

Chem. Ber. 117, 1597 – 1605 (1984)

Zur Struktur von *N*-Methylencarbonsäureamiden: Röntgenstrukturergebnisse, spektroskopische Untersuchung und quantenmechanische Berechnungen

Rudolf Allmann*^a, Rainer Kupfer^b, Michael Nagel^a und
Ernst-Ulrich Würthwein*^b

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^a,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 15. Juli 1983

Als Beispiel für die polyfunktionellen *N*-Methylencarbonsäureamide wurde *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (**1**) röntgenographisch untersucht. C=N–C=O-Torsionswinkel (73°) und Bindungslängen deuten auf nur geringe Wechselwirkungen zwischen C=O- und C=N-Molekülteil. Ausführliche ab initio-3-21G-Berechnungen am Grundsystem H₂C=N–CH=O (**2**) sagen eine C–N-Rotationsbarriere von ca. 4 kcal/mol voraus, wobei als stabilste Struktur eine cisoide Form (C=N–C=O-Winkel = 23°) gefunden wurde. MNDO-Daten und spektroskopische Untersuchungen (IR, ¹³C-NMR) deuten ebenfalls auf hohe molekulare Beweglichkeit, die vor allem durch die vielfältigen elektronischen Wechselwirkungsmöglichkeiten des Stickstoffatoms verursacht wird.

On the Structure of *N*-Methylenecarboxamides:

X-Ray Data, Spectroscopy, and Quantum Mechanical Calculations

N-(Diphenylmethylene)acetamide (**1**) has been studied by X-ray crystallography as an example for the polyfunctional, highly reactive *N*-methyleneamides. The dihedral angle (C=N–C=O = 73°) and the bond lengths indicate that there is only little interaction between the C=O and the C=N groups. Extensive ab initio 3-21G calculations for the parent molecule H₂C=N–CH=O (**2**) predict a C–N rotational barrier of ca. 4 kcal/mol with a cisoid form (C=N–C=O = 23°) as the most stable structure. MNDO data as well as spectroscopic properties (IR, ¹³C NMR) suggest high molecular flexibility due to the many electronic interactions possible for the nitrogen atom.

Die Kombination von Imino- und Carbonylfunktion in substituierten *N*-Methylencarbonsäureamiden führt zu den vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten dieser noch wenig untersuchten Substanzklasse¹⁾. Die reaktionsfreudigen Verbindungen reagieren mit Nucleophilen an der Iminogruppe²⁾, während sie von Elektrophilen am Stickstoff- und am Sauerstoffatom angegriffen werden können³⁾. Wichtig sind auch ihre Cycloadditionsreaktionen⁴⁾ sowie die *N*-Methylencarbonsäureamid/*N*-Acylenamid-Tautomerie⁵⁾.

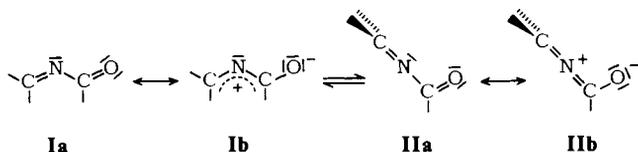
N-(Diphenylmethyl)- und *N*-Fluorenylidenbenzamid sind stabile Moleküle, die schon 1921 durch Acylierung der entsprechenden Imine hergestellt wurden⁶⁾. *Banfield*

et al.²⁾ optimierten dieses Verfahren und weiteten es auf weitere Diphenylmethylenderivate aus. Für die hochreaktiven, luftempfindlichen, weniger substituierten Derivate (z. B. *N*-Benzylidencarbonsäureamide) eignen sich insbesondere thermolytische Verfahren^{5,7)}, doch konnten sie kürzlich auch in Lösung durch Umsetzung von Benzyliden(trimethylsilyl)aminen mit Acylhalogeniden präparativ gut zugänglich gemacht werden⁸⁾. Die Stammverbindung der Substanzklasse, das *N*-Methylenformamid, wurde von Ripoll et al.⁹⁾ blitzthermolytisch erzeugt und bei tiefer Temperatur nachgewiesen. Die extrem reaktionsfreudige Substanz polymerisiert schon bei $-196^{\circ}\text{C}^9)$.

