

Wolfgang Walter und Ernst Schaumann

Über die Struktur der Thioamide und ihrer Derivate, XV¹⁾

Trennung der geometrischen Isomeren und Bestimmung der Rotationsbarrieren bei *N*-Alkyl-thioamiden

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, D-2 Hamburg

(Eingegangen am 14. Dezember 1970)



N-Methyl- (**1a**), *N*-Neopentyl- (**1b**) und *N*-Benzyl-thioformamid (**1c**) sowie *N*-Methyl-thioacetamid (**2**) wurden durch präparative Schichtchromatographie in die geometrischen Isomeren aufgetrennt. Die IR-Spektren der Isomeren unterscheiden sich deutlich. Das UV-Maximum der *E*- ist gegenüber dem der *Z*-Konfiguration jeweils um mehr als 10 nm bathochrom verschoben. Die Isomerisierung der Rotameren wurde NMR- und IR-spektroskopisch verfolgt. Die durch Äquilibration in *o*-Dichlorbenzol erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und aus Koaleszenzmessungen erhaltene Werte ließen sich korrelieren. Die freien Aktivierungsenthalpien der Rotation sind konzentrations- und lösungsmittelabhängig. Die Rotationsbarriere ist bei **1a**—**1c** höher als bei **2**, aber niedriger als bei *N,N*-Dialkyl-thioformamiden. Die Isomerisierung ist säurekatalysiert.

On the Structure of Thioamides and their Derivatives, XV¹⁾

Separation of Geometric Isomers and Determination of Rotational Barriers in *N*-Alkyl-thioformamides

N-Methyl- (**1a**), *N*-neopentyl- (**1b**), and *N*-benzylthioformamide (**1c**) as well as *N*-methylthioacetamide (**2**) were separated into the geometric isomers by preparative thin-layer chromatography. The i.r. spectra of the isomers differ largely. The u.v. maxima of the *E*-configurations are shifted bathochromically by more than 10 nm compared with the *Z*-isomers. Isomerization of the rotamers was pursued by n.m.r. and i.r. spectroscopy. The rate constants obtained by equilibration in *o*-dichlorobenzene could be correlated with coalescence results. The free enthalpies of activation of hindered rotation are depending on the concentration and the solvent. The rotational barriers are higher for **1a**—**1c** than for **2**, but lower than in *N,N*-dialkylthioformamides. The isomerization is acid-catalyzed.

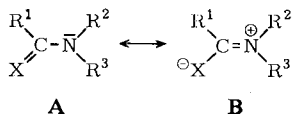


Es gibt zahlreiche experimentelle Belege dafür, daß das mesomere Amid- ($X = O$)²⁾ und Thioamid-System ($X = S$)³⁾ entsprechend der Grenzformel **B** eingebnet sind. Neben den

¹⁾ XIV. Mitteil.: W. Walter und K.-P. Rueß, Liebigs Ann. Chem. **746**, 54 (1971).

²⁾ M. B. Robin, F. A. Bovey und H. Basch in J. Zabicky (Herausgeber), The Chemistry of Functional Groups, Bd.: The Chemistry of the Amide Group, Chap. 1, S. 1, Wiley, London u.a. 1970.

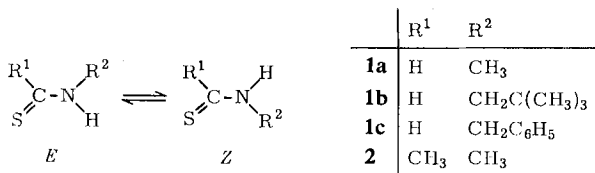
³⁾ W. Walter und J. Voss in l.c.²⁾, Chap. 8, S. 383.



N,N-disubstituierten Verbindungen^{4,5}) haben *N*-Alkyl-amide vergleichsweise wenig Beachtung gefunden⁶), obwohl sie als Modellsubstanzen für die Peptid-Bindung von besonderem Interesse sind. So liegen bisher keine Messungen von Energiebarrieren für die Rotation um die C–N-Bindung einer *N*-monoalkylsubstituierten Amid-Gruppe vor. Hervorgerufen durch das geringere Bestreben des Schwefels, Doppelbindungen auszubilden, zeigen die Thioamide gegenüber den Amiden eine verstärkte Elektronendelokalisierung^{4,5,7}). Der außerdem vorhandene Polaritätsunterschied der Rotameren erlaubt die Trennung der geometrischen Isomeren bei *N*-Alkyl-thioamiden und damit die nähere Untersuchung der mit der partiellen C–N-Doppelbindung verbundenen Erscheinungen.

Trennung und Eigenschaften rotationsisomerer *N*-Alkyl-thioamide

Im Gleichgewicht überwiegen bei den *N*-Alkyl-thioformamiden **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$) auf Grund NMR-spektroskopischer Untersuchungen außer beim *N*-tert.-Butyl-thioformamid die sterisch ungünstigeren *Z*-Isomeren^{8,9}). Beim *N*-Methyl-thioacetamid (**2**) ließ sich nur ein kleiner Anteil der *E*-Form im Gleichgewicht nachweisen¹⁰).



Durch präparative Schichtchromatographie bei -15° ließen sich aus dem Gleichgewichtsgemisch bereits früher die Rotameren von *N*-Isopropyl-, *N*-Isobutyl- und *N*-Benzyl-thioformamid (**1c**) isolieren¹¹). Wir haben das Verfahren für **1c** durch Verwendung von mit Ammoniak gesättigtem Methylenechlorid als Laufmittel verbessert und auf **1a**, **1b** und **2** ausgedehnt. Abgesehen von der nur als Öl erhaltenen *Z*-Form von **1a** lassen sich die Rotameren durch Umkristallisieren reinigen, wobei allerdings bei **2** (*E*) wegen der besonders niedrigen Rotationsbarriere (vgl. unten) bereits weitgehende Isomerisierung eintritt. Versuche zur Trennung der Rotameren durch fraktionierte Kristallisation verliefen unbefriedigend, da die durchweg weniger lösliche *E*-Form und das deutlich überwiegende *Z*-Isomere stets gleichzeitig auskristallisieren. Das *E*-Isomere schmilzt immer höher als die *Z*-Form.

⁴) H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 219 (1970).

⁵) W. E. Stewart und T. H. Siddall III, Chem. Reviews **70**, 517 (1970).

⁶) H. E. Hallam und C. M. Jones, J. mol. Structure [Amsterdam] **5**, 1 (1970).

⁷) T. H. Siddall III, W. E. Stewart und F. D. Knight, J. physic. Chem. **74**, 3580 (1970).

⁸) W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. **712**, 58 (1968).

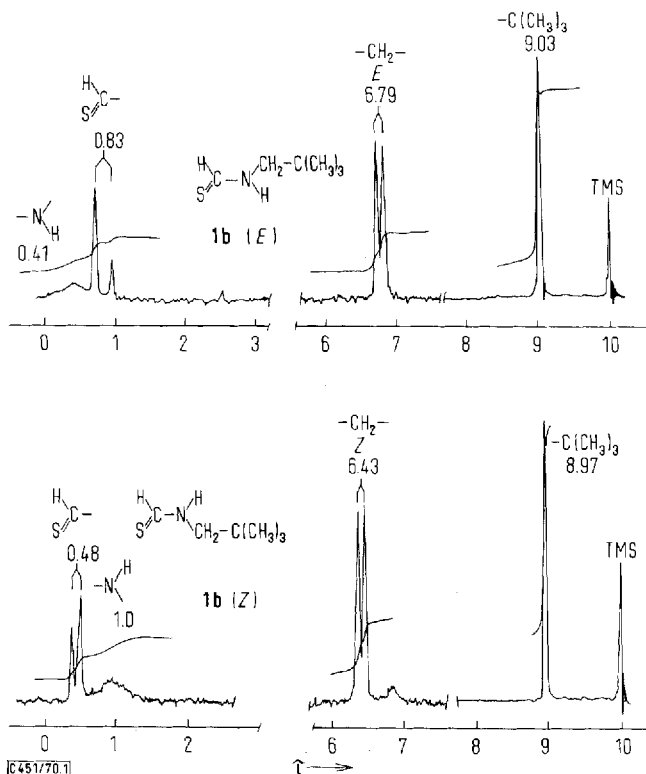
⁹) E. Schaumann, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1968.

