

Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch
NMR-Spektroskopie, XXVI^{1, 2)}

Lösungsmittel- und säurekatalysierte *Z,E*-Topomerisierung eines Hydrazons

Hans-Otto Kalinowski, Horst Kessler*, Dieter Leibfritz und Adalbert Pfeffer

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., D-6000 Frankfurt/M.,
Sandhofstr.

Eingegangen am 29. November 1972

Es wird ein empirisches Verfahren zur Abschätzung von Barrieren der planaren Inversion vorgeschlagen. Der nicht mit der Berechnung im Einklang stehende Meßwert des *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazons des Acetons wurde auf einen katalytischen Lösungsmittelleffekt zurückgeführt. Als wirksam erwiesen sich chlorhaltige Lösungsmittel, die häufig als D-NMR-Solventien benutzt werden. Zur Deutung werden Donator-Akzeptor-Komplexe und Hydrazon-Enhydrazin-Tautomerie diskutiert.

Detection of Intramolecular Mobility by N.M.R. Spectroscopy, XXVI^{1, 2)}

Z,E-Topomerization of a Hydrazone Catalyzed by Solvents and Acids

An empirical procedure is proposed to calculate the barriers of inversion on planar nitrogen. The deviation of the experimental compared with the calculated value for *N*-methyl-*N*-phenylhydrazone of acetone is found to be due to a catalytical solvent effect. This behaviour is especially observed in chlorinated solvents, which are widely used in D-n.m.r. spectroscopy. A donor-acceptor complex between substrate and solvent as well as the hydrazone-enhydrazine-tautomerism are discussed.

Kürzlich berichteten Shvo und Nahlieli³⁾ über die NMR-spektroskopisch beobachtbare *syn-anti*-Topomerisierung⁴⁾ einiger Hydrazone. Sie bestimmten Barrieren „der Inversion“ in der Größenordnung von 21—24 kcal/mol. Nach unseren Erfahrungen sollten die Inversionsbarrieren in diesen Verbindungen aber weit größere Aktivierungsenergien erfordern^{1, 5)}. Als exemplarisches Beispiel haben wir daher das Aceton-methylphenylhydrazon unter verschiedenen Bedingungen genauer untersucht.

Empirische Abschätzung der Inversionsbarriere

Für die pyramidale Inversion lassen sich Inversionsbarrieren am Stickstoff mit Hilfe empirisch ermittelter Substituentenkonstanten abschätzen⁶⁾. Man erhält dabei die

¹⁾ XXV. Mittel.: H.-O. Kalinowski und H. Kessler, Topics in Stereochem. (Herausgeber N. C. Allinger und E. L. Eliel), Bd. 7, Wiley-Interscience, New York, London, S. 295 ff., 1972.

²⁾ Aus der Diplomarbeit A. Pfeffer, Univ. Tübingen 1971.

³⁾ Y. Shvo und A. Nahlieli, Tetrahedron Lett. **1970**, 4273.

⁴⁾ G. Binsch, E. L. Eliel und H. Kessler, Angew. Chem. **83**, 618 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 570 (1971).

⁵⁾ H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1971).

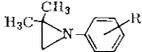
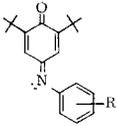
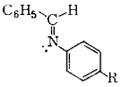
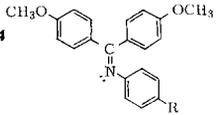
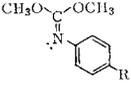
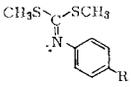
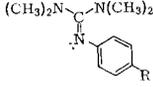
⁶⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron Lett. **1970**, 4289, 4293, 4297.

