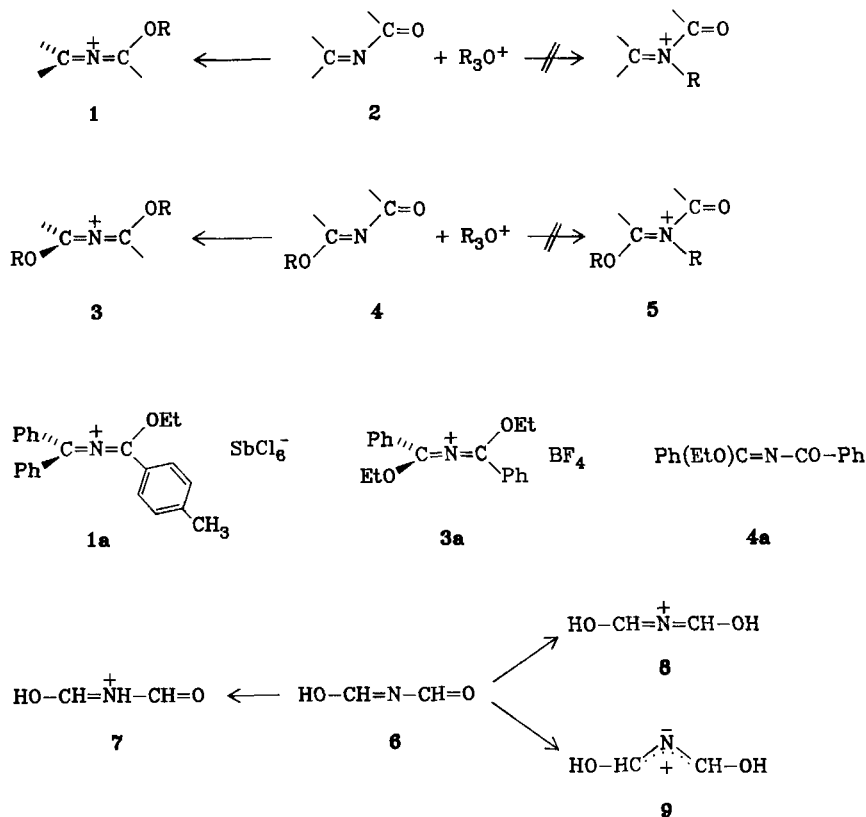
The title system (I/II) is experimentally accessible by regiospecific alkylation at the carbonyl oxygen of alkyl *N*-acylimidates **4** using trialkyloxonium salts. According to an X-ray investigation (**3a**), the salts **3** form a compromise structure between both isomeric forms, the alkoxy substituents being in *exo* positions in *s-cis*-conformations (C–N–C-bond angle 133.0°, torsional angle 70.4°). Quantum mechanical calculations (3-21G ab initio) for the parent substance *N*-formylformimidic acid **6a** predict preferred nitrogen protonation giving **7a**. Oxygen protonation leading to the allenic structure **8a** is disfavoured by 11.4 kcal/mol. The allenic- (**8a**) and the allyl structure (**9a**) differ by only ca. 5 kcal/mol and indicate therefore enormous structural flexibility of the title system. ¹H NMR spectra support the existence of chiral isomers of **3a** at low temperatures; at higher temperatures rapid equilibration takes place.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Strukturchemie von 2-Aza-allenium-Ionen und 2-Aza-allyl-Kationen^{1,2)} und zum Gleichgewicht zwischen diesen beiden isomeren, reaktiven Zwischenstufen konnten wir zeigen, daß aromatisch substituierte Derivate bevorzugt in der linearen, allenartigen Struktur vorliegen^{2,3)}; Elektronendonorsubstituenten, z. B. eine Alkoxygruppe^{4,5)}, stabilisieren die gewin-

kelte 2-Aza-allylform mehr als die 2-Aza-allenform, so daß die Bevorzugung der linearen Geometrie nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Diesen Substituenteneffekt auf das Strukturverhalten wollen wir in weiteren C—N—C-Systemen gezielt einsetzen und sowohl qualitativ als auch quantitativ charakterisieren.

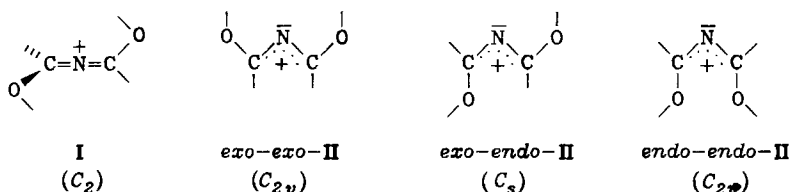
In dieser Arbeit berichten wir über das 1,3-Dialkoxy-2-aza-allenium- bzw. -allyl-System, das wir erstmals synthetisieren konnten. Seine Struktur im Kristall wurde röntgenographisch ermittelt; die spektroskopischen Daten geben Hinweise auf die Struktur in Lösung, und quantenmechanische Berechnungen dienen zur Vorhersage der bislang unbekannten Gasphaseneigenschaften und zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Unser Hauptanliegen ist es, mehr und genaueres zur Chemie von Verbindungen mit zweifach koordinierten Stickstoffatomen beizutragen.