¹⁰) J. Sandström und B. Uppström, Acta chem. scand. **21**, 2254 (1967).

¹¹) W. Walter, E. Schaumann und K.-J. Reubke, Angew. Chem. **80**, 448 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 467 (1968).

Wegen der Löslichkeitseigenschaften und der unterschiedlichen Aggregatzustände der Isomeren ließ sich bei der Darstellung von **1a** aus Thioameisensäure-*O*-äthylester und Methylamin¹²⁾ unter Kühlung das im Gleichgewicht benachteiligte *E*-Isomere direkt erhalten. Man filtrierte es mit 18% Ausbeute, die über dem Gleichgewichtsanteil der *E*-Form liegt (12% in CDCl₃¹⁰⁾), ab. Offenbar bilden sich die Isomeren nicht im thermodynamischen Verhältnis, sondern wegen der kinetischen Kontrolle der Umsetzung in einer davon abweichenden Relation^{13,14)}.

Die konfigurative Reinheit der isolierten *E/Z*-isomeren *N*-Alkyl-thioformamide **1** wurde *NMR-spektroskopisch* bewiesen. Die einander entsprechenden Protonen von *E*- und *Z*-Form geben jeweils deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen, wie Abbild. 1 am Beispiel von **1b** zeigt. Wir ordnen die Konfigurationen so zu, daß im Einklang mit den Befunden an *N*-Alkyl-⁸⁾ und *N,N*-Dialkyl-thioformamiden¹⁵⁾ mit größeren *N*-Substituenten als Methyl die zum Schwefel *cis*-ständigen *N*-Alkyl-Protonen stärker entschirmt sind als die entsprechenden *trans*-Protonen. Dies gilt auch für



Abbild. 1. NMR-Spektrum der *E*- (oben) und der *Z*-Form (unten) des *N*-Neopentylthioformamids (**1b**) in CDCl₃ bei -10°

12) R. Mayer und J. Orgis, Z. Chem. **4**, 457 (1964).

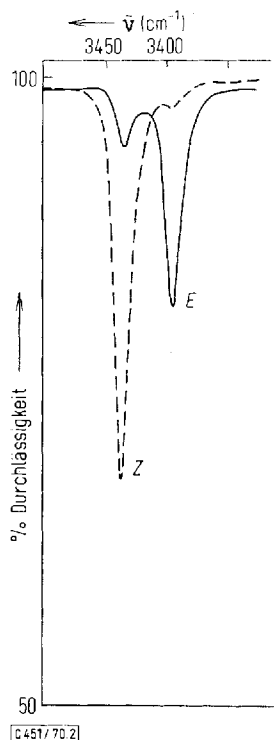
13) E. Schaumann, Dissertation, Univ. Hamburg 1970.

14) P. Stäglich, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1970.

15) W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **727**, 61 (1969).

die NH-Protonen (Abbild. 1), deren Zuordnung damit der der diastereotopen¹⁶⁾ NH₂-Protonen bei primären Thioamiden entspricht^{13,17)}, aber entgegengesetzt wie beim Formamid ist¹⁸⁾. Die Signale der Formyl- und *N*- α -Methylen-Protonen sind durch Kopplung mit dem NH-Proton aufgespalten (Abbild. 1). Von Interesse ist dabei besonders die ³*J*-*trans*-Kopplung zwischen Formyl- und NH-Proton in der *E*-Form, die bisher bei *N*-Alkyl-thioformamiden nicht beobachtet wurde¹⁰⁾. Der jetzt gemessene Wert von 15 Hz ist mit dem beim Thioformanilid gefundenen von 14 Hz¹⁹⁾ vergleichbar.

Eine weitere Methode zur Kontrolle der konfigurativen Reinheit der Isomeren liegt in der *IR-spektroskopischen* Beobachtung der freien NH-Valenzschwingungsbanden in etwa 10⁻³ molarer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, die für die Rotameren um 30 bis 40/cm getrennt auftreten. Mit dieser Methode erfolgte der erste Nachweis für das Nebeneinander von *E*- und *Z*-Form im Gleichgewicht von Thioamiden²⁰⁾, wobei die durch Analogieschlüsse getroffene Zuordnung sich jetzt durch die Messung der ge-



Abbild. 2. Freie NH-Valenzschwingungsbanden der geometrischen Isomeren von *N*-Methyl-thioformamid (**1a**) in CCl₄, 8 · 10⁻⁴ m (*E*-Isomeres: —, *Z*-Isomeres: - - -)

16) K. Mislow und M. Raban, Topics in Stereochem. **1**, 1 (1967).

17) W. Walter, H. P. Kubersky, E. Schaumann und K.-J. Reubke, Liebigs Ann. Chem. **719**, 210 (1968).

18) L. H. Piette, J. D. Ray und R. A. Ogg jr., J. molecular Spectroscopy **2**, 66 (1958); B. Sunners, L. H. Piette und W. G. Schneider, Canad. J. Chem. **38**, 681 (1960).

19) I. D. Rae, Canad. J. Chem. **45**, 1 (1967).

20) R. A. Russell und H. W. Thompson, Spectrochim. Acta [London] **8**, 138 (1956).

trennten Isomeren belegen läßt, deren Konfiguration durch das NMR-Spektrum gesichert ist. Da die Spektren ohne Kühlung aufgenommen wurden, deutet sich, wie Abbild. 2 für **1a** zeigt, bereits eine geringe Isomerisierung an. Außerdem erkennt man bereits qualitativ einen Unterschied in den molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{mol}) des *E*- und *Z*-Isomeren. Tatsächlich ist bei allen Rotameren die Bande der *Z*-Form bei gleicher Konzentration fast doppelt so intensiv wie die der *E*-Form (Tab. 1). Dieser jetzt erstmals in der Reihe der Thioamide beobachtete und auch für die Amide zu erwartende Unterschied in den Extinktionskoeffizienten macht alle bisher IR-spektroskopisch erhaltenen⁶⁾, quantitativen Angaben über *E/Z*-Verhältnisse in diesen Verbindungsklassen fragwürdig. Da wegen einer zu niedrigen Energiebarriere der Rotation die Extinktionskoeffizienten nicht in allen Fällen an getrennten Isomeren bestimmt werden können, sollten Vergleiche von IR-spektroskopisch bestimmten *E/Z*-Verhältnissen auf homologe Reihen beschränkt bleiben, in denen offenbar keine starken Schwankungen auftreten (Tab. 1).

