

Horst Kessler

Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XVII¹⁾

Lineare Hammett-Korrelation von Aktivierungsbarrieren der Rotation um CC-Doppel- und -Einfachbindungen und CN-Einfachbindungen in Ketenaminalen²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. Juli 1969)

■

Substituierte 1,1-Bis-dimethylamino-2-aryl-2-cyan-äthylene wurden durch aminkatalysierte Umsetzung von aktiviertem Tetramethylharnstoff mit Benzylcyaniden synthetisiert und aus deren temperaturabhängigen NMR-Spektren die freien Aktivierungsenthalpien der Rotation um die CC-Doppelbindung, um die C-Aryl-Bindung und um die beiden CN-Einfachbindungen bestimmt. Es ergaben sich lineare *Hammett*-Korrelationen bei den *p*-substituierten Verbindungen. Der sterische Einfluß *o*-ständiger Substituenten und der Lösungsmiteleinfluß auf die Rotationsbarrieren wurde studiert.

Evidence for Intramolecular Motion by n.m.r. Spectroscopy, XVII¹⁾

Linear Hammett-Correlation of Activation Barriers of the Rotation about CC Double Bonds, CC Single Bonds and CN Single Bonds in Ketenaminals²⁾

Several substituted 1,1-bis(dimethylamino)-2-aryl-2-cyanoethylenes are prepared by the reaction of activated tetramethylurea with benzylcyanides, catalysed by triethylamine. The barriers of rotation about CC double bonds, C aryl bonds and both CN single bonds are determined by the temperature-dependent n.m.r. spectra. The kinetic results show a linear correlation with the *Hammett*-constants of *p*-substituents in the aryl group. Steric and solvent effects on the activation parameters are also investigated.

■

Ketenaminale des Typs I schienen für kinetische NMR-Messungen in mehrfacher Hinsicht interessant. Erstens stehen sie in engem Zusammenhang mit den von uns untersuchten Guanidinen II^{1,3)}, Guanidiniumsalzen III^{1,4)} sowie mit den Thiuronium-IVa⁴⁾ und Uroniumsalzen IVb⁵⁾, in denen NMR-spektroskopisch verschiedene Rotations- und Inversionsprozesse verfolgt werden können. Zweitens sollte der push-pull-Effekt der Substituenten an der Doppelbindung eine thermische *cis-trans*-

¹⁾ XVI. Mittel.: H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* [London] **25**, 5127 (1969).

²⁾ Vorgetragen am 24. 7. 1968 in Isny/Allgäu; ref. *Angew. Chem.* **80**, 971 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **80**, 898 (1968).

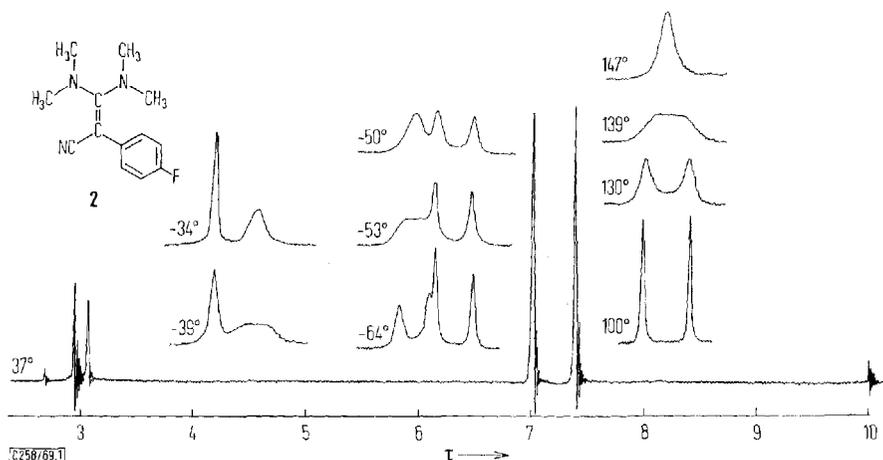
³⁾ H. Kessler, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 2041; H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* [London], im Druck.

⁴⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 427.

⁵⁾ H. Kessler und H. O. Kalinowski, unveröffentlicht.

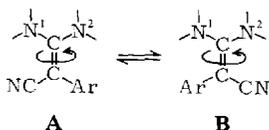
verbreitert und fallen bei der *p*-Nitroverbindung **8** zu einem breiten Signal zusammen (s.u.)⁸⁾. Mit zunehmender *Hammettscher* σ -Konstante werden die Banden der *N*-Methylgruppen erwartungsgemäß leicht nach tiefem Feld verschoben.

Die Spektren sind temperaturabhängig. Beim Erwärmen in 1.2.4-Trichlor-benzol fallen die beiden Signale der Dimethylaminogruppen zu einem einzigen zusammen, das sich bei weiterem Erwärmen verschärft (Abbild. 1).



Abbild. 1. NMR-Spektrum von **2** bei verschiedenen Temperaturen

Dieser Effekt ist auf die Rotation um die CC-Doppelbindung zurückzuführen, die zum Austausch der Dimethylaminogruppen führt.



Bei langsamer Rotation sind die Banden für die Dimethylaminogruppen in *cis*- und *trans*-Stellung zum Arylring getrennt im Spektrum zu sehen. Wird die thermische *cis-trans*-Isomerisierung an der CC-Doppelbindung beim Erwärmen jedoch häufig, so findet man eine Bande mittlerer chemischer Verschiebung.

