

Protonenresonanz-Untersuchungen zur inneren Rotation, 10¹⁾

Konformation und Stereodynamik dipolarer cyclischer Enamine und Hydrazone

Ulrich Kölle*²⁾, Bernd Kolb³⁾ und Albrecht Mannschreck⁴⁾

Institut für Organische Chemie, Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg, und

Institut für Chemie, Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 19. November 1979

Die 2-Aminomethylen- und 2-Hydrazono-Derivate **1–6** carbo- und heterocyclischer 1,3-Dicarbonylverbindungen, die bis zu vier Rotationsisomere bilden können, wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Aus den ¹H-Signalen äquilibrierender Lösungen lassen sich die Isomerenzusammensetzungen der kristallisierten Verbindungen ableiten. Freie Enthalpien der Aktivierung für die Rotation um die =C–N- bzw. C=C-Bindung der Enamine und um die =N–N- bzw. C=N-Bindung der Hydrazone wurden durch Linienverbreiterungsmessungen bestimmt (Tabellen 4, 5 und 6). Diese Ergebnisse wurden mit solchen aus Äquilibrierungsmessungen (Tab. 4) verglichen, die durch präparative Trennung bzw. Anreicherung der =C–N-Rotationsisomeren von Enaminen möglich wurden. Elektronische und sterische Beiträge zu den Rotationsbarrieren werden diskutiert.

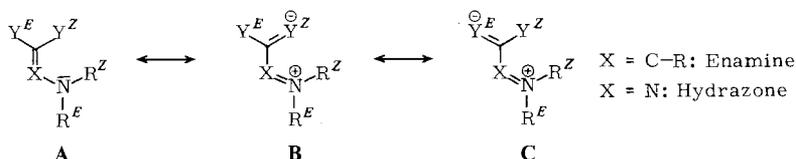
Proton Magnetic Resonance Studies of Internal Rotation, 10¹⁾

Conformation and Stereodynamics of Dipolar Cyclic Enamines and Hydrazones

2-Aminomethylene and 2-hydrazono derivatives **1–6** of carbocyclic and heterocyclic 1,3-dicarbonyl compounds which may form up to four rotational diastereoisomers were investigated by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The isomeric compositions of the crystalline compounds can be deduced from the ¹H signals of equilibrating solutions. Free enthalpies of activation for rotation about the =C–N and C=C bonds of the enamines and about the =N–N and C=N bonds in the hydrazones were determined by line broadening measurements (Tables 4, 5, and 6). These findings were compared with the results (Table 4) of equilibrations of =C–N rotamers of enamines which were obtained by separation or enrichment at a preparative scale. Electronic and steric contributions to the rotational barriers are discussed.

Polare Enamine **A** (X = C–R) mit elektronenanziehenden Substituenten Y am β-C-Atom weisen wegen der Beteiligung der Grenzformeln **B** und **C** am Grundzustand der Moleküle eine mehr oder weniger große Rotationsbehinderung um die formale =C–N-Einfachbindung sowie eine erleichterte Rotation um die C=C-Doppelbindung auf⁵⁾. Bei den Substituenten Y handelt es sich meist um Carbonyl-, Nitril- oder Nitrofunktionen, die jedoch eine maximale elektronenanziehende Wirkung nur entfalten können, wenn das Molekülgerüst eben ist. Bei einem Vergleich der freien Aktivierungs-

enthalpien der inneren Rotation um die =C–N- bzw. die C=C-Bindung von Enaminen⁵⁾ wird deutlich, daß neben der Polarität der Gruppen Y auch deren Raumbedarf von Bedeutung ist. So sinken die Schwellen ab, wenn R im Fragment X = C–R nicht Wasserstoff, sondern eine Alkylgruppe ist, und wenn die Reste am Aminostickstoff sperriger als die Methylgruppe sind. Das Studium elektronischer und sterischer Effekte verspricht demnach besonderen Erfolg, wenn die polaren Gruppen Y^E und Y^Z in geeigneter Weise zum Ring geschlossen sind.



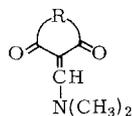
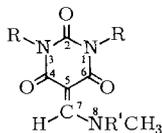
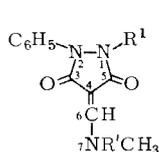
Im 4-(Dimethylaminomethylen)-3,5-pyrazolidindion **1b** war eine behinderte Rotation um die =C–N-Bindung qualitativ festgestellt worden⁶⁾, für die wir die ungewöhnlich hohe Schwelle von $\Delta G^\ddagger = 90.0 \text{ kJ/mol}$ ermittelten^{7,8)}. Damit erhob sich die Frage, ob diese Schwelle auf besondere konjugative Eigenschaften des heterocyclischen Ringsystems zurückzuführen sei⁹⁾ oder ob sie auch in den Aminomethylen-Derivaten nicht-konjugierter cyclischer 1,3-Dicarbonylverbindungen, z. B. **3a**, auftreten würde. Der Einfluß einer nichtbindenden Wechselwirkung zwischen Y^Z und R^Z auf die Rotationsbarriere sollte durch die Einbeziehung von Enaminen mit *sechsgliedrigem* Ring wie **2** deutlich werden.

Eine behinderte Rotation um die =N–N-Bindung eines polaren Hydrazons ist bisher nur in einem einzigen Fall beobachtet worden⁷⁾. Offenbar haben die Grenzformeln **B** und **C** (X = N) bei Hydrazonen weniger Anteil am Grundzustand als bei Enaminen, so daß die Rotation um die =N–N-Bindung normalerweise bezüglich der NMR-Zeitskala rasch verläuft. Die hohe Schwelle des Aminomethylen-Derivats **1b** läßt nun auch für die entsprechenden Hydrazone **5** und **6** eine NMR-spektroskopisch nachweisbare =N–N-Rotationsbarriere erwarten.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die stereodynamischen Eigenschaften der Enamine **1–4** sowie der Hydrazone **5** und **6**. Ferner werden die Ergebnisse präparativer Trennungen bzw. Anreicherungen von Enaminen mitgeteilt, die bezüglich der =C–N-Bindung zueinander rotamer sind. In einigen Fällen war es daher möglich, kinetische Parameter der inneren Rotation außer mit der üblichen Linienverbreiterungs-Methode auch aus Äquilibrierungsmessungen¹⁰⁾ zu bestimmen, was einen Vergleich der unabhängig voneinander erhaltenen Größen erlaubt.

Synthesen

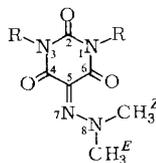
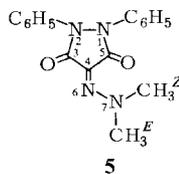
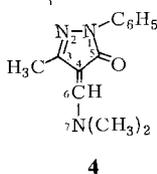
Die untersuchten Enamine sind entweder durch Kondensation der 1,3-Dicarbonylverbindung mit einem Formamid in Acetanhydrid¹¹⁾ oder, schonender und in meist besseren Ausbeuten, einem Formamid-diethylacetal¹²⁾ RR'N–CH(OC₂H₅)₂ dargestellt worden. Ein drittes Verfahren setzt das Natriumsalz der 1,3-Dione mit dem Oxoniumtetrafluoroborat [RR'N=CHOC₂H₅][⊕] BF₄[⊖] in Methanol um¹²⁾. Aus 1-Phenyl-3,5-pyrazolidindion (**8b**) entstand nach dem ersten Verfahren das an N-1 acetylierte Deri-



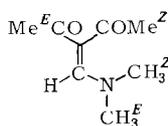
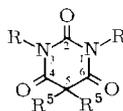
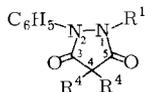
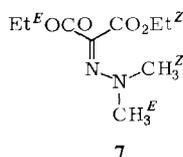
| | R ¹ | R' |
|-----------|-------------------------------|---|
| 1a | CH ₃ | CH ₃ |
| b | C ₆ H ₅ | CH ₃ |
| c | H | CH ₃ |
| d | COCH ₃ | CH ₃ |
| e | CH ₃ | CH ₂ C ₆ H ₅ |
| f | C ₆ H ₅ | CH ₂ C ₆ H ₅ |
| g | H | CH ₂ C ₆ H ₅ |
| h | 2,4-Dinitrophenyl | CH ₂ C ₆ H ₅ |

| | R | R' |
|-----------|-------------------------------|---|
| 2a | C ₆ H ₅ | CH ₃ |
| b | C ₆ H ₅ | CH ₂ C ₆ H ₅ |
| c | CH ₃ | CH ₂ C ₆ H ₅ |

| | R |
|-----------|---|
| 3a | -CH ₂ -CMe ₂ - |
| b | -CH ₂ -CMe ₂ -CH ₂ - |
| c | -O-CMe ₂ -O- |
| d | |



| | R |
|-----------|-------------------------------|
| 6a | C ₆ H ₅ |
| b | CH ₃ |



7

| | R ¹ | R ⁴ |
|-----------|-------------------------------|----------------|
| 8a | C ₆ H ₅ | H |
| b | H | H |
| c | C ₆ H ₅ | Br |

| | R | R ⁵ |
|-----------|-------------------------------|----------------|
| 9a | C ₆ H ₅ | H |
| b | CH ₃ | H |
| c | C ₆ H ₅ | Br |
| d | CH ₃ | Br |

10

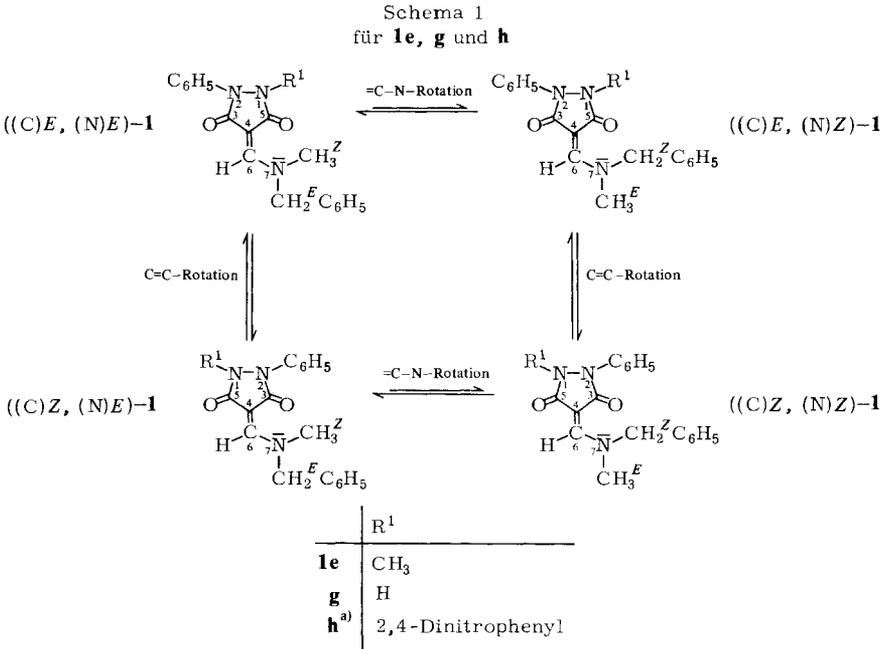
vat **1d**. Nach den beiden letzteren Verfahren erhielten wir aus **8b** die an N-1 unsubstituierten Enamine **1c** bzw. **g**. **1c** ließ sich mit Methyljodid/Kaliumcarbonat zu **1a** methylieren; aus **1g** entstand mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und Kaliumcarbonat das 2,4-Dinitrophenyl-Derivat **1h**.