Barriere für ein Z-substituiertes Amin ΔG_Z^\ddagger nach Gleichung (1), in der z eine Konstante für den Substituenten und $\Delta G_{CH_3}^\ddagger$ die Barriere für das methylsubstituierte Amin darstellt. Gleichung (1) wurde auf eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung zurückgeführt⁷⁾.

$$\Delta G_Z^\ddagger = z \cdot \Delta G_{CH_3}^\ddagger \quad (1)$$

Die Analogie zwischen pyramidaler und planarer Inversion^{1,5,8)} legt nahe, daß die Substituentenkonstanten z auch für die planare Inversion^{1,5)} gelten. Dies ist in erster Näherung auch der Fall¹⁾. Einen Hinweis liefern hierfür die *Hammett*-schen ρ -Werte der N-Inversion N-aryl-substituierter Aziridine und Imine; alle ρ -Werte sind positiv und von ähnlicher Größe (s. Tab. 1). Zum Vergleich der Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde auf 25°C bezogen, da ρ -Werte temperaturabhängig sind^{9,10)}.

Tab. 1. Hammett-Korrelationen der N-Inversion^{a)}

Substanzklasse	v ^{b)}	Solvens	T(°C)	ρ	$\rho_S^c)$	Lit.
1 	6	CF ₂ Cl ₂	-60	2,8	2,0	11)
2 	12		100	1,5	1,9	12)
3 	7	C ₂ H ₅ OH	20	2,0	2,0	13)
4 	4	CCl ₄	62	1,7	1,9	14)
5 	5	(CD ₃) ₂ CO	-10	1,6	1,4	15)
6 	7	(CD ₃) ₂ CO	-25	1,6	1,3	15)
7 	11	CDCl ₃ /CS ₂	-50	2,95	2,2	16)

a) Alle Korrelationen erfolgen mit σ^- ; b) Zahl der Meßwerte; c) auf 25° bezogene Hammett-Konstanten.

7) J. Stackhouse, R. D. Baechler und K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3444.

8) J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970).

Tab. 2. Berechnete und beobachtete Inversionsbarrieren in Guanidinen (in kcal/mol)

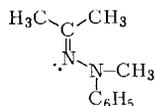
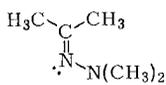
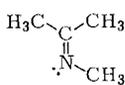
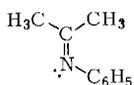
Z	z ⁷⁾	Reihe a		Reihe b				
		Solvens ^{a)}	$\Delta G_{\text{obs.}}^{\ddagger, 17, 18}$	$\Delta G_{\text{exp.}}^{\ddagger}$	Solvens ^{a)}	$\Delta G_{\text{obs.}}^{\ddagger, 17, 18}$	$\Delta G_{\text{exp.}}^{\ddagger}$	
8	C ₆ H ₅	0.59	CS ₂ /CDCl ₃	<10	7.2	CS ₂ /CDCl ₃	12.1	b)
9	CH ₂ C ₆ H ₅	0.93 ^{c)}	CH ₂ Cl ₂	11.7	b)	CCl ₄	18.5	19.1
10	CH ₃	=1	CH ₂ Cl ₂	12.2	12.6	CCl ₄	19.1	20.5
11	N(CH ₃) ₂	1.45	DPE	21.0	18.2	DPE	>25	29.8
12	OCH ₃	1.75	DPE	23.2	22.0	DPE	>25	35.9

a) DPE = Diphenyläther. – b) Bezugswert. – c) Erhalten aus *N*-Benzylaziridin: $\Delta G_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}^{\ddagger} = 20.9$ kcal/mol¹⁹⁾, und *N*-Methylaziridin: $\Delta G_{\text{CH}_3}^{\ddagger} = 22.4$ kcal/mol^{6, 20)}.

Leider fehlt es bisher an einer hinreichend großen Zahl verlässlicher Messungen planarer Inversionsbarrieren mit nicht arylsubstituierten Iminen. Dies liegt zum einen an präparativen Schwierigkeiten und zum anderen auch daran, daß bei den im Vergleich zur pyramidalen Inversion höheren Barrieren der planaren Inversion alternative Mechanismen, insbesondere eine katalytische Isomerisierung, nicht immer mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. In Tab. 2 werden einige Messungen an Guanidinen mit den aus Substituentenkonstanten der pyramidalen *N*-Inversion errechneten Barrieren verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend und führte beispielsweise zum Auffinden einer deutlichen Abweichung zwischen gemessener²¹⁾ und berechneter Barriere des 2-Methoxy-1,1,3,3-tetramethylguanidins (**12b**), die schließlich auf Verunreinigung der Substanz und der Lösungsmittel durch Wasser bzw. Säurespuren zurückgeführt werden konnte¹⁷⁾. Im entsprechenden protonierten Guanidin liegt die Koaleszenztemperatur unterhalb Raumtemperatur²²⁾, woraus man schließen kann, daß die Protonenkatalyse auf der intermediären Bildung des Guanidiniumsalzes beruht.