Aus den Aufspaltungen $\Delta\nu$ des Dubletts für die beiden Dimethylaminogruppen und der Koaleszenztemperaturen T_c lassen sich mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger der Rotation bestimmen⁹⁾. Die so erhaltenen ΔG_c^\ddagger -Werte bei den Koaleszenztemperaturen, die mit zunehmendem Elektronenzug des *p*-ständigen Restes deutlich abnehmen, sind in Tab. 1 aufgeführt.

⁸⁾ In 1.2.4-Trichlor-benzol liegt die Koaleszenztemperatur oberhalb von 37° (s. Abschnitt über Lösungsmittelabhängigkeit).

⁹⁾ G. Binsch, Topics in Stereochemistry, Vol. 3, S. 97, Interscience Publishers, New York 1968; H. Kessler, Angew. Chem., im Druck, und dort zitierte Literatur.

Tab. 1. NMR-Parameter der Rotationen in aromatischen Ketenenalinalen^{a)} $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{Ar}^1\text{-R}$

Nr.	R	σ_p	CC-Doppelbindung ^{b)}			Rotationsbarriere um die CN-Einfachbindung ^{c)}			C-Aryl-Bindung ^{c,d)}					
			$\Delta\nu$	T_c	ΔG_c^\ddagger	Tiefelfd	$\Delta\nu$	T_c	ΔG_c^\ddagger	Hochfeld	$\Delta\nu$	T_c	ΔG_c^\ddagger	
1	H	0	26	138	21.0	17	-44	11.6	19	-31	12.3	—	—	—
2	4-F	0.06	26	139	21.1	16	-53	11.2	20	-39	11.8	—	—	—
3	4-Cl	0.23	25	121	20.1	16	-42	11.8	19	-31	12.3	— ^{e)}	< -60	—
4	4-Br	0.23	25	122	20.2	16	-37	12.0	19	-28	12.4	— ^{e)}	< -60	—
5	4-CO ₂ CH ₃	0.64	23	83	18.2	15	-27	12.6	18	-18	13.0	44	-64	10.2
6	4-COCH ₃	0.87	23	77	17.9	15	-22	12.9	18	-13	13.2	48	-60	10.3
7	4-CN	1.00	22	72	17.6	14	-18	13.1	18	-15	13.1	50	-64	10.1
8	4-NO ₂	1.27	21	45	16.2	14	-3	13.9	17	-3	13.8	50	-48	10.9
9	2-Br	—	30	121	20.0	22	-53	11.0	29	-36	11.8	—	—	—
10	2,3-Benzol	—	48	170	22.2	24 ^{d)}	-69 ^{d)}	10.2	42	-48	11.1	—	—	—
11	2,4,6-Tri- methyl	—	34	> 190 ^{f)}	> 25.8 ^{d)}	—	< -65	—	36	-52	10.9	—	—	—

a) $\Delta\nu$ = Tieftemperaturaufspaltung (± 1 Hz) bei 60 MHz; T_c = Koaleszenztemperatur ($\pm 2^\circ$); ΔG_c^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie (± 0.1 bis ± 0.2 kcal/Mol); σ_p = Hammettsche Konstante.

b) Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol.

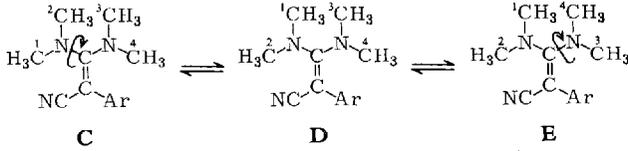
c) Lösungsmittel: Deuteriochloroform.

d) Die Fehler sind bei diesen Messungen größer; $\Delta\nu = \pm 5$ Hz; $T_c = \pm 5^\circ$.

e) Bei -60° schon stark verbreiterte Signale der 2,2'-Aromatenprotonen-Signale.

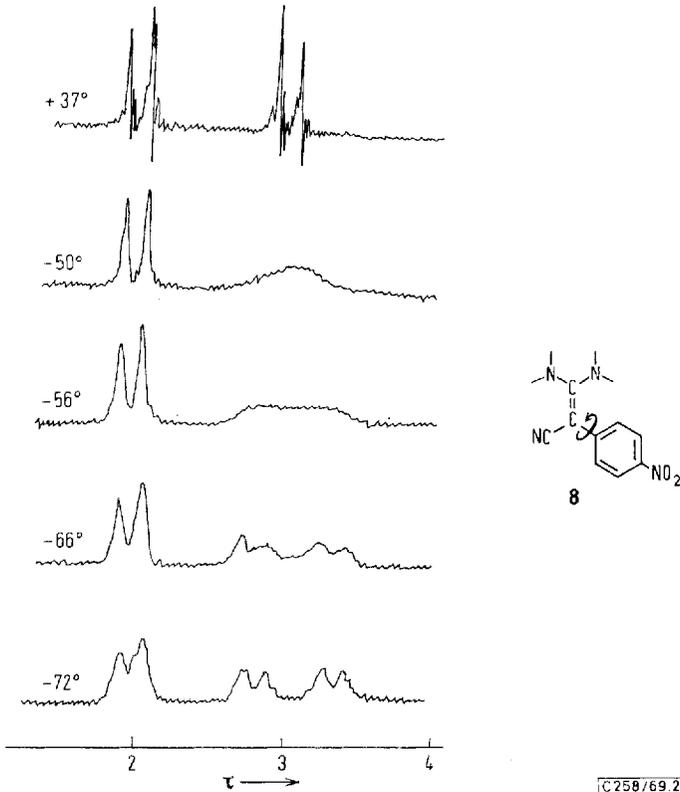
f) Die Linienbreite δ_A bei 190° ist nicht größer als 2 Hz, daraus ergibt sich ein oberer Grenzwert von $k_{190} < \pi\delta_A = 2\pi$ (F. A. L. Aet und A. J. Bolarin, J. Amer. chem. Soc. 89, 760 (1967)).