Die Hydrazone **5**, **6a** und **b** wurden aus den Dibromverbindungen **8c**, **9c** und **d** mit *N,N*-Dimethylhydrazin erhalten.

¹H-NMR-Spektren und Rotameren-Gleichgewichte

Ein Enamin (Hydrazon) mit den Resten $Y^E \neq Y^Z$ und $R^E \neq R^Z$ kann vier Diastereomere bilden, zwei bezüglich der C=C(C=N)- und zwei bezüglich der =C-N(=N-N)-Bindung. Sie sind am Beispiel einiger Enamine in Schema 1 nach der (*E*)/(*Z*)-Nomenklatur^{13,14} benannt. Zum leichteren Verständnis wird im folgenden anstelle der Ziffern der systematischen Nomenklatur ein

den Bindungstyp kennzeichnender Buchstabe vor das (*E*)- bzw. (*Z*)-Symbol gesetzt: (*C*) für die C=C- und (*N*) für die =C-N-Bindung. Anstelle der Benennung (*4E,6E*)-**1e** tritt damit ((*C*)*E*,(*N*)*E*)-**1e**.



a) Für **1h** müssen die Symbole (*C*)*E* und (*C*)*Z* vertauscht werden, weil sich die Priorität der Reste an N-1 und N-2 gegenüber **1e** und **g** umkehrt.

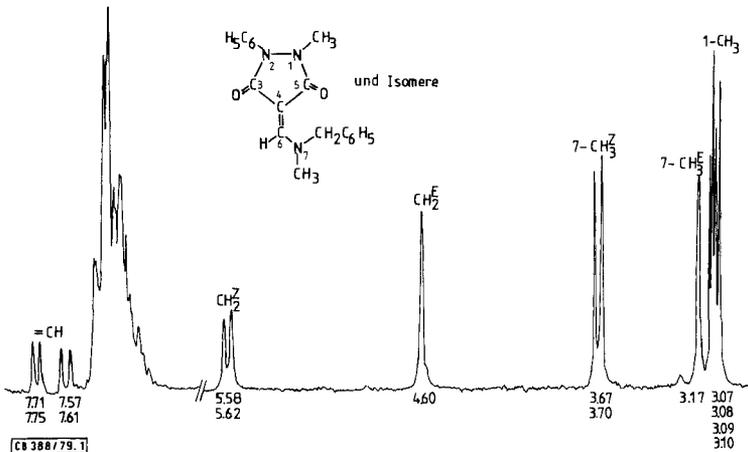


Abb. 1. 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **1e** in CDCl₃. Die Zahlenangaben sind δ-Werte. Spektrale Weite 600 Hz, 37°-Pulse; 12 Durchgänge; 4 K Datenpunkte. Die angegebenen Zuordnungen beziehen sich auf die vier Rotameren von **1e** (Schema 1)

Die Erweiterung der (*E*)/(*Z*)-Nomenklatur auf die Benennung von *Gruppen eines Moleküls*, das ein sp^2 - sp^2 -System enthält, liegt nahe. Hierbei erhält z. B. eine Methylengruppe an einem sp^2 -Zentrum die Benennung CH_2^E , wenn sie dem höher prioritierten Substituenten am anderen sp^2 -Zentrum *entgegensteht*; dies trifft z. B. für die CH_2 -Gruppe im Rotameren (*4E,6E*)-**1e** (Schema 1) zu. In analoger Weise sind einige Gruppen in den Schemata 2 und 3 benannt.

Tab. 1. $\delta(^1H)$ -Werte der aliphatischen und der Methin-Protonen sowie Gleichgewichtskonstanten $K = [((N)Z)-1]_{\infty} / [((N)E)-1]_{\infty}$ der =C-N-Rotameren ((*N*)*E*)-**1** und ((*N*)*Z*)-**1** in $CDCl_3$ bei 30–36 °C. Vgl. Schemata 1–3

| | $7-CH_3^E$ | $7-CH_3^Z$ | CH_2^E | CH_2^Z | $1-CH_3$ ((<i>N</i>) <i>E</i>)- 1 ((<i>N</i>) <i>Z</i>)- 1 | | =CH ((<i>N</i>) <i>E</i>)- 1 ((<i>N</i>) <i>Z</i>)- 1 | | <i>K</i> |
|------------------------|------------|----------------------------|----------|----------------------------|---|----------------------------|--|----------------------------|----------|
| 1a | 3.30 | 3.73 3.76 ^{a)} | — | — | 3.03 3.11 ^{a)} | — | b) | — | — |
| 1b^{c)} | 3.27 | 3.78 | — | — | — | — | b) | — | — |
| 1c^{d)} | 3.23 | 3.70 | — | — | — | — | b) | — | — |
| 1d | 3.28 | 3.73 | — | — | — | — | 7.56 | — | — |
| 1e | 3.17 | 3.67 3.70 ^{a)} | 4.60 | 5.58 5.62 ^{a)} | 3.07 3.09 ^{a)} | 3.08 3.10 ^{a)} | 7.71 7.75 ^{a)} | 7.57 7.61 ^{a)} | 0.78 |
| 1f | 3.04 | 3.69 | 4.50 | 5.48 | — | — | 7.67 | 7.46 | 0.61 |
| 1g | 3.19 | 3.68 3.71 ^{a)} | 4.62 | 5.59 5.62 ^{a)} | — | — | 7.77 | 7.57 | 0.77 |
| 1h | 3.20 | 3.62 3.65 ^{a)} | 4.63 | 5.45 5.48 ^{a)} | — | — | b) | b) | 0.51 |

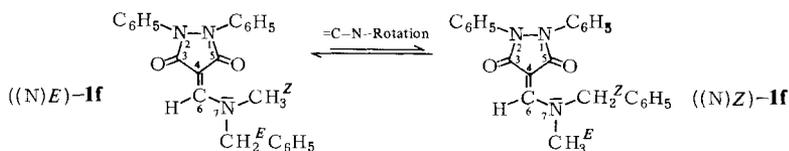
a) Diese Aufspaltung rührt von den C=C-Rotameren ((*C*)*E*)-**1** und ((*C*)*Z*)-**1** her. — b) Das Methin-Signal fällt mit dem Multiplett der Phenyl-Protonen zusammen. — c) Lösungsmittel $[D_6]$ Dimethylsulfoxid. — d) $COCH_3$; $\delta = 2.57$.

Die in Tab. 1 gegebenen Zuordnungen der Signale sind aufgrund folgender Beobachtungen getroffen worden:

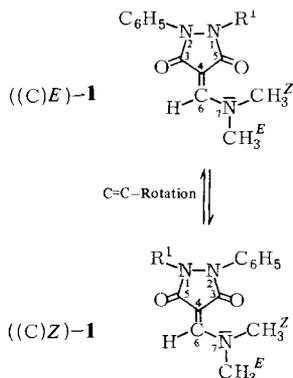
1) Jede Sorte chemisch unterschiedlicher Protonen der Enamine **1** absorbiert in einem charakteristischen Verschiebungsbereich: $\delta = 3.0$ – 3.8 für $7-CH_3$, $\delta = 4.5$ – 5.6 für CH_2 und $\delta = 7.5$ – 7.8 für =CH.

2) Die *N*-Benzyl-*N*-methyl-Verbindungen **1e**–**h** weisen für jede dieser Protonensorten *zwei* Absorptionen unterschiedlicher Intensitäten auf, die den Rotameren bezüglich der =C–N-Bindung zugeordnet werden müssen (z. B. Schema 2). Frisch angesetzte Lösungen dieser Rotameren befinden sich erst nach thermischer Äquilibration, die weiter unten behandelt wird, im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante *K* (Tab. 1) wurde durch Integration geeigneter Signale bestimmt. Geht man nun davon aus, daß aus sterischen Gründen jeweils das ((*N*)*E*)-Rotamere im Gleichgewicht bevorzugt ist und ordnet die Signale ihrer Intensität entsprechend zu, so engen sich die Verschiebungsbereiche (unter Einschluß der *N,N*-Dimethyl-Verbindungen) ein: $\delta = 3.0$ – 3.3 für $7-CH_3^E$, $\delta = 3.6$ – 3.8 für $7-CH_3^Z$, $\delta = 4.5$ – 4.6 für CH_2^E und $\delta = 5.5$ – 5.6 für CH_2^Z . Damit erscheint jeweils die *Z*-ständige, d. h. die der C=O-Funktion nächstliegende Gruppe bei höherem δ -Wert, offenbar weil sie durch die diamagnetische Anisotropie¹⁵⁾ der C=O-Bindung zusätzlich entschirmt wird. Dieser Befund stützt die oben aufgrund der Gleichgewichtslage getroffene Zuordnung.

Schema 2
für **1f**; analog gültig für **2b** und **c**



Schema 3
für **1a**, **c** und **d**



| | R ¹ |
|-----------------------|-------------------|
| 1a | CH ₃ |
| c | H |
| d^{a)} | COCH ₃ |

a) Für **1d** müssen die Symbole (C)*E* und (C)*Z* vertauscht werden, weil sich die Priorität der Reste an N-1 und N-2 gegenüber **1a** und **c** umkehrt.

3) In den Enaminen **1a**, **e**, **g** und **h** mit unterschiedlichen Resten Y^E und Y^Z (Formel A, X = C-H) sind aufgrund der C=C-Isomerie das 7-CH₂^Z- und das CH₂^E-Signal zusätzlich aufgespalten, d. h. stets das Signal derjenigen Gruppe, die sich in Nachbarschaft zum Carbonylsauerstoff und damit in größerer Nähe zu Y^E und Y^Z befindet (Schemata 1 und 3). Die Signale der dem Pyrazolidin-Ring abgewandten Gruppen 7-CH₂^E und -CH₂^Z sind lediglich etwas verbreitert. Eine Zuordnung dieser nur um Δδ = 0.03–0.04 voneinander getrennten Absorptionen (Tab. 1) zu den zugrundeliegenden C=C-Rotameren ist nicht möglich, insbesondere weil deren Intensitätsverhältnis ≈ 1:1 beträgt (s. z. B. Abb. 1).

