Zur Reaktivität von C=N Doppelbindungssystemen, II¹

Spektroskopische Untersuchungen von Addukten aromatischer Schiff-Basen

The Reactivity of the C=N Double Bond Systems, II¹ Spectroscopy of Adducts from Aromatic Schiff-Bases

GEORG URAY und ERICH ZIEGLER

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **30b**, 245–248 [1975]; eingegangen am 9. Dezember 1974)

N-Benzylidene-aniline, Adducts, Immonium-salts, ¹H NMR, ¹³C NMR

The adducts from carboxylic acid chlorides and -anhydrides of aromatic Schiff-Bases differ fundamentally in their spectroscopic behavior compared with the hydrochlorides. A real addition on the azomethine double-bond is shown by ¹H NMR, ¹³C NMR and UV spectroscopy.

Es ist schon relativ lange bekannt, daß Schiff-Basen vom Typ des Benzalanilins (**1**) glatt Chlorwasserstoffsäure² (**2**) bzw. Carbonsäurechloride³ und -anhydride⁴ (**3–7**) addieren. Die Strukturen letzterer für die Darstellung von β -Lactamen⁵ und auch von Olefinen¹ wichtigen, zum Teil sehr labilen Addukte, sind bislang noch nicht völlig in ihren Feinheiten aufgeklärt^{6–9}. Die beiden möglichen Formen, die zur Diskussion stehen, sind nachstehend mit A und B bezeichnet.

Schiff-Base Nr.	R ¹	R ²	Addukt* R ³ Nr.	X
1	H	H	3–3e	Me
1a	<i>p</i> -MeO	H	4, 4a, 4e	ClCH ₂
1b	H	<i>p</i> -MeO	5, 5b	Me
1c	<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -MeO	6	Ät
1d	<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -Me	7	Me
1e	<i>o</i> -NO ₂	<i>p</i> -MeO		ÄtO

* Die Addukte a–e korrelieren mit den Schiff-Basen.

BOSE und Mitarb.¹⁰ schlagen für das Addukt **3** (s. Tab. I) auf Grund von ¹H-NMR-Messungen die Struktur B vor und meinen, daß die chemische Verschiebung für das H_{Add} besser mit der kovalenten Form vereinbar ist.

Zur selben Feststellung kommen SNYDER und Mitarb.¹¹ am Beispiel des Acetanhydridadduktes (**5**) durch eine Aufnahme im IR. Schließlich konnte kürzlich¹ für den gleichen Komplex **5** mit Hilfe eines ¹³C-NMR-Spektrums¹² die Struktur B sicher gestellt werden, wobei allerdings eingeschränkt werden muß, daß die Messungen bei Normaltemperatur durchgeführt worden sind. Bei relativ hohen Temperaturen (220 °C in Diphenylsilan) cyclisiert sich nämlich **5** unter Abgabe von Essigsäure zu 1.4-Diphenylazetidin-2-on, welche Tatsache besser mit Struktur A vereinbar wäre. Leider gibt es bisher keine spektroskopischen Daten über das N-(α -Acetoxycarbonyl)-acetanilid (**5**) bei höheren Temperaturen. Es kann aber vermutet werden, daß sich ein Gleichgewicht A $\rightleftharpoons$ B einstellt.

Es soll nun im folgenden untersucht werden, wie weit die Hydrochloride der Schiff-Basen, die von verschiedenen Autoren als Immoniumsals erkannt worden sind^{13,14}, sich von den erwähnten Addukten

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. URAY, Institut für Organische Chemie der Universität, A-8010 Graz, Heinrichstraße 28.

unterscheiden. Zu diesem Zwecke sind ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie UV-spektroskopische Aufnahmen verschiedenster Sekundärprodukte der Schiff-Basen typisiert und verglichen worden. Mit aufgenommen in diese Untersuchungsreihe ist auch das N-(α -Äthoxybenzyl)-acetanilid (7), das leicht aus 5 zugänglich ist⁸.