- 9) *M. Raban und F. B. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2180 (1969).
 10) *C. D. Ritchie und W. F. Sager*, *Progr. Phys. Org. Chem.* **2**, 323 (1964).
 11) *J. D. Andose, J. M. Lehn, K. Mislow und J. Wagner*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4050 (1970).
 12) *A. Rieker und H. Kessler*, *Tetrahedron* **23**, 3723 (1967); *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **79**, 997 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 977 (1967).
 13) *G. Wettermark, J. Weinstein, J. Sousa und L. Dogliatti*, *J. Phys. Chem.* **69**, 1584 (1965).
 14) *D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2775 (1966).
 15) *D. Leibfritz und H. Kessler*, *Chem. Commun.* **1970**, 655; *H. Kessler, P. F. Bley und D. Leibfritz*, *Tetrahedron* **27**, 1687 (1971).
 16) *H. Kessler*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2041; *H. Kessler und D. Leibfritz*, *Tetrahedron* **26**, 1805 (1970).
 17) *H. Kessler und D. Leibfritz*, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 53 (1970).
 18) 18a) *H. Kessler*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2041. – 18b) *H. Kessler und D. Leibfritz*, *Tetrahedron* **26**, 1805 (1970).
 19) *A. T. Bottini und J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5203 (1958).
 20) *H. S. Gutowski*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 786 (1958).
 21) *V. J. Bauer, W. Fulmor, G. O. Morton und S. L. Sulfir*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6847 (1968).
 22) *D. Leibfritz*, Dissertation, Univ. Tübingen 1970, und unveröffentlichte Versuche.

Eine ähnliche Diskrepanz mit den empirisch ermittelten Barrieren zeigen die Ergebnisse von *Shvo* und *Nahlieli*³⁾. Die Abschätzung ergibt nämlich für das Aceton-dimethylhydrazon 50 kcal/mol:



$$\Delta G^\ddagger = 20.3 \text{ kcal/mol}^{23)}$$

13

$$\Delta G_{\text{NMe}_2}^\ddagger = \Delta G_{\text{CH}_3}^\ddagger \cdot z_{\text{NMe}_2} \quad z_{\text{NMe}_2} = 1.45$$

mit $\Delta G_{\text{CH}_3}^\ddagger = \frac{\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_5}^\ddagger}{z_{\text{C}_6\text{H}_5}} \quad z_{\text{C}_6\text{H}_5} = 0.59$

$$\text{folgt: } \Delta G_{\text{NMe}_2}^\ddagger = \frac{\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_5}^\ddagger}{z_{\text{C}_6\text{H}_5}} \cdot z_{\text{NMe}_2} = 50.0 \text{ kcal/mol} \approx \Delta G_{\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_5}^\ddagger$$

Im Aceton-methylphenylhydrazon (**13**) sollte die Barriere ähnlich sein; der in Hexachlorbutadien gemessene Wert (21 kcal/mol) ist jedoch weit niedriger. Dies gab Anlaß zu unseren folgenden Untersuchungen²⁴⁾. Zunächst konnten wir die Messungen von *Shvo* und *Nahlieli* reproduzieren, fanden aber noch eine geringe Abhängigkeit der Koaleszenztemperatur der beiden C-Methylsignale des Aceton-hydrazons **13** von der Sauberkeit des Solvens und der Meßkonzentration (Tab. 4). Andererseits zeigt die Messung in gereinigtem Diphenyläther oder in Chinolin, daß bis zur oberen Meßgrenze des NMR-Spektrometers (200°C) keine Linienverbreiterung auftritt. Folglich hat man in Hexachlorbutadien eine Katalyse anzunehmen, für deren Interpretation eine Reihe von Mechanismen in Betracht gezogen und untersucht wurde.