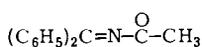
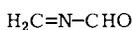
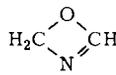
Mit Hilfe der Valence Bond (VB)-Theorie¹⁰⁾ lassen sich zwei Strukturmöglichkeiten für das Grundgerüst von *N*-Methylencarbonsäureamiden („*N*-Acylimine“) ableiten.

Struktur **I** ist Butadien-analog aufgebaut (Resonanzformel **Ia**) und besitzt C_s -Symmetrie mit planarem 4π -Elektronensystem. Die freien Elektronenpaare am Stickstoff- und am Sauerstoffatom liegen in der Molekülebene und gehen keine direkte Wechselwirkung mit dem π -System ein. Die dipolare Grenzstruktur **Ib** läßt die erhöhte Bindungsordnung der zentralen C–N-Bindung erkennen; hier wird das C=N-Doppelbindungssystem zur Elektronendelokalisierung auf das mittlere C–N-Fragment genutzt, während bei Carbonsäureamiden das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur Delokalisierung beiträgt. Resonanzstruktur **Ib** impliziert hohe chemische Reaktivität auf Grund des großen Dipolmomentes („1-Oxido-2-aza-allyl“).

Struktur **II** besitzt ebenfalls C_s -Symmetrie, ist jedoch nicht eben gebaut. Bei dieser Form handelt es sich um eine *N*-Methylencarbonsäureamid-Struktur im engeren Sinne, denn hier ist die 4π -Amiddelokalisierung vollständig erhalten; die zusätzliche C=N-Doppelbindung stellt sich orthogonal zum Amidsystem ein und bedingt so die Verdrillung der endständigen Methylengruppe. Auf Grund der VB-Methode allein ist es schwierig, den günstigsten C–N–C-Bindungswinkel vorherzusagen. Die dipolare Grenzstruktur **IIb** impliziert einen allenartigen Bau¹¹⁾ („1-Oxido-2-aza-allenium“). Die Alkylierung von *N*-Methylencarbonsäureamiden führt zu *O*-alkylierten Produkten, die in der Tat stark aufgeweitete C–N–C-Winkel bei orthogonaler Substituentenanordnung zeigen^{3,12)}.



In dieser Studie soll die Frage geklärt werden, welche Strukturmöglichkeiten bei *N*-Methylencarbonsäureamiden verwirklicht sind. Außer den beiden „extremen“ Formulierungen **I** und **II** erscheinen vor allem Kompromißstrukturen aus **I** und **II** wahrscheinlich. Dazu wurde die Kristallstruktur von *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (**1**) röntgenographisch ermittelt, und es konnten mit Hilfe zahlreicher quantenmechanischer Modellrechnungen Rückschlüsse auf das dynamische Verhalten dieser Substanzklasse gewonnen werden.

**1****2****3**

Röntgenstruktur von *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (1)^{*)}

Die farblosen Nadeln von 1 (C₁₅H₁₃NO) wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift^{1,2)} hergestellt. Aus Pentan kristallisieren sie in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbc*2₁ mit $Z = 4$, $a = 13.130(6)$, $b = 11.054(5)$, $c = 8.456(4)$ Å, $V = 1227.3$ Å³. Mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers PW 1100 konnten 816 unabhängige Reflexe bis $\Theta_{\max} = 22^\circ$ vermessen werden (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -2 Θ -Meßmethode, Meßzeit pro Reflex 40''). Von diesen lagen 120 Reflexe unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = 1 \sigma(F)$.

Das MULTAN-Programm¹³⁾ ergab die Lage der Nicht-H-Atome (der z -Parameter von N14 wurde auf 0.25 fixiert). Nach einer vorläufigen isotropen Verfeinerung dieser 17 Atome ($R = 12.8\%$) wurden die Lagen der H-Atome berechnet und durch eine Δ -Fouriersynthese bestätigt. Für die H-Atome der Methylgruppe C17 (H18–20) ergaben sich dabei zwei mögliche Lagen im Verhältnis $a : b = 35 : 65$ (d.h. diese Methylgruppe rotiert fast). Der endgültige R -Wert der anisotropen Verfeinerung (H-Atome isotrop) ergab 7.2% für die 696 beobachteten Reflexe. Dabei wurden 35 der 120 unbeobachteten Reflexe größer als F_{\min} berechnet. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 1, die Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel in Tab. 2 wiedergegeben. Abb. 1a zeigt einen ORTEP-Plot¹⁴⁾ mit den thermischen Schwingungsellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tab. 1. Atomparameter von *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (1), C₁₅H₁₃NO. Die B_{jk} (in Å²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{23}klb^*c^*)]$. $\bar{\sigma}(B)$ ist die über alle 6 B_{jk} gemittelte Standardabweichung