4) Für Verbindungen, die sowohl am Aminostickstoff als auch an einem Amidstickstoff Methylgruppen besitzen, wird das Koaleszenzverhalten zur Signalzuordnung mit herangezogen. Bei **1e** z. B. verschmelzen bei Temperaturerhöhung zunächst vier nahe beieinanderliegende Methylabsorptionen um δ = 3.1 (Abb. 1) zu einem Dublett, während gleichzeitig die zusätzliche Aufspaltung der Signale bei δ = 3.7 und 5.6 verschwindet. Diese Erscheinungen beruhen auf der Beschleunigung der inneren Rotation um die C=C-Bindung und weisen die vier Absorptionen um δ = 3.1 der Methylgruppe an N-1 zu. Bei noch höherer Temperatur koaleszieren wegen der beschleunigten =C-N-Rotation die verbliebenen sechs Signale für die beiden Methylgruppen und den Methylrest zu drei Singulett.

5) Das 1-acetylierte Enamin **1d** zeigt bei Raumtemperatur drei Signale im Methylbereich (Tab. 1), von denen die beiden bei niedrigerer Feldstärke bei Temperaturerhöhung koaleszieren und somit den Methylgruppen an N-7 zugehören müssen.

6) Signale der 7-Methyl- und -Methylen-Gruppen der Pyrazolidindione **1**, die sich in *E*-Stellung befinden, werden beim Übergang von CDCl_3 zu $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ als Lösungsmittel stärker als *Z*-ständige Gruppen nach niedrigeren δ -Werten verschoben. Beispielsweise ändert dabei das 7- CH_3^E -Signal in **1e** (Abb. 1) seine Lage um $\Delta\delta = -1.2$, während die beiden 7- CH_2^Z -Signale im Mittel nur um -0.4 verschoben werden. Derartige bevorzugte Abschirmungen *E*-ständiger *N*-Alkylgruppen sind bei Carbonamiden wohl bekannt¹⁶⁾.

In den Barbitursäure-Derivaten **2** mit einem sechsgliedrigen Ring liegen die Resonanzen der Methyl- und Methylengruppen (Tab. 2) in Nachbarschaft zum Carbonylsauerstoff im Vergleich zu denen der fünfgliedrigen Heterocyclen um $\Delta\delta \approx 0.4$ bei höherer Feldstärke, während die entsprechenden Signale der vom Ring abgewandten Gruppen ihre Lage etwa beibehalten. Dies führt bei **2c** dazu, daß die Verschiebungsdifferenz zwischen den Methylgruppen an N-8 nurmehr 0.1 ppm ausmacht, wobei eines der Signale mit dem Singulett der Methylgruppen an N-1 und N-3 zusammenfällt. Weiterhin fällt auf, daß die *K*-Werte der Sechsring-Verbindungen **2b** und **c** mit ca. 0.3 (Tab. 2) niedriger liegen als diejenigen der Fünfringe mit Werten um 0.7 (Tab. 1). Diese weitere Benachteiligung der ((*N*)-*Z*)-Rotameren in **2** führen wir auf die im Sechsring erhöhte abstoßende Wechselwirkung zwischen der 8-Benzylgruppe und dem benachbarten Carbonylsauerstoff zurück.

Für die Zuordnung der Methylabsorptionen von **3–6** gelten die obigen Kriterien in entsprechender Weise.

Tab. 2. $\delta(^1\text{H})$ -Werte der aliphatischen und der Methin-Protonen sowie Gleichgewichtskonstanten $K = [((\text{N})\text{Z})\text{-}2]_\infty / [((\text{N})\text{E})\text{-}2]_\infty$ von C–N- bzw. =N–N-Rotameren in CDCl_3 bei 30–36°C. Vgl. Schema 2

| Verbindung | CH_3^E | CH_3^Z | CH_2^E | CH_2^Z | 1- CH_3 , 3- CH_3 | =CH | | <i>K</i> |
|------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|
| | | | | | | ((<i>N</i>)- <i>E</i>)-Rotamer | ((<i>N</i>)- <i>Z</i>)-Rotamer | |
| 2a | 3.13 | 3.26 | – | – | – | 8.21 | – | – |
| 2b | 3.11 | 3.27 | 4.58 | 5.18 | – | a) | – | 0.25 |
| 2c | 3.23 ^{b)} | 3.33 ^{b)} | 4.75 | 5.24 | 3.33, 3.33 ^{b)} | 8.42 | 8.30 | 0.35 |
| 3a | 3.32 | 3.74 | – | – | – | 7.50 | – | – |
| 3b | 3.20 | 3.40 | – | – | – | 8.20 | – | – |
| 3c | 3.32 | 3.40 | – | – | – | 8.14 | – | – |
| 3d | 3.37 | 3.74 | – | – | – | 7.43 | – | – |
| 4 | 3.16 | 3.82 | – | – | – | 6.93 | – | – |
| 5 | 3.76 | 3.90 | – | – | – | – | – | – |
| 6a | 3.49 | 3.82 | – | – | – | – | – | – |
| 6b | 3.48 | 3.82 | – | – | 3.32, 3.38 ^{b)} | – | – | – |
| 7 | 3.24 ^{c)} | | – | – | – | – | – | – |

a) Das Methin-Signal fällt mit dem Multiplett der Phenyl-Protonen zusammen. – b) Zuordnung nicht geklärt. – c) Keine Aufspaltung des Methyl-Signals bis -70°C .

Tab. 3. $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Enamine **1a**, **b**, **f**, **h** und **3b** sowie des Hydrazons **5** in CDCl_3 bei 30–36 °C. Vgl. Schemata 1–3

| | $\text{CH}_3^E, \text{CH}_3^Z$ $\text{CH}_2^E, \text{CH}_2^Z$ $\text{CH}_2^E, \text{CH}_2^Z$ $\text{CH}_2^E, \text{CH}_2^Z$ | C_{ipso} | $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5^e$ C_{ortho} | C_{meta} | C_{para} | C=CH | C=O | Weitere $\text{sp}^2\text{-C}$ |
|-----------|--|-------------------|---|-------------------|-------------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1a | 42.5, 47.1 | 135.4 | 121.0 121.7 | 127.0 | 123.9 124.1 | 152.9 153.1 | 161.0, 164.3 165.1, 168.4 | 86.9, C=CH |
| 1b | 42.6, 47.3 | 136.2 | 120.1 120.8 | 126.5 | 123.3 123.5 | 153.2 | 161.9, 166.8 | 86.2, C=CH |
| 1f | 41.0, 44.8 | 138.5 | 122.3 | 128.7 | 125.5 | 155.5 155.7 | 165.3 | 87.6 88.0, C=CH |
| 1h | 41.3, 45.3 | | a) | | | 156.1 156.3 | 161.3, 164.1 165.9, 168.5 | 86.0, C=CH |
| 3b | 44.5, 48.2 | | – | | | 160.7 | 194.4 | 107.9, C=CH |
| 5 | 48.8, 51.3 | 135.5 136.0 | 120.1 121.3 | 126.5 | 123.9 124.6 | – | 153.8, 160.2 | 111.2, C=N |

a) Die Aren-C-Atome von **1h** zeigen zahlreiche Signale, die nicht zugeordnet werden konnten.

b) Zuordnung nicht geklärt.

c) Die Aufspaltung einiger NC_6H_5 -Signale rührt offenbar von den unterschiedlichen sterischen Anordnungen dieser Gruppen bezüglich des $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Restes her.

¹³C-NMR-Spektren

Wegen der großen Zahl unterschiedlicher Kohlenstoffatome treten bei den hier untersuchten Enaminen und Hydrazonen neben je zwei¹⁷⁾ Signalen für die Methyl- und die Methylenkohlenstoffatome an N-7 weitere Nichtäquivalenzen auf (Tab. 3). In **1b** und **5** ($R^E = R^Z$, $Y^E = Y^Z$ in Formel **A**) erscheinen zwei um $\Delta\delta \approx 5$ getrennte CO-Absorptionen für die Carbonylkohlenstoffatome in 3- und 5-Stellung. Das carbocyclische Dimedonderivat **3b** zeigt dagegen nur eine scharfe Carbonylabsorption. Ebenfalls nur eine, allerdings verbreiterte Resonanz für die CO-Gruppen findet sich bei ((N)E)- und ((N)Z)-**1f** ($R^E \neq R^Z$, $Y^E = Y^Z$), während ((C)E)- und ((C)Z)-**1a** ($R^E = R^Z$, $Y^E \neq Y^Z$) vier Signale ergeben. Insgesamt acht CO-Signale können für **1h** ($R^E \neq R^Z$, $Y^E \neq Y^Z$) erwartet werden, von denen vier getrennt erscheinen, zwei davon verbreitert. Unterschiedliche Substituenten an N-1 und N-2 tragen also weit mehr zur Anisochronie der CO-Kohlenstoffatome bei als verschiedene Reste an N-7.

Eine geringe Aufspaltung um $\Delta\delta = 0.2$ zeigt auch $C=C^6H$ der Enamine, wenn $R^E \neq R^Z$ und/oder $Y^E \neq Y^Z$ gegeben ist (**1a**, **f** und **h** in Tab. 3).

Überraschenderweise finden sich Nichtäquivalenzen auch bei Kohlenstoffatomen der Phenylkerne an N-1 und N-2. Im allgemeinen ist dasjenige Signal aufgespalten, welches seiner Lage und Intensität nach dem *p*-C-Atom des Aromatenrings entspricht, sowie eines der beiden Signale, die den Kohlenstoffatomen der *m*- oder *o*-Position zugehören. Wir ordnen das aufgespaltene Signal den *o*-Positionen zu und nehmen eine unterschiedliche konjugative Elektronenverteilung in den beiden Phenylringen als Ursache für diese Anisochronie an. Die daraus resultierende Absorption der *m*-C-Atome bei niedrigerer Feldstärke im Vergleich zur *o*-Stellung stimmt mit Werten, die an Anilinen¹⁸⁾ gefunden wurden, gut überein. Eine langsame N-Aryl-Rotation als Ursache der Nichtäquivalenz halten wir für unwahrscheinlich, da eine solche bei *o*-unsubstituierten Anilinen und Aniliden nicht beobachtet worden ist.