1. Effekt von Säure

Außer bei oben erwähnten Guanidinen wurde die Protonenkatalyse schon früher auch bei der *syn-anti*-Isomerisierung von Oximen²⁵⁾ beobachtet. Das von uns untersuchte Aceton-methylphenylhydrazon (**13**) weist drei basische Zentren auf; A—C sind die Formeln der Protonaddukte. Besonders die C-Protonierung zu C sollte in Analogie zur protonenkatalysierten *Z,E*-Isomerisierung von Enaminen²⁶⁾ und Ketenaminalen²⁷⁾ die Isomerisierung katalysieren.

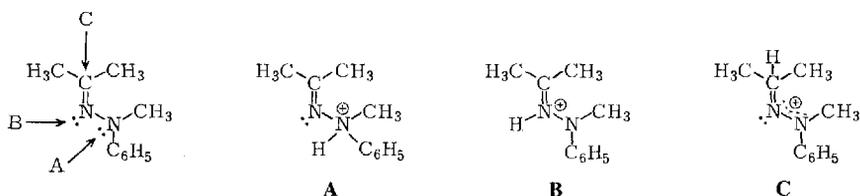
²³⁾ D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967).

²⁴⁾ Während der Abfassung unseres Manuskriptes erhielten wir Kenntnis von der Arbeit, von C. I. Stassinopoulou, C. Zioudrou und G. J. Karabatsos, Tetrahedron Lett. **1972**, 3671 deren Ergebnisse mit den unseren im Einklang stehen.

²⁵⁾ J. Meisenheimer und W. Theilacker in Stereochemie, K. Freudenberg, Herausgeber, S. 964ff., Franz Deuticke, Leipzig, Wien 1933; R. J. W. LeFevre und J. Northcott, J. Chem. Soc. **1949**, 2235; H. Uffmann, Z. Naturforsch. **22b**, 491 (1967); Tetrahedron Lett. **1966**, 4631; R. K. Norris und S. Sternhell, Aust. J. Chem. **19**, 841 (1966); Tetrahedron Lett. **1967**, 97; J. P. Idoux und J. A. Sikorski, J.C.S. Perkin II, **1972**, 921.

²⁶⁾ 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., Int. Ed. Engl. **8**, 458 (1969).

²⁷⁾ H. Kessler, Chem. Ber. **103**, 973 (1970).



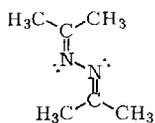
In **A** sollte die planare *N*-Inversion durch die Zunahme der Elektronegativität des N-Substituenten erschwert werden; über die *Rotationsbarriere* in **A** läßt sich keine sichere Voraussage machen; in **B** sollte sie jedoch relativ hoch sein^{28, 29)}. Eine Protonenkatalyse der *Z,E*-Topomerisierung wäre somit über **C** oder durch Protonierung am Iminostickstoff und anschließende Deprotonierung der Methylgruppe zum tautomeren Enhydrazin (s. unten) denkbar. Experimentell beobachtet man beim Zusatz von Trifluoressigsäure (TFA) eine Koaleszenz, deren Temperatur mit steigendem Molverhältnis TFA/Hydrazon absinkt (s. Tab. 3).

Tab. 3. Koaleszenz der C-Methylgruppen in **13** in Diphenyläther unter Zusatz von Trifluoressigsäure (TFA). Lösung 0.2 M an **13**

Molverhältnis TFA/Hydrazon	$\Delta\nu$ Hz	T_c °C
0	12	200
0.037	12	158
0.064	12	140
0.14	13	132
0.22	15	ca. 120

Die Säurekatalyse ist eindeutig, kann jedoch nicht für die niedrige Koaleszenz in Hexachlorbutadien (HCB) verantwortlich sein, denn selbst für den Fall, daß das HCB nicht frei von Chlorwasserstoff zu halten ist, sind 20 Mol-% Säure nicht anzunehmen. Die niedrige Koaleszenz in HCB muß daher andere Ursachen haben.

