

Zur Struktur von *N*-Methylen-carbamidsäureestern: Kristallstrukturbestimmung, spektroskopische Untersuchung und quantenmechanische Berechnungen

Ernst-Ulrich Würthwein^{a*}, Rainer Kupfer^a, Stefan Meier^a, Magda Krestel^b und Rudolf Allmann^{a,b}

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléansring 23, D-4400 Münster

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

Eingegangen am 22. September 1987

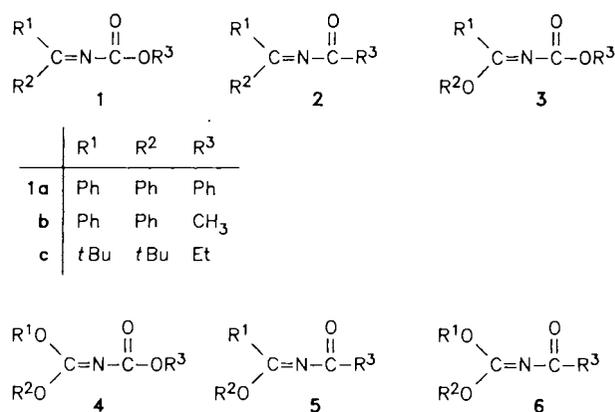
Die Röntgenstrukturanalyse des erstmals dargestellten *N*-Methylen-carbamidsäureesters **1a** zeigt, daß die Verbindungen **1** im Kristall strukturell als 2-Alkoxy-1-oxa-3-azabutadiene aufzufassen sind (**1a**: *gauche*-Form mit einem C=N–C=O-Diederwinkel von 73.7° und einem C–N–C-Bindungswinkel von 120.5°). – Zur Simulation der Gasphaseneigenschaften wurden quantenmechanische Berechnungen (ab initio 3-21G) an den *N*-Methylen-carbamidsäure-Konformeren **7** durchgeführt; für die relativen Energien der Isomeren **7** ist das Dipolmoment maßgebend, die Variation der Strukturparameter läßt sich auf hyperkonjugative Wechselwirkungen zurückführen. Für die Rotation um die C–N-Bindung in **7** wurde die sehr niedrige Aktivierungsbarriere von ca. 2.7 kcal/mol errechnet, wobei die amidähnliche Elektronenverteilung den Übergangszustand wesentlich stabilisiert. – NMR-Untersuchungen an Lösungen von **1** bestätigen die quantenmechanischen Vorhersagen zum dynamischen Verhalten; für eine Inversionsreaktion am Stickstoffatom (1-Oxido-2-azaallenium-Übergangszustand) konnte eine Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger \approx 12.5$ kcal/mol ermittelt werden.

Structure of *N*-Methylen-carbamates: Crystal Structure Analysis, Spectroscopic Investigation, and Quantum Mechanical Calculations

The X-ray analysis of the new carbamate **1a** indicates an 2-alkoxy-1-oxa-3-azabutadiene-type structure (**1a**: *gauche*, with a C=N–C=O dihedral angle: 73.7°; C–N–C bond angle: 120.5°). – Simulations of the gas-phase structural behaviour were performed by quantum mechanical calculations (ab initio 3-21G) on the *N*-methylen-carbamic acid conformers **7**; the relative energies of the different isomers mainly depend on the dipole moments. The variation of the structural parameters is best explained by consideration of hyperconjugative interactions. The rotation around the C–N bond in **7** is calculated to proceed with a very small activation barrier of ≈ 2.7 kcal/mol; the transition state is substantially stabilized by amid-type electron distributions. – NMR studies on solutions of **1** confirm the quantum mechanical predictions for the dynamic behaviour; an activation barrier of ≈ 12.5 kcal/mol could be detected for an inversion process at the nitrogen atom (likely transition state: 1-oxido-2-azaallenium type).