Beim Abkühlen spaltet jede dieser beiden Banden der Dimethylaminogruppen noch einmal auf (Abbild. 1). Bei tiefer Temperatur sieht man daher insgesamt vier *N*-Methylgruppen. Dies ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß beim Abkühlen neben der Rotation um die CC-Doppelbindung auch diejenigen um die CN-Einfachbindungen „langsam“ im Sinne der NMR-Zeitskala werden.



Die Rotation um eine CN-Bindung führt jeweils zu einem Austausch der *N*-Methylgruppen 1 und 2 oder 3 und 4, wie dies in den Formelbildern C–E ersichtlich ist. Die Zuordnung der Gruppen wird im nächsten Kapitel besprochen.

Auch hier können wieder die freien Aktivierungsenthalpien der Rotation bestimmt werden. Sie sind in Tab. 1 mit aufgeführt. Während bei kleinen *Hammettschen* σ -Werten *p*-ständiger Reste die Koaleszenztemperaturen der beiden Dimethylamino-

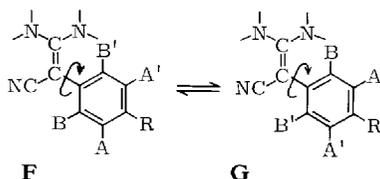


Abbild. 2. Aromatenprotonen von **8** in Aceton- d_6 bei tiefer Temperatur

gruppen deutlich getrennt sind (vgl. auch Abbild. 1), werden sie mit zunehmendem Elektronenzug immer ähnlicher und die beiden mittleren Banden (2 und 3) werden nicht mehr getrennt. Im Tieftemperaturspektrum von **8** beobachtet man daher nur noch drei Banden im Verhältnis 1 : 2 : 1 (s. auch Tab. 3).

Eine vierte Rotationshinderung kann im Falle stark positiver *Hammett*-Konstante des *p*-ständigen Substituenten durch die Aufspaltung der Signale der zum Äthylen *o*-ständigen Aromatenprotonen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden (Abbild. 2).

Bei Normaltemperatur beobachtet man das übliche AA'BB'-Spektrum eines *p*-substituierten Benzolringes. Der Hochfeldteil muß dabei den zum Äthylen *o*-ständigen Protonen B zugeordnet werden. Durch die Rotationshinderung um die C—Arylbindung geht das Spektrum in einen ABCD-Typ über. Die Aufspaltung ist naturgemäß für die beiden *o*-Protonen B und B' größer als für die zum Äthylen *m*-ständigen

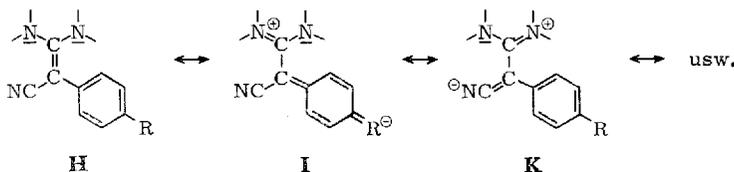


Protonen A und A'. Einen Näherungswert für die Energie erhält man wieder aus dem $\Delta\nu$ - und T_c -Wert (s. o.). Er ist mit einem viel größeren Fehler behaftet als bei den oben beschriebenen anderen drei Rotationsbarrieren, weil die Kopplung der Protonen untereinander vernachlässigt wurde und die Koaleszenztemperaturen wegen der relativ geringen Intensität und großen Aufspaltungen bei tiefen Temperaturen nicht so genau ermittelt worden sind. Jedoch ist der Trend (Tab. 1) unverkennbar: Aufspaltungen werden nur bei stark elektronenziehenden Substituenten beobachtet (**5** bis **8**). Bei den brom- und chlor-substituierten Verbindungen wird in Chloroform bei tiefsten Temperaturen nur noch eine starke Verbreiterung der Hochfeldprotonen gefunden, und bei **1** und **2** beobachtet man bis -70° keine Veränderung des Aromatenspektrums mehr.

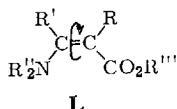
III. Deutung der Ergebnisse

1. Elektronische Effekte

Durch die starke Beteiligung zwitterionischer Grenzstrukturen in den Verbindungen **1**–**11** wird der Doppelbindungscharakter der zentralen CC-Bindung so geschwächt, daß die Rotation um diese Bindung für die NMR-Spektroskopie erfassbar wird ($\Delta G^\ddagger < 25$ kcal/Mol).