Tab. 1. IR- und UV-spektroskopische Daten der Rotameren von *N*-Alkyl-thioamiden (IR: $8 \cdot 10^{-4}$ m in CCl_4 , UV: $9 \cdot 10^{-3}$ m in CHCl_3 , ϵ_{mol} in l/Mol · cm)

	ν_{NH} [cm^{-1}]		$\epsilon_{\text{mol}}(\text{NH})$		ϵ_E/ϵ_Z	λ_{max} [nm]		$\lg \epsilon_{\text{mol}}$	
	<i>E</i> -	<i>Z</i> -	<i>E</i> -	<i>Z</i> -		<i>E</i> -	<i>Z</i> -	<i>E</i> -	<i>Z</i> -Form
1a	3394	3434	142	258	0.55	276	263	4.08	4.08
1b	3388	3426	148	255	0.58	278	266	4.18	4.16
1c	3381	3413	161	272	0.59	279	267	4.15	4.12
2	3402	3429	156	249	0.64	282	266	4.10	4.13

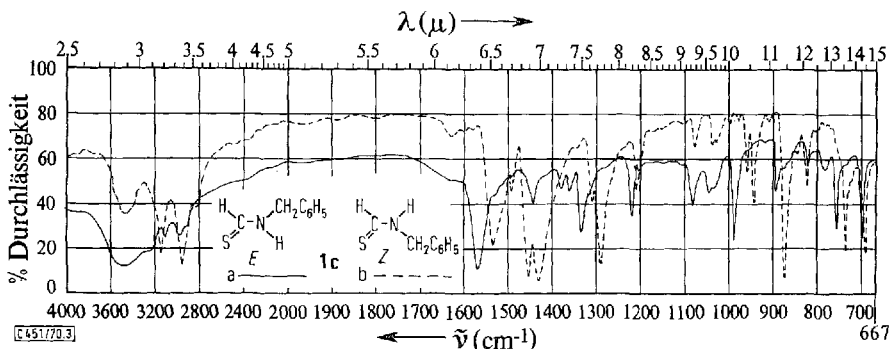
Die an KBr-Preßlingen aufgenommenen Spektren der rotameren *N*-Alkyl-thioformamide **1a–c** weisen neben der schon früher¹¹⁾ berichteten Verschiebung der Thioamid-B-Banden²¹⁾ zu größeren Wellenzahlen bei den *E*- gegenüber den *Z*-Isomeren zahlreiche Unterschiede auf, wie es die verschiedene Geometrie bei der intensiven Schwingungskopplung im Thioamid-System auch erwarten läßt. Eine nähere Interpretation der in Abbild. 3 am Beispiel von **1c** dargestellten Spektren muß einer Normalkoordinatenberechnung vorbehalten bleiben¹⁴⁾. Ähnliche Unterschiede wie in den IR-Spektren von **1a–c** deuten sich auch für die Isomeren von **2** an, jedoch scheint hier schon während der Aufnahme des Spektrums der *E*-Form in Paraffinöl Isomerisierung einzutreten.

Im UV-Spektrum ist das Absorptionsmaximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges²²⁾ für das im Gleichgewicht benachteiligte *E*-Isomere gegenüber dem des *Z*-Isomeren bathochrom verschoben (Tab. 1). Dagegen ergibt sich bei den Extinktionskoeffizienten kein regelmäßiger Zusammenhang mit der Konfiguration des Thioamid-Systems (Tab. 1).

Die isolierten Rotameren sind von besonderem Interesse zur Prüfung der Hypothese, wonach das sterisch benachteiligte *Z*-Isomere im Gleichgewicht aus elektrostatischen Gründen bevorzugt ist, da in der *E*-Konfiguration Addition, in der *Z*-Anordnung jedoch Kompensation der σ -Momente von C—S- und N—C-Bindung erfolgt bzw.

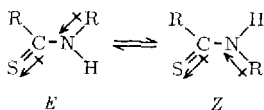
²¹⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta chem. scand. **20**, 597 (1966).

²²⁾ J. Sandström, Acta chem. scand. **16**, 1616 (1962).



Abbild. 3. IR-Spektren der *E*- (—) und der *Z*-Form (---) des *N*-Benzyl-thioformamids (1c, in KBr)

eine stärkere Anziehung der ungleichnamigen Punktladungen am Schwefel und N- α -Kohlenstoff^{11,13}). Der danach zu erwartende Unterschied in den Dipolmomenten der Rotameren hat sich durch das größere Moment der *E*- gegenüber der *Z*-Form bei **1a** und **b** bestätigen lassen²³). Auch die Zunahme des Gleichgewichtsanteils des *E*-Isomeren mit steigender Polarität des Lösungsmittels bei **1a** – **c** steht im Einklang mit der elektrostatischen Begünstigung der *Z*-Form. Abweichungen treten jedoch auf,



wenn wie bei Methanol und Dimethylsulfoxid das Solvens mit dem Thioamid Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann (**1b**, Konzentration in Methanol 3 Mol-%, sonst 14 Mol-%):

	CD ₃ OD (0°)	(CD ₃) ₂ SO (35°)	CCl ₄ (44°)	C ₆ D ₆ (40°)	ODC ^{a)} (42°)	CDCl ₃ (43°)
<i>Z</i> -Form	87	74	64.9	61.9	61.3	56.4%
<i>E</i> _T -Wert ³⁴⁾	55.5	45.0	32.5	34.5	37.5 ^{b)}	39.1

a) ODC = *o*-Dichlorbenzol. — b) *E*_T-Wert des Chlorbenzols.

Elektrostatistisch lassen sich auch die Unterschiede der freien NH-Valenzschwingungsbanden erklären. In der *Z*-Form bewirkt das elektrische Feld der Thiocarbonyl-Gruppe eine Elektronenverschiebung vom benachbarten Rest R auf das Stickstoffatom, an dem die Elektronendichte daher relativ zum *E*-Isomeren erhöht wird²⁴). Daher tritt die NH-Valenzschwingung in den *Z*-Formen bei höherer Wellenzahl und mit größerer Intensität auf (Tab. 1). Trotz dieser Elektronenverschiebung wird für das *Z*-Isomere von **1b** ein geringerer *pK*-Wert von 15.5 gegenüber 16.1 für das *E*-Isomere gefunden (in Dimethylsulfoxid/Wasser bei 15°)²⁵).

²³⁾ W. Walter und H. Hühnerfuß, unveröffentlicht.

²⁴⁾ W. Walter und H. P. Kubersky, J. mol. Structure [Amsterdam], im Druck.

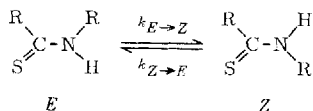
²⁵⁾ W. Walter und R. F. Becker, unveröffentlicht.

Die *Z*-Form ist also die acidere, wobei allerdings der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher Stärke zu berücksichtigen sein wird. Auch die Interpretation des unterschiedlichen UV-spektroskopischen Verhaltens der Rotameren gelingt nicht.

Die Erfolge bei der schichtchromatographischen Trennung der Rotameren der *N*-Alkyl-thioamide **1a–c** und **2** ermutigten uns, das Verfahren auch auf die tertiären Thioamide anzuwenden. Am Beispiel des *N*-Methyl-*N*-benzyl-thioformamids, bei dem bereits früher durch spontane Trennung die *E*-Form rein und die *Z*-Form zu 75% angereichert erhalten worden sind²⁶⁾, gelang die präparative Trennung der Rotameren durch Mehrfachentwicklung bei -10° mit Essigester/Diäthyläther/Hexan (1:10:5 v/v), wobei die beiden letztgenannten Lösungsmittelkomponenten mit Ammoniak gesättigt waren. Das *E*-Isomere fällt kristallin, die *Z*-Form jedoch als auch bei -15° nicht kristallisierendes Öl an. Die Unterschiede in den spektroskopischen Eigenschaften der Rotameren sind nicht so ausgeprägt wie bei **1a–c**, entsprechen jedoch qualitativ dem dort beobachteten Verhalten. So absorbiert das im Gleichgewicht benachteiligte (hier: *Z*-) Isomere im UV-Spektrum längerwellig als das *E*-Isomere (277.5 nm, $\lg \epsilon = 4.17$, gegenüber 276 nm, $\lg \epsilon = 4.19$, in CHCl_3), und die Thioamid-B-Bande ist zu größerer Wellenzahl verschoben (1530/cm, als Film, gegenüber 1520/cm, in KBr, wobei trotz der unterschiedlichen Aufnahmetechnik die Analogie zu den IR-spektroskopischen Befunden bei **1a–c** auf einen konfigurationsbedingten Unterschied deutet).