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	$\bar{\sigma}(B)$
C1	.8527(5)	.1313(6)	.2100(9)	4.2	3.6	2.9	-0.4	0.6	-0.2	0.4
C2	.8965(6)	.0503(7)	.1047(11)	5.6	4.9	3.9	0.2	1.3	-1.6	0.4
C3	1.0015(8)	.0481(8)	.0851(13)	6.4	6.2	6.1	1.4	2.5	0.2	0.5
C4	1.0615(7)	.1245(8)	.1668(15)	4.8	6.3	8.2	0.5	2.3	0.8	0.5
C5	1.0219(6)	.2067(7)	.2694(11)	4.5	6.3	3.9	-0.2	-0.5	0.1	0.4
C6	.9161(5)	.2100(7)	.2913(10)	3.5	4.4	3.4	0.6	1.7	-0.2	0.4
C7	.6882(4)	.2530(7)	.2575(9)	3.2	3.0	2.2	0.2	-0.4	-0.6	0.3
C8	.7200(6)	.3563(7)	.1789(10)	5.1	5.1	2.2	0.1	0.4	1.2	0.4
C9	.6633(6)	.4621(7)	.1839(11)	5.7	3.6	4.5	0.2	-0.7	0.2	0.4
C10	.5799(5)	.4677(7)	.2716(14)	5.0	4.9	7.0	1.1	-1.0	-0.3	0.5
C11	.5467(6)	.3698(7)	.3560(12)	3.6	6.5	5.6	-0.1	1.1	-0.4	0.5
C12	.6006(5)	.2609(8)	.3470(10)	2.9	4.7	3.0	-0.1	-0.2	-0.6	0.3
C13	.7407(5)	.1333(6)	.2411(9)	3.8	3.4	2.2	-0.1	-0.7	0.7	0.3
N14	.6861(4)	.0394(5)	.25	4.0	3.1	3.4	0.2	-1.1	-0.4	0.3
C15	.7191(5)	-.0788(6)	.2503(12)	4.0	3.1	5.3	0.3	-0.5	-0.2	0.4
O16	.7611(5)	-.1224(5)	.3652(8)	6.7	5.4	4.4	1.7	0.9	0.6	0.3
C17	.6860(8)	-.1560(7)	.1178(14)	7.3	4.5	7.1	-0.1	-0.3	-0.6	0.6

Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
H2	.849(5)	-.003(6)	.043(9)	5.1(19)	H8	.781(5)	.358(5)	.113(9)	5.1(20)
H3	1.025(6)	-.014(7)	.015(10)	6.5(20)	H9	.691(5)	.534(6)	.134(9)	5.1(19)
H4	1.135(5)	.114(6)	.156(10)	6.0(19)	H10	.544(5)	.542(6)	.268(10)	6.0(19)
H5	1.072(4)	.263(7)	.347(10)	5.1(18)	H11	.476(5)	.362(5)	.394(9)	5.1(20)
H6	.393(4)	.276(6)	.350(5)	5.1(18)	H12	.566(4)	.186(5)	.396(8)	4.5(20)
H18a	.732(14)	-.122(17)	.045(29)	5.6(42)	H18b	.660(8)	-.118(9)	.026(16)	6.1(41)
H19a	.594(15)	-.148(16)	.107(28)	6.1(42)	H19b	.638(7)	-.213(9)	.148(14)	5.5(42)
H20a	.097(12)	-.239(21)	.110(28)	5.5(36)	H20b	.766(7)	-.200(8)	.070(15)	4.9(40)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50558, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomabstände in Å (2. Wert: längenkorrigiert nach dem riding-model), Torsionswinkel und Bindungswinkel in C₁₅H₁₃NO (I)