Rotamerenverhältnisse in den Kristallen von **1e**, **g** und **2c**

Bei den heterocyclischen Enaminen **1** und **2** mit unterschiedlichen Resten am Aminostickstoff überwiegen im thermischen Gleichgewicht stets die ((N)-E)-Rotameren (Tab. 1 und 2). Die beiden Diastereomeren bezüglich der C=C-Bindung liegen ungefähr im Verhältnis 1:1 vor; eine nichtbindende Wechselwirkung zwischen den Resten R und Y ist demnach nicht zu erkennen. Wird z. B. kristallines **1e** bei -20°C in CDCl_3 gelöst und sofort bei Raumtemperatur mittels ¹H-NMR untersucht, so beobachtet man ein Gemisch von ((C)E,(N)E)- und ((C)Z,(N)E)-**1e** im Verhältnis 1:1, d. h. im Kristall liegt ein reines =C-N-Rotamerer vor. Ähnlich ließ sich zeigen, daß die Kristalle von **2c** aus reinem ((N)E)-**2c** bestehen.

Die Äquilibrierung derartiger Lösungen wurde zur Messung der Rotationsschwellen um die =C-N-Bindung benutzt (s. unten).

Messung der Rotationsschwellen

Die freien Enthalpien der Aktivierung für die inneren Rotationen (Tab. 4, 5 und 6) stammen zum größeren Teil aus der Beobachtung der Koaleszenz der ¹H-Signale diastereotoper Gruppen. Die Absorption der *N*-Methylgruppen in **1a** wurde zudem im

Temperaturbereich von 382 – 465 K unter Variation der Geschwindigkeitskonstante der Rotation um die =C–N-Bindung mit berechneten Spektren verglichen. Die daraus gewonnene Arrhenius-Gerade lieferte die in Tab. 4 angegebenen Aktivierungsparameter.

Tab. 4. Freie Enthalpien der Aktivierung für die Rotation um die =C–N-Bindung in Enaminen

| Enamin | Me-thode ^{a)} | Lösungs-mittel | $\Delta\nu^b)$ [Hz] | T [K] | k_T [s ⁻¹] | ΔG^\ddagger [kJ/mol] | ΔG_{398}^\ddagger ^{c)} [kJ/mol] |
|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| 1a | K1 | Ph ₂ O | 48.5 ± 4 | 419 ± 10 | 108 | 87.6 ± 2.0 | 88.4 |
| 1a | LF | Ph ₂ O | | 419.0 ± 0.2 | | 88.8 ± 1.3 | 89.6 |
| 1b | K1 | Ph ₂ O | 56 ± 3 | 433 ± 4 | 124 | 90.0 ± 3.0 ⁷⁾ | 91.3 |
| 1c | K1 | Ph ₂ O | 22 ± 3 | 402 ± 4 | 50 | 86.2 ± 3.0 | 86.3 |
| 1d | K1 | Ph ₂ O | 45.5 ± 3 | 445 ± 7 | 101 | 92.9 ± 2.5 | 94.6 |
| ((N)E)- 1e | K2 | Ph ₂ O | 53.5 ± 4 | 416 ± 7 | 106 | 87.5 ± 2.5 | 88.1 |
| ((N)Z)- 1e | | | | | 88 | 86.8 ± 2.5 | 87.4 |
| ((N)E)- 1e | ÄQ | CDCl ₃ | – | 289 ± 3 | 4.8 · 10 ⁻⁴ | 89.2 ± 1.2 | 85.2 |
| ((N)Z)- 1e | | | | | 6.1 · 10 ⁻⁴ | 88.4 ± 1.2 | 84.5 |
| ((N)E)- 1f | ÄQ | CDCl ₃ | – | 298.5 ± 0.8 | 5.9 · 10 ⁻⁴ | 92.1 ± 0.4 | 91.5 |
| ((N)Z)- 1f | | | | | 9.9 · 10 ⁻⁴ | 90.8 ± 0.4 | 90.2 |
| ((N)E)- 1g | K2 | C ₂ HCl ₃ | 31.5 ± 2 | 399 ± 8 | 46 | 85.3 ± 2.0 | 85.9 |
| ((N)Z)- 1g | | | | | 57 | 84.5 ± 2.0 | 85.2 |
| ((N)E)- 1h | ÄQ | CDCl ₃ | – | 316.8 ± 0.3 | 3.3 · 10 ⁻⁴ | 98.9 ± 1.2 | 96.0 |
| ((N)Z)- 1h | | | | | 5.9 · 10 ⁻⁴ | 97.2 ± 1.2 | 94.3 |
| 2a | K1 | [D ₆]DMSO | 10.5 ± 1 | 385 ± 3 | 23.5 | 85.1 ± 1.0 | 84.6 |
| ((N)E)- 2b | ÄQ | CDCl ₃ | – | 300.2 ± 1.5 | 3.8 · 10 ⁻⁴ | 93.2 ± 2.5 | 89.7 |
| ((N)Z)- 2b | | | | | 15.5 · 10 ⁻⁴ | 89.7 ± 2.5 | 86.2 |
| ((N)E)- 2c | ÄQ | CDCl ₃ | – | 265 ± 3 | 0.71 · 10 ⁻⁴ | 85.9 ± 1.2 | 81.1 |
| ((N)Z)- 2c | | | | | 2.53 · 10 ⁻⁴ | 83.0 ± 1.2 | 78.2 |
| ((N)E)- 2c | K2 | Ph ₂ O | 49 ± 3 | 382 ± 5 | 13.5 | 86.3 ± 1.7 | 85.7 |
| ((N)Z)- 2c | | | | | 34 | 83.4 ± 1.7 | 82.2 |
| 3a | K1 | Ph ₂ O | 45 ± 1 | 442 ± 3 | 100 | 92.6 ± 0.8 | 94.3 |
| 3b | K1 | Ph ₂ O | 17.4 ± 2 | 383 ± 3 | 37.3 | 83.0 ± 0.8 | 82.5 |
| 3c | K1 | Ph ₂ O | 21.0 ± 2 | 398 ± 3 | 39.5 | 85.9 ± 1.2 | 85.9 |
| 3d | K1 | Ph ₂ O | 52.8 ± 0.5 | 408 ± 4 | 115 | 85.1 ± 1.2 | 85.5 |
| 10^{d)} | K1 | CD ₂ Cl ₂ | 53 ± 3 | 260 ± 3 | 117 | 53.2 ± 0.8 | 48.2 |
| 4 | K1 | Ph ₂ O | 64 ± 5 | 381 ± 5 | 142 | 78.2 ± 1.8 | 77.5 |

a) K1: Koaleszenz der CH₃^F- und CH₃^Z-Signale (vgl. Schema 3); diese besitzen gleiche Intensitäten, K2: Koaleszenz der CH₃^F- und der CH₃^Z-Signale (vgl. Schema 1); diese besitzen ungleiche Intensitäten, so daß die kinetische Auswertung¹⁰⁾ unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante K erfolgen mußte. $K = [((N)Z)-1]_\infty / [((N)E)-1]_\infty$; **1e**, $K = 0.78$, 300 K; **1g**, $K = 0.77$, 300 K. $K = [((N)Z)-2c]_\infty / [((N)E)-2c]_\infty = 0.35$, 300 K. LF: Simulation der Linienform, s. Text. ÄQ: Äquilibriumierung eines reinen oder angereicherten =C–N-Rotameren.

b) Verschiebungsdifferenz der CH₃^F- und CH₃^Z-Signale bei 60 MHz und 300 K. Soweit diese wegen der C=C-Rotameren eine weitere Aufspaltung zeigten (vgl. Tab. 1), durfte stattdessen der Mittelwert zur Bestimmung der Verschiebungsdifferenz verwendet werden.

c) Berechnet aus ΔG_T^\ddagger mit Hilfe der für **1a** in Ph₂O gemessenen Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = +36 \pm 8$ kJ/K⁻¹ mol⁻¹ (419 K). Die Aktivierungsenthalpie betrug bei dieser Simulation der Linienform (s. Text) $\Delta H^\ddagger = 103 \pm 2$ kJ mol⁻¹ (419 K).

d) Formel siehe Tab. 7.

Tab. 5. Freie Enthalpien der Aktivierung für die Rotation um die C=C-Bindung in Enaminen (vgl. Schemata 1 und 3), gemessen durch Koaleszenz geeigneter $^1\text{H-NMR}$ -Signale, deren Intensitäten gleich oder nahezu gleich sind

| Enamin | Lösungs- mittel | Verwendete Signale | $\Delta\nu$ [Hz] | ν_0 [MHz] | $T^a)$ [K] | $T_c^b)$ [K] | k_c [s $^{-1}$] | ΔG_c^\ddagger [kJ/mol] |
|------------------------|------------------------------|---|---------------------|------------------|---------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 1a | Chinolin | c) | 4.0 ± 0.4 | 60 | 311 | 327 ± 5 | 9 | 74.3 ± 1.6 |
| ((N)E)-1e | $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$ | 7-CH_3^Z | 2.5 ± 0.1 | 90 | 308 | 335 ± 2 | 3.4 | 78.9 ± 0.8 |
| ((N)E)-1e | $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$ | CH_2^Z | 4.3 ± 0.1 | 90 | 308 | 345 ± 2 | 6.2 | 79.6 ± 0.8 |
| ((N)E)-1h | CDCl_3 | 7-CH_3^Z | 6.4 ± 0.4 | 60 | 253 | 311 ± 3 | 12 | 69.8 ± 1.6 |
| ((N)E)-2c | CDCl_3 | $1\text{-CH}_3,$ 3-CH_3 | 4.6 ± 0.2 | 100 | 213 | 230 ± 5 | 10 | 51.3 ± 1.2 |
| 3a | CD_2Cl_2 | $\text{HC} =$ | 7.5 ± 0.5 | 100 | 208 | 231 ± 3 | 13 | 51.1 ± 1.2 |
| 3a | CD_2Cl_2 | CH_2 | 5.5 ± 0.5 | 100 | 208 | 228 ± 3 | 10 | 50.9 ± 1.2 |
| 10^{d)} | CD_2Cl_2 | $\text{C} - \text{CH}_3^E,$ $\text{C} - \text{CH}_3^Z$ | 10.3 ± 0.5 | 100 | 179 | 197 ± 3 | 22 | 42.5 ± 0.8 |

a) Temperatur, bei der die Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ der verwendeten Signale gemessen wurde.

b) Koaleszenztemperatur.

c) Die verwendeten Signale bei $\delta = 3.28$ und 3.35 kommen den 1-CH_3 - oder den 7-CH_3^Z -Gruppen der C=C-Rotameren ((C)E)-**1a** und ((C)Z)-**1a** (Schema 3) zu.

d) Formel siehe in Tab. 7.