Normalerweise erfordert die *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen sehr viel größere Aktivierungsenergien. So wurde für die thermische Umwandlung von Dideuteroäthylen ein Wert von 65 kcal/Mol bestimmt¹⁰⁾ und ein angeregter Singulett-Zustand im Übergang angenommen^{10, 11)}. Substituenten an der Doppelbindung senken diese Barriere beträchtlich ab. Der erste NMR-spektroskopische Nachweis einer CC-Doppelbindungsrotation gelang in einem Calicen¹²⁾ bzw. einem Diphenochinon¹³⁾. In Enamin- β -carbonsäureestern **L** erfolgt die *cis-trans*-Isomerisierung schon bei der Destillation¹⁴⁾. In noch stärker aktivierten Enaminen (**L**, R = CN usw.) ist die Rotation um die Doppelbindung auch NMR-spektroskopisch



nachweisbar¹⁵⁾. Während der Durchführung der vorliegenden Arbeit wurden weitere Beispiele „schneller“ Rotationen um Doppelbindungen beschrieben¹⁶⁾, bei denen sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten eingeführt waren. Von *Sandström* und *Wennerbeck*¹⁷⁾ wurde das gleiche temperaturabhängige NMR-Spektrum für die Substanz **8** beobachtet. Das Intensitätsverhältnis der Methylgruppensignale von 1:2:1 bei tiefer Temperatur wird von den Autoren durch das „Einfrieren“ nur *einer* Dimethylaminogruppenrotation erklärt. Die von uns gemessene größere Zahl von Verbindungen erlaubt aber eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Aufspaltung *beider* Dimethylaminogruppensignale bei gleichzeitiger Überlagerung der Signale 2 und 3 (s. S. 977).

Quantitativ läßt sich der Einfluß der polaren Grenzstrukturen durch die Korrelation der Aktivierungsparameter mit den *Hammettschen* σ -Konstanten der *p*-Substituenten im Arylring der Ketenamine erfassen. Die Reaktionskonstante für die CC-Doppelbindungsrotation (Abbild. 3) in 1,2,4-Trichlor-benzol als Lösungsmittel beträgt $\rho_{100^\circ} = +2.2$ ¹⁸⁾ (für $\Delta S^\ddagger = 0$; $\rho_{100^\circ} = +2.5$ für $\Delta S^\ddagger = +10$ e.u. und $\rho_{100^\circ} = -1.9$ für $\Delta S^\ddagger = -10$ e.u.). Der hohe positive Wert und die gute Linearität erhärten die Hypothese, daß die zwitterionischen Formeln **I** und **K** usw. für die leichte Rotation verantwortlich sind.

Die Rotationen um die CN-Einfachbindungen werden mit zunehmendem Elektronen-zug erschwert. Das drückt sich in den negativen Reaktionskonstanten aus: $\rho_{-20^\circ} = -1.6$ ($r = -0.97$) (für $\Delta S^\ddagger = 0$; $\rho_{-20^\circ} = -1.9$ für $\Delta S^\ddagger = +10$ e.u. und $\rho_{-20^\circ} = -1.3$ für $\Delta S^\ddagger = -10$ e.u.) für die Dimethylaminogruppe bei tiefem Feld, und

¹⁰⁾ J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und F. S. Leoney, J. chem. Physics **23**, 315 (1955).

¹¹⁾ M. C. Lin und K. J. Laidler, Canad. J. Chem. **46**, 973 (1968).

¹²⁾ A. S. Kende, K. T. Izzo und W. Fulmor, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3697.

¹³⁾ H. Kessler und A. Rieker, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5257; s. auch: A. Rieker und H. Kessler, Chem. Ber. **102**, 2147 (1969); sowie: A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron [London] **24**, 5133 (1968).

¹⁴⁾ K. Herbig, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2546 (1966); H. U. Sieveking und W. Lüttke, Angew. Chem. **81**, 432 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 458 (1969).

¹⁵⁾ Y. Shvo, E. C. Taylor und J. Bartulin, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3259.

¹⁶⁾ G. Isaksson, J. Sandström und J. Wennerbeck, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2233; J. H. Crabtree und D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5384 (1967); A. R. Downing, W. D. Ollis und J. O. Sutherland, Chem. Commun. **1968**, 1053; A. Mannschreck und U. Kölle, Privatmitteilung.

¹⁷⁾ J. Sandström und J. Wennerbeck, Chem. Commun. **1969**, 306.

¹⁸⁾ Der hohe Korrelationskoeffizient ($r = 0.991$) zeigt eine „ausgezeichnete“ Abhängigkeit: H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

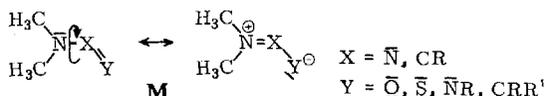
$\rho_{-20^\circ} = -1.1$ ($r = -0.97$) (für $\Delta S^\ddagger = 0$; $\rho_{-20^\circ} = -1.4$ für $\Delta S^\ddagger = +10$ e.u. und $\rho_{-20^\circ} = -0.8$ für $\Delta S^\ddagger = -10$ e.u.) für die Dimethylaminogruppe bei hohem Feld. Der elektronische Effekt von p -Substituenten wird offenbar in *cis*- und *trans*-Stellung unterschiedlich weitergeleitet.