Bestimmung der Rotationsbarrieren von *N*-Alkyl-thioamiden

Die kristallin isolierten *E*- und *Z*-Isomeren von **1a–c** behalten in diesem Aggregatzustand bei Raumtemperatur ihre Konfiguration unverändert bei. In Lösung tritt jedoch allmählich Isomerisierung ein, die sich im NMR-Spektrum, ausgehend vom *E*-Isomeren, anhand der Zunahme der Intensität des Signals der *Z*-*N*- α -Alkyl-Protonen und der gleichzeitigen Abnahme in der Stärke des entsprechenden *E*-Signals bei konstanter Temperatur quantitativ verfolgen läßt. Bei der Auswertung unter Zugrundelegung einer Reaktion 1. Ordnung werden für das reversible System



Geraden erhalten, aus deren Steigung jeweils die Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion folgt²⁷⁾.

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentrationen (vgl. Tab. 6) berechnen²⁷⁾. Die Korrelation der bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{E \rightarrow Z}$ und $k_{Z \rightarrow E}$ mit der reziproken absoluten Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm ergibt in bekannter Weise die Arrhenius-Energien $E_a(E \rightarrow Z)$ und $E_a(Z \rightarrow E)$ sowie die Frequenzfaktoren $\lg A$ der Hin- und Rück-

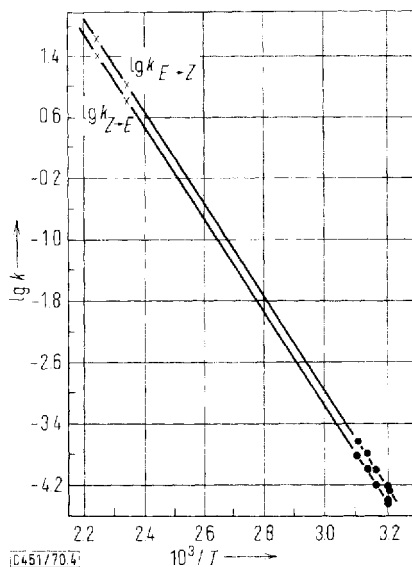
²⁶⁾ W. Walter, G. Maerten und H. Rose, Liebigs Ann. Chem. **691**, 25 (1966).

²⁷⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 173, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

reaktion (vgl. Abbild. 4). Aus der Arrhenius-Geraden wurden jeweils für 25° die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und über die Eyring-Gleichung die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger berechnet²⁸⁾.

Alle Geraden wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und die Fehler als Standardabweichungen berechnet²⁹⁾. Bei der Berechnung des Fehlers von ΔG^\ddagger_{298} (± 0.1 kcal/Mol) wurde eine Ungenauigkeit in den aus der Arrhenius-Geraden entnommenen Geschwindigkeitskonstanten von 10% angenommen¹³⁾. Die Fehler in ΔS^\ddagger wurden durch Fehlerfortpflanzung der möglichen Abweichungen in ΔH^\ddagger und ΔG^\ddagger erhalten.

Als Solvens für die NMR-spektroskopischen Messungen zur Isomerisierung wurden – soweit die Löslichkeit ausreichte – Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol und *o*-Dichlorbenzol verwendet, in denen Amide und Thioamide üblicherweise vermessen werden (Tab. 2). Da in reinem Chloroform die *N*-Methyl-Signale von **1a** fast zusammenfallen¹⁰⁾, mußte Benzol (2 : 3 v/v) zugesetzt werden.



Abbild. 4. Arrhenius-Diagramm für die *E/Z*-Isomerisierung von **1b** in *o*-Dichlorbenzol unter Kombination von Äquilibrierungs-(•) und Koaleszenz-Ergebnissen (x) (vgl. Text)

Im NMR-Spektrum von **1b** und **c** wurde in *o*-Dichlorbenzol bei Heizversuchen zunächst eine Verbreiterung aller Signale und schließlich die Koaleszenz der Formyl- ($\Delta\nu_\infty = 31.5$ Hz, $T_c = 174^\circ$) und tert.-Butyl-Signale ($\Delta\nu_\infty = 7.6$ Hz, $T_c = 154.5^\circ$) der *E*- und *Z*-Form von **1b** sowie bei **1c** Koaleszenz der Formyl- ($\Delta\nu_\infty = 19.7$ Hz, $T_c = 149^\circ$) und *N*- α -Methylen-Signale ($\Delta\nu_\infty = 28.7$ Hz, $T_c = 160^\circ$) erreicht. Mit den bei langsamer Rotation bestimmten Signalaufspaltungen $\Delta\nu_\infty$ lassen sich daraus die Geschwindigkeitskonstanten k_c bei der Koaleszenztemperatur T_c und über die Eyring-

²⁸⁾ I. c. 27), S. 91.

²⁹⁾ V. V. Nalimov, The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis, S. 164, Pergamon Press, Oxford 1963.

Gleichung²⁸⁾ die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger der behinderten Rotation ermitteln⁴⁾. Für die Korrelation der aus der Koaleszenz berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit Äquilibrierungswerten ist über die in *o*-Dichlorbenzol innerhalb der

Tab. 2. NMR-Spektroskopisch bestimmte Energieparameter der behinderten Rotation in **1a**–**c**. Die Werte von ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger sind für 25° angegeben. Alle Größen außer ΔG^\ddagger beziehen sich auf die Reaktion von *Z*- zum *E*-Isomeren. Die Werte für die Rückreaktion liegen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen

	Lösungs- mittel	Konz. [Mol-%]	E_a [kcal/Mol]	lg <i>A</i>	ΔH^\ddagger [kcal/ Mol]	ΔG^\ddagger <i>Z</i> → <i>E</i> [kcal/ Mol]	ΔG^\ddagger <i>E</i> → <i>Z</i> [kcal/ Mol]	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{cal}}$ [$\frac{\text{grad} \cdot \text{Mol}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}$]
1a	CDCl ₃ / C ₆ D ₆	3	24.4 ± 0.8	12.7 ± 0.6	23.8	24.5	23.2	- 2.3 ± 3.0
	C ₆ D ₆	7.5	—	—	—	24.3	23.1	—
1b	CCl ₄	14	25.2 ± 1.1	13.3 ± 0.8	24.6	24.5	24.2	+ 0.2 ± 4.0
	CDCl ₃	14	26.7 ± 0.8	14.2 ± 0.6	26.1	24.9	24.7	+ 4.2 ± 3.0
	C ₆ D ₆	14	28.1 ± 0.7	15.3 ± 0.5	27.6	24.7	24.5	+ 9.6 ± 2.7
	ODC ^{a)}	14	28.5 ± 0.8	15.6 ± 0.6	27.9	24.7	24.4	+ 10.7 ± 2.9
	ODC ^{a,b)}	14	27.5 ± 0.1	14.9 ± 0.1	26.9	24.6	24.4	+ 7.5 ± 0.4
1c	CDCl ₃	10	21.2 ± 0.7	10.6 ± 0.5	20.6	24.2	23.2	- 12.0 ± 2.5
	C ₆ D ₆	3	26.0 ± 1.0	14.4 ± 0.7	25.5	23.9	23.0	+ 5.1 ± 3.4
	C ₆ D ₆ / ODC ^{a,b)}	3/10	25.6 ± 0.2	14.0 ± 0.2	25.0	23.9	22.9	+ 3.6 ± 1.0

^{a)} *o*-Dichlorbenzol.

^{b)} Unter Berücksichtigung von Koaleszenz-Messungen (vgl. Text).

Fehlergrenze von ca. 40° bis zum Beginn der Koaleszenz temperaturunabhängigen Gleichgewichtskonzentrationen ein Aufschlüsseln von k_c in die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion möglich³⁰⁾. Für **1b** fügen sich die so aus der Koaleszenz erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gut in das Arrhenius-Diagramm der Äquilibrierungswerte ein (Abbild. 4), und erwartungsgemäß geht der Fehler der Arrhenius-Energie und des Frequenzfaktors deutlich zurück (Tab. 2). Da die durch diese Kombination bei **1b** erhaltenen Werte kaum von den durch Äquilibrierung in Benzol erhaltenen abweichen (Tab. 2), wurde für **1c** eine entsprechende Zusammenfassung der in *o*-Dichlorbenzol aus der Koaleszenz ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und der aus der Gleichgewichtseinstellung in Benzol berechneten Werte versucht; sie führt wie bei **1b** zu einem linearen Zusammenhang (Tab. 2).