1-Alkoxy-2-aza-allenium- bzw. -allyl-Systeme **1** konnten wir durch selektive Sauerstoffalkylierung mit Trialkyloxonium-Salzen von *N*-Methylen-carbonsäure-amiden **2**, über deren Struktur und Synthese wir gesondert berichtet haben^{6,7)}, erstmals herstellen und charakterisieren^{4,5)}. Diese Synthesemethode läßt sich auch für 1,3-Dialkoxy-2-aza-allenium- bzw. -allyl-Systeme **3** verwenden, denn *N*-Acylimidsäureester **4**, die ebenfalls von uns synthetisiert und hinsichtlich ihrer Stereo-



chemie untersucht wurden⁸⁾, werden von Oxonium-Salzen, von wenigen Ausnahmen abgesehen⁹⁾, bevorzugt am Acyl-Sauerstoffatom angegriffen; *N*-Alkylierungsprodukte **5** konnten wir NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Stellvertretend für die vielen von uns hergestellten 1,3-Dialkoxy-Verbindungen **3**⁹⁾ besprechen wir in diesem Bericht vor allem die Synthese und Struktur von 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-aza-allenium- bzw. -allyl-tetrafluoroborat (**3a**), das sich wegen seines Substitutionsmusters (C_2 - C_{2v} - und C_s -Symmetrie sind möglich) besonders gut für eine Untersuchung der elektronischen und sterischen Eigenschaften eignet. Als prinzipielle Strukturtypen sind die 2-Aza-allenium-Form (**I**) und die 2-Aza-allyl-Kation-Formen (**II**) mit ihren Stellungsisomeren *exo-exo-II*, *exo-endo-II* und *endo-endo-II* zu diskutieren, dazu kommen die Konformeren, die sich aus der *s-cis*- und *s-trans*-Lage der Reste bezüglich des O—C—N-Gerüsts ergeben. Beim 1-Alkoxy-2-aza-allenium-System **1** (insbesondere bei **1a**) hatten wir gefunden⁵⁾, daß auch Kompromißstrukturen aus den Typen **I** und **II** wichtig sind und der Wahrheit näher kommen als die beiden „Extremformulierungen“. Eine ähnliche Kombination struktureller Parameter beider Formen ist auch für die Verbindungen **3** zu erwarten.



Kristallstruktur von 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-aza-allenium-tetrafluoroborat (**3a**)¹⁰⁾

Tab. 1. Atomparameter für $C_{18}H_{20}NO_2^+ \cdot BF_4^-$ (**3a**) (1 1/2 unabhängige Formeleinheiten): $x, y, z \cdot 10^4$; $\bar{B} = 1/3 (B_{11} + B_{22} + B_{33})$ in \AA^2 ; $\alpha(B) = 0.3\text{--}0.4 \text{ \AA}^2$ (für BF_4 bis 0.8 \AA^2)

Atom	x	y	z	\bar{B}	Atom	x	y	z	\bar{B}
N11	3/4	5806(3)	1/2	4.0	N21	5943(1)	618(3)	6984(4)	4.0
C11	7131(2)	6112(3)	5390(5)	3.6	C21	5807(2)	367(3)	5895(5)	3.9
C12	6914(2)	6764(3)	4802(5)	3.3	C22	5585(2)	-370(3)	5683(5)	3.8
C13	6957(2)	6898(3)	3539(5)	4.1	C23	5468(2)	-808(3)	6691(5)	4.1
C14	6720(2)	7488(3)	2979(5)	4.9	C24	5264(2)	-1495(3)	6479(5)	4.8
C15	6437(2)	7921(3)	3674(6)	5.4	C25	5183(2)	-1727(3)	5276(6)	5.5
C16	6410(2)	7801(3)	4907(6)	5.3	C26	5290(2)	-1308(4)	4295(5)	4.7
C17	6636(2)	7215(3)	5489(5)	4.0	C27	5494(2)	-626(3)	4458(5)	4.8
O11	6911(1)	5810(2)	6285(3)	4.2	O21	5835(1)	787(2)	4907(3)	4.4
C18	7107(2)	5172(3)	6983(6)	5.1	C28	6052(2)	1533(4)	5066(6)	5.6
C19	6770(2)	4898(4)	7833(6)	6.7	C29	6071(2)	1875(4)	3784(6)	6.5
B1	3/4	1579(7)	1/2	7.2	C31	6141(2)	306(3)	7933(5)	3.8
F1	7801(2)	1138(5)	4512(6)	14.6	C32	6511(2)	-255(3)	7853(5)	4.4
F2	7692(3)	1825(5)	5977(9)	21.3	C33	6732(2)	-341(4)	6746(6)	5.3
B2	5636(3)	3611(4)	5765(7)	5.5	C34	7055(2)	-907(4)	6664(6)	6.4
F3	5554(2)	3761(4)	4550(4)	9.2	C35	7137(2)	-1370(4)	7658(7)	6.9
F4	5580(2)	4219(3)	6421(5)	11.4	C36	6932(2)	-1285(4)	8748(7)	6.7
F5	6081(2)	3442(3)	5968(5)	9.5	C37	6615(2)	-731(4)	8844(6)	5.3
F6	5381(2)	3076(3)	6239(4)	7.3	O31	6062(1)	500(2)	9072(3)	4.3
					C38	5664(2)	959(4)	9251(6)	5.7
					C39	5603(2)	1040(4)	10616(6)	6.3

Tab. 2. Atomabstände und -winkel von 3a

a) Atomabstände (in Å) für $C_{18}H_{20}NO_2^+ \cdot BF_4^-$. Die Werte für die 3 chemisch äquivalenten Abstände sind nebeneinander aufgeführt. Der Fehler des Mittelwerts gibt die Abweichung der 3 Einzelwerte an. Außerdem wird der Mittelwert der Längenkorrigierten Einzelwerte (riding model) angegeben.