Einen ähnlichen Effekt von Säure beobachtet man bei den temperaturabhängigen NMR-Spektren von Acetonazin (**14**). Während ohne Säurezusatz in einer 0.2 M DPE-Lösung von **14** keine Koaleszenz auftritt²⁴⁾, findet man je nach der Menge von TFA Koaleszenzen bis herunter zu ca. 120°. Der Koaleszenztemperatur (170°) von **14** in



14

dem chlorhaltigen Solvens 1,2,4-Trichlorbenzol entspräche ein 10proz. molarer Säureanteil, bezogen auf das Azin. Dies erscheint in dem gereinigten Lösungsmittel unwahrscheinlich.

²⁸⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, Chem. Ber. **104**, 2158 (1971).

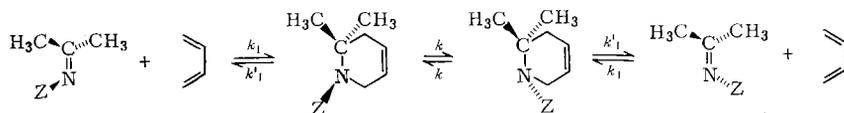
²⁹⁾ S. 329 ff. in I. c. 1).

2. Topomerisierung über einen π -Komplex

Eine weitere mögliche Erklärung für die Solvenskatalyse besteht in der Annahme eines Donator-Akzeptor-Komplexes (CT-Komplex) mit Hexachlorbutadien als Elektronenakzeptor. Zur Prüfung dieser Hypothese setzten wir der Diphenylätherlösung von **13** bis zu 0.15 mol (Löslichkeitsgrenze) Tetracyanäthylen pro mol Hydrazone zu. Es wurde bis 200° ebensowenig eine Koaleszenz beobachtet, wie beim Zusatz von Trinitrobenzol zur Diphenylätherlösung von **13** (steigende Menge bis 4.7 mol pro mol Hydrazone). Die dunkelrote Farbe der Lösung deutet zwar auf die Bildung eines CT-Komplexes; der katalytische Effekt des Hexachlorbutadiens scheint also nicht auf einem π -Komplex der CN-Doppelbindung mit dem Lösungsmittel zu beruhen.

3. Topomerisierung über Cycloadditionen

Eine thermische [4 + 2]-Cycloaddition, anschließende pyramidale Inversion des nun sp^3 -hybridisierten Stickstoffatoms und Retro-Spaltung würde ebenfalls zur *Z,E*-Topomerisierung führen:



Da die Barrieren der pyramidalen N-Inversion wesentlich niedriger sind als diejenigen der planaren Inversion, wäre eine häufige Topomerisierung möglich, falls die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k'_1 groß genug sind. Die Barriere für die pyramidale Inversion läßt sich wie oben erläutert abschätzen zu ca. 10–14 kcal/mol.



$$\Delta G^\ddagger = 7.9 \text{ kcal/mol}^{6)}$$



$$\Delta G^\ddagger = 11.5 \text{ kcal/mol}$$

geschätzte Barriere mit $z_{NR_2} = 1.45$

Allerdings sind [4 + 2]-Cycloadditionen mit CN-Doppelbindungen als en-Komponente bisher nur bei Aktivierung durch elektronenziehende Substituenten am Stickstoff bekannt^{30–32}. Es könnte sich aber bei der oben postulierten Reaktion um eine Diels-Alder-Reaktion mit „inversen Elektronenbedarf“ handeln³².