Von den bislang nur gelegentlich untersuchten *N*-Methylen-carbamidsäureestern **1** ist zu vermuten, daß sie ähnlich ungewöhnliche sterische und reaktive Eigenschaften besitzen wie die *N*-Methylen-carbonsäureamide **2** (*N*-Acylimine), über die wir früher berichtet haben¹⁾. Beide Substanzklassen gehören zu jenen in elektronischer und stereochemischer Hinsicht so bemerkenswerten Amidderivaten, bei denen das Stickstoffatom Teil eines Mehrfachbindungssystems ist. Aus der Koordinationszahl zwei des Stickstoffatoms in Nachbarschaft zu einem Elektronenmangelzentrum (in **1**: Carboxylgruppe) ergibt sich die unter den Atomen der ersten Achterperiode sonst kaum angetroffenen Möglichkeit, daß das Stickstoffatom ohne großen Energieunterschied sowohl sp²- als auch sp-Hybridisierung annehmen kann. Die sterischen und chemischen Konsequenzen aus dieser Umhybridisierungsmöglichkeit sind enorm, denn sie ist mit einer Bindungswinkeländerung am Stickstoffatom von 120 auf 180° und einer Variation des Interplanarwinkels von der planaren (0 oder 180°) bis zur orthogonalen Einstellung begleitet (90°). Unter den Neutramolekülen nehmen somit die Verbindungsklasse **1** und die davon abgeleiteten, von uns früher untersuchten Derivate **3**^{2a)} und **4**^{2b)} sowie die Klasse **2**¹⁾ und deren Derivate **5**^{2c)} und **6**^{2d)} eine in ihrer Strukturfle-

xibilität begründete Sonderstellung innerhalb der Amidverbindungen ein; kationische Moleküle mit vergleichbaren Eigenschaften sind die 2-Azapropenyl-Salze^{3a,b,4)}.

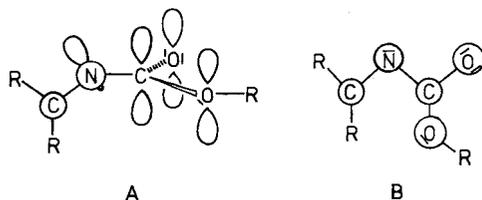


Die Möglichkeiten dieser meist sehr reaktiven Verbindungen in der organischen Synthese sind noch lange nicht vollständig erschlossen. Die Klasse **1** z. B. gestattet den Einbau einer C–N–C-Einheit in offenkettige⁵⁾ oder heterocyclische⁶⁾ Systeme, wobei ein Kohlenstoffatom die Oxida-

tionszahl eines Aldehyds bzw. Ketons, das andere die Oxidationszahl der Kohlensäure trägt. Starke Säuren protonieren die Verbindungen **1** am Stickstoffatom und führen so zu hochreaktiven *N*-(Aryloxycarbonyl)- bzw. *N*-(Alkoxycarbonyl)iminium-Ionen⁷, die den als Amidoalkylierungsreagentien bekannten *N*-Acyliminium-Ionen verwandt sind⁸. Wir verwenden alle diese Substanzklassen **1–6** in Alkylierungsreaktionen, wobei durch regiospezifischen elektrophilen Angriff am Sauerstoffatom der Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe die neuartigen alkoxy-substituierten 2-Azaprophenylium-Salze zugänglich werden^{3a,b,9}.

Bislang wurden nur wenige, oft hochsubstituierten Derivate von **1** synthetisiert. Substituierte Halomethyl-isocyanate¹⁰ können durch Alkohololyse in **1** übergeführt werden. Die direkte Acylierung von *N*-H-Ketiminen mit Chlorameisensäureestern gelingt bei den wenigen stabilen, mit zwei Arylgruppen substituierten Ketiminen^{11,12}; allgemeiner anwendbar ist die Acylierung von *N*-Silylket- und -aldiminen, wodurch auch weniger hoch substituierte Derivate von **1** zugänglich sind¹². Über die Synthese von **1a** und der bislang unbekannteren Verbindung **1c** nach diesen Methoden berichten wir im experimentellen Teil. Derivate **1** mit elektronenziehenden Substituenten am Iminkohlenstoffatom können durch Eliminierungsreaktionen dargestellt werden⁹ oder sind durch Staudinger-Reaktion zugänglich¹³. Die extrem instabile Stammverbindung von **1** ($R^1 = R^2 = H, R^3 = Et$) wurde durch Gasphasenpyrolyse erzeugt und IR-spektroskopisch sowie durch Abfangversuche charakterisiert¹⁴.