Tab. 6. Freie Enthalpien der Aktivierung intramolekularer Bewegungen in Hydrazonen **5**, **6**, gemessen durch Koaleszenz geeigneter $^1\text{H-NMR}$ -Signale, deren Intensitäten gleich sind

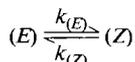
| | Lösungs- mittel | Intramol. Bewegung | Verwendete Signale | $\Delta\nu^a)$ [Hz] | ν_0 [MHz] | $T_c^b)$ [K] | k_c [s $^{-1}$] | ΔG_c^\ddagger [kJ/mol] |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 5 | Ph_2O | = N-N-Rot. | $\text{CH}_3^E, \text{CH}_3^Z$ | 23 ± 3 | 60 | 346 ± 3 | 51 | 73.7 ± 1.0 |
| 5 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | = N-N-Rot. | $\text{CH}_3^E, \text{CH}_3^Z$ | 29 ± 1 | 100 | 350 ± 4 | | 74.2 ± 1.2 |
| 6a | Ph_2O | = N-N-Rot. | $\text{CH}_3^E, \text{CH}_3^Z$ | 12 ± 1 | 100 | 320 ± 4 | 26 | 70.0 ± 1.2 |
| 6b | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | = N-N-Rot. | $\text{CH}_3^E, \text{CH}_3^Z$ | 20.5 ± 1.0 | 100 | 314 ± 4 | 45 | 67.0 ± 1.2 |
| 6b | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | C=N ^{c)} | $1\text{-CH}_3,$ 3-CH_3 | 9.5 ± 1.0 | 100 | 361 ± 8 | 20 | 80.0 ± 2.0 |

a) Verschiebungsdifferenz der verwendeten Signale bei 300 K.

b) Koaleszenztemperatur.

c) Rotation um die C=N-Bindung oder planare Inversion am $\text{sp}^2\text{-N}$ -Atom.

Die =C-N-Schwellen der am Aminostickstoff unsymmetrisch substituierten Verbindungen **1e-h**, **2b** und **c** sind zum einen durch Beobachtung der Koaleszenz der Methylsignale, zum anderen durch thermische Äquilibrierung¹⁰⁾ reiner oder angereicherter (s. unten) =C-N-Rotamerer gemessen worden. Wegen des Gleichgewichts



ergeben sich in diesen Fällen zwei k -Werte und zwei ΔG^\ddagger -Werte (Tab. 4) für jedes Enamin.

Zum besseren Vergleich sind in Tab. 4 neben den freien Aktivierungsenthalpien bei der jeweiligen Koaleszenz- oder Äquilibrierungstemperatur auch auf 398 K umgerechnete Werte angegeben.

Für das offenkettige Enamin **10** geben *Shvo, Taylor* und *Bartulin*¹⁹) eine =C–N-Schwelle an, die mit unserem Befund (Tab. 4) praktisch übereinstimmt. Ihre Feststellung, die C=C-Barriere sei kleiner als 50 kJ/mol (<233 K), konnten wir durch Messung der Koaleszenz bei 179 K ($\Delta G^\ddagger = 42.5 \pm 0.8$ kJ/mol, Tab. 5) präzisieren.

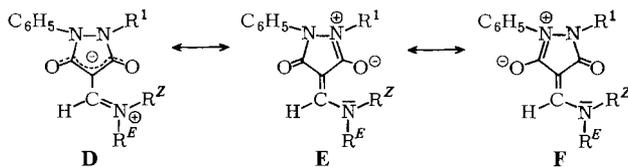
Bei allen hier untersuchten Verbindungen muß grundsätzlich der gleichzeitige Ablauf *zweier* intramolekularer Bewegungen in Betracht gezogen werden²⁰), z. B. die innere Rotation um die =C–N- und C=C-Bindung in den Enaminen (vgl. Schema 1). In allen hier untersuchten Enaminen erfolgt die Koaleszenz der den (C)-Diastereomeren zugehörigen Signale bei niedrigerer Temperatur als die der (N)-Diastereomeren, was sowohl durch die viel geringere Verschiebungsdifferenz jener als auch durch die niedrigere Aktivierungsschwelle der C=C-Rotation bedingt ist. Für **1a** läßt sich nun abschätzen, daß bei der Temperatur von 327 K, bei der die entsprechenden Methyl-Signale koaleszieren, die Geschwindigkeitskonstante der =C–N-Rotation etwa $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Im berechneten Spektrum findet man jedoch bei der gegebenen Verschiebungsdifferenz erst ab Umwandlungsgeschwindigkeiten $\approx 1 \text{ s}^{-1}$ einen merklichen Beitrag zur Linienbreite aufgrund der =C–N-Rotation. Umgekehrt kann man davon ausgehen, daß bei angeregter =C–N-Rotation, d. h. bei $k_{=C-N} \approx 120 \text{ s}^{-1}$, die C=C-Rotation bereits so rasch erfolgt, daß sie ebenfalls keinen Beitrag zur Linienbreite mehr liefert. Die Bestimmung der C=C-Schwellen durch Linienverbreiterung wird, da sie in den vorliegenden Fällen bei einer Temperatur genügend unterhalb der =C–N-Koaleszenz erfolgte, durch die letztere Bewegung nicht beeinflusst. Andererseits stellen die gemessenen =C–N-Barrieren stets Mittelwerte dar, die sich auf *beide* C=C-Rotamere, z. B. ((C)E,(N)E)- und ((C)Z,(N)E)-**1h** in Schema 1, beziehen. – Bei Hydrazonen ist über die relative Höhe der Schwellen der =N–N-Rotation und der C=N-Umorientierung nur wenig bekannt^{1,7)}, doch lassen diese Ergebnisse sowie der analoge Befund an **6b** (Tab. 6) vermuten, daß hier umgekehrt die Rotation um die formale =N–N-Einfachbindung erheblich rascher erfolgt als die C=N-Umorientierung. Nennswerte *Verfälschungen* von ΔG^\ddagger -Werten durch mehrstufige Umwege sollten demnach auch bei den Hydrazonen nicht vorliegen.

Einfache basische Enamine wie *N,N*-Dimethylpropenylamin zeigen eine säurekatalysierte *E/Z*-Isomerisierung bezüglich der C=C-Bindung, die über eine C-Protonierung abläuft²¹). Wir nehmen an, daß eine derartige Katalyse durch unsere Lösungsmittel (Chinolin, $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$, CDCl_3 oder CD_2Cl_2) bei der Messung der C=C-Schwellen (Tab. 5) in unseren schwächeren Basen nicht stattgefunden hat. Jedenfalls ergab der nachträgliche Zusatz einer geringen Menge von Piperidin bzw. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu einigen der gemessenen Lösungen keine Änderung des Koaleszenzverhaltens.

Im ¹H-NMR-Spektrum der 1-Acetylverbindung **1d** in [D₆]Aceton/Pyridin (1:1) zeigen das COCH₃-Signal bei $\delta = 2.60$ und das 7-CH₂-Signal bei 3.77 unterhalb 263 K je eine zusätzliche Aufspaltung zu zwei Singulets unterschiedlicher Intensität. Diese ergeben in beiden Fällen dasselbe Intensitätsverhältnis ($K = 0.63$ bei 230 K), werden also auf zwei Rotamere von **1d** zurückzuführen sein, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Durch Simulation der Spektren nahe der jeweiligen Koaleszenztemperatur erhielt man für COCH₃ $\Delta G^\ddagger = 63.1 \pm 0.8$ (269 K) und für 7-CH₂ $\Delta G^\ddagger = 63.2 \pm 0.8$ kJ/mol (276 K). Die Übereinstimmung dieser Werte zeigt, daß es sich bei den beiden Koaleszenzen um denselben Vorgang handeln muß. Wegen der stark von 1 abweichenden Gleichgewichtskonstante der Rotameren²²), die den Aufspaltungen zugrunde liegen, nehmen wir an, daß die Rotation um die N–COCH₃-Bindung in **1d** behindert ist. Die vermutlich ebenfalls existierenden Rotameren bezüglich der C=C-Valenz (Schema 3) sollten in praktisch gleichen Mengen vorliegen (Tab. 5); diese Rotameren verursachen offenbar bei **1d**, ebenso wie bei **1c** (Tab. 1), keine zusätzlichen Aufspaltungen.

Diskussion der = C – N-Rotationsschwellen der Enamine

Die freien = C – N-Rotations-Aktivierungsenthalpien der Pyrazolidindione **1** liegen im Mittel etwas höher als diejenigen der Barbitursäure-Derivate **2** (Tab. 7). Dieselbe Beobachtung macht man, allerdings deutlicher, beim analogen Übergang von der Fünfring-Verbindung **3a** zum Sechsring **3b**. Wir nehmen an, daß die ebenen Fünfringe **1** und **3a** im Grundzustand die negative Ladung besser übernehmen können (z. B. Grenzformel **D**) als die Sechsringe **2** und **3b**, in denen die Carbonylgruppen möglicherweise zum Enamin-System nicht coplanar angeordnet sind. Eine derartige energetische Anhebung des Grundzustands würde die niedrigeren = C – N-Schwellen in **2** und **3b** erklären.



Die = C – N-Schwellen der ringgeschlossenen Dione **1**, **2** und **3a – d** sind aus ähnlichen Gründen um rund 40 kJ/mol höher als die entsprechende Barriere im offenkettigen **10** (Tab. 7), dessen Z-ständige COMe-Gruppe im Grundzustand weitgehend aus der Enamin-Ebene herausgedreht²³⁾ sein dürfte.

Tab. 7. Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger [kJ/mol] für die innere Rotation um die = C – N- bzw. C = C-Bindung in Enaminen

| Enamin | =C–N ^{a)} | C=C ^{b)} |
|---------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 85–95 | 70–80 |
| 2 | 80–88 | 51,5 |
| 3a | 94,3 | 51,1 |
| 3b | 82,5 | ? |
| 10 | 48,2 | 42,5 |

a) Umgerechnet auf 398 K; vgl. Tab. 4.

b) Bei Temperaturen von 197 – 344 K gemessen; vgl. Tab. 5.

Die Schwelle des Pyrazolinons **4** mit nur einer Carbonylgruppe liegt mit 78 kJ/mol deutlich niedriger als die Barrieren der Pyrazolidindione **1a** und **b** (Tab. 4).

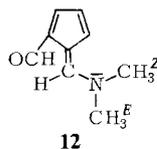
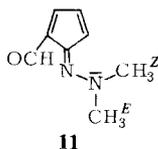
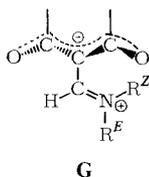
Die Werte für die heterocyclischen Amide **1** und **2** unterscheiden sich nur wenig von denen der Carbocyclen **3a** und **b** (Tab. 7). Damit kann weder der Amid-Mesomerie im Sinne der Grenzformeln **E** und **F**, noch einer cyclischen Konjugation, wie sie von *Berg* und *Sjöstrand*⁹⁾ für analoge Ketenaminale angenommen wird, bei **1** und **2** größere Bedeutung zukommen. Dennoch machen sich elektronenziehende Substituenten an N-1 bemerkbar, was an den =C–N-Schwellen für **1d** und für **1h** in Tab. 4 abgelesen werden kann.