Die ρ -Werte wurden unter der Annahme von $\Delta S^\ddagger = 0$ aus den freien Aktivierungsenthalpien bei den Koaleszenztemperaturen berechnet (siehe Beschreibung der Versuche). Um zu zeigen, daß auch die Annahme großer Aktivierungsentropien zu keiner prinzipiellen Änderung der Aussage führt, sind die ρ -Werte für $\Delta S^\ddagger = +10$ cal/Grad und $\Delta S^\ddagger = -10$ cal/Grad mit aufgeführt. Die große Ähnlichkeit der verglichenen Verbindungen schließt eine starke Änderung von ΔS^\ddagger innerhalb einer Meßreihe aus.

Die Signale bei hohem Feld können der zum Arylrest *cis*-ständigen Dimethylaminogruppe zugeordnet werden.

Das folgt einmal aus dem Vergleich mit den entsprechenden Azaanalogen (Guanidin bzw. Guanidiniumsalz^{1,3)}). Außerdem erfährt beim Übergang von den *o*-unsubstituierten Verbindungen **1–8** zu den sterisch gehinderten Aminalen **9, 10** und insbesondere **11** die Hochfeldbande 4 eine starke Verschiebung zu größeren τ -Werten, während die anderen Signale nur geringfügiger verschoben werden (Tab. 3). Ein sterischer Effekt wird sich aber bei der *syn*-ständigen Methylgruppe in *cis*-Stellung zum Arylring wegen der räumlichen Nachbarschaft am stärksten auswirken. Folglich wird der Substituenteneinfluß über die Doppelbindung in die *trans*-Stellung stärker weitergeleitet als in die *cis*-Stellung.

Eine Rotationshinderung von Dimethylaminogruppen durch Beteiligung polarer Grenzstrukturen ist ein häufig beobachtetes Phänomen⁹⁾. Allgemein läßt es sich durch das Formelschema **M** darstellen, in dem X und Y verschiedene Atomgruppen sein können.

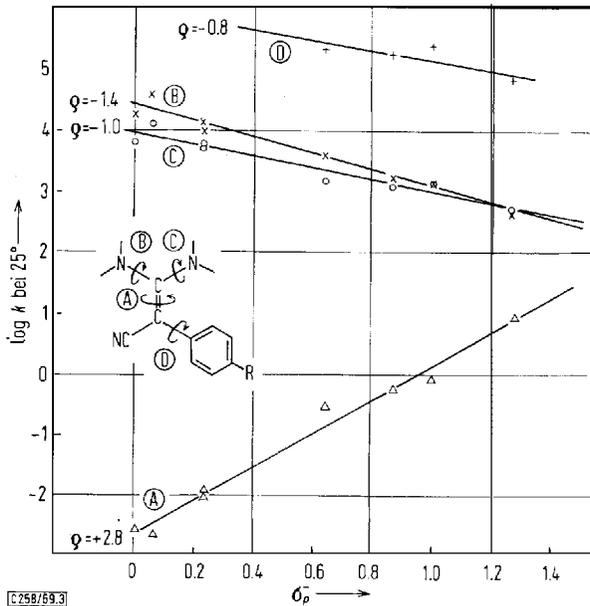


Eine quantitative *Hammett*-Beziehung wurde bisher lediglich in den Triazenen ($\text{X} = \text{N}$, $\text{Y} = \text{N}$ -Aryl) gefunden¹⁹⁾ ($\rho = -2.0$ bis -2.1). Es ist jedoch anzunehmen, daß auch in den übrigen Verbindungsklassen ähnliche Korrelationen existieren.

Da bei stark elektronenziehenden Resten im Arylring die Rotation um die C–Aryl-Bindung behindert ist, muß der Arylrest nahezu koplanar mit der Doppelbindung stehen. Andererseits verbietet die sterische Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe mit dem aromatischen Ring eine völlige Koplanarität (Modellbetrachtung). Gut vorstellbar ist eine nur geringfügige gegenseitige Verdrehung der Ebenen²⁰⁾, so daß die Mesomerie wegen der \cos^2 -Abhängigkeit trotzdem noch gut wirksam

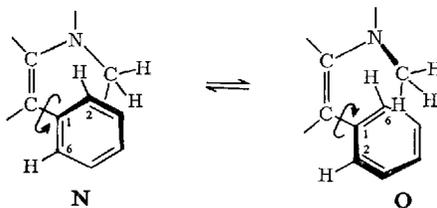
¹⁹⁾ M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, M. Ferser und A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* [London] **24**, 3899 (1968); N. R. Marullo, C. B. Mayfield und E. H. Wagener, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 510 (1968).

²⁰⁾ Die Verdrehung darf jedoch keinesfalls 90° betragen, denn bei einer Senkrechtstellung von Arylring und Olefinbindung ist keine Aufspaltung der Aromatenprotonen im Spektrum möglich.



Abbild. 3. Hammett-Korrelationen der Rotationen in Ketenaminalen

werden kann. Außerdem ist auch für die Dimethylaminogruppe trotz mesomerer Wechselwirkung keine ebene Struktur zu erwarten, sondern nur eine Verflachung der Pyramide des Stickstoffs (mit „schneller“ Inversion am Stickstoffatom). Eine pyramidale Anordnung am Stickstoff verringert die sterische Wechselwirkung der *syn-cis*-ständigen *N*-Methylgruppe mit dem *o*-Proton im Aromaten. Der Austausch der aromatischen *o*-Protonen $2\text{-H} \rightleftharpoons 6\text{-H}$ findet auch ohne völlige Drehung um 180° statt (s. Formelbild N und O).