In dieser Arbeit konzentrieren wir uns auf die strukturellen Aspekte der Verbindungsklasse **1**. Insbesondere ist zu klären, welche der von der Hybridisierung des Stickstoffatoms abhängigen Strukturen verwirklicht sind. Vereinfacht kann diese Frage auf die Alternative zurückgeführt werden, ob sich die Verbindungen **1** wirklich wie Amidderivate (mit Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem π -System der Carbonylgruppe) wie in **A** oder wie Heteroatom-substituierte Butadien-Derivate **B** verhalten, wobei die $4z/4\pi$ -Konjugation dominiert. Auch an Kompromißformen aus beiden Strukturtypen ist zu denken.



Wir wollen diese Strukturfragen für den festen (Röntgenstrukturanalyse) und flüssigen Zustand (IR- und NMR-Spektroskopie) sowie an Hand von quantenmechanischen Berechnungen modellhaft für die Gasphase beantworten.

Kristallstrukturuntersuchung von *N*-(Diphenylmethyl)carbamidsäure-phenylester (**1a**)

Konfiguration und Konformation im Kristallgitter des in langen Nadeln kristallisierenden Derivates **1a** wurden röntgenographisch ermittelt. Abb. 1 und Tab. 1 und 2 zeigen das Ergebnis der Strukturverfeinerung.

Die Struktur im festen Zustand kann am besten als *gauche*-Konformation des 2-Phenoxy-4,4-diphenyl-1-oxa-3-

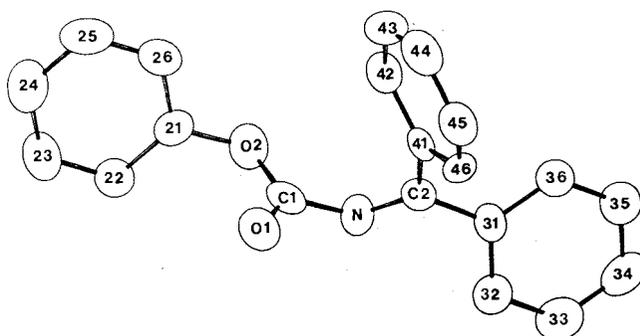


Abb. 1. Molekülgestalt der Verbindung **1a** ($C_{20}H_{15}NO_2$) (ORTEP-Plot³⁰) mit Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tab. 1. Atomparameter für $C_{20}H_{15}NO_2$ (**1a**). Die *xyz*-Werte sind mit 10^4 multipliziert. $\bar{\sigma}$ ist der über die drei Koordinaten gemittelte absolute Fehler in 10^{-3} Å. U (in $\text{Å}^2 \cdot 10^3$) = $1/3(u_{11} + u_{22} + u_{33})$

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	U
N	2964(2)	4739(2)	4867(9)	4	47(3)
C1	2207(3)	4869(3)	5093(12)	6	50(4)
O1	1737(2)	4565(2)	3903(14)	5	61(3)
O2	2073(2)	5460(2)	6784(7)	3	53(2)
C21	1336(3)	5723(3)	7108(11)	5	49(4)
C22	1015(3)	6296(3)	5590(11)	6	58(4)
C23	299(3)	6579(4)	6013(13)	6	67(5)
C24	-79(3)	6309(4)	7969(15)	7	65(4)
C25	254(4)	5762(4)	9497(12)	7	64(5)
C26	963(4)	5464(4)	9070(12)	7	61(5)
C2	3252(2)	4016(3)	5420(9)	4	39(3)
C31	2837(2)	3306(3)	6648(10)	5	38(3)
C32	2453(3)	3469(4)	8722(12)	6	54(4)
C33	2058(3)	2818(4)	9749(12)	6	56(4)
C34	2022(3)	2009(4)	8757(13)	7	59(5)
C35	2406(3)	1849(4)	6719(13)	6	54(4)
C36	2826(3)	2484(3)	5704(11)	5	43(3)
C41	4032(2)	3879(2)	4843(9)	4	40(3)
C42	4485(3)	3394(3)	6297(19)	4	52(3)
C43	5235(3)	3307(4)	5800(11)	6	62(4)
C44	5527(3)	3700(3)	3808(11)	5	64(4)
C45	5069(3)	4143(4)	2350(11)	6	65(4)
C46	4336(3)	4253(3)	2845(9)	5	54(4)