	n = 1	n = 2	n = 3	Mittel	korr.
Nn1-Cn1	1.307(6)	1.297(7)	1.279(7)	1.294(14)	1.299(12)
Cn1-Cn2	1.456(7)	1.481(8)	1.490(8)	1.476(18)	1.478(17)
Cn2-Cn3	1.382(8)	1.385(8)	1.384(8)	1.384(2)	1.393(3)
Cn3-Cn4	1.387(8)	1.379(8)	1.395(9)	1.387(8)	1.395(9)
Cn4-Cn5	1.376(8)	1.364(9)	1.358(10)	1.366(9)	1.372(11)
Cn5-Cn6	1.342(9)	1.334(9)	1.345(10)	1.340(6)	1.344(7)
Cn6-Cn2	1.373(8)	1.363(8)	1.368(9)	1.368(5)	1.378(8)
Cn7-Cn2	1.383(7)	1.404(7)	1.381(8)	1.389(13)	1.397(11)
Cn1-On1	1.296(6)	1.299(6)	1.296(6)	1.297(2)	1.309(2)
On1-Cn8	1.466(7)	1.481(7)	1.453(7)	1.467(14)	1.477(14)
Cn8-Cn9	1.461(9)	1.503(9)	1.485(9)	1.483(21)	1.494(20)
	korr				korr
B1-F1	1.312(11)	1.420	B2-F3	1.340(8)	1.398
B1-F2	1.250(10)	1.398	B2-F4	1.303(9)	1.380
Mittel über alle 6			B2-F5	1.364(9)	1.412
B-F	1.316(39)	1.395(22)	B2-F6	1.329(9)	1.360

Die 30 C-H-Abstände liegen zwischen 0.70 und 1.05 Å (Mittelwert 0.90(8))

b) Bindungswinkel (in °) ($\sigma = 0.4-0.6^\circ$)

	n = 1	n = 2	n = 3	Mittel
C'1-Nn1-Cn1	130.8	133.0	-	132.3(13)
Nn1-Cn1-Cn2	123.7	124.3	124.2	124.1(3)
Nn1-Cn1-On1	121.0	120.4	122.4	121.3(10)
Cn2-Cn1-On1	115.0	115.3	113.2	114.5(11)
Cn1-On1-Cn8	119.7	117.5	116.8	118.0(15)
On1-Cn8-Cn9	107.9	106.8	108.4	107.7(8)
Cn1-Cn2-Cn3	120.2	120.2	119.9	120.1(2)
Cn1-Cn2-Cn7	119.7	119.9	120.2	120.1(5)
Cn7-Cn2-Cn3	119.9	119.9	119.3	119.2(3)
Cn2-Cn3-Cn4	119.2	119.5	118.9	119.2(3)
Cn3-Cn4-Cn5	120.0	118.9	119.4	119.5(6)
Cn4-Cn5-Cn6	120.1	122.3	122.4	121.6(13)
Cn5-Cn6-Cn7	121.3	121.0	118.9	120.4(13)
Cn6-Cn7-Cn2	119.3	118.5	121.1	119.6(13)
Σ	719.8	720.1	720.0	720.0
F1-B1-F2	104.3(6) (2x)	F3-B2-F4	109.6(6)	
F1-B1-F1'	106.5(10)	F3-B2-F5	109.7(6)	
F1-B1-F2'	99.9(6) (2x)	F3-B2-F6	115.2(6)	
F2-B1-F2'	139.0(12)	F4-B2-F5	103.9(6)	
		F4-B2-F6	107.6(6)	
		F5-B2-F6	110.2(6)	

Einige Torsionswinkel (in °) für $C_{18}H_{20}NO_2^+ \cdot BF_4^-$

	n = 1	n = 2	n = 3	Mittel
C'1-Nn1-Cn1-Cn2	41.7	40.7	40.6	41.0(6)
C'1-Nn1-Cn1-On1	-143.9	-143.3	-145.2	-144.1(10)
Nn1-Cn1-Cn2-Cn3	28.8	7.0	15.2	17.0(110)
Nn1-Cn1-On1-Cn8	8.0	3.4	14.1	8.5(54)
Cn1-On1-Cn8-Cn9	186.0	176.1	173.1	178.4(68)

Einige Diederwinkel (in °)

N11,C11,C12,011/N11,C11',C12',011'	71.3	} Mittel = 70.7(5)
N21,C21,C22,021/N21,C31,C32,031	70.4	
N11,C11,C12,011/C12-17	29.9	} Mittel = 19.9(104)
N21,C21,C22,021/C22-27	9.1	
N21,C31,C32,031/C32-37	20.6	

Durch Umsetzung von *N*-Benzoylbenzimidssäure-ethylester (4a) mit Triethyl-oxonium-tetrafluorborat in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde 3a in einer Ausbeute von 84% erhalten. Kristallisation aus Dichlormethan/Tetrachlorkohlenstoff ergab Kristalle von unterschiedlichem Habitus, die bei 117–121°C schmelzen.