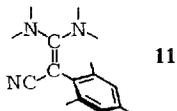
Im wesentlichen geht der ΔG^\ddagger -Wert dieser Rotation der Hammett-Konstanten des *p*-ständigen Substituenten parallel, wie das nach den oben beschriebenen Rotationshinderungen auch zu erwarten ist ($\rho = -0.8$; $r = -0.793$).

Die schon früher gefundene Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren bei *p*-substituierten Benzaldehyden und Acetophenonen²¹⁾ entspricht demselben Phänomen, jedoch mit umgekehrter Polarisierung der partiellen C-Aryl-Doppelbindung.

²¹⁾ F. A. L. Anet und M. Ahmad, J. Amer. chem. Soc. **86**, 119 (1964); R. E. Klinck, D. H. Marr und J. B. Stothers, Chem. Commun. **1967**, 409.

2. Sterische Effekte

In der Mesitylverbindung **11** kann man aus sterischen Gründen eine Senkrechtlage beider π -Ebenen annehmen. Bei der Rotation um die CC-Doppelbindung müssen sich die Methylgruppen am Aromaten an der Dimethylaminogruppe vorbeidrehen. Die erschwerte Rotation gibt sich selbst bei 190° nicht mehr durch merkbare Linienverbreiterung zu erkennen. Sterische Einflüsse bewirken offenbar auch die Erhöhung des ΔG_c^\ddagger -Wertes der CC-Doppelbindungsrotation im α -Naphthyl-ketenamin **10**.



Der erschwerende Einfluß der *o*-Substituenten ist ein weiteres Beispiel für die Bedeutung des sterischen Effektes für Rotationen um zum Arylring β -ständige Bindungen. Diese Ergebnisse fügen sich gut in die schon früher in anderen Verbindungsklassen, z. B. in den Amidinen²²⁾ und in den Guanidinium-¹⁾ sowie Thiuroniumsalzen⁴⁾ gemachten Erfahrungen ein. Damit bestätigt sich auch indirekt die inversionserleichternde Wirkung von *o*-Substituenten in *N*-Aryl-iminen.

Umgekehrt wirken sich *o*-Substituenten im Arylkern auf die Barrieren der Rotationen um die CN-Bindungen aus. Es erfolgt mit zunehmender Hinderung (**9** < **10** < **11**) eine Verringerung des ΔG^\ddagger -Wertes, die besonders stark in der *trans*-Stellung bemerkbar ist.

IV. Lösungsmiteleinflüsse

Die oben beschriebenen Energiewerte der Rotation sind stark von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Während beispielsweise in der *p*-Nitroverbindung **8** in Deuteriochloroform bei der normalen Meßtemperatur von 37° nur noch eine breite Bande für die Dimethylaminogruppen zu sehen ist (Koaleszenztemperatur $T_c = +26^\circ$, $\Delta G_c^\ddagger = 15.1$ kcal/Mol für die CC-Doppelbindungsrotation), fallen die beiden $N(CH_3)_2$ -Signale in 1.2.4-Trichlorbenzol erst bei $T_c = +45^\circ$ zusammen ($\Delta G^\ddagger = 16.2$ kcal/Mol); in Methylenechlorid dagegen schon bei $+8^\circ$. Die oben beschriebenen Meßreihen sind daher auch jeweils in dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt worden (Trichlorbenzol für die CC-Doppelbindungsrotation und Deuteriochloroform für die restlichen Rotationsbarrieren).

Zum Studium des Einflusses der Natur des Solvens ist **8** jedoch weniger geeignet, weil die Rotationsbarrieren für die C=C- und die beiden C-N-Bindungen zu nahe beieinander liegen und die Auswertung dadurch erschwert wird. Es wurde daher die *p*-Brom-Verbindung **4** gewählt (Tab. 2).

Man erkennt deutlich eine Abnahme des ΔG^\ddagger -Wertes mit zunehmender Polarität des Solvens. Beim Übergang von dem wenig polaren 1.2.4-Trichlorbenzol zum polaren Dimethylsulfoxid sinkt die Koaleszenztemperatur um fast 60° und der ΔG^\ddagger -Wert um ca. 3 kcal/Mol. Für die CC-Doppelbindungsrotation ist demnach ein polarer Übergangszustand verantwortlich, der im polaren Medium stabilisiert wird.

²²⁾ H. Kessler und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. **708**, 57 (1967); H. A. Staab und D. Lauer, Chem. Ber. **101**, 864 (1968).

Tab. 2. Lösungsmiteleinfluß auf die CC-Doppelbindungsrotation in 4^{a)}

Solvens	DK	$\Delta\nu$	T_c	ΔG_c^\ddagger
1.2.4-Trichlor-benzol	4.0	25	122	20.2
Pyridin	12.5	24	91	18.6
Nitrobenzol	36.1	24	89	18.5
CD ₃ CN	38.8	20	75	17.9
(CD ₃) ₂ SO	48.9	19	65	17.4

^{a)} Siehe Anm. a) zur Tab. 1; Konzentration 0.2 *m*; in den Lösungsmitteln Methylenchlorid, Methanol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wird keine Koaleszenz bis zum Siedepunkt der Solventien beobachtet.

Bei Iminen hat die Solvenspolarität keinen meßbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der *syn-anti*-Isomerisierung^{1,3)} Dies wurde schon früher als ein Hinweis auf den Inversionsmechanismus am doppelt gebundenen Stickstoff gewertet.