Die für **3d** (Tab. 4) gefundene Schwelle stimmt mit der für 4,5-Dichlor-2-(dimethylaminomethylen)-4-cyclopenten-1,3-dion gemessenen²⁴⁾ ($\Delta G^\ddagger = 93$ kJ/mol, 423K, Hexachlorbutadien) zufriedenstellend überein.

Die gefundene, deutlich positive Aktivierungsentropie für die =C–N-Rotation in **1a** (Fußnote ^{c)} in Tab. 4) steht mit Meßwerten an verwandten Systemen²⁵⁾ in Einklang und zeigt an, daß im Grundzustand, den Grenzformeln **B** und **C** entsprechend, eine weitgehende Ladungstrennung⁹⁾ besteht als im Übergangszustand der Rotation.

Diskussion der C=C-Rotationsschwellen der Enamine

Die C=C-Schwellen der ringgeschlossenen Dione **1**, **2** und **3** sind (ebenso wie deren =C–N-Barrieren, s. oben) *höher* als diejenige im offenkettigen **10** (Tab. 7). Auch hier wirkt sich die zusätzliche Stabilisierung des Grundzustands der planaren Ringverbindungen im Vergleich zu **10** aus, wobei die Übergangszustände **G** aller betrachteten Enamine eine ähnlich günstige Übernahme der negativen Ladung erlauben dürften²⁶⁾.



$$\Delta G_c^\ddagger = 49,4 \text{ kJ/mol}^{7)} \quad \Delta G_c^\ddagger = 71,1 \text{ kJ/mol}^{7)}$$

Die Abstufung²⁷⁾ der ΔG^\ddagger -Werte der C=C-Rotation (Tab. 7) in den Fünfringen **1** (70–80 kJ/mol) und dem Sechsring **2c** (51.3 kJ/mol) kann (wie bei den =C–N-Barrieren, s. oben) auf eine nicht-coplanare Anordnung der Carbonylgruppen bezüglich der C=C-Bindung zurückzuführen sein. Eine energetische Anhebung des Grundzustandes von **2c** wäre die Folge. Auch aus den Gleichgewichtskonstanten der =C–N-Rotameren (Tab. 1 und 2) ging ja hervor, daß die abstoßende Wechselwirkung zwischen der N-Benzylgruppe und dem benachbarten Carbonylsauerstoff in den Sechsringen **2** stärker ist als in den Fünfringen **1**. Die Bedeutung nichtbindender Wechselwirkungen zwischen den Resten R^Z und Y^Z in Formel **A** ist insbesondere von *Sandström* und Mitarb.²⁸⁾ erkannt worden. Sie zeigten, daß bei hochsubstituierten polaren Ethenen eine Konformation zum Grundzustand wird, in der die Ebenen der beiden sp²-C-Atome miteinander einen Winkel von ca. 40° bilden.

Bei rein konjugativer Wechselwirkung sollte in einem polaren Enamin eine höhere =C–N-Schwelle stets von einer niedrigeren C=C-Barriere begleitet sein und umgekehrt. Tab. 7 lehrt jedoch, daß durch nichtbindende Wechselwirkung *beide* Schwellen abgesenkt werden können. Die gegenüber den Fünfringen **1** wesentlich niedrigere C=C-Schwelle von **2c** (Tab. 5) bei nahezu gleicher Aktivierungsenthalpie für die =C–N-Rotation (Tab. 4) deutet nun darauf hin, daß die polaren Enamine der intramolekularen sterischen Hinderung durch eine Verdrehung um die C=C-Bindung ausweichen, wodurch die C=C-Schwelle stark erniedrigt wird.

Falls unsere Enamine infolge derartiger Wechselwirkungen bezüglich ihrer C=C-Bindung etwas verdrillt sind, so muß angenommen werden, daß sie einer raschen Enantiomerisierung durch eine C=C-Teilrotation über einen planaren Übergangszustand unterliegen. Wir beobachteten nämlich keine Anisochronie der Methylenprotonen der Benzylgruppen in **1e–h** bei niedriger Temperatur.

Diskussion der Rotationsschwellen der Hydrazone

Das bisher einzige dipolare Hydrazon, dessen Rotation um die =N–N-Bindung gemessen wurde, ist das Fulvenderivat **11**^{7,29}; seine Aktivierungsenthalpie ist ungefähr um 20 kJ/mol niedriger als diejenige des entsprechenden Enamins **12**⁷. Ähnliche Unterschiede findet man in den Tabellen 6 und 4 beim Vergleich von **5** mit **1b**, von **6a** mit **2a** und von **6b** mit **2c**.

In **6b** konnte neben der =N–N-Rotation auch die Umorientierung an der C=N-Bindung verfolgt werden. Der Vergleich der Barrieren von **6b** (Tab. 6) mit **2c** (Tab. 5) macht deutlich, daß die obige Absenkung der =N–N-Schwelle in den Hydrazonen gegenüber der analogen Bewegung in den Enaminen von einer Anhebung der Barriere der Rotation um die formale Doppelbindung begleitet ist. Die Grenzformel **A** ist also am Grundzustand der Hydrazone stärker beteiligt als bei den Enaminen.

Anreicherung der rotationsisomeren Enamine ((N)Z)-**1f** und **1h**

Bedingung für eine präparative Auftrennung zweier sich ineinander umwandelnder Isomere ist eine genügend lange Halbwertszeit der Isomerisierung bei der betreffenden Temperatur. Wird die Trennung schichtchromatographisch vorgenommen, so sollte die Halbwertszeit bei 0°C wenigstens 10 Stunden betragen, entsprechend einer freien Aktivierungsenthalpie von ca. 90 kJ/mol. Darüber hinaus müssen sich die beiden Isomeren in ihren R_F -Werten genügend unterscheiden. Lediglich **1f** und **h** erfüllten beide Kriterien.

Bei der Kristallisation aus Ethanol fällt, wie oben nachgewiesen, reines ((N)E)-**1f** an. Das im Gleichgewicht benachteiligte ((N)Z)-**1f** wurde durch präparative Schichtchromatographie des äquilibrierten Gemisches auf Kieselgel bei –4 bis 0°C angereichert. Die Isomerenreinheit des so gewonnenen ((N)Z)-**1f** ergab sich, indem eine Probe im Kernresonanzspektrometer rückäquilibriert und das zeitlich verfolgte Rotamerenverhältnis auf $t = 0$ extrapoliert wurde. Das Ergebnis $93 \pm 3\%$ konnte nicht gesteigert werden, als das Produkt der ersten Auftrennung nochmals auf dieselbe Weise behandelt wurde. Die restlichen 7% ((N)E)-**1f** dürften auf die während der Trennung und Aufarbeitung erfolgende Rückisomerisierung zurückzuführen sein.

Von **1h** kann durch Kristallisation kein reines Rotamerer erhalten werden. Die Produkte der Anreicherung unter denselben Bedingungen wie bei **1f** waren $(93 \pm 2)\%$ proz.

((N)E)-**1h** (größerer R_F -Wert) und (81 ± 5) proz. ((N)Z)-**1h**. Obgleich die Isomerisierung von **1h** etwas langsamer abläuft als die von **1f**, sind seine chromatographischen Eigenschaften weniger günstig, so daß keine höhere stereochemische Reinheit erzielt wurde.

Beide Isomeren von **1f** schmelzen scharf bei $185 - 186^\circ\text{C}$. Die angereicherten Rotameren von **1h** zeigen dagegen ein Schmelzintervall von $110 - 135^\circ\text{C}$. Durch Dünnschichtchromatographie der bis 100°C aufgeheizten Kristalle von angereichertem ((N)Z)-**1h** ließ sich zeigen, daß die Isomerisierung im Kristall bereits ab dieser Temperatur, noch unterhalb des Schmelzpunktes, einsetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Frau Dr. R. Mondelli⁶⁾, Mailand, stellte zu Beginn dieser Untersuchung freundlicherweise eine kleine Menge **1b** zur Verfügung. Herrn Prof. Dr. J. Sandström verdanken wir wertvolle Diskussionsbeiträge. Einige der Spektren wurden von den Herren Dr. T. Burgemeister, Regensburg, Dr. J. Müller, Marburg, und Dr. F. W. Wehrli, Zug, gemessen. Für zeitweilige experimentelle Mithilfe danken wir Fräulein J. Linß, Frau G. Rissmann und Fräulein G. Windisch.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Siliconbad, unkorrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilungen der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bzw. des Fachbereichs Chemie der Universität Regensburg. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Varian A-60 und XL-100 sowie Bruker WH-90, Probertemperaturen, wenn nicht anders vermerkt, $28 - 36^\circ\text{C}$. Chemische Verschiebungen bei und unterhalb Raumtemp. sind gegen internes Tetramethylsilan (TMS), oberhalb Raumtemp. gegen Octamethylcyclotetrasiloxan (OMS) gemessen und auf TMS umgerechnet.

Darstellungen: Die Aminomethylenverbindungen wurden aus den 1,3-Dicarbonylverbindungen nach der unten angegebenen allgemeinen Vorschrift A hergestellt, mit Ausnahme von **1d**, das direkt durch Kondensation mit *N,N*-Dimethylformamid in Acetanhydrid¹¹⁾ entstand. Die eingesetzten Formamid-diethylacetale wurden aus dem entsprechenden Formamid, Triethylxoniumtetrafluoroborat und Natriummethanolat nach Meerwein und Mitarbb.¹²⁾ bereitet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Näheres s. Tab. 8. **1b**¹¹⁾, **3d**³²⁾ und **7**³³⁾ waren beschrieben.