C1 - C2	1.387(11)	1.407	C7 - C8	1.385(11)	1.404
C2 - C3	1.390(13)	1.407	C8 - C9	1.374(11)	1.385
C3 - C4	1.346(14)	1.350	C9 - C10	1.346(13)	1.358
C4 - C5	1.360(14)	1.378	C10 - C11	1.368(13)	1.370
C5 - C6	1.402(10)	1.411	C11 - C12	1.398(11)	1.415
C6 - C1	1.387(10)	1.391	C12 - C7	1.380(9)	1.390
Mittel	1.379	1.391	Mittel	1.377	1.387
C1 - C13	1.493(10)	1.499	N14 - C15	1.376(9)	1.985
C7 - C13	1.499(10)	1.499	C15 - O16	1.217(11)	1.237
C13 - N14	1.265(9)	1.269	C15 - C17	1.474(14)	1.496
C - H	0.94-1.20 (7)				

Torsionswinkel (nur die Atomnummern der Tab. 1 sind angegeben
 $\sigma \approx 0.7$)

13-14-15-16	73°	2-1-13-14	38°	6-1-13-14	-140°
1-13-14-15	7°	12-7-13-14	29°	8-7-13-14	-147°
7-13-14-15	175°				

Bindungswinkel in ° ($d = 0.7$)

6-1-2	118.5	12-7-8	117.8
1-2-3	120.0	7-8-9	121.7
2-3-4	120.5	8-9-10	119.5
3-4-5	121.8	9-10-11	121.3
4-5-6	118.7	10-11-12	119.4
5-6-1	120.6	11-12-1	120.2
1-13-7	119.1	16-15-14	121.2
14-13-7	116.8	17-15-16	120.7
1-13-14	124.1	17-15-14	117.4
15-14-13	127.0		

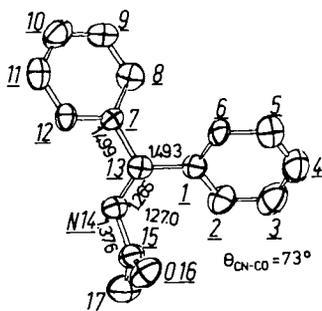


Abb. 1a. Röntgenstruktur (ORTEP-Plot) von *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (I). Kristallographische Atomnummerierung und thermische Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

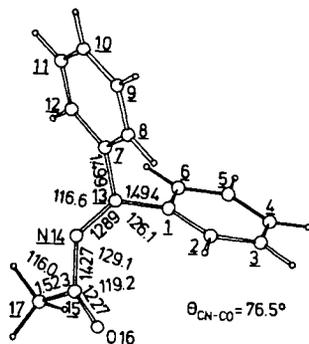


Abb. 1b. MNDO-optimierte Struktur von *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (I). Bindungsenthalpie 25.28 kcal/mol. Die Atomnummerierung entspricht der von Abb. 1a

Die zentralen Abstände C13 = N14 - C15 = O16 betragen 1.27, 1.38, 1.24 Å (korrigiert) und entsprechen nach der VB-Methode ungefähr 80% der Form IIa und 20% der Form IIb (d. h. Bindungsstärke N14 - C15 \approx 1.2)¹⁵⁾. Der Winkel C13 - N14 - C15

von 127° spricht für eine weitgehende sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff (Struktur I), der Interplanarwinkel C1,C7,C13,N14,C15/N14,C15,O16,C17 von 73° aber für eine wesentliche Beteiligung von Form IIa. Die beiden Phenylgruppen sind gleichsinnig mit der Acetamidgruppe aus der besten Ebene um C13 herausgedreht, so daß die Umgebung von C13 insgesamt propellerförmig angeordnet ist.

N-Methylencarbonsäureamid-MO-Berechnungen

Theoretische Methoden

Zur theoretischen Ermittlung von Struktur und Energie der verschiedenen Konformationen der Stammverbindung der *N*-Methylencarbonsäureamide, des *N*-Methylenformamids $\text{CH}_2 = \text{N} - \text{CHO}$ (2), wurden die semiempirische Rechenmethode MNDO¹⁶⁾ und der ab initio-Basissatz 3-21G¹⁷⁾ der GAUSSIAN 76-Programmserie¹⁸⁾ verwendet. Neben den vollständigen Optimierungsrechnungen zur Ermittlung der lokalen und globalen Minima auf der Energiehyperfläche wurden durch entsprechende Symmetriestriktionen auch Übergangszustände und angeregte Zustände berechnet, um Auskunft über Rotations- und Inversionsbarrieren zu gewinnen. Ein direkter Vergleich mit der röntgenographisch ermittelten Struktur des *N*-(Diphenylmethyl)acetamids (1) wird durch eine vollständige Optimierungsrechnung (MNDO) dieses Moleküls ermöglicht.