Besonders auffällig ist auch der Effekt von Säuren²³⁾. Gibt man z. B. bei 37° zu einer Lösung von **10** in CDCl₃ (die Koaleszenztemperatur der Signale der beiden Dimethylaminogruppen beträgt in Trichlorbenzol 170°) eine Spur Trifluoressigsäure, so verbreitern sich die beiden N(CH₃)₂-Signale, um bei weiterem Säurezusatz zusammenzufallen und ein relativ scharfes Signal zu geben. Die *cis-trans*-Isomerisierung wird also durch Säure sehr stark katalysiert – ein Befund, der schon von *Huisgen* et al. bei den Enamin- β -carbonestern gemacht wurde¹⁴⁾.

Auch die Rotationsbarrieren um die CN-Einfachbindungen hängen etwas von der Natur des Lösungsmittels ab. Genaue Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *Eugen Müller* danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und Fräulein *C. Burk* für die tatkräftige Hilfe bei den Synthesen. Mein Dank gilt ferner Herrn *D. Leibfritz* für zahlreiche Diskussionen und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen. Die Rechnungen wurden im *Rechenzentrum der Universität Tübingen* durchgeführt.

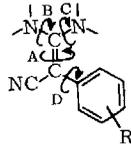
Beschreibung der Versuche

Die *NMR*-Messungen wurden mit den Varian-Geräten A 60 und HA 60 durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgte durch das käufliche Zusatzgerät V 6040. Die Temperatur wurde mit dem Glykolphermometer ($T > 40^\circ\text{C}$) oder dem Methanolphermometer ($T < 40^\circ\text{C}$) kontrolliert. Die Eigenbreite b_E der Linien wurde bei der Bestimmung von k vernachlässigt. Dies führt im Falle von **1–4** zu keinem Fehler, weil das Verhältnis $\Delta\nu/b_E$ groß ist. Im Falle stark elektronenziehender Substituenten sind durch die Rotationshinderung um die CN-Einfachbindungen die Linien etwas breiter, was bei der Auswertung der CC-Doppelbindungsrotation zu einer etwas zu großen Geschwindigkeitskonstanten k und damit zu einem etwas zu kleinen ΔG_c^\ddagger -Wert führt. Der hierdurch verursachte Fehler ist jedoch klein gegenüber demjenigen der Temperaturmessung von $\pm 2^\circ$. Der letztere bestimmt weitgehend den Fehler des ΔG_c^\ddagger -Wertes (± 0.1 bis 0.2 kcal/Mol).

²³⁾ Unsere Messungen in 1.2.4-Trichlor-benzol wurden daher mehrfach wiederholt, nachdem das Lösungsmittel vorher mit Kaliumhydroxid behandelt wurde, um etwaige Säurespuren zu entfernen.

Die Berechnungen der *Hammett*-Korrelationen wurden mit einem Fortran-Programm durchgeführt. Die auf 25° umgerechneten Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung⁹⁾ aus den ΔG^\ddagger -Werten berechnet und sind mit den chemischen Verschiebungen der *N*-Methylgruppen in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der Dimethylaminogruppen und Logarithmen der Rotationsgeschwindigkeiten in aromatischen Ketenaminalen^{a)}



Nr.	R	T ^{a)} [°C]	Tiefeld		τ von N(CH ₃) ₂		log k bei 25° ^{b)}			
					Hochfeld		A	B	C	D
1	4-H	37	7.03		7.39		-2.62	4.26	3.78	—
		-60	6.92	7.20	7.22	7.54				
2	4-F	37	7.02		7.40		-2.66	4.59	4.10	—
		-64	6.90	7.17	7.22	7.55				
3	4-Cl	37	7.01		7.37		-1.98	4.16	3.78	—
		-50	6.88	7.18	7.21	7.52				
4	4-Br	37	7.01		7.37		-2.02	3.97	3.68	—
		-50	6.88	7.17	7.21	7.52				
5	4-CO ₂ CH ₃	37	6.96		7.29		-0.55	3.56	3.27	5.33
		-45	6.83	7.08	7.10	7.41				
6	4-COCH ₃	37	6.97		7.28		-0.31	3.36	3.08	5.20
		-50	6.86	7.11	7.13	7.43				
7	4-CN	37	6.95		7.26		-0.14	3.18	3.16	5.36
		-50	6.85	7.08	7.10	7.39				
8	4-NO ₂	37		7.08 ^{c)}			0.89	2.59	2.67	4.77
		-60	6.84	7.07	7.07	7.35				
9	2-Br	37	6.95		7.43		-1.87	4.69	4.14	
			6.77	7.14	7.19	7.67				
10	2,3-Benzo	37	6.90		7.68		-3.47	5.33	4.71	
			6.70	7.10	7.33	8.03				
11	2,4,6-Tri- methyl	37	6.95		7.56		-4.02	4.81		
			g)	g)	7.26	7.86				

a) In CDCl₃; 60 MHz; TMS als innerer Standard; τ-Werte (±0.02 ppm); T = Meßtemperatur.

b) Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Rotation

A: Rotation um die CC-Doppelbindung;

B: Rotation um die CN-Bindung in *trans*-Stellung zum Arylring (Tiefeld-Bande);

C: Rotation um CN-Bindung in *cis*-Stellung zum Arylring (Hochfeld-Bande);

D: Rotation um die C-Arylbindung.

c) Breite Bande; Koaleszenztemperatur in CDCl₃ bei +26°.

d) Schnittpunkt der *Hammett*-Geraden mit σ = 0 („idealer“ Wasserstoffwert).

e) *Hammett*sche Reaktionskonstante.

f) Korrelationskoeffizient.

g) Die Tieftemperaturaufspaltung wird nicht erreicht.

