

WILHELM FLITSCH

Einfluß der Ringgröße auf die Eigenschaften cyclischer Imide

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster i. W.

(Eingegangen am 11. Dezember 1963)

Die IR-Spektren cyclischer Imide der Typen I und II zeigen einen normalen Einfluß der Ringgröße auf die Lage der CO-Valenzschwingungsbanden. Bei Imiden des Typs I mit zwei Ringen verschiedener Größe können die CO-Banden den einzelnen Ringen zugeordnet werden. Der Einfluß der Ringgröße auf die UV-Spektren wird besprochen. — Ein Vergleich der Aktivierungswerte der alkalischen Hydrolysen der Imide ergibt eine lineare Beziehung zwischen den Aktivierungsenthalpien und den Aktivierungsentropien der verglichenen Reaktionen. Da diese Beziehung im Sinne eines Kompensationseffektes wirkt, ist der Einfluß der Ringgröße auf die *RG*-Konstanten im untersuchten Temperaturbereich gering.

Untersuchungen über den Einfluß der Ringgröße auf die Eigenschaften cyclischer Carbonsäurederivate haben bisher folgende Gesichtspunkte ergeben:

1. Konformative Spannungen lassen exocyclische Doppelbindungen an Fünfringen stabiler erscheinen, als solche an Sechsringen¹⁾.

2. Durch die Ringbildung sind oft bestimmte Konformationen der untersuchten Funktionsgruppe gegenüber anderen möglichen Anordnungen fixiert. Bei Lactamen²⁾ und Lactonen³⁾ konnte gezeigt werden, daß sich derartige Fixierungen auf physikalische und chemische Eigenschaften der Verbindungen auswirken. Die Möglichkeit verschiedener konformativer Anordnungen bei Imiden wurde kürzlich untersucht⁴⁾.

3. Cyclische Carbonsäurederivate mit Fünfringen und kleineren Ringen unterscheiden sich von denen mit größeren Ringen durch eine Erhöhung der Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungsbanden. Diese ist offensichtlich verursacht durch eine Deformation der Bindungswinkel am Carbonylkohlenstoffatom und eine damit verbundene Änderung der Hybridisierung⁵⁾.

Eine Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Hydrolysenkonstanten cyclischer Carbonsäurederivate⁶⁾ läßt keinen einheitlichen Einfluß der Ringgröße auf die *RG*-Konstanten erkennen. In einigen Fällen ist sogar die Regel, nach der Sechsringhydrolyse schneller erfolgt als Fünfringhydrolyse, nicht erfüllt. Änderungen konformativer Spannungen, Fixierung der Konformation der Funktionsgruppe und Hybridisierungsänderungen wirken offensichtlich auf die Reaktivität der verschiedenen Carbonsäurederivate in verschiedener Weise.

1) H. C. BROWN, J. H. BREWSTER und H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 467 [1954]; H. C. BROWN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1265; B. R. FLECK, J. org. Chemistry **22**, 439 [1957]; H. C. BROWN, ebenda **22**, 439 [1957].

2) R. HUISGEN und H. WALZ, Chem. Ber. **89**, 2616 [1956]; R. HUISGEN, H. BRADE, H. WALZ und I. GLOGGER, ebenda **90**, 1437 [1957].

3) R. HUISGEN, Angew. Chem. **69**, 345 [1957]; R. HUISGEN und H. OTT, Tetrahedron [London] **6**, 253 [1959].

4) C. M. LEE und W. D. KUMLER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4586 [1961]; **84**, 565, 571 [1962].

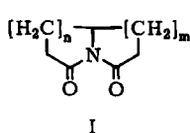
5) Cycl. Ketone: P. D. BARTLETT und M. STILES, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2810 [1955]; L. L. INGRAHAM, in Steric Effects in Organic Chemistry, S. 506, J. Wiley & Sons, London 1956; Imide: H. K. HALL und R. ZBINDEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6428 [1958].