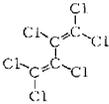
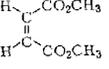
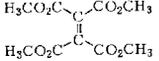
Zur Prüfung der Hypothese wurde die Topomerisierung von **13** in den in Tab. 4 aufgeführten Lösungsmitteln untersucht. Die Messung in dem als Dienkomponente bekannten Hexachlorcyclopentadien scheint die Diels-Alder-Hypothese zu bestätigen, jedoch zeigte auch Tetrachloräthylen einen deutlichen Effekt. Wäre dies durch [2 + 2]-Cycloaddition – auch in diesem Cycloadditionsprodukt ist die Inversion erleichtert – erklärbar, dann sollte auch die Messung in Maleinsäure-dimethylester bzw. Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester zur Koaleszenz führen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

³⁰⁾ J. P. Anselme in „The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond“, Herausgeber S. Patai, S. 318, Interscience Publishers, New York 1970.

³¹⁾ G. Kresze und R. Albrecht, Chem. Ber. **97**, 490 (1964); R. Albrecht und G. Kresze, ebenda **98**, 1431 (1965).

³²⁾ J. Sauer, Angew. Chem. **78**, 233 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 211 (1966).

Tab. 4. *Z,E*-Topomerisierung von **13** in olefinischen Lösungsmitteln

Solvens	Konzentration [mol/l]	$\Delta\nu$ ^{a)} [Hz]	T_c ^{b)} [°C]
	1	11.5 ^{c)}	125 ^{c)}
	0.2	11.5	125 ^{d)}
	0.07	11.5	95
	0.05	11.5	88
	0.2	11.5	95 ^{e)}
	0.2	11	134
	0.2	7.5	>200
	0.2	7.5	>200

a) 60 MHz.

b) Die Reversibilität des Koaleszenzverhaltens wurde jeweils durch mehrfaches Abkühlen und Erwärmen geprüft.

c) Dies entspricht einem ΔG^\ddagger -Wert von 21.0 kcal/mol. *Shvo* und *Nahlieli* fanden $\Delta G^\ddagger = 21.1$ kcal/mol bei $\Delta\nu = 18$ Hz; $T_c = 134^\circ$; Meßfrequenz 100 MHz.

d) Der Ausschluß von Luftsauerstoff durch Entgasung der Probe zeigte keinen Effekt.

e) Oberhalb 140° beginnende Zersetzung.

Darüber hinaus läßt sich auch eine Dimerisierung oder Polymerisierung des Hydrazons durch Koaleszenzmessungen bei verschiedenen Konzentrationen ausschließen, denn im Gegensatz zu dem für diesen Prozeß erwarteten Verhalten sinkt die Koaleszenztemperatur mit abnehmender Konzentration des Hydrazons in Hexachlorbutadien.

4. Effekt des gebundenen Halogens

Die oben angeführten Meßergebnisse weisen den Chloratomen des Lösungsmittels für die katalytische Topomerisierung eine entscheidende Rolle zu. Daß dies nicht auf olefinisch gebundenes Chlor beschränkt ist, zeigt eine Messung in Tetrachloräthan (s. Tab. 5).

Tab. 5. Weitere Koaleszenzmessungen von **13** (0.2 M, 60 MHz)

Solvens	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]
Äthylenchlorid	8	186
1,2,4-Trichlorbenzol	10.5	> 205 starke Verbreiterung
1,2-Dichlorbenzol	11	> 177 starke Verbreiterung
Brombenzol	18 ^{a)}	> 160
1-Bromnaphthalin	17	> 200 (Lit. ²⁴⁾

a) Messung bei 90 MHz.

Auch in chlorierten Benzolen wird zumindest eine starke Verbreiterung der C-Methyl-Signale des Acetonhydrazons gefunden, während Monobromaromaten keinen meßbaren Effekt zeigen. Da chlorhaltige Lösungsmittel wegen der guten Lösungseigenschaften und wegen des Fehlens von störenden Signalen im Protonenspektrum sehr häufig zu D-NMR-Messungen herangezogen werden, ist die Kenntnis dieses Effektes und sein Verständnis für die Interpretation von Aktivierungsparametern von großer Bedeutung.