Tab. 2. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **1a**

Atomabstände (in Å, 2. Wert längenkorrigiert, riding-Modell)					
N - C1	1.392(7)	1.400	N - C2	1.272(6)	1.287
C1 - O1	1.187(8)	1.212	C2 - C31	1.504(7)	1.506
C1 - O2	1.354(7)	1.355	C31 - C32	1.390(9)	1.407
O2 - C21	1.410(6)	1.416	C2 - C41	1.466(6)	1.470
C21 - C22	1.361(8)	1.379	C41 - C42	1.388(7)	1.394
C - H - Abstände von 0.818 bis 1.085 Mittel (20) = 0.988					
Bindungswinkel (in °)					
C1 - N - C2	120.5(4)	C31 - C2 - C41	118.7(4)		
N - C1 - O1	126.6(5)	N - C2 - C31	123.6(4)		
O1 - C1 - O2	123.3(5)	C2 - C31 - C36	119.8(5)		
N - C1 - O2	110.0(4)	C2 - C31 - C32	120.8(4)		
C1 - O2 - C21	117.7(4)	C32 - C31 - C36	119.3(5)		
O2 - C21 - C22	120.8(5)	N - C2 - C41	117.7(4)		
C21 - C22 - C23	119.3(6)	C2 - C41 - C46	120.3(4)		
		C2 - C41 - C42	120.9(4)		
		C42 - C41 - C46	118.8(4)		

Einige Torsions- und Diederwinkel (in °)

C1 - N - C2 - C31	-8.8(7)	O1 - C1 - O2 - C21	-1.0(8)
C1 - N - C2 - C41	171.8(4)	C1 - O2 - C21 - C22	-76.0(7)
C2 - N - C1 - O2	112.9(5)	C1 - O2 - C21 - C26	108.5(6)
C2 - N - C1 - O1	-72.0(8)	N - C2 - C41 - C42	145.5(5)
N - C1 - O2 - C21	174.3(4)	N - C2 - C31 - C32	-52.6(7)

Die verwendeten Ebenen I, II laufen durch die folgenden Atome:

I: O1 - C1 - O2 - N	Diederwinkel (I, II) = 73.7(2)
II: C31 - C41 - C2 - N	

azabutadiens interpretiert werden. Der charakteristische Winkel zwischen den von beiden konjugierten Doppelbindungen und den jeweiligen Substituenten aufgespannten Flächen beträgt 73.7° und ist damit der *s-cis*-Form (0°) näher als der *s-trans*-Form (180°). Der Bindungswinkel um das zentrale Stickstoffatom beträgt 120.5° und entspricht damit sehr gut sp^2 -Hybridisierung. Die Bindungswinkel um C1 lassen die charakteristischen Winkeldeformationen von Esterderivaten¹⁵ erkennen (großer $O=C-N$ -Winkel, kleiner $RO-C-N$ -Winkel), die auf hyperkonjugative (stereoelctronische) Effekte¹⁶ zurückzuführen sind; sie ergeben sich aus der *s-trans*-Lage (bezüglich der $N-C1-O2-C21$ -Sequenz) der Phenoxygruppe. Die Bevorzugung dieser Stellung der Phenoxygruppe ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen an Imidsäureestern¹⁷ und Kohlensäurederivaten¹⁵. Aus sterischen Gründen sind die beiden Phenylringe der Diphenylmethyleneinheit stark gegen die $C=N$ -Doppelbindung verdreht ($N-C2-C41-C42 = 145.5^\circ$, $N-C2-C31-C32 = -52.6^\circ$). Da die Rotationsbarrieren von Phenylgruppen nur klein sind (Lit.¹⁸; s. unten) kann die beobachtete Phenyl-Konformation auch das Resultat von intermolekularen Kristallpackungskräfte sein. Die Bindungslängen im zentralen $O1-C1-N-C2$ -Teil (1.187, 1.392, 1.272 Å) entsprechen denen konjugierter Doppelbindungen und lassen sich auch aus kleineren Bausteinen (Amide, Imine) ableiten. Die früher mitgeteilte Konformation eines Phenyl-substituierten *N*-Methylencarbamidsäureamids **2**¹ (z. B. Interplanarwinkel: 73°) ist der von **1a** sehr ähnlich, trotz des Austauschs der Acetamidfunktion gegen die Phenoxy-carbaminsäure-Gruppierung.