Diskussion der Ergebnisse

^1H -NMR-Spektroskopie

Aus Tab. I ist ersichtlich, daß die Hydrochloridbildung immer einen deutlichen *downshift* von H^* bewirkt, der offensichtlich auch von der Substitution am Aromaten abhängig ist. Er ist um so stärker, je weniger ein Elektronendefizit ausgeglichen werden kann (vgl. 2, 2d, 2c). Eine echte Adduktbildung B unter Aufhebung der $\text{CH}=\text{N}$ -Doppelbindung führt dagegen praktisch immer zu einer stärkeren Abschirmung von H^* , die aber kaum von der aromatischen Substitution abhängig ist, sondern viel eher durch die Reste R^3 und X beeinflusst wird (vgl. 3–7).

Tab. I. Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) des Schiff-Base-Protons H_{Sch}^* bei der Hydrochlorid- (H_{HCl}^*) und echten Adduktbildung (H_{Add}^*) in CDCl_3 (δ in ppm).

Addukt Nr.	$\delta\text{H}_{\text{Sch}}^*$	$\delta\text{H}_{\text{HCl}}^*$	$\Delta\delta$	$\delta\text{H}_{\text{Add}}^*$	$\Delta\delta$
3				7,83	—0,47
4				7,58	—0,72
5	8,30 (1)	9,36 (2)	1,06	8,30	0,0
6				8,10	—0,20
7				7,13	—1,17
3a				7,67	—0,58
4a	8,25 (1a)	9,21 (2a)	0,96	7,62	—0,63
3b				7,73	—0,52
5b	8,25 (1b)	9,19 (2b)	0,94	7,91	—0,34
3c	8,34 (1c)	8,80 (2c)	0,46	7,77	—0,57
3d	8,26 (1d)	8,98 (2d)	0,72	7,77	—0,49
3e	8,86 (1e)	9,73 (2e)	0,87	8,25	—0,61
4e				8,19	—0,67

Weitere Signale: $\delta = 1,68\text{--}1,93$ (s, CH_3CON); $3,63\text{--}3,77$ (s, ClCH_2CON); $2,05\text{--}2,19$ (s, CH_3COO); $1,30$ (t, CH_3) $3,80$ (q, CH_2O); $1,06$ (t, CH_3) $1,96$ (q, CH_2CON); $1,05$ (t, CH_3) $2,37$ (q, CH_2COO) ppm.

Ein ganz ähnlicher Effekt läßt sich bei der chemischen Verschiebung der dem Brücken-Kohlenstoff nächstliegenden aromatischen Protonen H^A beobachten (Tab. II). Diese erscheinen – bedingt durch die Anisotropie der Doppelbindung – bei

Schiff-Basen immer um *ca.* 0,5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Hydrochloridbildung verstärkt nicht nur diesen Effekt auf *ca.* 1,3 ppm, sie wirkt auch noch auf die dem Stickstoff benachbarten aromatischen Protonen H^B mit einem deutlichen *downshift* von *ca.* 0,6 ppm. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu der Annahme¹⁵, daß bei Schiff-Basen die am Stickstoff gebundenen aromatischen Reste nicht in der Ph-CH-N -Ebene liegen, daß sie jedoch als Hydrochloride völlig coplanar sind. Bei den echten Addukten B ist wiederum eine gegenteilige Wirkung festzustellen: Der Einfluß der Doppelbindung ist aufgehoben, die Protonen H^A erscheinen im Multipllett der übrigen Aromaten.

Tab. II. Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen H^A an den Schiff-Basen, deren Hydrochloriden* und Acetylchloridaddukten (δ in ppm).

Nr.	H_{Sch}^A	Nr.	H_{HCl}^A	Nr.	H_{Add}^A
1	7,65	2	8,50	3	<i>ca.</i> 7,10
1a	7,72	2a	8,72	3a	<i>ca.</i> 6,82
1b	7,72	2b	8,44	3b	<i>ca.</i> 6,80
1c	7,74	2c	8,42	3c	<i>ca.</i> 6,80
1d	7,73	2d	8,52	3d	<i>ca.</i> 6,85

* Im Falle der Hydrochloride sind auch die Protonen H_{HCl}^B deutlich aus dem Aromatenkomplex zu tieferem Feld verschoben ($\delta = \text{ca. } 7,80$ ppm).