Komplexe halogen-haltiger Verbindungen mit Elektronen-Donator-Molekülen wurden schon durch UV.³³⁾ IR.³⁴⁾ und Raman-Spektroskopie³⁵⁾, Wärmemessungen³⁶⁾ und Röntgenstrukturanalyse³⁷⁾ mehrfach beobachtet. Auch das Radikal Di-*tert*-butyl-nitroxid vermag schwache Donator-Akzeptor-Komplexe mit Halogenverbindungen zu bilden, wie ¹³C-NMR-Messungen ergaben³⁸⁾. Die Chloratome können dabei wegen der energetisch niedrig liegenden unbesetzten d-Orbitale als Lewis-Säure wirken; es wäre jedoch auch denkbar, daß das σ^* -Orbital der C-Cl-Bindung das Akzeptororbital darstellt. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse nicht möglich.

Die Katalyse der *Z,E*-Topomerisierung durch chlorhaltige Lösungsmittel läßt sich nun ähnlich wie die Protonenkatalyse des gleichen Prozesses interpretieren:

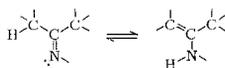
a) durch teilweise Komplexierung am Imin-Kohlenstoff und Rotation um die CN-Bindung;

b) durch Hydrazon-Enhydrazin-Tautomerie.

Gegen die Annahme a) spricht, daß kein katalytischer Effekt chlorhaltiger Lösungsmittel bei der Rotation um die CC-Doppelbindung in Ketenaminalen gefunden wurde³⁹⁾. Die Katalyse der Tautomerisierung (b) wird unserer Meinung nach durch die Komplexierung am Aminstickstoff eingeleitet, wodurch die Acidität der H-Atome der C-CH₃-Gruppen erhöht wird. Zusätzliche Argumente für diese Interpretation sind im nächsten Kapitel besprochen.

5. Hydrazon-Enhydrazin-Gleichgewicht

Ketimine, deren α -Kohlenstoffatome Wasserstoff gebunden haben, können zu Enaminen tautomerisieren^{40,41)}, in denen Rotation um die formale CN-Einfachbin-



³³⁾ D. P. Stevenson und G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc. **84**, 149 (1962); R. Anderson und J. M. Prausnitz, J. Chem. Phys. **39**, 1225 (1963).

³⁴⁾ P. Datta und G. M. Barrow, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3053 (1965).

³⁵⁾ D. A. Bahnick und W. P. Person, J. Chem. Phys. **48**, 1251 (1968).

³⁶⁾ K. W. Morcan und D. N. Travers, Trans. Faraday Soc. **63**, 2063 (1966).

³⁷⁾ J. P. Lorand, Tetrahedron Lett. **1971**, 2511.

³⁸⁾ I. Morishima, T. Inubushi, K. Endo, T. Yonezawa und K. Goto, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4812 (1972).

³⁹⁾ A. Walter, Diplomarbeit Univ. Tübingen 1972.

⁴⁰⁾ H. Ahlbrecht, Tetrahedron Lett. **1971**, 545; H. Ahlbrecht und S. Fischer, Tetrahedron **26**, 2837 (1970).

⁴¹⁾ W. B. Jennings und D. R. Boyd, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7187 (1972).

dung gegenüber der Inversion des Iminstickstoffes wesentlich erleichtert ist. Diese Tautomerisierung würde sowohl durch Protonenkatalyse als auch durch Komplexbildung am Iminstickstoff wesentlich erleichtert. Falls dieser Mechanismus für die *Z,E*-Topomerisierung verantwortlich ist, sollte die Geschwindigkeit des Protonenaustausches als geschwindigkeitsbestimmender Schritt mit derjenigen der Topomerisierung im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sein.

Zur Überprüfung setzten wir der Lösung des *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazons von Hexadeuterioacetone D_6 -**13** (Deuterierungsgrad 87%) eine kleine Menge (10 Mol-%) der nichtdeuterierten Verbindung **13** zu. Beide Verbindungen konnten infolge der unterschiedlichen chemischen Verschiebung nebeneinander im NMR-Spektrum erfaßt werden. Der H/D-Austausch, der wegen des großen Überschusses D_6 -**13** pseudoerster Ordnung ist, erfolgte in Diphenyläther, Dideuteriotetrachloräthan und Hexachlorbutadien mit zunehmender Geschwindigkeit. In C_4Cl_6 und $C_2D_2Cl_4$ erfolgte der Austausch schon bei ca. 50°C in wenigen Minuten, in Diphenyläther jedoch erst bei 120°C mit vergleichbarer Geschwindigkeit.