Quantenmechanische Berechnungen

Zur theoretischen Interpretation der kristallographischen Ergebnisse auf elektronischer Grundlage und zur allgemeinen Beschreibung der konformativen Beweglichkeit der Substanzklasse **1** wurden wie in unseren früheren Arbeiten^{1,2} Modellrechnungen am unsubstituierten Grundkörper, der *N*-Methylencarbaminsäure $H_2C=N-CO_2H$ (**7**) durchgeführt. Dazu wurde der ab-initio-Basisatz 3-21G¹⁹ der GAUSSIAN-82-Programmserie²⁰ verwendet. Die Geometrien wurden für die angegebenen Punktgruppen vollständig optimiert (Abb. 2 und 4).

In Abb. 2 sind die quantenmechanischen Ergebnisse für planar gehaltene Strukturen (Punktgruppe C_s) **7a-d** graphisch wiedergegeben; alle Formen besitzen die geometrischen Voraussetzungen für optimale π -Konjugation zwischen den π -Systemen der $C=N$ - und $C=O$ -Bindungen und den freien Elektronenpaaren ($n_{\pi-O}$) der OR-Gruppen. Zwei Paare von Konformeren sind zu unterscheiden, die durch *s-trans*- $O=C-O-H$ (**7a**, **7b**) und *s-cis*- (**7c** und **7d**) $O=C-O-H$ -Carboxylgruppen charakterisiert sind. **7a** und **7c** sind die *s-cis*-Konformeren bezüglich der $C=N-C=O$ -Einheit, **7b** und **7d** die *s-trans*-Isomeren. Als energieärmste Konformation ($E_{rel} = 0.00$ kcal/mol) sagt die Rechenmethode **7a** voraus, das durch ein niedriges Dipolmoment (3.9 Debye) gekennzeichnet ist. Das Konformere **7b** ist das bei weitem energiereichste; van-der-Waals-Abstoßungen

($H-H$ -Abstand 1.908 Å) und ein hohes Dipolmoment (6.2 Debye) benachteiligen diese Form, die aus sterischen Gründen von *N*-Methylencarbaminsäureestern nicht eingenommen werden kann. — **7c** ist fast ebenso energiearm wie **7a**; die Kompensation der Dipolvektoren ist hier optimal (Dipolmoment 1.1 Debye). Isomer **7d** zeigt ein **7a** vergleichbares Dipolmoment (3.9 Debye); sein Energieinhalt ($E_{rel} = 0.86$ kcal/mol) ist nur geringfügig höher. Die Berechnungen lassen also auf Grund der Gesamtenergien **7a**, **7c** und **7d** als wahrscheinlichste Strukturen für den thermischen Grundzustand erwarten.

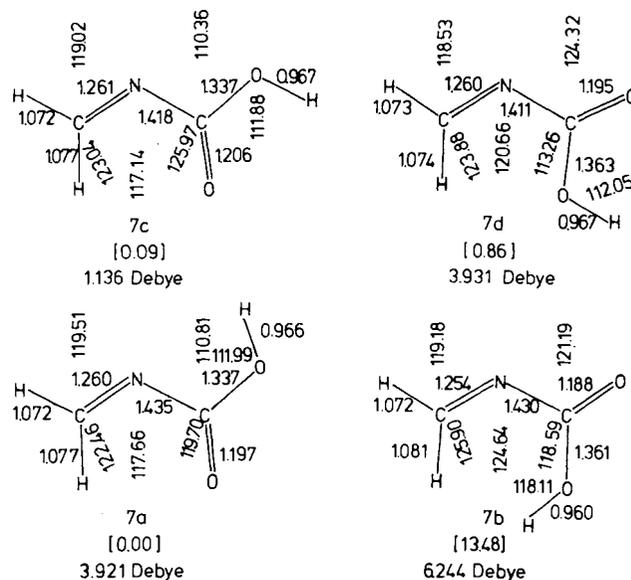
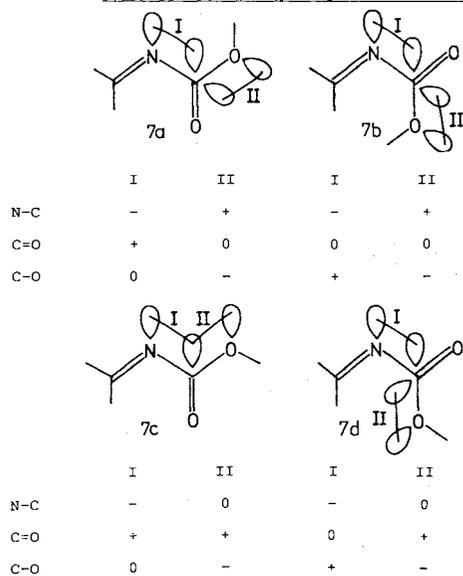