Ergebnisse der ab initio-3-21G-Berechnungen zu $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$

Die vollständige ab initio-3-21G-Optimierung von *N*-Methylenformamid $\text{H}_2\text{C} = \text{N} - \text{CH} = \text{O}$ (2) ergab als energieärmste Konformation eine verdrehte cisoide Struktur mit C_1 -Symmetrie ($E_{\text{tot.}}(\text{RHF}) = -205.58776$ a. u.; $E_{\text{rel.}} = 0.00$ kcal/mol). Die geometrischen Daten sind Abb. 2 zu entnehmen.

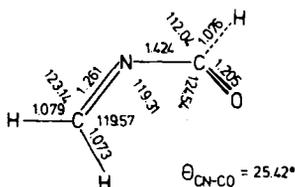


Abb. 2. Optimierte Strukturparameter für *N*-Methylenformamid (2) (ab initio-3-21G-Daten)

Besonders auffällig ist der $\text{C} = \text{N} - \text{C} = \text{O}$ -Verdrillungswinkel (Torsionswinkel) von 25.4° , der – wie die Röntgenstrukturdaten – auf eine Kompromißstruktur zwischen Butadienform I und Amidform II hinweist. Die Carbonylfunktion geht also nicht nur Wechselwirkungen mit dem 2π -Elektronen- $\text{C} = \text{N}$ -System ein, sondern auch mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom. $\text{C} = \text{N}$ - und $\text{C} = \text{O}$ -Bindungslängen entsprechen weitgehend denen einfacher Imine und Carbonylverbindungen, wie es auch aus den von Ripoll et al.⁹⁾ gemessenen IR-Spektren zu entnehmen ist; die zentrale $\text{C} - \text{N}$ -Bindung (1.424 \AA) läßt ebenfalls diese Wechselwirkung erkennen, die jedoch viel schwächer ist als im Formamid $\text{H}_2\text{N} - \text{CH} = \text{O}$ (3-21G: 1.353 \AA für $\text{C} - \text{N}$ -Abstand). Für die globale Minimumstruktur von $\text{H}_2\text{C} = \text{N} - \text{CH} = \text{O}$ (2) wird ein Dipolmoment

von 1.94 Debye vorhergesagt (Formamid 4.11 Debye); die cisoiden Anordnung führt zu einer weitgehenden Kompensation der Dipolmomentvektoren.

Durch entsprechende Symmetrierestriktionen wurde die planare *s-cis*-Struktur mit C_2 -Symmetrie berechnet; sie ist nur um 0.11 kcal/mol energiereicher als die Minimumstruktur und ist als Übergangszustand einer cisoiden Moleküldeformationsschwingung zu deuten. Das entsprechende *s-trans*-planare Molekül ($E_{\text{rel.}} = 2.90$ kcal/mol) fällt durch sein hohes Dipolmoment auf (4.64 Debye; Addition der Dipolmomentvektoren). Dieser Struktur entspricht ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche (s. u.)

In ähnlicher Weise wurden weitere Strukturen mit fixierten Torsionswinkeln (15° -Schritte) berechnet. Die relativen Energien in Abhängigkeit vom Torsionswinkel sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Die im Vergleich mit Butadien^{19,20} ungewöhnlich unsymmetrische Kurve läßt die beiden oben diskutierten Energieminima bei 25.4° (globales Minimum) und bei 180° (*s-trans*) erkennen, die durch zwei Maxima bei 0° (*s-cis*) und bei ca. 132° getrennt sind. Das zweite Maximum bestimmt die Rotationsbarriere für die *cis-trans*-Isomerisierung, die zu ca. 4 kcal/mol abgeschätzt werden kann. Offenbar ist die elektronische Wechselwirkung zwischen C=N- und C=O-Molekülteil bei diesem Torsionswinkel besonders ungünstig, nicht jedoch bei einem solchen von 90° , bei dem die π -Systeme orthogonal zueinander stehen. Das hohe Dipolmoment der transoiden Strukturen trägt außerdem zur Destabilisierung bei. Für Butadien als Vergleichssystem gibt 3-21G eine Barriere von 5.41 kcal/mol an (90°), die *trans*-Form ist um 3.5 kcal/mol günstiger als die *cis*-Form (exp. 1.7 ± 0.5 kcal/mol¹⁹). Für Acrolein als C=C-konjugierte Carbonylverbindung wird eine hohe Barriere (ca. 8.9 kcal/mol; 90°) errechnet, die *s-trans*-Form ist nur um 0.8 kcal/mol günstiger als die *s-cis*-Form (exp. ca. 2 kcal/mol)^{19,20}.