6) H. K. HALL, M. K. BRANDT und R. M. MASON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6420 [1958].

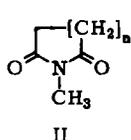
Es ist zudem nicht sicher zu entscheiden, ob ein Vergleich der *RG*-Konstanten in den angegebenen Fällen den Einfluß der Ringgröße auf die Reaktivität richtig wiedergibt. Systematische Vergleiche der Aktivierungswerte der Hydrolysen cyclischer Carbonsäurederivate sind bisher nicht beschrieben worden. Es wurde kürzlich die Vermutung geäußert⁷⁾, daß bei Lactonen eine Förderung der Sechsringhydrolyse gegenüber der Fünfringhydrolyse eher über die Aktionskonstanten als über die Aktivierungsenergien erfolgt.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Ringgröße auf die alkalische Hydrolyse cyclischer Imide wurden aus diesen Gründen die Aktivierungswerte der Reaktionen bestimmt.

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften der folgenden Imide beschrieben:



a: n = 1, m = 1
 b: n = 1, m = 2
 c: n = 1, m = 3
 d: n = 2, m = 2
 e: n = 2, m = 3



a: n = 1
 b: n = 2
 c: n = 3

Über die Darstellung und Reinigung der Imide wurde vorstehend berichtet⁸⁾.

SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN

a) IR-Spektren

Imide zeigen allgemein zwei den CO-Valenzschwingungen zuzuordnende Banden, die in den Bereichen 1790–1720/cm und 1720–1650/cm liegen⁹⁾.

Tab. 1. IR-Spektren cyclischer Imide. Aufgenommen als KBr-Preßlinge. ν_{CO} in cm^{-1}

Verbindung	CO_I		CO_{II}	
	5-Ring	6(7)-Ring	5-Ring	6(7)-Ring
Ia	1765	—	1690	—
Ib	1757	—	—	1667
Ic	1756	—	—	1668
Id	—	1737	—	1657
Ie	—	1729	—	1656
IIa	1760	—	1690	—
IIb	—	1718	—	1670
IIc	—	1715	—	1664

Der Einfluß der Ringgröße auf die Lage der CO-Valenzschwingungsbande entspricht dem bei anderen cyclischen Carbonsäurederivaten^{2,3,5)}. Die Wellenzahlen beider CO-Banden sind bei Fünfringen größer als bei Sechsringen und Siebenringen. Der Übergang vom Sechsring zum Siebenring hat auf die Lage der CO-Banden nur sehr geringen Einfluß. Die gemessenen Werte lassen sich ordnen, wenn man annimmt, daß es sowohl für die CO_I -Bande als auch für die CO_{II} -Bande einen Fünfringbereich und einen Bereich für größere Ringe gibt. Bicyclische Imide vom Typ I mit einem Fünfring und einem Sechs- oder Siebenring (Ib und Ic) zeigen dann die CO_I -Bande im Fünfringbereich, die CO_{II} -Bande im Bereich größerer Ringe.

⁷⁾ J. GRACE und M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc. [London] 1961, 47.

⁸⁾ W. FLITSCH, Chem. Ber. 97, 1542 [1964], vorstehend.

⁹⁾ Vgl. E. J. BELLAMY, Ultrarotspektren und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 221, Verlag Dietrich Steinkopff Darmstadt; R. A. ABRAMOVITCH, J. chem. Soc. [London] 1957, 1413; W. FLITSCH, Chem. Ber. 94, 2494 [1961].

b) UV-Spektren

Es sind bisher nur wenige systematische Untersuchungen über UV-Spektren von Imiden durchgeführt worden. H. LEY und W. FISCHER¹⁰⁾ geben an, daß Succinimid erst unterhalb von 250 m μ absorbiert. Die Spektren von Ia und IIa wurden von F. MICHEEL und H. ALBERS¹¹⁾ beschrieben. UV-Spektren einer größeren Anzahl von Imiden bieten H. K. HALL und Mitarbb.⁶⁾ sowie C. M. LEE und W. D. KUMLER⁴⁾.