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen der vier planar gehaltenen Konformeren **7a-d** der *N*-Methylencarbaminsäure ($C_2H_3NO_2$). Bindungslängen (Å), Bindungswinkel ($^\circ$), relative Energien E_{rel} (bezogen auf **7a**; kcal/mol), 3-21G//3-21G-Ab-initio-Ergebnisse

Über die konjugative π -Wechselwirkung hinaus bieten alle vier Konformeren **7a-d** auch die strukturellen Voraussetzungen für die hyperkonjugativen Wechselwirkungen I und II (Abb. 3): I) Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom ($n_{\sigma-N}$) mit den σ^* -Orbitalen der $C-O$ - und $C=O$ -Bindungen; II) Hyperkonjugation des in-plane freien Elektronenpaares der OH-Gruppe ($n_{\sigma-OH}$) mit den σ^* -Orbitalen der $C-N$ - und $C=O$ -Bindungen. Die Bedeutung dieser Wechselwirkungen wird vor allem an den Variationen der $C-N$ -, $C=O$ - und $C-O$ -Bindungslängen von **7a-d** deutlich. In sich konsistent können alle Bindungsverlängernden und -verkürzenden Einflüsse verstanden werden, die von den freien Elektronenpaaren (n_σ) am Stickstoff- und am Hydroxy-Sauerstoffatom ausgehen (Abb. 3); auch die Bindungswinkel sind in guter Übereinstimmung mit dieser Deutung. Die Zahlenwerte lassen erkennen, daß beide Donorwirkungen von ähnlicher Größe sein müssen. (Die freien Elektronenpaare am Carbonyl-Sauerstoffatom wirken sich in allen Konformeren gleich aus und können daher nicht vergleichend beurteilt werden.) Gelegentlich wurden chelatartige Vierring-Wasserstoffbrücken als konformationsbestimmender Einfluß von Amidderivaten

Qualitative Bindungslängenbeeinflussungen:



Quantitative Bindungslängenbeeinflussungen:

N-C	- 0:	d: 1.411	- +:	a: 1.435
		c: 1.418		b: 1.430
C=O	0 0:	b: 1.188	+ 0:	a: 1.197
			0 +:	d: 1.195
C-O	0 -:	a: 1.337	+ -:	b: 1.361
		c: 1.337		d: 1.363

Abb. 3. Qualitative und quantitative Deutung des hyperkonjugativen Einflusses auf die Längen der N-C, der C=O- und der C-O-Bindungen, hervorgerufen durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ($n_{\sigma, N}$) Wechselwirkung I) und hervorgerufen durch das freie Elektronenpaar des Hydroxy-Sauerstoffatoms ($n_{\sigma, OH}$) (Wechselwirkung II) auf die σ^* -Orbitale der C-N-, C=O- und C-O-Bindungen. Es werden nur die größeren, für die Wechselwirkung wichtigen Orbitalloben gezeigt.

Bindungsverlängerung: +; Bindungsverkürzung: -; kein Einfluß: 0. Bindungslängen (Å) wie in Abb. 2 (3-21G//3-21G)

postuliert²¹). Auf Grund der großen Abstände zwischen dem H-Atom und seinem möglichen Akzeptor sind solche Einflüsse in 7 höchstens von zweitrangiger Bedeutung; die Tatsache, daß auch Ester¹⁵ und Imidderivate¹⁷ die oben abgeleiteten Strukturpräferenzen zeigen, bei denen keine Wasserstoffbrücken möglich sind, schwächen dieses Argument weiter ab.