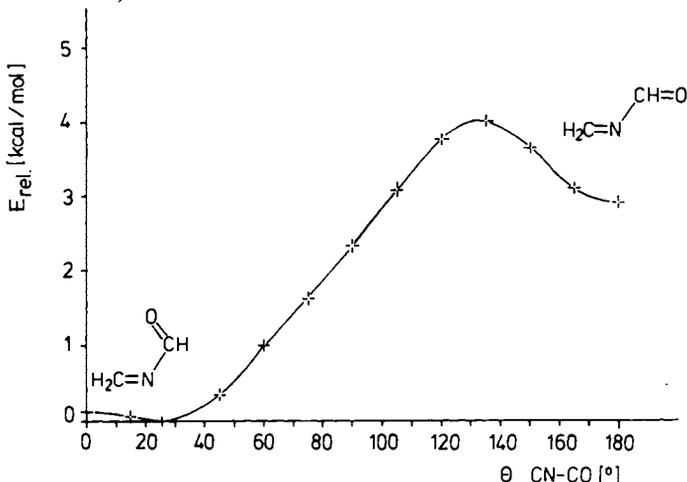


Abb. 3. *cis-trans*-Isomerisierung von *N*-Methylenformamid (2). Rel. Energie in Abhängigkeit vom Torsionswinkel C=N-C=O (kcal/mol) (ab initio-3-21G-Ergebnisse)

Aus Abb. 3 geht weiterhin hervor, daß für den Rotationsprozeß um die C-N-Bindung lineare Strukturen vom 1-Oxido-2-aza-allenium-Typ II¹¹) keine Rolle spielen. Eine solche Struktur konnte durch Symmetrierestriktion auf die Punktgruppe C_2 (Tor-

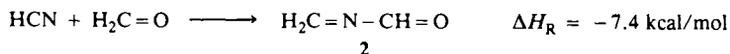
sionswinkel 90°) berechnet werden ($E_{\text{rel.}} = 9.2$ kcal/mol). Wiederum deutet das Dipolmoment (4.64 Debye) auf hohe Ladungstrennung im Sinne der dipolaren Formulierung **IIb** hin. Diese Struktur ist als Übergangszustand für die ^{13}C -NMR-spektroskopisch beobachtete Äquilibrierung zweier gleichartiger Iminsubstituenten zu interpretieren, die durch eine kombinierte C–N–C-Bindungsstreckung bei gleichzeitiger Stickstoffinversion zustande kommt (s. u.).

Eine entsprechende planare Betainstruktur (C_s) ist noch erheblich energiereicher ($E_{\text{rel.}} = 27.4$ kcal/mol) und hat für Grundzustandsreaktionen keine Bedeutung.

Durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln werden *N*-Methylencarbonsäureamide am Sauerstoffatom angegriffen und gehen in Kationen vom Allentyp über, die den beiden zuletzt genannten Strukturtypen verwandt sind^{3,12}.

1,3-Oxazet (**3**) ist ein Vierringisomeres des *N*-Methylenformamids (**2**). Seine relative Energie ($E_{\text{rel.}} = 31.4$ kcal/mol) wird vor allem von Ringspannungseffekten bestimmt. Obwohl der Übergangszustand nicht eindeutig lokalisiert werden konnte, deuten die Berechnungen nur eine geringe Barriere für die Ringöffnungsreaktion zum *N*-Methylenformamid an, so daß die experimentelle Darstellung dieses Isomeren für kaum möglich gehalten werden muß.

N-Methylenformamid (**2**) kann formal als Addukt aus Blausäure und Formaldehyd angesehen werden. 3-21G sagt für diese hypothetische Bildungsreaktion eine exotherme Reaktionswärme von -7.4 kcal/mol voraus (Gasphase):



N-Methylenformamid (**2**) ist also nur geringfügig energieärmer als seine Bestandteile; ab initio-Berechnungen weiterer Isomere finden sich in der Literatur²¹); Methylisocyanat scheint das energieärmste $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$ -Isomere zu sein ($E_{\text{rel.}} = -25.14$ kcal/mol). Hohe Aktivierungsbarrieren lassen eine spontane Umwandlung dieser Verbindungen ineinander nicht erwarten.