Ein farbloser nadelförmiger Kristall ($C_{18}H_{20}NO_2^+ BF_4^-$) von ca. 0.4 mm Durchmesser (Nadelachse = [110]) wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Technik, $\Theta_{\max} = 21.1^\circ$, Meßbreite in $\Theta = 1.2^\circ$). Dabei ergaben sich folgende Kristall-daten: Raumgruppe *A* 2/a, *a* = 29.691 (15), *b* = 17.777 (9), *c* = 10.693 (5) Å, $\beta = 92.20(2)^\circ$, $V = 5639.8 \text{ Å}^3$, $Z = 12$, $D_x = 1.304 \text{ g cm}^{-3}$. Von 3034 unabhängigen Reflexen (aus mindestens zwei Meßwerten gemittelt) lagen 1214 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = \sigma(F)$.

Die Bestimmung des 1. Strukturvorschlags bereitete einige Schwierigkeiten. Mit 456 starken Reflexen ($E_{\min.} = 1.37$) ergab das MULTAN-Programm⁽¹⁾ trotz zahlreicher Versuche

keinen brauchbaren Strukturvorschlag. Erst nach einer Reduzierung der Reflexzahl auf 280 ($E_{\min.} = 2.31$) ergab der 1. Strukturvorschlag des MULTAN-Programms sofort 39 der 40 gesuchten Atome (alle außer F2). Wie erwartet liegt eine Formeleinheit um eine zweizählige Achse (N11 und B1 auf dieser), während die zweite eine allgemeine Lage einnimmt. Aber auch das zweite Kation besitzt annähernd zweizählige Symmetrie mit der Pseudo-Drehachse ebenfalls in [010]-Richtung ungefähr auf den idealen Lagen ($7/12 = 0.583$, y , $2/3 = 0.667$). Diese Pseudosymmetrie ist auch der Grund für die große Zahl unbeobachteter Reflexe (40%).

Die Strukturverfeinerung erforderte unverhältnismäßig viele Verfeinerungszyklen (Block-Diagonalverfahren): Nach Start bei $R = 0.373$ wurde isotrop verfeinert bis $R = 0.211$; nach Zufügung berechneter Wasserstofflagen und anisotroper Temperaturfaktoren für die Nicht-H-Atome wurde die Verfeinerung bei $R = 0.076$ für die 1829 beobachteten Reflexe abgebrochen (alle Parameter verfeinert; $R_w = 0.063$, da die wenigen starken Reflexe besser übereinstimmende $F_o - F_c$ -Werte ergaben als die vielen schwachen Reflexe; allein 903 Reflexe mit $1\sigma(F) < F_o \leq 2\sigma(F) = 30\%$; individuelle Gewichte). 261 der 1214 unbeobachteten Reflexe wurden in der letzten Verfeinerung größer als $F_{\min.}$ berechnet. Die BF_4 -Gruppe in spezieller Lage (B1, F1–2) scheint teilweise ungeordnet zu sein, da in der Nähe von F2 das einzige Elektronendichtemaximum ($\approx 0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$) in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese zu finden war. Für eine Unordnung spricht auch der viel zu große Winkel $\text{F2} - \text{B1} - \text{F2}' = 139^\circ$. Wegen der starken Oszillation der BF_4 -Gruppen wurde jeweils ein F-Atom kugelsymmetrisch verschmiert ($\text{B}-\text{F} = 1.44 \text{ \AA}$) und dementsprechend wurden die F-Lagen nur mit 0.75 F besetzt.

Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 angegeben, die sich daraus ergebenden Atomabstände und -winkel in Tab. 2.

Diskussion

Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot¹²⁾ des in allgemeiner Lage liegenden Kations von **3a**. Gut erkenntlich ist die C_2 -Symmetrie, wobei die Achse von schräg links oben durch das zentrale Stickstoffatom N21 läuft. Die beiden substituierten Methylengruppen sind stark gegeneinander verdreht (70.4°), doch ist dieser charakteristische Winkel zwischen den beiden Methylenebenen, die sich im Stickstoffatom schneiden (90° für eine reine Allenform, 0° oder 180° für eine planare Allylform), deutlich kleiner als in dem früher untersuchten 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Ion **1a** (83° ⁵⁾) und damit der Allylform ähnlicher. Der zentrale $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Winkel (133.0°) ist ebenfalls schon nahe am idealen sp^2 -Winkel (141° in **1a**⁵⁾). Auch die $\text{C}-\text{N}$ -Bindungslängen (1.30 \AA , Bindungsordnung ca. 1.7 ¹³⁾) deuten auf die nähere Verwandtschaft dieses Kations **3a** mit den 2-Aza-allyl-Kationen hin¹⁴⁾, wie es auf Grund der erhöhten Elektronendichte im Zentralteil zu erwarten ist, die durch den zweiten Ethoxy-Donorsubstituenten verursacht wird. Die $(\text{N}-\text{C})-\text{O}$ -Bindungslängen sind kurz (1.30 \AA , Bindungsordnung ca. 1.4) und lassen die große Bedeutung von Oxonium-Grenzstrukturen für die Beschreibung des elektronischen Grundzustandes erkennen. Auch die Phenylgruppen tragen zur π -Elektronendelokalisierung bei, im gezeigten Kation (Abb. 1) sind sie nur um 9° aus der Methylengruppen-Ebene verdreht. Die Rotationsbarriere um diese $\text{C}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bindung ist allerdings nur klein, denn das Kation in der speziellen Lage zeigt stärker verdrehte Phenylgruppen (20 bzw. 30°). Die Ethylgruppen sind so orientiert, daß vor allem das p_z -Orbital am Sauerstoffatom in die $\text{C}=\text{N}$ -Konjugation mit einbezogen werden kann; auch sie liegen mit den Methylengruppen recht gut in einer

Ebene. Beide Ethoxygruppen sind *s-cis*-ständig (Et—O—C—N) auf der *exo*-Seite, die voluminöseren Phenylringe liegen auf der *endo*-Seite.