Die sich kaum überlappenden freien NH-Valenzschwingungsbanden der in hochverdünnter CCl₄-Lösung aufgenommenen IR-Spektren (Abbild. 2) wurden — erstmals auf dem Gebiet der Amide und Thioamide — zur Gewinnung von Energieparametern der behinderten Rotation herangezogen, und zwar über einen Temperaturbereich von ca. 30° (bei **1a**, **c**, **2**) bzw. 12° (bei **1b**) (Tab. 3). Auf diesem Wege konnte auch eine Rotationsbarriere für **2** gemessen werden, bei dem das *E*-Isomere nur in so geringer Menge erhalten wurde, daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

Die gemessenen Geschwindigkeiten lassen sich auf die Rotation um die C—N-Bindung des Thioamid-Systems oder auf einen Inversionsprozeß im unter Basenkatalyse gebildeten Thioamid-Anion zurückführen. Der Rotationsmechanismus hat sich für

³⁰⁾ H. Shanani-Atidi und K. H. Bar-Eli, J. phys. Chem. **74**, 961 (1970); vgl. auch F. A. Bovey, E. W. Anderson, F. P. Hood und R. L. Kornegay, J. chem. Physics **40**, 3099 (1964).

Thioamide jedoch durch den sterischen Einfluß von *o*-Substituenten in Thioformaniliden auf die Energiebarriere beweisen lassen³¹⁾. Zudem verläuft in den Anionen die Isomerisierung bei **1a** schneller als bei **1c**³¹⁾, also umgekehrt wie bei den neutralen Thioamiden (Tab. 2).

Tab. 3. IR-Spektroskopisch bestimmte Energieparameter der behinderten Rotation und Tafische Substituentenkonstanten σ^* des *N*-Alkyl-Restes in *N*-Alkyl-thioamiden ($8 \cdot 10^{-4}$ *m* in CCl_4). Für die aufgeführten Werte gelten die in der Legende zu Tab. 2 angegebenen Erläuterungen

	σ^*	E_a [kcal/Mol]	$\lg A$	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	$\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}$ [$\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}$]
1a	0.00	22.6 ± 0.5	12.0 ± 0.4	22.0	23.7	22.4	5.5 ± 2.0
1b	-0.165	22.1 ± 0.9	12.0 ± 0.7	21.5	23.2	23.2	-5.8 ± 3.3
1c	+0.215	20.7 ± 0.5	10.9 ± 0.4	20.1	23.2	22.2	-10.6 ± 1.8
2		20.2 ± 1.2	11.3 ± 0.9	19.6	22.2	20.4	-8.9 ± 4.1

Deutlich wird aus einem Vergleich der Werte von Tab. 2 und 3 der Einfluß der *Konzentration* auf die Energiebarriere der Rotation, wobei für die Diskussion die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger aussagekräftiger ist als die Arrhenius-Energie E_a , die durch Entropieeffekte stark verändert wird³²⁾. Bei **1b** bringt der Übergang von einer $8 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung auf eine Konzentration von 14 Mol-% in Tetrachlorkohlenstoff einen Anstieg von ΔG^\ddagger um etwa 1 kcal/Mol (Tab. 2 und 3). Auch innerhalb des Konzentrationsbereiches der NMR-Messungen nehmen die ΔG^\ddagger -Werte mit steigender Konzentration geringfügig zu; deutlich läßt sich der Anstieg anhand der Halbwertszeiten $t_{1/2}$ der Gleichgewichtseinstellung zeigen (**1b**, 46°, CDCl_3):

	3 Mol-%	10 Mol-%	14 Mol-%
$\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$	24.5	24.7	24.8 kcal/Mol
$\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$	24.4	24.6	24.6 kcal/Mol
$t_{1/2}$	47.3	68.3	74.7 min

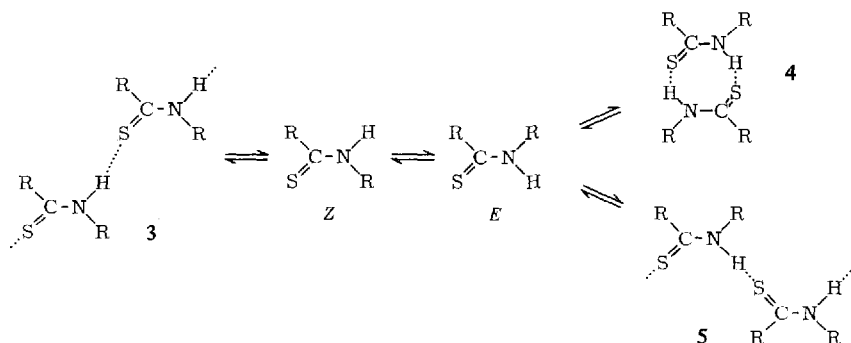
Die Konzentrationsabhängigkeit der Rotationsbarriere läßt sich aus der unter NMR-Konzentrationsbedingungen durch Wasserstoffbrückenbindungen eintretenden Assoziatbildung von **1a** – **c** interpretieren, wobei die *Z*-Form Ketten-Assoziat (**3**) und die *E*-Form cyclische Dimere (**4**) sowie bei hohen Konzentrationen ebenfalls Ketten-Assoziat (**5**) bilden kann^{6,11,13)}. Diese Assoziation der *N*-Alkyl-thioamide führt nicht zu einer Abweichung der Isomerisierungsreaktion von der 1. Reaktionsordnung. Offenbar ist die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung wesentlich kleiner als die des Lösens der Wasserstoffbrückenbindungen in den Assoziaten. Entsprechend dürfte auch die Isomerisierung des Formyl-*o*-toluidids nicht nur „zufällig“³³⁾ den Gesetzen einer Reaktion 1. Ordnung folgen. Auf die Energiebilanz wirken sich

³¹⁾ W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 4 (1971).

³²⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Chemists, S. 307, Wiley, New York u. a. 1961.

³³⁾ T. H. Siddall III, W. E. Stewart und A. L. Marston, J. physic. Chem. **72**, 2135 (1968).

die Wasserstoffbrückenbindungen jedoch aus und führen zu der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der ΔG^\ddagger -Werte.



Bei gleichbleibender Konzentration hat das Lösungsmittel einen deutlichen Einfluß auf die Energiebarriere der Rotation. Die freien Aktivierungsenthalpien nehmen von Tetrachlorkohlenstoff über *o*-Dichlorbenzol und Benzol nach Chloroform zu (Tab. 2), steigen also an mit wachsender Polarität des Lösungsmittels. Es liegt nahe, diesen Einfluß des Lösungsmittels auf eine bessere Solvatation des durch die polare Grenzformel **B** gekennzeichneten Grundzustandes mit zunehmendem E_T -Wert³⁴⁾ des Solvens zurückzuführen, während die Energie des vergleichsweise unpolaren Übergangszustandes der Rotation durch einen Wechsel des Lösungsmittels in erster Näherung nicht betroffen wird.