Außer diesen Energie- und Struktureigenschaften wurde auch das dynamische Verhalten der Moleküle 7 rechnerisch untersucht. Dabei interessieren einerseits die Umwandlungsbarrieren der einzelnen Teilchen ineinander, zum anderen sollte auch geklärt werden, ob die planaren Strukturen 7a-d tatsächlich stationären Punkten auf der Energiehyperfläche entsprechen. Abb. 4 gibt die berechneten Energiehyperflächen-Ausschnitte (3-21G//3-21G) graphisch wieder.

Dabei wurden die Energien in Abhängigkeit vom C=N-C=O-Interplanarwinkel schrittweise bei ansonsten vollständigen Geometrieoptimierungen (C_1) berechnet, wodurch die Rotation um die C-N-Bindung ausgehend von den Konformeren 7a bzw. 7c zu den Formen 7b bzw. 7d simuliert wird. Für die Umwandlung von 7c in 7d ist dem-

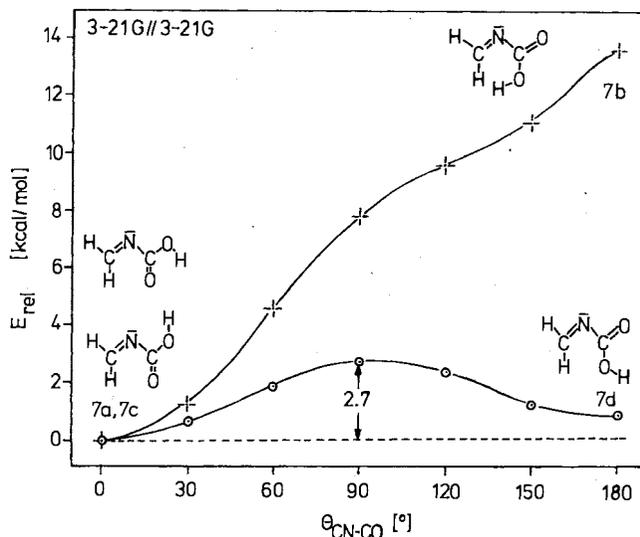
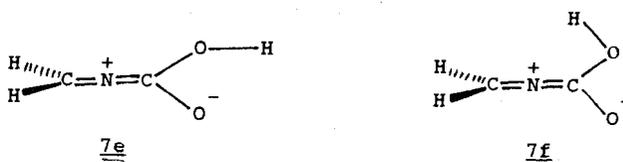


Abb. 4. Berechnete Energien (kcal/mol) in Abhängigkeit von den C=N-C=O-Interplanarwinkeln θ ($^\circ$). Simulation der Rotation der Carboxylgruppe um die C-N-Bindung für die Umwandlung von 7a in 7b und von 7c in 7d (3-21G//3-21G)

nach nur die sehr niedrige Aktivierungsbarriere von ca. 2.7 kcal/mol zu erwarten. Während der Rotation liegt immer ein gewinkelt System mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoffatom vor. Trotz der amidähnlichen Konstitution der Moleküle ist also mit praktisch freier Rotation um die C-N-Bindung zu rechnen; diese überraschende Vorhersage kann durch das Vorliegen zweier zweizähliger Rotationspotentiale gedeutet werden²²), die orthogonal aufeinanderstehen. Das eine Potential wird durch die Butadien-artige 4z-4 π -Konjugation erzeugt, das zweite durch die Amid-Wechselwirkungsmöglichkeit der Carboxylgruppe mit dem freien Elektronenpaar am Iminstickstoff. Da beide Potentiale um 90° phasenverschoben wirksam werden, kompensieren sie sich weitgehend. Die Umwandlung von 7a in 7b über eine Rotation ist dagegen mit weit höherem Energieaufwand verbunden; aus Abb. 4 wird deutlich, daß 7b keinem Minimum, sondern einem Übergangszustand auf der Hyperfläche entspricht (3-21G//3-21G-Frequenzberechnung: NIMAG = 1). Auf die destabilisierenden H-H-Abstoßungen in dieser energiereichen Struktur wurde schon oben hingewiesen. 7a, 7c und 7d hingegen sind wohldefinierte Minima.