D. W. TURNER¹²⁾ untersuchte die Spektren einer Reihe aliphatischer Imide und fand, daß Fünfringimide bei 191 m μ absorbieren. Glutarimid zeigt eine Bande bei 198 m μ .

Die in der Literatur beschriebenen Spektren wurden in Äthanol oder Wasser aufgenommen. Da auf Grund von Untersuchungen an Ia¹¹⁾ jedoch eine Wechselwirkung zwischen diesen Solventien und den Imiden nicht ausgeschlossen werden kann, wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Spektren in Tetrahydrofuran gemessen. Daß beim Übergang von einem protonenfreien zu einem protonenhaltigen Lösungsmittel neue Banden auftreten können, zeigt der Vergleich der Spektren von *N*-Methoxy-phthalimid in Isooctan und Äthanol¹³⁾.

In Analogie zu UV-Spektren anderer Carbonylverbindungen¹⁴⁾ sind bei Imiden zwei Banden zu erwarten. Die kürzerwellige sollte den größeren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon \sim 10^4$) haben und einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang entsprechen¹²⁾. Die längerwellige Bande, die

Tab. 2. UV-Spektren cyclischer Imide (THF = Tetrahydrofuran)

Verbindung	λ (m μ)	ϵ	Solvens	Lit.
Ia	232.2	1400	THF	
	243	360	THF	
	252.5	170	THF	
	266.5	93	THF	
	276.3	80	THF	
	287	44	THF	
	222	8700	Wasser	11)
	267	83	Wasser	11)
Ib	232	1800	THF	
	279	70	THF	
Ic	232.5	1700	THF	
	278.5	78	THF	
Id	235	2620	THF	
	283	83	THF	
Ie	227.5	2600	THF	
	275	80	THF	
	275	80	THF	
IIa	191	13500	Hexan/Acetonitril	12)
	204	13000	Äthanol	6)
	242	110	Äthanol	6)
	222	235	THF	
	242	115	THF	
IIb	210	15600	Äthanol	6)
	214.5	8050	THF	
	233	525	THF	
	241	295	THF	
IIc	220.5	9000	THF	

10) Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 327 [1913].

11) Liebigs Ann. Chem. **581**, 225 [1953].

12) J. chem. Soc. [London] **1957**, 4555.

13) W. R. RODERICK und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5196 [1957].

14) M. PESEMER und D. BRÜCK, in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 3/2, S. 614, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen wäre¹⁵⁾, sollte einen Extinktionskoeffizienten von etwa 10^2 aufweisen. Zusätzlich könnte noch eine Bande geringer Extinktion auftreten¹⁶⁾, einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zugehörig.

Bei monocyclischen Imiden (Typ II) besteht ein beträchtlicher Einfluß der Ringgröße auf die Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden. Vergleicht man die in Tetrahydrofuran aufgenommenen Spektren von IIa, IIb und IIc — bei IIa liegt die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande unterhalb von $200 \text{ m}\mu$ —, so ist mit zunehmender Ringgröße eine bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden zu beobachten. Betrachtungen am Modell zeigen, daß die Imidgruppe im Sechsring und Siebenring nicht spannungsfrei planär angeordnet sein kann. Die Abweichung von der planaren Lage kann als Ursache für die bathochrome Verschiebung angesehen werden¹²⁾. Bemerkenswert ist, daß die UV-Spektren einen Einfluß der Ringgröße beim Übergang vom Sechsring zum Siebenring zeigen.

Eine stärkere Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ist nur bei Imiden zu beobachten, bei denen das gesamte Imidsystem in *einem* Ring liegt. Ist das nicht der Fall, wie bei den bicyclischen Imiden des Typs I oder bei den von C. M. LEE und W. D. KUMLER⁴⁾ untersuchten *N*-Acylactamen, so ist nur noch ein geringfügiger Einfluß der Ringgröße auf die Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden zu beobachten. Das ist verständlich, da in den zuletzt genannten Fällen der Einfluß der Ringgröße auf die Anordnung des Imidsystems nicht so groß ist, wie bei monocyclischen Imiden des Typs II.