Für einen Vergleich der Thioamide untereinander sind die durch das Assoziationsverhalten nicht beeinflussten IR-spektroskopisch bestimmten Werte der freien Aktivierungsenthalpie besonders geeignet (Tab. 3), wobei $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$ gegenüber $\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$ vorzuziehen ist, da es nicht die Enthalpiedifferenz ΔG der Rotameren („thermodynamische Rotationsbehinderung“³⁵⁾) enthält. Auffallend ist die gegenüber **1a–c** niedrigere Rotationsbarriere bei **2**; der Unterschied liegt mit 2 kcal/Mol im Vergleich zu **1a** in derselben Größenordnung wie der zwischen Dimethylthioformamid und -thioacetamid (Tab. 4). Das Absinken der Energieschwelle läßt sich durch die bei **2** stärkere Destabilisierung des Grundzustandes durch sterische Wechselwirkungen und durch den induktiven Effekt der *C*-Methyl-Gruppe erklären, der der Elektronendelokalisierung im Thioamid-System gemäß der Grenzformel **B** entgegenwirkt. Die präparative Trennung der Rotameren bei **2** wird erst durch Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel bei der Aufarbeitung möglich, denn dadurch tritt eine Erhöhung der Rotationsbarriere gegenüber CCl_4 um etwa 1 kcal/Mol ein, wie sich durch Verfolgung der Isomerisierung im UV-Spektrum abschätzen läßt ($9 \cdot 10^{-5}$ *m* Lösung in CHCl_3 , 23°: $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger = 21.2$, $\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger = 23.5$ kcal/Mol).

Für die Variation der ΔG^\ddagger -Werte bei **1a–c** (Tab. 3) können sterische Effekte nicht ausschlaggebend sein, da danach die Isomerisierung bei **1b** wegen der Raumerfüllung des Neopentyl-Restes und der damit verbundenen Destabilisierung des Grundzustandes der Rotation entgegen den Befunden am schnellsten verlaufen sollte. Viel-

³⁴⁾ C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 29 (1965).

³⁵⁾ Y. Shvo, E. C. Taylor, K. Mislow und M. Raban, J. Amer. chem. Soc. 89, 4910 (1967).

mehr wird die Rotationsbarriere offenbar entscheidend durch den induktiven Effekt der *N*-Alkyl-Substituenten beeinflusst und nimmt daher von **1c** über **1a** bis **1b** mit abnehmenden Taft'schen Substituentenkonstanten σ^* ³⁶⁾ zu (Tab. 3).

Tab. 4. Freie Aktivierungsenthalpien der behinderten Rotation bei Thioamiden $R^1 - CS - NR_2^2$ (in Klammern ist das verwendete Lösungsmittel angegeben)

$NR_2^2 =$	NH_2	$NH-CH_3$	$N(CH_3)_2$	$N \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$
$R^1 = H$?	23.1 (1a , ODC)	24.1 (ODC) ⁷⁾	19.6 (DMSO) ³⁷⁾
CH_3	18.4 (DMSO) ¹³⁾	21.2 (2 , $CHCl_3$)	21.8 (ODC) ⁷⁾	?

ODC = *o*-Dichlorbenzol.

Im Einklang mit dem induktiven Einfluß des Substituenten am Stickstoff auf die Rotationsbarriere steht auch die Tatsache, daß die Energieschwelle der Rotation bei *N,N*-Dialkyl-thioformamiden höher als bei den *N*-monoalkyl-substituierten Verbindungen **1a–c** liegt (Tab. 4), obwohl bei **1a–c** die Assoziatbildung erschwerend auf die Rotation wirkt (vgl. oben). Andererseits wird für Thiohydroxamsäureester durch den –I-Effekt des *N*-Alkoxy-Restes eine besonders niedrige Rotationsbarriere gefunden³⁷⁾ (Tab. 4). Bei den Thioacetamiden ist die Abstufung zwischen **2** und dem Dimethylthioacetamid besonders angesichts der niedrigen Konzentration bei **2** (vgl. oben) nicht so eindeutig wie zwischen **1a–c** und dem Dimethylthioformamid; die Rotationsbehinderung der *N*-substituierten Thioacetamide ist jedoch im Einklang mit dem induktiven Effekt deutlich größer als beim Thioacetamid selbst, zumal das starke Wasserstoffbrückenbindungen bildende Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) die Rotation im Thioacetamid noch zusätzlich erschweren wird.

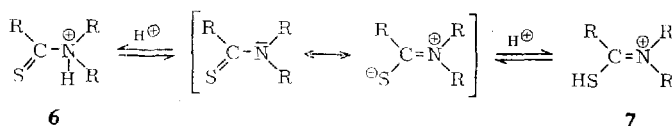
Ein Einwand gegen Tab. 4 liegt in der Zusammenstellung von bei verschiedener Temperatur bestimmten freien Aktivierungsenthalpien; denn die ΔG^\ddagger -Werte sind nur dann in erster Näherung temperaturunabhängig, wenn ΔS^\ddagger Null ist. Diese Voraussetzung gilt jedoch entgegen einer vielfach anzutreffenden Annahme⁷⁾ für aromatische Lösungsmittel wie Benzol und *o*-Dichlorbenzol nicht, wie Tab. 2 für **1b** und **c** zeigt. Offenbar wird die stereoselektive Solvation des Thioamid-Systems durch die Aromaten auf der dem Schwefel entgegengesetzten Seite²⁶⁾ während der Rotation aufgehoben, und es tritt so ein Verlust an Ordnung ein, der sich in positiven Aktivierungsentropien niederschlägt. Demgegenüber werden für **1b** und **c** in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sowie in dem bei **1a** benutzten Chloroform/Benzol-Gemisch, in dem durch die Konkurrenz der Lösungsmittel offenbar kein besonderer Ordnungszustand erreicht wird, Aktivierungsentropien um Null gefunden (Tab. 2). Überraschend sind die für **1c** gemessenen negativen ΔS^\ddagger -Werte in Chloroform (Tab. 2) und Tetrachlorkohlenstoff (Tab. 3). Obwohl die schwach negativen, IR-spektroskopisch in hochverdünnter Lösung bestimmten Aktivierungsentropien auffallen (Tab. 3), läßt sich in keinem Fall ein Einfluß der Wasserstoffbrücken-Assoziate von **1a–c** zweifelsfrei erkennen, die einen positiven ΔS^\ddagger -Wert zur Folge haben könnten. Für die in Tab. 4 zusammengestellten freien Aktivierungsenthalpien bedeuten die positiven Aktivie-

³⁶⁾ K. B. Wiberg, Physical Organic Chemistry, S. 415, Wiley, New York u. a. 1964.

³⁷⁾ W. Walter und E. Schaumann, Liebigs Ann. Chem. 743, 154 (1971).

rungsentropien in *o*-Dichlorbenzol und Benzol, daß bei der Umrechnung auf 25° die bei hoher Temperatur aus Koaleszenzdaten erhaltenen ΔG^\ddagger -Werte der tertiären Thioamide⁷⁾ zunehmen und so der Unterschied zwischen den *N*-Alkyl- und den *N,N*-Dialkyl-Verbindungen noch größer wird.

Bei der schichtchromatographischen Trennung der Rotameren und allen kinetischen Messungen mußten Säurespuren ferngehalten werden, da sie offenbar beschleunigend auf die Isomerisierung wirken. So verlief die präparative Schichtchromatographie nur in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen erfolgreich, und bei Messungen in Chloroform wurde erst nach Behandlung des Solvens mit basischem Aluminiumoxid eine Arrhenius-Gerade erhalten. Die IR-spektroskopisch verfolgten Isomerisierungen in Tetrachlorkohlenstoff ließen sich nur unter Zusatz von 0.1 Vol.-% Triäthylamin zum Lösungsmittel reproduzierbar durchführen, wobei das Amin auf das *E/Z*-Verhältnis im Gleichgewicht, auf die Bandenlage und auf die Bandenbreite der NH-Valenzschwingungsbanden keinen Einfluß hatte. Es geht offenbar keine Wechselwirkung mit dem Thioamid ein. Alle diese Befunde deuten auf eine Säurekatalyse der Isomerisierung, die sich am nächstliegenden über eine *N*-Protonierung zu **6** erklären



läßt. Für Thioamide ist bisher nur eine *S*-Protonierung zu **7** angegeben worden, die jedoch infolge des verstärkten Doppelbindungscharakters der C—N-Bindung zu einem Ansteigen der Rotationsbarriere führen müßte²²⁾. Bei Amidien ist eine Protonierung am Stickstoff jedoch schon mehrfach diskutiert worden³⁸⁾.