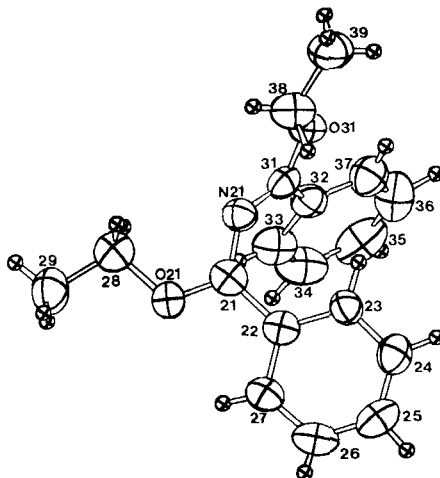


Abb. 1. Konfiguration und Atomnumerierung des in allgemeiner Lage liegenden Kations $C_{18}H_{20}NO_2^+$ (**3a**). Die Größe der Kugeln entspricht dem isotropen Temperaturfaktor (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Diese Kristallstruktur verdeutlicht die statischen Eigenschaften der Moleküle **3** im Festkörper. Die quantenmechanischen Berechnungen (s.u.) geben zusätzlich Auskunft über die dynamischen Eigenschaften dieser Substanzklasse, unabhängig von Lösungsmittel- und Kristallpackungseffekten.

Quantenmechanische Berechnungen

Die Röntgenstrukturergebnisse werden im folgenden durch quantenmechanische ab initio-Berechnungen unter Benutzung des 3-21 G-Basisatzes¹⁵⁾ der Gaussian-76-Programmserie¹⁶⁾ ergänzt und verallgemeinert. Anstelle der experimentell untersuchten Kationen wurden aus Rechenzeitgründen jeweils die Stammverbindungen innerhalb der angegebenen Punktgruppen vollständig geometrieoptimiert. Als Modellelektrophil wurde das Proton anstelle der Trialkyloxonium-Salze der Versuche verwendet.

Die von uns eingeschlagene Syntheseroute – Alkylierung von *N*-Acylimidsäureestern – simulierten wir rechnerisch durch die Protonierungsreaktionen der *N*-Formylformimidsäure (**6**) zu den Modellkationen **7**, **8** und **9**; Gegenionen fanden keine Berücksichtigung (Abb. 2). Als günstigste Konformation der *N*-Formylformimidsäure **6** hatten wir die Struktur **6a** ermittelt mit *s-cis*-Anordnung des C=N—C=O-Heterobutadiensystems, wobei die *exo*-ständige Hydroxygruppe *s-cis*-ständig bezüglich der H—O—C—N-Kette angeordnet ist, in guter Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur eines substituierten Derivates⁸⁾. Die 3-21 G-Methode sagt als günstigste Protonierungsreaktion einen Angriff auf das Stickstoffatom voraus: das thermodynamisch beste Produkt-Kation ist das Ion **7a** mit

ebenfalls *s-cis*-C=N—C=O-Heterobutadienstruktur und *exo*-Hydroxygruppe (*s-trans*-H—O—C—N) (**7a**: $E_{\text{tot.}} = -280.41011$ a.u.; $E_{\text{rel.}} = 0.00$ kcal/mol). Die Protonierungswärme für die Bildung von **7a** aus **6a** wird mit -223.2 kcal/mol berechnet, d.h. die Basizität von **6a** ist der von *N*-Methylenformamid (-221.3 kcal/mol⁵⁾) gut vergleichbar. Sieben weitere Konformere von **7** sind bis zu ca. 11 kcal/mol energiereicher¹⁷⁾, abgesehen von dem als Modell für **3a** nicht in Frage kommenden Kation mit *s-cis*-C=N—C=O-Konformation, *endo*-ständiger OH-Gruppe und daraus resultierender intramolekularer Wasserstoffbrücke ($E_{\text{rel.}} = -3.03$ kcal/mol).

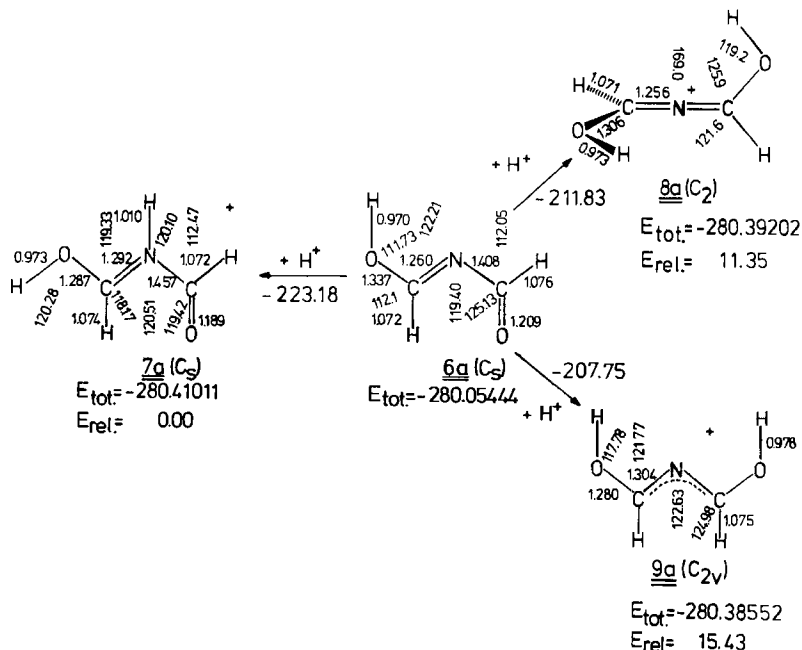


Abb. 2. 3-21G//3-21G ab initio-Daten (geometrieoptimiert) für $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ (**6a**) und seine Protonierungsprodukte $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+$ (**7a**, **8a** und **9a**). Es sind nur die jeweils energieärmsten Konformeren gezeigt. Totalenergien (a.u.), relative Energien und Protonierungswärmen (kcal/mol), Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°)