Die Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden ist bei bicyclischen Imiden mit Stickstoff als Brückenatom bedeutend geringer als bei den anderen Imiden. Ein Grund hierfür kann nicht angegeben werden.

Bei höheren Wellenlängen sind bei den untersuchten Imiden Banden geringer Extinktion festzustellen, die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können. Diese Banden sind innerhalb der Reihen I und II weitgehend von der Ringgröße unabhängig. Der Typ der monocyclischen Imide zeigt lediglich bei IIa eine scharfe Trennung von der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande. IIb weist eine Überlagerung der kurzwelligen Bande höherer Extinktion auf, die durch die bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande verursacht ist. Diese Verschiebung ist bei IIc so groß, daß die Bande niedriger Extinktion nicht mehr zu beobachten ist.

Auffallend unterschiedlich von den UV-Spektren der bisher beschriebenen Imide ist das von Ia, was möglicherweise auf eine Störung der planaren Anordnung des Imidsystems zurückgeht.

ALKALISCHE HYDROLYSE DER IMIDE

Bei der Hydrolyse der Imide Ib und Ic sind zwei Konkurrenzreaktionen zu berücksichtigen. Das Verhältnis der beiden *RG*-Konstanten wurde UV-spektroskopisch bestimmt.

Tab. 3 zeigt, daß die Aktionskonstanten der untersuchten Hydrolysen einen Bereich von sechs Zehnerpotenzen umfassen. Es ist daher nicht gestattet, die *RG*-Konstanten der Reaktionen als Maß für den Einfluß der Ringgröße auf die Reaktivität der Imide zu betrachten. Die Aktivierungsenthalpie der Reaktion nimmt sogar, entgegen früheren Annahmen¹⁾, beim Übergang vom Fünfring zum Sechsring zu.

¹⁵⁾ E. J. BROWN, *Annu. Rep. Progr. Chemistry* **40**, 12 [1943]; J. W. SIDMAN, *Chem. Reviews* **58**, 689 [1958].

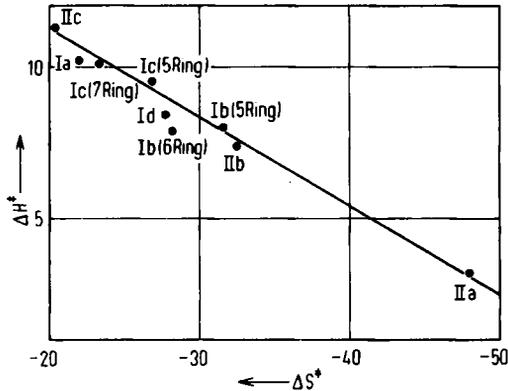
¹⁶⁾ G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, S. 278, J. Wiley & Sons, New York 1955.

Tab. 3. Alkalische Hydrolyse cyclischer Imide in Wasser/Tetrahydrofuran (102:1). k in l/Mol·sec, ΔH^\ddagger in kcal/Mol, ΔS^\ddagger in cal/Grad·Mol und Häufigkeitsfaktor α in l/Mol·sec. Die Meßtemperaturen sind bei den k -Werten indiziert.

Abweichungen: a) 44.75°, b) 64.70°, c) 44.30° und d) 64.55°.