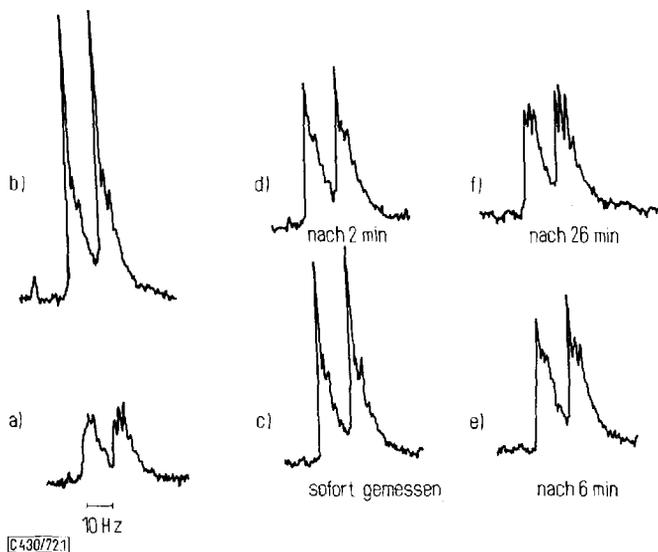


Abb. Signale der Methylgruppe im 1H -NMR-Spektrum von D_6 -**13** und **13** in $C_2D_2Cl_4$ (90 MHz) bei 321 K
a) D_6 -**13**. b) Nach Zugabe von **13**. c–f) erwärmt auf 331 K

Aus dem Signalabfall von **13** in $C_2D_2Cl_4$ läßt sich ein Wert $\Delta G_{H/D}^{\ddagger}$ zu etwa 23 kcal/mol abschätzen (in Diphenyläther $\Delta G_{H/D}^{\ddagger} > 25$ kcal/mol). Die gemessene Barriere steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem ΔG_c^{\ddagger} -Wert der *Z,E*-Topomerisierung in diesem Lösungsmittel.

In den chlorhaltigen Lösungsmitteln erfolgt also der H/D-Austausch rascher als in Diphenyläther. Wir führen dies auf die Akzeptoreigenschaften des Chlors gegenüber dem Elektronenpaar des Iminstickstoffes zurück, wobei die Art der Wechselwirkung noch unklar ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Topomerisierung in **13** nach einem vorgelagerten Tautomeriegleichgewicht durch Rotation um die CN-Einfachbindung erfolgt. Die aus der Temperaturabhängigkeit der C_{α} -H-Signale bestimmten Energiebarrieren betreffen daher die Prototropie. Wir nehmen an, daß der von uns am Beispiel von **13** untersuchte Effekt auch für die anderen in l. c.³⁾ beobachteten Topomerisierungen verantwortlich ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die NMR-Messungen wurden an einem Varian A 60-Gerät (60 MHz) und einem Bruker HX-90-Gerät (90 MHz) durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einer internen Äthylenglykol-Kapillare nach dem üblichen Auswerteverfahren.

Alle Lösungsmittel wurden vor den Messungen sorgfältig gereinigt. Die Substanzen **13**⁴²⁾ und **14**⁴³⁾ wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt. D_6 -**13** erhielten wir analog zu **13** aus Deuterioaceton und *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazin in D_2O/CD_3CO_2D .

⁴²⁾ Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. X/2, S. 225, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967; *G. J. Karabatsos* und *K. L. Krumel*, *Tetrahedron* **23**, 1105 (1967).

⁴³⁾ *T. H. Curtius* und *E. Zinkeisen*, *J. Prakt. Chem.* **58**, 315 (1898).