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Aus der Lage der aromatischen C-Atome ergibt sich nach Tab. III keine eindeutige Information. Dafür ist am Signal des Methin-C-Atoms der Unterschied der Bindungsart zwischen Benzalanilin bzw. dessen Hydrochlorid und den echten Addukten ganz deutlich zu erkennen. Das Resonanzsignal rückt von *ca.* 160 ppm in den Bereich der aliphatischen C-Atome (*ca.* 77 ppm). Dieser Wert schließt eindeutig das Vorhandensein einer Doppelbindung aus.

UV-Spektroskopie

Tab. IV zeigt die überaus große Ähnlichkeit der Addukte 5 und 7 mit Acetanilid und noch besser mit N-Methylacetanilid. Sowohl die Wellenlänge der Absorption als auch die Extinktionskoeffizienten stimmen fast genau mit letzterem überein. Das langwellig absorbierende System – höchstwahrscheinlich der Anilinrest – der echten Addukte unterscheidet sich damit praktisch überhaupt nicht von N-aliphatisch substituierten Acetaniliden, eine

Tab. III. ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten und deren Zuordnung am Beispiel des Benzalanilins und seiner Addukte [in ppm].

1 (DMSO)	2 (CDCl_3)	Verbindung Nr. (Tab. I) 3 (CDCl_3)	5 (CDCl_3)	7 (DMSO)	Zuordnung
160,8	164,4	70,0	79,0	81,2	CHN
		169,3	178,8 172,0	170,4	C=O
131,5	137,1	136,3	138,6	138,2	
129,0	133,2	135,6	137,2	137,4	
125,9	129,5	128,7	131,0	130,2	
121,2	128,9	126,8	129,8	128,6	aromatische C
	121,0	125,9	129,0	127,5	(soweit aufgelöst)
			128,5 127,5	126,1	
		21,8	23,5 21,5	62,9 22,7 14,1	OCH ₂ CH ₃

Tab. IV. Langwellige UV-Maxima* und Extinktionskoeffizienten von Benzalanilin (1), dessen Hydrochlorid (2), sowie der echten Addukte 5 und 7.

Nr.	λ [nm]	ϵ
1	310 Sch 258	8800 19200
2	325	23300
5	260 Sch 253 Sch	420 570
7	261 Sch 254 Sch	330 480
Vergleichsspektren ¹⁶ : Acetanilid (in Cyclohexan)	282 Sch 274 Sch 241	630 900 15400
N-Methylacetanilid (in H_2O)	262 Sch 256 Sch 222	380 590 6000

* In trockenem CH_3CN .

Wechselwirkung zwischen beiden Phenylresten über eine Doppelbindung ist damit praktisch ausgeschlossen. Eine Ähnlichkeit mit den Spektren des Benzalanilins (1) und dessen Hydrochlorid (2) ist in keiner Weise gegeben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Kombination dreier spektroskopischer Methoden den Beweis erbringt, daß die echten Addukte nicht als Immoniumverbindungen A, wie dies bei den Hydrochloriden der Fall ist, sondern als Abkömmlinge des Acetanilids oder als aminorähnliche Verbindungen anzusehen sind. Dies gilt ohne Einschränkungen für Carbonsäurechlorid- und -anhydridverbindungen im Grundzustand und bei mäßigen Temperaturen. Die

Reaktionsweise solcher Addukte soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Carbonsäureanhydridaddukte N-(α -Acetoxybenzyl)-acetanilid (5)¹⁷, N-(α -Propionyloxybenzyl)-anilinpropionat (6) sowie N-(α -Acetoxybenzyl)-4-methyl-acetanilid (5b) erfolgte nach einer kürzlich¹ erschienenen Vorschrift. Das N-(α -Äthoxybenzyl)-acetanilid (7) ist nach ANGEL und DAY⁸, die Säurechloridaddukte 2-Chloro-N-(α -chlorobenzyl)-acetanilid (4) sowie 2-Chloro-N-(α -chloro-*o*-nitrobenzyl)-acet-*p*-anisidid (4e) sind nach dem Verfahren von NELSON¹⁸ synthetisiert worden.