Substanz	k_{25°	k_{45°	k_{65°	α	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	
Ia	3.07	8.96	26.8	$2.6 \cdot 10^8$	-22	10.2	
Ib	5-Ring-Hydrolyse	1.17	2.87	6.45	$2.3 \cdot 10^6$	-31.6	8.0
	6-Ring-Hydrolyse	6.38	16.8	37.7	$1.3 \cdot 10^7$	-28.2	7.9
Ic	5-Ring-Hydrolyse	0.93	2.54 ^{a)}	6.95 ^{b)}	$2.3 \cdot 10^7$	-26.9	9.5
	7-Ring-Hydrolyse	1.80	5.26 ^{a)}	15.2 ^{b)}	$1.2 \cdot 10^8$	-23.6	10.1
Id		4.15	10.6	25.1	$1.7 \cdot 10^7$	-27.7	8.4
IIa		0.825	1.20	1.78	$5.2 \cdot 10^2$	-48	3.2
IIb		2.15	4.95	10.7	$1.6 \cdot 10^6$	-32.5	7.4
IIc		1.27	4.35 ^{c)}	12.5 ^{d)}	$5.5 \cdot 10^8$	-20.4	11.3

Zwischen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger besteht eine lineare Beziehung, wie die Abbild. zeigt:



$\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ für die alkalische Hydrolyse der cyclischen Imide I und II in Wasser/Tetrahydrofuran (102:1). Vgl. Tab. 3

Diese Beziehung wirkt im Sinne eines Kompensationseffektes: Eine Hinderung der Hydrolyse durch Erhöhung der Aktivierungsenthalpie wird durch eine Erhöhung der Aktivierungsentropie aufgehoben. Die Existenz dieser Beziehung ist eine starke Stütze für die Annahme, daß alle verglichenen Reaktionen nach dem gleichen Mechanismus verlaufen¹⁷⁾. Ferner ist anzunehmen, daß die Änderungen von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger auf die gleiche Ursache zurückgehen¹⁸⁾.

Der Einfluß der Ringgröße auf die Aktivierungswerte der alkalischen Hydrolyse der Imide geht dem Struktureinfluß auf die UV-Spektren parallel:

¹⁷⁾ J. E. LEFFLER, J. org. Chemistry 20, 1202 [1955].

¹⁸⁾ D. A. BLACKADDER und C. HINSELWOOD, J. chem. Soc. [London] 1958, 2728.

1. In beiden Fällen ist der größte Einfluß bei monocyclischen Imiden des Typs II zu beobachten.

2. Eine bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der Imide, verursacht durch eine Vergrößerung des Ringes, entspricht einer Erhöhung der Aktivierungsparameter. In Übereinstimmung hiermit weist bei den bicyclischen Imiden Ib und Ic die Hydrolyse des kleineren Ringes die niedrigeren Aktivierungswerte auf.

3. Ia sollte wegen der kleineren Ringe niedrigere Aktivierungsparameter haben als Id. Tab. 3 zeigt, daß das Gegenteil der Fall ist. Auf Anomalien im UV-Spektrum von Ia wurde schon oben hingewiesen.

Tab. 4. Konkurrenzreaktionen bei der alkalischen Hydrolyse von Ib und Ic

Verbindung	Temperatur (°C)	% 6(7)-Ring-Hydrolyse	% 5-Ring-Hydrolyse
Ib	25.00	85.7	14.3
	45.00	84.4	15.6
	65.00	86.1	13.9
Ic	25.00	66.1	33.9
	44.75	67.4	32.6
	64.70	68.7	31.1

Für die alkalische Hydrolyse der Imide wurde ein $B_{AC}2$ -Mechanismus¹⁹⁾ vorgeschlagen²⁰⁾. Struktureinflüsse werden sich in diesem Falle vor allem auf die Addition des Hydroxyl-Ions an die CO-Doppelbindung auswirken¹⁹⁾. Nach D. G. H. BAMFORD und C. H. BAMFORD²¹⁾ soll der Angriff des Hydroxyl-Ions am C-Atom der Carbonylgruppe von der dem Sauerstoffatom entgegengesetzten Seite etwa in Richtung der CO-Bindung erfolgen, während er nach M. L. BENDER²²⁾ senkrecht zur Ebene, die durch die Valenzen der Carbonylgruppe gebildet wird, stattfinden soll.