Experimentell hatten wir ausschließlich Angriff des Alkylierungsmittels am Sauerstoffatom der *N*-Acylverbindungen **4** gefunden. Rechnerisch hingegen ist die Modellumsetzung mit einem Proton thermodynamisch am Sauerstoffatom ungünstiger als am Stickstoffatom. Unter den *O*-Angriffsprodukten **8** und **9** ist **8a** am energieärmsten ($E_{\text{rel.}} = 11.35$ kcal/mol); seine Struktur ist die des 1,3-Dihydroxy-2-aza-allenium-Ions mit *s-cis*-H—O—C—N-Gruppierungen (C_2 -Symmetrie). Andere Konformationen mit *s-trans*-H—O—C—N-Ketten sind 0.5–1.5 kcal/mol energiereicher. Offenbar ist die Protonierungsreaktion für die experimentell untersuchte Alkylierungsreaktion ein nur unzureichendes Modell; Substituenten- und Lösungsmiteleinflüsse, vielleicht auch kinetische Reaktionslenkung

mögen die Ursache für den Unterschied zwischen Theorie und Praxis sein; eine thermische Umlagerungsreaktion zum *N*-Alkylprodukt **5** konnten wir nicht feststellen. Die rechnerisch und experimentell festgestellte Chiralität (C_2 -Symmetrie) regt zu interessanten stereochemischen Fragestellungen an, z. B. Messung von Racemisierungsbarrieren, Verwendung in asymmetrischen Synthesen.

Sauerstoff-protonierte Kationen mit 2-Aza-allylstruktur **9** (C_s - oder C_{2v} -Symmetrie durch Symmetrierestriktion festgehalten) sind noch energiereicher: als bestes bestimmt 3-21 G das Ion **9a** (C_{2v}), dessen relative Energie (15.43 kcal/mol) nur um 4.1 kcal/mol über der von **8a** liegt. Optimale Ladungs- und Dipolmomentvektorenverteilung sind die Konsequenz der *s-cis*-H—O—C—N-Gruppierungen in *exo*-Position; die acht weiteren Konformeren mit anderen OH-Gruppen-Positionen und Stellungen sind bis zu 17 kcal/mol energiereicher¹⁷⁾. Das Isomere mit intramolekularer Wasserstoffbrücke (kein Modell für **3a**) ist mit $E_{\text{rel.}} = 19.50$ kcal/mol um ca. 4.1 kcal/mol energiereicher als **9a**.

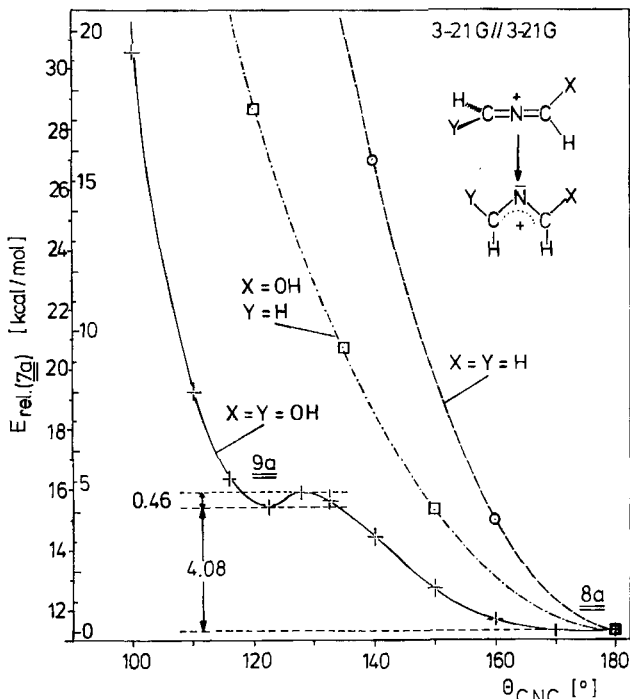


Abb. 3. 3-21 G//3-21 G-Ausschnitt aus der Energiehyperfläche für die Umwandlung von **8a** in **9a**. Relative Energien, bezogen auf **7a** (äußere Skala) und bezogen auf die Allenform **8a** (innere Skala) in Abhängigkeit vom C—N—C-Bindungswinkel.