MNDO-Optimierung von *N*-(Diphenylmethyl)acetamid (**1**)

Neben den ab initio-Modellberechnungen an dem experimentell nur schwer untersuchbaren *N*-Methylenformamid wurde zum Vergleich mit der röntgenographisch ermittelten Struktur von **1** auch eine vollständige MNDO-Berechnung für **1** vorgenommen, deren strukturelle Daten Abb. 1b zu entnehmen sind. Obwohl semiempirische Verfahren für Konformationsstudien nur wenig geeignet sind, läßt die berechnete Gasphasenstruktur sehr befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erkennen. Die Bindungslängen weichen nur um 0.02 – 0.05 Å von den Meßdaten ab, die Bindungswinkel um max. 2 – 5° . Insbesondere der strukturell wichtige C–N–C-Winkel (MNDO 129.1° ; exp. 127.0°) wie auch der C=N–C=O-Torsionswinkel (MNDO 76.5° ; exp. 72.8°) und der propellerartige Bau der Verbindung werden gut reproduziert. MNDO verdrillt die Phenylringe stärker gegen die C=N-Doppelbindung (MNDO 75.5° und 82.0° ; exp. 29.2° und 42.1°). Die ab initio-Berechnungen zur Rotation um die zentrale C–N-Bindung haben gezeigt, daß nur wenig Energie notwendig

ist, um starke Torsionswinkeländerungen zu erreichen; das trifft auch für die Abwinkelung der Phenylringe zu. Unter Berücksichtigung von Kristallpackungseffekten erscheinen die Unterschiede bemerkenswert klein.

Spektroskopische Eigenschaften

Die im Vergleich z. B. zu den Carbonsäureamiden geringe Wechselwirkung über die zentrale C–N-Bindung in *N*-Methylencarbonsäureamiden wird auch durch die IR-Spektren von **1** nahegelegt. In Chloroform als Lösungsmittel (1625, 1685 cm^{-1}) und im Feststoff (Nujol 1630, 1665, 1710 cm^{-1} ; KBr 1630, 1670 cm^{-1}) findet man breite, strukturierte Banden, die nach Lage und Intensität denen von aromatischen Ketaminen und einfachen Carbonylverbindungen sehr nahe kommen. Charakteristische Unterschiede der Bandenstruktur in den verschiedenen polaren Medien lassen auf die Bevorzugung unterschiedlicher Konformationen schließen, die sich wohl vor allem durch den C–N–C-Bindungswinkel und den Torsionswinkel unterscheiden.

Während die ^1H -NMR-Spektren von **1** [CDCl_3 (60 MHz): 7.53 (m, feinstrukturiertes, schlankes Aromatensignal, 10 H), 2.00 (s, CH_3 , 3H)] nur wenig Strukturinformation liefern, erweisen sich ^{13}C -NMR-Spektren als wertvoll: das Carbonylkohlenstoffatom absorbiert deutlich tiefer (185.2 ppm; Fernkopplung $^2J_{\text{CH}_1} = 5.9$ Hz) als das von Acetamid (172.7 ppm). Das Iminkohlenstoffatom absorbiert bei 164.4 ppm, also im typischen Imin-Bereich ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ 169.4 ppm). Für die Aromaten findet man bei Raumtemperatur und auch beim Abkühlen bis auf -70°C (25.14 MHz) nur vier Signale; beide Phenylgruppen befinden sich also im Zeitmittel in gleicher chemischer Umgebung. Das Molekül muß also über einen niedrig liegenden Übergangszustand mit C_s -Symmetrie äquilibrieren können, für den die Berechnungen Strukturtyp **II** vorschlagen.

N-Methylencarbonsäureamide sind generell viel weniger konformationsstabil als substituierte *N*-Methylenamine einerseits und Carbonsäureamide andererseits.

Die Erlanger Gruppe dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung und dem *Regionalen Rechenzentrum Erlangen (RRZE)* für die Kooperation. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der DFG.