Betrachtungen am Modell zeigen, daß bei Imiden die Addition entsprechend beiden Vorstellungen beim Übergang vom Fünfring über den Sechsring zum Siebenring in steigendem Maße gehindert erscheint. Eine sterische Hinderung der Addition an eine Doppelbindung kann, wie kürzlich an einem Modell gezeigt werden konnte²³⁾, eine lineare Entropie-Enthalpie-Beziehung zur Folge haben.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, daß die mit der Größe des Ringes zunehmende Störung der Imidmesomerie Ursache für die Änderung der Aktivierungswerte ist. Mit zunehmender Abweichung der an der Mesomerie beteiligten Atome von der planaren Lage würde dann das Imid immer amid-ähnlicher, und die Addition eines Hydroxyl-Ions an das System würde eine erhöhte Aktivierungsenergie erfordern.

Zwischen beiden Möglichkeiten kann an Hand des vorliegenden Materials nicht entschieden werden, zumal die Diskussion um die Bedeutung der linearen Entropie-Enthalpie-Beziehung noch nicht abgeschlossen ist²⁴⁾.

¹⁹⁾ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 754, Cornell Univ. Press, New York 1953; M. L. BENDER, Chem. Reviews **60**, 53 [1960].

²⁰⁾ J. TIROUFLET und E. LAVIRON, Bull. Soc. chim. France [5] **1957**, 534; R. DABARD und J. TIROUFLET, ebenda **1957**, 565; siehe auch l. c.⁹⁾.

²¹⁾ J. chem. Soc. [London] **1958**, 355; ferner l. c.⁶⁾.

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 1258 [1957]; **80**, 5380 [1958].

²³⁾ H. PRACEJUS und A. TILLE, Chem. Ber. **96**, 854 [1963]; s. auch l. c.¹⁸⁾.

²⁴⁾ R. F. BROWN, J. org. Chemistry **27**, 3015 [1962].

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für eine Sachbeihilfe. Die IR- und UV-Spektren wurden auf Herrn Prof. Dr. F. MICHEEL von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Perkin-Elmer, Mod. 21) und vom LANDESAMT FÜR FORSCHUNG DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (Beckman DK-2) zur Verfügung gestellten Spektrographen durch Herrn Dipl.-Chem. M. LORENZ aufgenommen, wofür ich sehr zu Dank verpflichtet bin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausführung der kinetischen Messungen erfolgte nach einer schon früher⁹⁾ beschriebenen Methode. Die *RG*-Konstanten wurden bei 25.00, 45.00 und 65.00° bestimmt. Abweichungen von diesen Reaktionstemperaturen sind in Tab. 3 angegeben. Die Temperatur wurde auf $\pm 0.05^\circ$ genau gemessen. Abweichungen der Mittelwerte verschiedener Meßreihen waren stets kleiner als 2%.

Die Messungen wurden in Wasser/Tetrahydrofuran (102:1) durchgeführt, in einigen Fällen auch in Wasser. Die so erhaltenen *RG*-Konstanten stimmten mit den in Wasser/Tetrahydrofuran bestimmten innerhalb der Fehlergrenze überein.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse bei der Hydrolyse von Ib und Ic erfolgte durch Vergleich der UV-Spektren der Hydrolysenprodukte mit denen der Na-Salze der isomeren Amidsäuren⁸⁾ bei 215 μ und 220 μ . Für die Messungen wurden die Hydrolysenansätze nach Ablauf der Hydrolyse (20fache Halbwertszeit und mehr) direkt verwendet. Das Ende der Hydrolyse wurde stets konduktometrisch bewiesen. Da bei der Hydrolyse NaOH im Überschuß verwendet wurde, wurde durch Vergleichsmessungen sichergestellt, daß die Extinktionskoeffizienten der Amidsäuren durch überschüss. NaOH in den bei den Hydrolysenansätzen angewandten Mengen nicht geändert werden.