— — —: analoge Umwandlung von $H_2C=N=CH_2^+$ (Lit.³⁾)
 — · — · —: analoge Umwandlung von $H_2C=N=CH-OH^+$ (Lit.⁵⁾)

Die dynamischen Eigenschaften des Systems **8a/9a** werden aus der rechnerischen Simulation der gegenseitigen Umwandlung dieser Isomeren deutlich. In Abb. 3 ist die Energieabhängigkeit vom zentralen C—N—C-Winkel dargestellt,

wobei die Strukturen mit festgehaltenen C—N—C-Winkeln vollständig geometrieoptimiert wurden. Unter Erhaltung der C₂-Achse geht die Allenstruktur **8a** conrotatorisch in die planare Struktur **9a** über, wobei eine kleine Barriere (ca. 0.5 kcal/mol über **9a**) zu überwinden ist. **9a** ist also ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche. Abb. 3 verdeutlicht die hohe Strukturflexibilität der Salze **3** und legt nahe, daß die röntgenographisch bestimmte Struktur **3a** als Kompromißstruktur aus **8a** und **9a** aufzufassen ist, wobei sterische Effekte (Phenylgruppen!) und Kristallpackungseffekte wichtig sein werden. Die berechneten Strukturen im Bereich von 120–140° stimmen hervorragend mit den Meßwerten von **3a** überein. Nach Abb. 3 wird eine Racemisierung der chiralen Salze **3** enorm rasch verlaufen, da der achirale Zwischenzustand (analog zu **9a**) sehr leicht erreichbar sein wird. Sperrige Substituenten werden diese Barriere erhöhen, da in **9a** engere Kontakte auftreten als in den Strukturen **8a**. In Abb. 3 sind zum Vergleich auch die entsprechenden Kurven für das 1-Hydroxy-2-aza-allenium-Ion⁵⁾ und das 2-Aza-allenium-Ion³⁾ aufgenommen. Beide Spezies zeigen *kein* Minimum für planare Formen. Sehr deutlich wird der enorme Substituenteneffekt, den die Hydroxygruppen auf die Energiehyperfläche ausüben, wobei die berechnete Racemisierungsbarriere von ca. 42 kcal/mol³⁾ über ca. 22.9 kcal/mol⁵⁾ auf ca. 5 kcal/mol herabgesetzt wird. 2-Aza-allenium-Salze mit drei und vier Hydroxysubstituenten werden eher in 2-Aza-allyl-Formen vorliegen als in allenischen Geometrien⁹⁾. Die hohe Strukturflexibilität macht es schwer, allen diesen Kationen definierte Strukturen und konkrete Namen zuzuweisen. In der Serie der Amino-substituierten 2-Aza-allenium-Salze wurden ähnliche Beobachtungen gemacht^{14,18)}.

Struktur der Salze **3** in Lösung

Die *IR-Spektren* der Salze **3** fallen durch eine ungewöhnlich breite und intensive Absorptionsbande im Bereich von 1600–1800 cm⁻¹ auf, die wir der unsymmetrischen C—N—C-Valenzschwingung zuordnen (Abb. 4). Die Lage und die Form der Bande ist stark vom Medium abhängig: so zeigt eine Kristallsuspension von **3a** in Nujol das Zentrum der Bande bei ca. 1635 cm⁻¹, eine Dichlormethanolösung hingegen bei ca. 1705 cm⁻¹, zudem sind Halbwertsbreite und Aufspaltung vergrößert (Abb. 4). Wir erklären die Breite und Struktur der Bande mit dem Vorliegen zahlreicher energieähnlicher Isomere, die durch Molekülschwingungen ineinander übergehen. Dabei werden offensichtlich beim Übergang von der Festkörpersuspension zur Lösung mehr Isomere mit höherer C—N—C-Bindungsordnung gebildet, d.h. das Gleichgewicht verschiebt sich mehr auf die Seite allenartiger Formen, entsprechend einem „Herabgleiten“ auf der Energiehyperfläche von der durch Kristallkräfte bestimmten Festkörperstruktur (Abb. 1) hin zu Strukturen mit größerem C—N—C-Winkel (vgl. Abb. 3). Die Abhängigkeit der Bandenlage der Nujolspektren von der Art des Gegenions (bei SbCl₆⁻ ca. 1620 cm⁻¹) bei völlig gleichartigen Dichlormethanspektren spricht ebenfalls für die Strukturabhängigkeit der Salze **3** vom Kristallgittertyp.

Die *¹H-NMR-Spektroskopie* erlaubt eine Aussage über die Minimumstruktur der Salze **3** in Lösung: **3a** zeigt bei 50°C (200 MHz) für beide Ethylgruppen ein einziges Triplett- und Quartettsignal. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur ko-

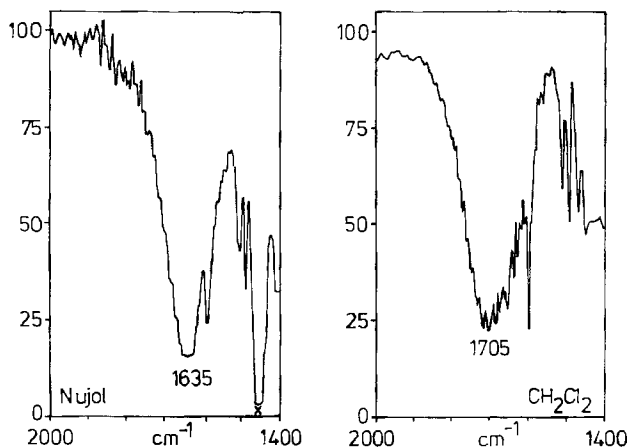


Abb. 4. IR-Spektren von **3a** im Bereich von 1400–2000 cm^{-1} aufgenommen in Nujol (links) und Dichlormethan (rechts)