Experimenteller Teil

N-(Diphenylmethyl)acetamid (**1**) wurde in Anlehnung an Lit.²⁾ aus Diphenylmethanimin und Acetylchlorid unter Verwendung von Triethylamin (50% Überschuß) als Base und Toluol als Lösungsmittel hergestellt. Sorgfältige, mehrfache Extraktion des Ammoniumsalz-Niederschlags mit Toluol ergab 75% **1** als farbloses Öl nach Destillation (Sdp. $110-115^\circ\text{C}/0.05$ Torr), das aus Pentan in langen, farblosen Nadeln kristallisiert, Schmp. $43.5-44.5^\circ\text{C}$; Lit.²⁾ 44°C . – IR (KBr): 3060 w/3030 w (C–H arom.), 1670 s (C=O), 1630 s (C=N), 1600 m/1580 m (Aromat), 1495 w, 1450 m, 1360 m, 1325 m, 1300 w, 1280 m, 1225 s cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.53$ (m, Phenyl-H; 10H), 2.00 (s, CH_3 ; 3H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 185.15$ (q, $^2J_{\text{CH}} = 5.9$ Hz; CO), 164.36 (s; CN), 136.30 (d, $^2J_{\text{CH}} = 6.9$ Hz; C_i), 130.97 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 167.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 6.9$ Hz; C_p), 129.05 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 161.7$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 6.1$ Hz; C_m), 128.38 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.1$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; C_o), 25.45 (q, $^1J_{\text{CH}} = 128.8$ Hz; CH_3). Das Spektrum wird bei Abkühlen der Probe auf -70°C

unverändert erhalten. – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 198.00 (4.70), 246.35 nm (4.32). (CH₂Cl₂): 253.05 nm (4.29).

C₁₅H₁₃NO (223.3) Ber. C 80.69 H 5.87 N 6.27 Gef. C 79.82 H 5.70 N 6.43

- 1) R. Kupfer, Diplomarbeit, Univ. Erlangen 1983, und dort zitierte Literatur.
- 2) J. E. Banfield, G. M. Brown, F. H. Davy, W. Davies und T. H. Ramsay, Aust. J. Sci. Res., Ser. A1, 330 (1948).
- 3) E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, Angew. Chem. **95**, 247 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 252 (1983); Angew. Chem., Suppl. **1983**, 264.
- 4) R. R. Schmidt, Synthesis **1972**, 333; N. A. Khatri, H. F. Schmitthener, J. Shringarpure und S. M. Weinreb, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6387 (1981); K. Burger, H. Goth und E. Burgis, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 353 (1981).
- 5) S. Jendrzewski und W. Steglich, Chem. Ber. **114**, 1337 (1981); A. Padwa, M. Akiba, L. A. Cohen und J. G. MacDonald, Tetrahedron Lett. **1981**, 2435; M. R. Johnson und L. R. Sousa, J. Org. Chem. **42**, 2439 (1977).
- 6) G. Reddelien und H. Danilof, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 3132 (1921).
- 7) H. M. Berstermann, R. Harder, H. W. Winter und C. Wentrup, Angew. Chem. **92**, 555 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 564 (1980); S. W. Breuer, T. Bernath und D. Ben-Ishai, Tetrahedron **23**, 2869 (1967).
- 8) R. Kupfer, S. Meier und E.-U. Würthwein, Synthesis, im Druck.
- 9) C. M. Lasne, J.-L. Ripoll und H. Thuillier, J. Chem. Res. (S) **1982**, 214.
- 10) Z. B. C. A. Coulson, Die chemische Bindung, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1969.
- 11) E.-U. Würthwein, Angew. Chem. **93**, 110 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 99 (1981); Habilitationsschrift, Univ. Erlangen 1983.
- 12) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, Chem. Ber., eingereicht.
- 13) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- 14) C. K. Johnson, ORTEP-Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.
- 15) R. Allmann in A. Rheingold (Hrsg.), Homoatomic rings, chains and macromolecules of main group elements, S. 30, Elsevier, Amsterdam 1977.
- 16) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- 17) J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **102**, 939 (1980).
- 18) J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre und M. D. Newton, Program No. 368, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind., USA.
- 19) A. J. P. Devaquet, R. E. Townshend und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4068 (1976).
- 20) E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen.
- 21) D. Poppinger und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3674 (1978).

[240/83]