Dieses vereinfachte Verfahren zur Bestimmung der log k-Werte, bei der die Temperaturabhängigkeit von ΔG^\ddagger vernachlässigt wird, erscheint uns zweckmäßiger als die totale Linienformanalyse. Letztere ist zwar mit graphischen Methoden relativ einfach durchführbar^{9,24)}, jedoch sind die Fehler nur bei sehr sorgfältiger Kontrolle einigermaßen klein. Genauer lassen

²⁴⁾ H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966).

sich aber die Geschwindigkeitskonstanten bei der Koaleszenztemperatur ermitteln, aus denen man die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger erhält. Es hat sich an vielen Beispielen gezeigt, daß bei Rotationsprozessen die ermittelten Aktivierungsentropien um so kleiner sind, je exakter die Messungen wurden⁹⁾. Die $\log A$ -Werte der Arrhenius-Gleichung betragen dann ca. 10^{12} bis 10^{14} und die ΔG^\ddagger -Werte sind nur gering temperaturabhängig. Wir leiten daraus die Berechtigung zur Vernachlässigung der Aktivierungsentropien ab.

Synthese der Verbindungen

Umsetzung von Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid mit substituierten Benzylcyaniden: Zu einer Lösung von 8,5 g (0,05 Mol) *Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid*⁷⁾ in 20 ccm absol. Acetonitril werden unter Eiskühlung 0,05 Mol der aktivierten *Methylenkomponente* im gleichen Lösungsmittel und anschließend 6,5 g (0,15 Mol) *Triäthylamin* getropft. Man erwärmt dann 5–10 Stdn. unter Rückfluß und filtriert nach dem Abkühlen das ausgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und die Lösung des Rückstands in Benzol mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel sowie das überschüss. Triäthylamin werden i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Bei **7** und **8** kann ohne vorherige Destillation umkristallisiert werden. Sämtliche Substanzen wurden durch ihre Schmelzpunkte, Analysen sowie Massen- und IR-Spektren charakterisiert. Die Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Ausbeuten, Eigenschaften und Analysen der 1,1-Bis-dimethylamino-2-[R-aryl]-2-cyan-äthylene (I, Z = R-Aryl)

	1,1-Bis-dimethylamino-	% Ausb. ^{a)}	Schmp.	Summenformel Mol.-Gew. (Ber.) Gef. (MS)	Analysen			Halogen
					C	H	N	
1	-2-phenyl-2-cyan-äthylene	6 ^{b)}	82–83°	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (215,3) 215	Ber. 72,52	7,96	19,52	—
					Gef. 72,66	8,20	19,74	—
2	-2-[4-fluor-phenyl]-2-cyan-äthylene	36	72–74°	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{F}$ (233,3) 233	Ber. 66,95	6,87	18,02	8,11
					Gef. 66,90	6,95	17,82	8,20
3	-2-[4-chlor-phenyl]-2-cyan-äthylene	25	174°	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$ (249,7) 250	Ber. 62,52	6,46	16,83	14,20
					Gef. 62,81	6,66	16,54	13,91
4	-2-[4-brom-phenyl]-2-cyan-äthylene	34	130°	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Br}$ (294,2) 294	Ber. 53,07	5,48	14,28	27,16
					Gef. 53,30	5,62	14,23	26,93
5	-2-[4-methoxycarbonyl-phenyl]-2-cyan-äthylene	21	115–116°	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (273,3) 273	Ber. 65,91	7,01	15,37	—
					Gef. 65,82	7,19	15,42	—
6	-2-[4-acetyl-phenyl]-2-cyan-äthylene	65	104–106°	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (257,3) 257	Ber. 70,00	7,44	16,33	—
					Gef. 69,89	7,53	16,25	—
7	-2-[4-cyan-phenyl]-2-cyan-äthylene	46	135–136°	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (240,3) 240	Ber. 69,85	6,71	23,32	—
					Gef. 69,88	6,89	23,37	—
8	-2-[4-nitro-phenyl]-2-cyan-äthylene	65	145–147°	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$ (260,3) 260	Ber. 59,98	6,20	21,53	—
					Gef. 60,01	6,44	21,59	—
9	-2-[2-brom-phenyl]-2-cyan-äthylene	61	106–108°	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Br}$ (294,2) 294	Ber. 53,07	5,48	14,28	—
					Gef. 53,42	5,27	14,08	—
10	-2-[naphthyl-(1)]-2-cyan-äthylene	16	142°	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (265,4) 265	Ber. 76,95	7,22	16,21	—
					Gef. 76,89	7,37	16,24	—
11	-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-2-cyan-äthylene	2	146–148°	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (257,4) 257	Ber. 74,66	9,01	16,33	—
					Gef. 74,91	9,18	16,20	—

^{a)} Bezogen auf analysenreine Substanz nach der Destillation und ein- bis mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther.

^{b)} In Benzol als Lösungsmittel umgesetzt.