Die Addukte 3–3e, 4 und 4e sind nur in Lösung beständig. Deshalb haben wir sie direkt im Probenröhrchen erzeugt. Dieses wurde zur Abhaltung von Feuchtigkeit einige Zeit mit trockenem Stickstoff gespült und mit der – durch Vorversuche ermittelten – möglichst konzentrierten Lösung der Schiff-Base gefüllt. Danach erfolgte die Zugabe eines geringen Überschusses an Säurechlorid mittels einer Mikrospritze und die Messung des Reaktionsproduktes.

Auf ähnliche Weise haben wir alle in Tab. I angeführten Hydrochloride der Schiff-Basen gemessen. In diesen Fällen wurde *ca.* 30 Sekunden lang ein langsamer Strom von trockenem HCl-Gas mittels einer Kapillare durch die im Röhrchen befindliche Lösung geleitet.

Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät Beckman DB, die ^1H -NMR-Spektren (Angaben nach der δ -Skala in ppm, TMS als innerer Standard) mit einem Gerät Varian A60A und die ^{13}C -NMR-Spektren (TMS als interner C-Standard, Locksignal C_6F_6 , Angaben in ppm) mit einem, von der Fa. Digilab für ^{13}C modifizierten, Gerät Varian HA 100D¹⁹ aufgenommen.

- ¹ E. ZIEGLER, W. OTT u. M. RIEGLER, Z. Naturforsch. **29b**, 677 [1974].
- ² O. FISCHER, Ann. Chem. **241**, 331 [1887].
- ³ K. GARZAROLLI-THURNLACKH, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2277 [1899].
- ⁴ P. KALNIN, Helv. Chim. Acta **11**, 977 [1928].
- ⁵ E. ZIEGLER u. TH. WIMMER, Chem. Ber. **99**, 130 [1966].
- ⁶ A. K. BOSE, Y. H. CHIANG u. M. S. MANHAS, Tetrahedron Letters **40**, 4091 [1972].
- ⁷ J. B. EKELEY, M. C. SWISHER u. C. C. JOHNSON, Gazz. Chim. Ital. **62**, 81 [1932].
- ⁸ H. S. ANGEL u. A. R. DAY, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3874 [1950].
- ⁹ H. BÖHME u. K. HARTKE, Chem. Ber. **96**, 600 [1963].
- ¹⁰ A. K. BOSE, G. SPIEGELMAN u. M. S. MANHAS, Tetrahedron Letters **34**, 3167 [1971].
- ¹¹ H. R. SNYDER, D. B. BRIGHT u. J. C. LORENZ, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1836 [1951].
- ¹² Diese Messungen sind seinerzeit von Doz. Dr. H. STERK am hiesigen Institut durchgeführt worden.
- ¹³ G. A. OLAH u. P. KREIENBÜHL, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4756 [1967].
- ¹⁴ J. W. PAWLIK u. A. VAN PUTTEN, Tetrahedron **27** (15), 3301 [1971].
- ¹⁵ E. HASELBACH u. E. HEILBRONNER, Helv. Chim. Acta **51**, 16 [1968].
- ¹⁶ UV-Atlas, D6/T3, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ¹⁷ A. W. BURGSTÄHLER, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3021 [1951].
- ¹⁸ D. A. NELSON, J. Org. Chem. **37** (9), 1447 [1972].
- ¹⁹ Das Gerät wurde vom Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung, Wien, Herrn Doz. Dr. H. STERK zur Verfügung gestellt.