Allgemeine Vorschrift A zur Darstellung der Aminomethylen-Derivate von 1,3-Dionen: Zu einer Lösung von $10 - 20$ mmol der Dicarbonylverbindung in 50 ml absol. Methanol läßt man eine äquimolare Menge *N,N*-disubstituiertes Formamid-diethylacetal¹²⁾ in absol. Methanol so tropfen, daß sich die Mischung nicht erwärmt. Sie wird $3 - 5$ h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der feste Rückstand umkristallisiert. – Alternativ wird zur Lösung der Dicarbonylverbindung in absol. Methanol eine äquimolare Menge Natriummethanolat und anschließend unter Kühlung das *N,N*-disubstituierte Oxonium-tetrafluoroborat [$\text{RR}'\text{N}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$] BF_4 ¹²⁾ gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

Allgemeine Vorschrift B zur Darstellung der Hydrazone cyclischer 1,3-Dione: 7.5 mmol der Dicarbonylverbindung werden mit 15 mmol *N*-Bromsuccinimid in 100 ml Tetrachlormethan 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird die Dibromverbindung aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. ca. 60% . Zur Lösung von 13 mmol der Dibromverbindung in 50 ml Benzol werden 10 g wasserfreies Kaliumcarbonat gegeben. Unter Eiskühlung tropft man 30 mmol *N,N*-Dimethylhydrazin zu. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der Ansatz filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Tab. 8. Darstellung und Charakterisierung der Enamine (hergestellt nach Verfahren A) und der Hydrazone (hergestellt nach Verfahren B).
 $RMeN - CH(OC_2H_5)_2$ **13a**; $R = Me$; **13b**; $R = CH_2C_6H_5$

| | Name | Dargestellt aus | Ausb. (%) | Schmp. (°C) (Solvens) | Summenformel (Molmasse) | Analyse | | |
|----------------------------|--|--|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------|--------------|----------------|
| | | | | | | Ber. C Gef. C | H H | N N |
| 1a | 4-(Dimethylaminomethylen)-1-methyl-2-phenyl-3,5-pyrazolidindion | 1c mit CH_3I/K_2CO_3 in $CHCl_3$ | 62 | 120 (Ethanol) | $C_{13}H_{15}N_3O_2$ (245.4) | 63.66 63.46 | 6.16 6.24 | 17.13 17.11 |
| 1c | 4-(Dimethylaminomethylen)-1-phenyl-3,5-pyrazolidindion | 8b und 13a | 50 | 248 – 250 (Methanol) | $C_{12}H_{13}N_3O_2$ (231.3) | 62.32 62.14 | 5.67 5.67 | 18.17 18.17 |
| 1d | 1-Acetyl-4-(dimethylaminomethylen)-2-phenyl-3,5-pyrazolidindion | 8b und Dimethylformamid in Acetanhydrid | 55 | 213 – 215 (Dioxan) | $C_{14}H_{15}N_3O_3$ (273.3) | 61.53 61.31 | 5.53 5.62 | 15.38 15.63 |
| ((N) <i>E</i>)- 1e | 4-[(Benzylmethylamino)methylen]-1-methyl-2-phenyl-3,5-pyrazolidindion | 1g mit CH_3I/K_2CO_3 in $CHCl_3$ | 76 | 130 (Ethanol) | $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (321.4) | 71.01 71.26 | 5.96 5.96 | 13.08 13.07 |
| 1f | 4-[(Benzylmethylamino)methylen]-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidindion | 8a und 13b | 47 | 185 – 186 (Ethanol) | $C_{24}H_{21}N_3O_2$ (383.4) | 75.17 75.38 | 5.52 5.72 | 10.96 10.88 |
| ((N) <i>E</i>)- 1g | 4-[(Benzylmethylamino)methylen]-1-phenyl-3,5-pyrazolidindion | 8b und 13b | 40 | 186 – 187 (Methanol) | $C_{18}H_{17}N_3O_2$ (307.4) | 70.34 70.25 | 5.57 5.59 | 13.67 13.58 |
| 1h | 4-[(Benzylmethylamino)methylen]-1-(2,4-dinitrophenyl)-2-phenyl-3,5-pyrazolidindion | 1g und 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol/ K_2CO_3 | 35 | 110 – 135 ^a (Methanol) | $C_{24}H_{19}N_5O_6$ (473.4) | 60.88 60.59 | 4.05 4.11 | 14.79 14.59 |
| 2a | 5-(Dimethylaminomethylen)-1,3-diphenyl-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-pyrimidintrion | 9a und 13a | 20 | 245 (Dioxan) | $C_{19}H_{17}N_3O_3$ (335.4) | 68.05 68.27 | 5.11 5.23 | 12.53 12.83 |
| 2b | 5-[(Benzylmethylamino)methylen]-1,3-diphenyl-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-pyrimidintrion | 9a und 13b | 30 | 208 – 209 (Ethanol) | $C_{25}H_{21}N_3O_3$ (411.5) | 72.98 72.89 | 5.14 5.24 | 10.21 10.33 |
| ((N) <i>E</i>)- 2c | 5-[(Benzylmethylamino)methylen]-1,3-dimethyl-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-pyrimidintrion | 9b und 13b | 75 | 147 – 149 (Ethanol) | $C_{15}H_{17}N_3O_3$ (287.3) | 62.70 62.50 | 5.96 5.88 | 14.63 14.58 |

Tab. 8 (Fortsetzung)

| Name | Dargestellt aus | Ausb. (%) | Schmp. (°C) (Solvens) | Summenformel (Molmasse) | Analyse | | |
|---|---|--------------|---|---------------------------------|------------------|--------------|----------------|
| | | | | | Ber. C Gef. C | H N H N | |
| 3a 2-(Dimethylaminomethylen)-4,4-dimethyl-1,3-cyclopentandion | 4,4-Dimethyl-1,3-cyclopentandion und 13a | | 95 – 97 ^{b)} (Methanol) | $C_{11}H_{17}NO_2$ (195.3) | 67.66 67.86 | 8.78 8.51 | 7.17 7.04 |
| 3b 2-(Dimethylaminomethylen)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion | Dimedon und 13a | | 83 – 87 (nach Destillation) | $C_{11}H_{17}NO_2$ (195.3) | 67.66 67.86 | 8.78 8.51 | 7.17 7.04 |
| 3c 5-(Dimethylaminomethylen)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion | 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion und 13a | | 123 – 125 (Ethanol) | $C_9H_{13}NO_4$ (199.2) | 54.26 54.30 | 6.58 6.86 | 7.03 7.18 |
| 4 4-(Dimethylaminomethylen)-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on | 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on und 13a | | 128 – 129 (Ethanol/ Ether) | $C_{13}H_{15}N_3O$ (229.3) | 68.10 68.38 | 6.59 6.73 | 18.33 18.03 |
| 5 4-(Dimethylhydrazono)-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidindion | 8c und <i>N,N</i> -Dimethylhydrazin | 55 | 175 – 176 ^{d)} (Chloroform) | $C_{17}H_{16}N_4O_2$ (308.3) | 66.22 66.07 | 5.23 5.52 | 18.17 18.09 |
| 6a 5-(Dimethylhydrazono)-1,3-diphenyl-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-pyrimidintrion | 9c und <i>N,N</i> -Dimethylhydrazin | | 158 – 160 (Ethanol) | | | | |
| 6b 5-(Dimethylhydrazono)-1,3-dimethyl-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-pyrimidintrion | 9d und <i>N,N</i> -Dimethylhydrazin | 50 | 111 – 112 (Ethanol) | $C_8H_{12}N_4O_3$ (212.2) | 45.28 45.33 | 5.70 5.67 | 26.40 26.54 |
| 10^{e)} 3-(Dimethylaminomethylen)-2,4-pentandion | 2,4-Pentandion und 13a | 28 | 61 – 63 (Ether) | $C_8H_{13}NO_2$ (155.2) | 61.91 61.98 | 8.44 8.32 | 9.03 8.83 |

a) Das Umsetzungsprodukt war mit *N*-Benzyl-*N*-methyl-2,4-dinitroamin verunreinigt, von dem es durch präp. Dünnschichtchromatographie befreit wurde. Das Schmelzintervall rührt offenbar von einer Isomerisierung in der Nähe des Schmelzpunktes her.

b) Nach vorheriger Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Essigester).

c) Wegen der Zersezlichkeit gelang keine zutreffende Elementaranalyse.

d) Die Reinigung erfolgte durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Benzol).

e) Ohne Einzelheiten erwähnt in Lit. 19).

Bestimmung des Rotamerenverhältnisses in den Kristallen von 1e, g und 2c: Ca. 0.1 mmol der aus Ethanol auskristallisierten Substanz werden bei -20°C in $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid (bei **1g**) bzw. CDCl_3 (bei **1e** und **2c**) gelöst. Die Lösung untersucht man sofort im Kernresonanzspektrometer bei normaler Proben temperatur. Zu Beginn sind nur die Signale von ((N)E)-**1e**, ((N)E)-**1g** bzw. ((N)E)-**2c** zu sehen. Allmählich erscheinen die Resonanzen der zugehörigen ((N)Z)-Rotameren (vgl. Schemata 1 und 2).

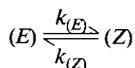
Koaleszenzmessungen: Freie Enthalpien der Aktivierung am Koaleszenzpunkt wurden in der üblichen Weise nach Bestimmung³⁴⁾ von $k_c = \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$ anhand der Eyring-Gleichung ermittelt. War die Eigenbreite b_c der Signale bei langsamer Rotation gegenüber deren chemischer Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ nicht zu vernachlässigen, so wurde b_c nach dem Verfahren von Jaeschke, Münsch, Schmid, Friebolin und Mannschreck¹⁰⁾ berücksichtigt. Nach derselben Methode wurden auch die Koaleszenzen von Singulets ungleicher Intensitäten, wie sie bei den *N*-Benzyl-*N*-methyl-Verbindungen auftreten, ausgewertet. Die Temperaturmessung geschah vor und nach jeder Messung mittels einer Methanol- oder Ethylenglycolprobe anhand gegen die Temperatur geeichter Verschiebungsdifferenzen. Die geschätzten Temperaturfehler sind in den Tabellen 3–5 angegeben.

Analyse der temperaturabhängigen Linienform von 1a: Diese Spektren wurden auf einem Varian A 60A-Spektrometer bei neun verschiedenen Temperaturen zwischen 109.3 und 192.1°C in Diphenylether aufgenommen. Die Temperaturmessung erfolgte mit einer Kapillare, die im Kernresonanzrohr zentriert war und deren Signallagen (CH_3 und OH eines Methanol/Wasser-Gemisches) mit einer Genauigkeit von 0.2°C gegen die Temperatur kalibriert worden waren. Die Bestimmung der Verschiebungsdifferenz zwischen dem Methyl- und dem Hydroxyl-Signal erfolgte bei jeder Temperatur mit der Seitenbandentechnik. – Aus einer Anzahl von Spektren bei Temperaturen genügend unterhalb des Koaleszenzpunktes wurde die Verschiebungsdifferenz der beiden Methylsignale an *N*-7 für den gesamten Temperaturbereich extrapoliert. Jedes experimentelle Spektrum wurde durch Variation der Geschwindigkeitskonstante k der $=\text{C}-\text{N}$ -Rotation unter Verwendung einer konstanten Eigenbreite b_c simuliert. Das Verfahren ist beschrieben³⁵⁾. – Die in Tab. 4 angegebenen Aktivierungsparameter stammen aus der Ausgleichsgeraden $\ln k$ gegen $1/T$. Die angegebenen Fehler der Parameter sind aus der Streuung der Meßpunkte ermittelt.