Bei Zusatz der 1.3 *m* Menge Trifluoressigsäure zur *E*-Form von **1b** in CDCl_3 bei 0° tritt augenblicklich Isomerisierung ein. Der daraus abzuschätzende ΔG^\ddagger -Wert von weniger als 18.2 kcal/Mol liegt mehr als 6 kcal/Mol unter dem Betrag, der bei Abwesenheit von Säure gefunden wird (Tab. 2). Die Rotation ist jedoch nach Zugabe der Säure auf der NMR-Zeitskala immer noch langsam, wie am Auftreten der Signale des *E*- und *Z*-Isomeren zu beobachten ist. Diese Anisochronie³⁵⁾ bleibt bis 56° erhalten. Mit der Frequenzspaltung der tert.-Butyl-Signale von 3.5 Hz läßt sich ein unterer Grenzwert der freien Aktivierungsenthalpie von 18 kcal/Mol errechnen. Auch beim *N*-Methyl-*N*-benzyl-thioformamid-(*E*) tritt bei Zugabe von Trifluoressigsäure sofort Isomerisierung ein.

³⁸⁾ L. M. Jackman, T. E. Kavanagh und R. C. Haddon, *Org. Magn. Resonance* **1**, 109 (1969); S. R. de Lockerente, O. B. Nagy und A. Bruylants, ebenda **2**, 179 (1970), und dort zitierte Literatur.

Beschreibung der Versuche

Die *NMR-Spektren* wurden mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommen. Die Temperatur wurde mit Hilfe der chemischen Verschiebungen des Methanol- bzw. Äthylenglykol-Spektrums gemessen. — Die *IR-Spektren* wurden mit dem Perkin-Elmer 137 und die kinetischen Messungen (Quarzküvetten, Schichtdicke 1 cm) mit dem Gerät 421 derselben Firma registriert. Zur Aufnahme der *UV-Spektren* wurde das Modell Perkin-Elmer 137 UV benutzt. — Von den untersuchten Verbindungen ist nur das *N-Neopentyl-thioformamid (1b)* noch nicht beschrieben, das aus *Thioameisensäure-O-äthylester* und *Neopentylamin* analog zur Literaturvorschrift¹²⁾ erhalten wurde (Ausb. 49%, Sdp._{0.04} 74–77°. Die Substanz erstarrt im Kühlschrank).

Trennung der geometrischen Isomeren von 1a–c und 2: Bei kristallinen Ausgangssubstanzen wurde durch eintägiges Stehenlassen bei Raumtemp. in Chloroform das Gleichgewicht der Rotameren eingestellt. Die Einzelheiten der präparativen Schichtchromatographie und der Aufarbeitung sind bereits beschrieben³⁹⁾. Abweichend wurde bei Raumtemp. mit Ammoniak gesättigtes Methylchlorid als Laufmittel benutzt und bei –15° mehrfach entwickelt. Bei der Aufarbeitung wurden die Lösungsmittel bei 0° entfernt (Rotationsverdampfer). Die auf einer 20 × 90-cm-Platte trennbare Menge hängt stark vom Isomerenverhältnis und vom *N*-Alkyl-Substituenten ab (Tab. 5). — Das Umkristallisieren der Rotameren erfolgte schnell und ohne Erwärmen aus Chloroform/Petroläther (**1a**), Petroläther (**1b**), Benzol/Petroläther (**1c**) bzw. Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther (**2**). Bei **2** trat dabei offensichtlich erhebliche Isomerisierung ein (Tab. 5).

Tab. 5. Trennung, physikalische Eigenschaften und Analysen der Rotationsisomeren von **1a–c** und **2**

	%Z ^{1,3)} (CDCl ₃)	trennbare Menge ^{a)} [mg]	Ausb. an <i>E</i> -Form [mg]	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
						C	H	N	S	
1a	88	300	15	<i>E</i> : 71–75.5° Z: (Öl)	C ₂ H ₅ NS (75.1)	Ber.	31.97	6.71	18.64	42.58
						Gef.	31.87	6.65	18.04	41.49
1b	57	1600	650	<i>E</i> : 74–76.5° Z: 43–46°	C ₆ H ₁₃ NS (131.2)	Ber.	54.91	9.99	10.67	24.43
						Gef.	55.04	9.94	10.91	23.97
1c	82	700	180	<i>E</i> : 76–79° Z: 64–66°	C ₈ H ₉ NS (151.3)	Ber.	63.54	6.00	9.26	21.20
						Gef.	63.56	6.04	9.02	21.49
2	95	100	3	<i>E</i> : 37–59° ^{b)} Z: 57–59°						
										— ^{c)}

a) Angegeben für eine 20 × 90-cm-Platte.

b) In der Schmelze tritt vollständige Isomerisierung ein. Nach Wiedererstarren beträgt der Schmp. daher 57–59°.

c) Die erhaltene geringe Menge gestattete keine Analyse.

Für die *NMR-spektroskopisch* verfolgten *kinetischen Messungen* wurden Lösungen von **1a–c** in der in Tab. 2 angegebenen Konzentration in dem betreffenden Lösungsmittel hergestellt und gleich nach Lösen sowie später in geeigneten Zeitabständen jeweils 5–8 Integrale über die gedehnten (2 Hz/cm) *N*- α -Alkyl-Signale aufgenommen, wobei durch sorg-

³⁹⁾ W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. **715**, 35 (1968).

fältiges Einstellen der Phasenlage, der Nulllinie sowie möglichst geringer Intensität des Hochfrequenzfeldes auf gute Qualität der Integrale geachtet wurde. Zwischen den Messungen befanden sich die Proben im Thermostaten. Der Temperaturfehler von $\pm 2^\circ$ während des kurzen Aufenthaltes im ebenfalls auf die Meßtemperatur eingestellten Probenkopf des NMR-Spektrometers konnte vernachlässigt werden.

Tab. 6. Gleichgewichtskonzentrationen des *Z*-Isomeren, Halbwertszeiten $t_{1/2}$, Geschwindigkeitskonstanten und freie Aktivierungsenthalpien der $E \rightleftharpoons Z$ -Isomerisierung von **1a** – **c** und **2**

Verbindung (Lösungsmittel, Konz.)	Temp.	<i>c</i> <i>Z</i> [%]	$t_{1/2}$ [Min.]	lg $k_{Z \rightarrow E}$	lg $k_{E \rightarrow Z}$	$\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$
1a (CDCl ₃ /C ₆ D ₆ , 3 Mol-%)	23°	88.3	247.0	–5.260	–4.384	24.45	23.26
	25°	88.9	192.7	–5.177	–4.273	24.50	23.37
	25°	88.9	164.7	–5.109	–4.205	24.41	23.18
	28°	89.0	117.6	–4.967	–4.058	24.46	23.21
	30°	88.7	94.1	–4.857	–3.963	24.48	23.24
	33°	88.2	65.6	–4.683	–3.809	24.48	23.26
	36°	88.0	43.6	–4.499	–3.652	24.47	23.24
1a (C ₆ D ₆ , 7.5 Mol-%)	25°	89.0	134.9	–5.027	–4.119	24.30	23.06
1a (CCl ₄ , 8 · 10 ^{–4} <i>m</i>)	0°	89.8	1441.0	–6.089	–5.143	23.54	22.36
	20.5°	89.8	73.6	–4.797	–3.851	23.61	22.34
	20.75°	89.8	67.1	–4.757	–3.811	23.58	22.31
	31.5°	89.8	21.4	–4.260	–3.314	23.77	22.45
	31.5°	89.8	20.3	–4.237	–3.291	23.74	22.42
	31.5°	89.8	17.3	–4.169	–3.222	23.64	22.33
	32°	89.8	15.7	–4.127	–3.181	23.67	22.44
1b (CCl ₄ , 14 Mol-%)	30°	64.5	313.9	–4.884	–4.624	24.52	24.16
	44°	64.9	52.0	–4.109	–3.841	24.55	24.16
	46°	64.5	36.2	–3.946	–3.686	24.47	24.09
	50°	63.7	21.5	–3.709	–3.465	24.44	24.08
	53°	63.8	18.5	–3.646	–3.399	24.58	24.21
1b (CDCl ₃ , 14 Mol-%)	36°	56.7	269.2	–4.731	–4.614	24.80	24.63
	38°	57.5	216.8	–4.645	–4.514	24.84	24.65
	43°	56.4	108.5	–4.334	–4.221	24.80	24.64
	46°	56.8	74.9	–4.177	–4.057	24.81	24.64
	50°	57.0	40.9	–3.915	–3.793	24.74	24.56
1b (CDCl ₃ , 10 Mol-%)	46°	55.7	68.3	–4.125	–4.026	24.74	24.59
1b (CDCl ₃ , 3 Mol-%)	46°	52.0	47.3	–3.932	–3.897	24.45	24.40
1b (C ₆ D ₆ , 14 Mol-%)	36°	60.5	181.9	–4.602	–4.416	24.61	24.35
	40°	61.9	88.2	–4.301	–4.091	24.51	24.21
	45°	62.5	47.4	–4.040	–3.818	24.53	24.14
	46°	62.1	40.7	–3.959	–3.770	24.51	24.19
	50°	62.0	23.5	–3.730	–3.517	24.47	24.15
	50°	62.2	22.6	–3.714	–3.498	24.45	24.13