alesziert das Quartett (CH_2 -Gruppe) und spaltet bei tiefer Temperatur (typisch: -68.5°C) zu einem AB-System auf, das durch die Kopplungen zur Methylgruppe aus vier Quartetts (ABX_3) besteht. Aus dieser Diastereotopie der Methylenprotonen ($^2J = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, shift-Differenz $\Delta\delta = 0.19 \text{ ppm}$) bei tiefer Temperatur ist eindeutig bewiesen, daß **3a** unter diesen Bedingungen als chirales Molekül vorliegt (wie z. B. **8a** oder in Abb. 1). Bei Raumtemperatur jedoch werden auch achirale Strukturformen populiert.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt diese Ergebnisse. Die Spektren von **3a** sind im gesamten Temperaturbereich mit C_2 - und C_{2v} -Strukturen vereinbar, zu **3a** analoge Verbindungen mit Isopropoxysubstituenten jedoch zeigen bei tiefer Temperatur diastereotopie Methylgruppen und weisen damit auf chirale Formen hin. Auch diese Verbindungen befinden sich bei Raumtemperatur im raschen dynamischen Gleichgewicht mit achiralen Strukturen.

Weitere Untersuchungen zur Dynamik dieser Systeme sind in Vorbereitung.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Mayr, Herrn Dipl.-Chem. R. Schneider und Herrn Ing. R. Koschinsky (Med. Hochschule Lübeck) für die 200-MHz-NMR-Spektren. Die Erlanger Gruppe dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen (RRZE) für die Zusammenarbeit. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der DFG.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsschluß (N_2 -Schutzgas) ausgeführt. – IR: Acculab 8 (Fa. Beckman). – ^1H -NMR: XL-200 (200 MHz) (Fa. Varian). – ^{13}C -NMR: JNM-PS-100 (25.14 MHz) (Fa. Jeol). – FD-MS: MAT-311 A (Fa. Varian).

1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-aza-allenium-tetrafluoroborat (**3a**)

Zu 3.0 g (16.0 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 4.0 g (16.0 mmol) *N*-Benzoylbenzimidssäure-

ethylester (**4a**)⁸⁾. Nach 20 h Rühren wird die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und filtriert. Man tropft wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff zu bis zur Bildung einer schwachen, beständigen Trübung und erhitzt dann zum Sieden. Stufenweises Abkühlen (unter Anreiben) auf Raumtemp., +5° und -20°C ergibt farblose Kristalle unterschiedlicher Form, die abgefrittet und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan/Diethylether (1:2) gewaschen werden: 4.0 g (68%) **3a**. Wiederholung der Fällung ergibt weitere 0.9 g. Gesamtausb. 84%. Schmp. 117–121°C (Sintern). Bei gleicher Arbeitsweise, jedoch bei Verwendung von Diethylether als Fällungsmittel, erhält man große, massive Kristalle vom Schmp. 133–137°C. — IR (Nujol): 1635 (s, sehr breit, C—N—C), 1595 (m), 1510 (w), 1500 (m), 1415 (w), 1345 (s), 1330 (s), 1310 (s), 1280 (w), 1195 (s), 1185 (m), 1175 (w), 1160 (w), 1100 (s), 1060 (ss) und 1000 (s) cm⁻¹ (vgl. Abb. 4). — FD-MS: 282 (M⁺). — ¹³C-NMR (CDCl₃/Raumtemp.): δ = 13.59 (CH₃), 71.47 (CH₂), 124.92 (i-Ph), 129.80, 130.26 (o-, m-Ph), 136.51 (p-Ph) und 169.60 (C=N). — ¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/+50°C): δ = 1.65 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 4.57 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H, CH₂) und 7.46–7.81 (m, 10H, Ph). — ¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/25°C): δ = 1.66 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 4.9 (s, breit, 4H, CH₂) und 7.47–7.81 (m, 10H, Ph). — ¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/-68.5°C): δ = 1.72 (dd, ³J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 4.72, 4.91 (dq, ²J = 10.4 Hz, ³J = 7.1 Hz, 4H, CH₂) und 7.53–7.87 (m, 10H, Ph).

C₁₈H₂₀BF₄NO₂ (369.2) Ber. C 58.56 H 5.46 N 3.79 Gef. C 58.68 H 5.25 N 3.59

- ¹⁾ E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **93**, 110 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 99 (1981).
- ²⁾ M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117**, 3365 (1984).
- ³⁾ E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49**, 2971 (1984).
- ⁴⁾ E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, *Angew. Chem.* **95**, 247 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 252 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 264.
- ⁵⁾ R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 643 (1985).
- ⁶⁾ R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel und E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117**, 1597 (1984).
- ⁷⁾ R. Kupfer, S. Meier und E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688.
- ⁸⁾ R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 3089 (1985).
- ⁹⁾ R. Kupfer und E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Versuche und Berechnungen.
- ¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51019, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹¹⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
- ¹²⁾ C. K. Johnson, ORTEP-Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.
- ¹³⁾ R. Allmann in A. Rheingold, (Hrsg.), *Homoatomic rings, chains and macromolecules of main group elements*, S. 30, Elsevier, Amsterdam 1977.
- ¹⁴⁾ H. Gold, *Angew. Chem.* **72**, 956 (1960); H. Pritzkow und H. Hartl, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 1777 (1973).
- ¹⁵⁾ J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- ¹⁶⁾ J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre und M. D. Newton, Program No. 368, Quantum Chemical Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind., USA.
- ¹⁷⁾ Detaillierte Struktur- und Energiedaten sind auf Wunsch bei E.-U. W., Erlangen, erhältlich.
- ¹⁸⁾ J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, I. Jibril und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117**, 1900 (1984).

[322/84]