Messung der Schwelle der N-COCH₃-Rotation in 1d: Das Spektrum der beiden COCH_3 -Signale und der beiden 7-CH_3^2 -Signale bei -40°C in $[\text{D}_6]$ Aceton/Pyridin (1:1) wurde berechnet³⁵⁾, wobei die Parameter K (Gleichgewichtskonstante der Rotameren bezüglich der *N*- COCH_3 -Bindung), b_c (Halbwertsbreite der Signale) und $\Delta\nu$ (Verschiebungsdifferenz der Signale) variiert wurden. Mit diesen Werten oder geringfügigen Modifizierungen davon wurden die Spektren der beiden unsymmetrischen Dubletts bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur unter Variation der Geschwindigkeitskonstante k der Rotation simuliert. Die Temperaturmessung erfolgte mit einer Kapillare, die mit einem Gemisch aus Methanol/Dimethylether gefüllt und wie oben gegen die Temperatur kalibriert worden war. Die auf S. 2556 angegebenen Fehler stammen aus der geschätzten Unsicherheit der einzelnen Parameter und der Variationsbreite von k , mit der das experimentelle Spektrum simuliert werden konnte.

Äquilibriumsmessungen: Die Kristalle eines reinen oder angereicherten $=\text{C}-\text{N}$ -Rotameren werden bei -20°C in CDCl_3 oder $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid gelöst. Die Einstellung des Gleichgewichts (Tab. 1 und 2) verfolgt man bei einer geeigneten Temperatur zwischen 0 und 20°C (Tab. 4) im Kernresonanzspektrometer. Aus den zu verschiedenen Zeiten t gemessenen Signalintensitäten E_t und Z_t der zu äquilibrierenden Rotameren wird der jeweilige Quotient $E_t/(E_t + Z_t)$ gebildet. In Enaminen, die außerdem $\text{C}=\text{C}$ -Rotamere aufweisen, stellen E_t und Z_t jeweils die Summe der zu-

gehörigen C=C-Rotameren dar. Nach Einstellung des Gleichgewichts



zur Zeit $t = \infty$ ergibt sich die Gleichgewichtskonstante $K = Z_{\infty}/E_{\infty}$. Geht man vom reinen oder angereicherten Rotameren (E) aus, so liefert die Ableitung³⁶⁾ aus einem Ausdruck³⁷⁾ für die reversible Reaktion 1. Ordnung die Gleichung

$$\ln \left(\frac{E_t}{E_t + Z_t} - \frac{K}{1 + K} \right) = -(k_{(E)} + k_{(Z)})t + \ln \frac{K - V}{(1 + K)(1 + V)},$$

wobei $V = [(Z)]_0/[(E)]_0$ das Rotamerenverhältnis zur Zeit $t = 0$ bedeutet. Trägt man die linke Seite der obigen Gleichung gegen t auf, so liefert die Steigung der erhaltenen Geraden nach Ausgleichsrechnung die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E)}$ und $k_{(Z)}$; aus dem Achsenabschnitt erhält man das Rotamerenverhältnis V , das den Ausgangs-Kristallen entspricht. Aus der Streuung der Meßpunkte werden die mittleren Fehler von $k_{(E)}$, von $k_{(Z)}$, von V sowie – mit einem geschätzten Fehler für T – von $\Delta G_{(E)}^{\ddagger}$ und $\Delta G_{(Z)}^{\ddagger}$ (Tab. 4) ermittelt. Die Rechnungen wurden mit Hilfe eines FORTRAN-IV-Programms³⁸⁾ auf der IBM-7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt.

Anreicherung von ((N)Z)-1f, ((N)Z)- und ((C)Z)-1h: Auf die mit Kieselgel (Merck HF₂₅₄) beschichteten Dickschichtplatten (Schichthöhe 4–5 mm) werden pro Platte (20 × 35 cm) etwa 80–90 mg eines bei 50–60°C in Chloroform 30 min lang äquilierten Gemisches aufgetragen. Die Platten werden während 1–1.5 h bei –4 bis 0°C mit Essigester entwickelt. Nach kurzer Trocknung kratzt man die substanzhaltigen, fluoreszierenden Schichten ab und extrahiert sie bei –10°C mit Dichlormethan. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel ohne Erwärmen i. Ölpumpenvak. abgezogen, wobei gegen Ende zur besseren Kristallisation etwas Ether zugegeben wird. Die Ausbeute an angereichertem ((N)Z)-Rotameren beträgt pro Trennung ca. 120–150 mg bei 500 mg eingesetztem Gemisch. Dies entspricht 60–80% des im Gleichgewicht vorhandenen ((N)Z)-Rotameren. – ((N)E)- und ((N)Z)-1f haben denselben Schmp. von 185–186°C und zeigen keine Schmelzpunktsdepression. Neben dem ¹H-NMR-Spektrum finden sich Unterschiede im Bereich der C–H-Deformations-Schwingungen des IR-Spektrums in Nujol. ((N)E)- und ((N)Z)-1h schmelzen beide von 110–135°C, weil die Isomerisierung im Kristall unterhalb des Schmelzpunktes beginnt.

Literatur

- 1) 9. Mittel.: A. Mannschreck und B. Kolb, Chem. Ber. **105**, 696 (1972).
- 2) Jetzige Adresse: Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen.
- 3) Jetzige Adresse: Boehringer Mannheim GmbH, Postfach 51, D-6800 Mannheim.
- 4) Jetzige Adresse: Institut für Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg.
- 5) L. M. Jackman in L. M. Jackman and F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 203, Academic Press, New York 1975.
- 6) R. Mondelli und L. Merlini, Gazz. Chim. Ital. **95**, 1371 (1965).
- 7) A. Mannschreck und U. Kölle, Tetrahedron Lett. **1967**, 863.
- 8) A. Mannschreck und U. Kölle, Angew. Chem. **81**, 540 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 528 (1969).
- 9) U. Berg und U. Sjöstrand, Org. Magn. Reson. **11**, 555 (1978), und dort zitierte Arbeiten.
- 10) A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebohn und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).
- 11) F. Eiden, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **295**, 533 (1962).

- 12) *H. Meerwein, W. Florian, N. Schön* und *G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1965).
- 13) *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca* und *J. E. Rush*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 509 (1968).
- 14) *E. L. Eliel*, *J. Chem. Educ.* **48**, 163 (1971).
- 15) *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 88, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 16) *A. H. Lewin* und *M. Frucht*, *Org. Magn. Reson.* **7**, 206 (1975), und dort zitierte Literatur.
- 17) Vgl. *S. Rajappa* und *K. Nagarajan*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 912.
- 18) *H. Spiesecke* und *W. G. Schneider*, *J. Chem. Phys.* **35**, 722 (1961).
- 19) *Y. Shvo, E. C. Taylor* und *J. Bartulin*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3259.
- 20) Vgl. *I. Wennerbeck* und *J. Sandström*, *Org. Magn. Reson.* **4**, 783 (1972).
- 21) *J. Sauer* und *H. Prah*, *Chem. Ber.* **102**, 1971 (1969), und dort zitierte Literatur.
- 22) Vgl. das Verhältnis von *s-cis-* zu *s-trans-(E)-4-Dimethylamino-3-buten-2-on*: *J. Dąbrowski* und *L. Kozerski*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 345.
- 23) Vgl. *U. Shmueli, H. Shanan-Atidi, H. Horwitz* und *Y. Shvo*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 657.
- 24) *H. Heitzer*, Leverkusen, persönliche Mitteilung. Vgl. *K. Grohe* und *H. Heitzer*, *Synthesis* **1975**, 647.
- 25) *K.-I. Dahlqvist*, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1941 (1970); *K.-I. Dahlqvist* und *S. Forsén*, ebenda **24**, 2075 (1970); *V. I. Bakmutov* und *K. K. Babieskii*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **27**, 2125 (1978).
- 26) Vgl. *Y. Shvo* und *H. Shanan-Atidi*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6689 (1969), S. 6695.
- 27) Bei der Diskussion dieser Abstufung ist der Vorbehalt zu machen, daß sich die Werte für **1** auf Temperaturen von 311–345 K beziehen, während **2c** bei 230 K gemessen werden mußte (Tab. 5).
- 28) *U. Sjöstrand* und *J. Sandström*, *Tetrahedron* **34**, 3305 (1978), und dort zitierte Arbeiten.
- 29) Daß die Aufspaltung der *N*-Methylsignale in **11** bei niedrigen Temperaturen tatsächlich auf die behinderte = *N*–*N*-Rotation zurückzuführen ist⁷⁾, wurde kürzlich bezweifelt: Fußnote¹⁰⁾ in Lit.³⁰⁾ Als Alternative wurde dort eine langsame Rotation der Formylgruppe vorgeschlagen. Wir beobachteten in **11** unterhalb der Koaleszenztemperatur von -39°C (60 MHz)⁷⁾ bis -80°C nur ein Signal für die Formylprotonen und fanden die beiden *N*-Methyl-Absorptionen im Intensitätsverhältnis 1:1. Dies ist bei langsamer Formylrotation unwahrscheinlich, da bereits in 2-Formylfuran das Gleichgewicht der beiden Rotameren stark von **1** abweicht³¹⁾. Vielmehr muß angenommen werden, daß in **11**, ebenso wie in **12**, eine der beiden möglichen Konformationen der Formylgruppe im Gleichgewicht soweit überwiegt, daß die andere nicht beobachtet werden kann. – Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit unserer Deutung ergibt sich aus der Differenz der ΔG^{\ddagger} -Werte⁷⁾ der Rotationen um die formalen Einfachbindungen in **11** und **12** (≈ 22 kJ/mol), die sich in ähnlicher Größe zwischen **5** und **1b** (≈ 17 kJ/mol) sowie zwischen **6a** und **1a** (≈ 15 kJ/mol) wiederfindet (Tab. 4 und 6).
- 30) *L. Lunazzi, G. Cerioni* und *K. U. Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 748 (1976).
- 31) *K.-I. Dahlqvist* und *S. Forsén*, *J. Phys. Chem.* **69**, 1760, 4062 (1965).
- 32) *H. Sterk, H. Junek* und *W. Remp*, *Z. Naturforsch., Teil B* **25**, 480 (1970).
- 33) *H. Staudinger* und *L. Hammet*, *Helv. Chim. Acta* **4**, 217 (1921).
- 34) *H. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
- 35) *U. Kölle* und *S. Forsén*, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 531 (1974).
- 36) *H. Münsch*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969, S. 28.
- 37) *K. J. Laidler*, *Chemical Kinetics*, S. 20, McGraw-Hill Book Comp., New York 1950.
- 38) *U. Kölle*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969, S. 88.

[388/79]