Fortsetzung Tab. 6

Verbindung (Lösungsmittel, Konz.)	Temp.	cZ [%]	t _{1/2} [Min.]	lg k _{Z→E}	lg k _{E→Z}	ΔG _{Z→E} [‡] [kcal/Mol]	ΔG _{E→Z} [‡] [kcal/Mol]
1b (<i>o</i> -Dichlor- benzol, 14 Mol-%)	38°	61.1	127.1	-4.451	-4.256	24.56	24.29
	38°	61.1	122.3	-4.434	-4.239	24.54	24.26
	42°	61.3	73.1	-4.213	-4.014	24.54	24.26
	45°	61.6	43.8	-3.996	-3.788	24.47	24.17
	48°	61.2	29.9	-3.824	-3.627	24.45	24.16
	154.5° ^{a)}	„61.2“	—	+0.816	+1.014	22.93	
174° ^{a)}	„61.2“	—	+1.434	+1.631	22.75		
1b (CCl ₄ , 8 · 10 ⁻⁴ m)	19.75°	52.4	199.1	-4.559	-4.517	23.23	23.18
	20.5°	52.4	162.9	-4.472	-4.430	23.18	23.12
	23°	52.7	104.5	-4.282	-4.234	23.12	23.06
	31°	52.5	45.2	-3.916	-3.872	23.25	23.19
	31.5°	52.5	41.1	-3.875	-3.830	23.23	23.17
	31.5°	52.4	42.7	-3.890	-3.848	23.26	23.20
	32°	52.4	40.0	-3.862	-3.819	23.26	23.20
1c (CDCl ₃ , 10 Mol-%)	25°	82.2	168.9	-4.913	-4.250	24.14	23.24
	28°	82.4	119.5	-4.770	-4.009	24.19	23.27
	30°	82.4	94.2	-4.666	-3.995	24.21	23.28
	33°	82.3	70.3	-4.536	-3.869	24.28	23.34
	36°	82.5	45.8	-4.347	-3.684	24.26	23.32
	36°	82.5	48.8	-4.375	-3.711	24.29	23.36
1c (C ₆ D ₆ bzw. <i>o</i> -Dichlor- benzol, 3 bzw. 10 Mol-%)	25°	83.6	107.0	-4.752	-4.044	23.92	22.96
	28°	84.1	62.8	-4.535	-3.810	23.87	22.87
	30°	84.0	51.9	-4.447	-3.728	23.91	22.91
	33°	84.0	33.9	-4.264	-3.544	23.90	22.89
	36°	84.2	20.8	-4.057	-3.329	23.84	22.82
	160° ^{a)}	„83.6“	—	0.857	1.565	22.09	
149° ^{a)}	„83.6“	—	1.020	1.757	21.82		
1c (CCl ₄ , 8 · 10 ⁻⁴ m)	0°	85.6	727.1	-5.641	-4.866	22.98	22.01
	20.25°	85.6	50.0	-4.478	-3.704	23.16	22.13
	20.25°	85.6	50.5	-4.482	-3.708	23.17	22.13
	31°	85.7	16.5	-3.998	-3.221	23.37	22.29
	31.75°	85.6	11.9	-3.852	-3.079	23.32	22.14
	32°	85.6	13.9	-3.923	-3.149	23.34	22.26
	32.5°	85.6	12.5	-3.874	-3.100	23.31	22.23
2 (CCl ₄ , 8 · 10 ⁻⁴ m)	0°	95.9	35.3	-4.875	-3.504	22.02	20.31
	0°	95.5	32.3	-4.797	-3.466	21.93	20.26
	28°	95.5	0.9	-3.240	-1.909	22.09	20.25
	28°	95.9	1.2	-3.410	-2.038	22.32	20.43
	28°	95.5	0.9	-3.246	-1.915	22.10	20.26
	28°	95.9	1.3	-3.450	-2.079	22.38	20.49
2 (CHCl ₃ , 9 · 10 ⁻⁵ m)	23°	98.0	10.7	-4.664	-2.975	23.64	21.35
	23°	98.0	6.1	-4.420	-2.729	23.31	21.02

a) Koaleszenzwerte.

Die Auswertung der IR-spektroskopisch verfolgten Isomerisierungen erfolgte nach der Grundlinienmethode⁴⁰⁾, bei der ausgehend von einer durch den „leeren“ Bereich neben den NH-Valenzschwingungsbanden vorgegebenen Grundlinie die Durchlässigkeiten aus der

⁴⁰⁾ C. N. R. Rao, Chemical Applications of IR Spectroscopy, S. 533, Academic Press, New York und London 1963.

Peakhöhe bestimmt werden. Die Einhaltung einer konstanten Temperatur während der im IR-Spektrometer durchgeführten kinetischen Messungen wurde dadurch erschwert, daß im Strahlengang des Geräts in kurzer Zeit deutliche Erwärmung auf 30° eintrat. Daher wurden einmal Meßreihen in der Weise aufgenommen, daß die Probelösung im Strahlengang des Spektrometers belassen wurde. Die Auswertung wurde dann nach der anfänglichen Erwärmung begonnen, an die sich eine Periode nahezu konstanter Temperatur anschließt. Bei anderen Meßreihen wurde jeweils möglichst schnell ein Spektrum registriert und die Substanz zwischen den einzelnen Messungen in einem Thermostaten belassen, oder es wurden für die Aufnahme eines Spektrums jeweils kleine, später verworfene Anteile einer in einem Thermostaten aufbewahrten Probelösung benutzt. In beiden Fällen dürfte der Temperaturfehler keine Rolle spielen, zumal im Arrhenius-Diagramm ein eindeutig linearer Zusammenhang gefunden wurde. Insgesamt sind die IR-Ergebnisse jedoch wegen der geringen Zahl der Meßpunkte pro Messung (6–10) weniger genau als die NMR-Daten.

Die Auswertung der in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen Integrationsstufen bzw. Durchlässigkeiten ist oben bereits beschrieben (vgl. auch I. c.^{26,39}). In die Arrhenius-Geraden gehen jeweils mindestens fünf Meßreihen ein, die in einem Temperaturintervall von mindestens 10° aufgenommen wurden (Tab. 6). Alle Rechnungen wurden mit einem ALGOL-Rechenprogramm¹³) am Rechenzentrum der Universität Hamburg ausgeführt.

[451/70]