Rotationen um die C-N-Einfachbindung sind nicht die einzigen Möglichkeiten zur Umwandlung der Konformere ineinander. Auch Inversionen am Stickstoffatom sind denkbar. Tatsächlich konnten zwei Übergangszustände mit sp -hybridisierten Stickstoffatomen vom 1-Hydroxy-1-oxido-2-azaallenium-Typ 7e und 7f gefunden werden, die jedoch mit $E_{rel} = 11.27$ bzw. 17.73 kcal/mol jeweils deutlich höher als die Rotations-Übergangszustände liegen.



Die kristallographisch ermittelte Struktur (s. oben) von **1a** entspricht der sehr energiegunstig berechneten Konformation **7c**, abgesehen vom O1–C1–N–C2-Torsionswinkel, der jedoch angesichts der berechneten niedrigen Rotationsbarriere dieser Verbindungen sicherlich als Resultat intra- und intermolekularer Kristallpackungskräfte interpretiert werden darf.

Die für die Rechnungen verwendeten Modellverbindungen gehören zur Familie der C₂H₃NO₂-Isomeren; über den Grundkörper der Klasse **5** (HO–CH=N–CH=O) haben wir früher berichtet; sein berechneter Energieinhalt ist dem der Verbindungen **7** vergleichbar²⁶⁾. Die Verbindungen **5** können wie **7** durch Alkylierung in substituierte 2-Azapropenylium-Salze übergeführt werden²³⁾.

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen in Lösung

In den IR-Spektren der Verbindungen **1** (vgl. auch Lit.¹²⁾) findet man im Bereich von 1620–1745 cm⁻¹ zwei charakteristische, intensive, bisweilen fein aufgespaltene Banden. In Analogie zu den Spektren der *N*-Methylencarbaminsäureamide²⁾ ordnen wir die Absorption bei höheren Wellenzahlen der C=O-Bande (Bereich: 1710–1745 cm⁻¹, vgl. sekundäre Carbamidsäureester²⁴⁾), die andere der C=N-Valenzschwingung zu.

Die molekulare Dynamik der Verbindungen **1b**¹²⁾ und **1c** wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Raumtemperatur (25.15 MHz, CDCl₃) zeigen die Spektren der Verbindungen **1b** und **1c** die Signale für zwei magnetisch gleichartige C-Iminsubstituenten (Ph bzw. *t*-Bu) sowie je ein scharfes Signal für das C=N-, C=O- und das OCH₂- bzw. OCH₃-Kohlenstoffatom. Bei tiefer Temperatur (–55°C) verdoppelt sich die Zahl der Phenylsignale von **1b**, während die C=N-, C=O- und OCH₃-Signale unverändert bleiben. In Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Berechnungen (s. oben) interpretieren wir die Temperaturunabhängigkeit der C=O und OCH₃-Signale mit rascher Rotation um die C–N-Bindung, die auch bei tiefer Temperatur nicht eingefroren werden kann. Die Temperaturabhängigkeit der Phenyl-Signale deuten wir durch ein Einfrieren der Inversion um das zentrale Stickstoffatom; bei Raumtemperatur liegt demnach ein rasch invertierendes Gleichgewichtssystem vor; bei tiefer Temperatur sind *exo*- und *endo*-ständige Phenylgruppen unterscheidbar, wobei die Rotation um die C–N-Bindung noch nicht eingeschränkt ist. Als Übergangszustand für den Inversionsprozeß schlagen wir 1-Alkoxy-1-oxido-2-azaallenium-Strukturen analog zu **7e** und **7f** vor (s. oben). Für **1b** wurde aus der Koaleszenztemperatur und der Aufspaltung²⁵⁾ der *i*-Phenylsignale eine Aktivierungsbarriere für den Inversionsprozeß von Δ*G*₂₄₈[‡] = 12.5 kcal/mol abgeschätzt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der quantenmechanisch bestimmten Barriere des Grundkörpers (11.3 kcal/mol) überein. Die Tieftemperatur-¹H-NMR-Daten (–101°C, 400 MHz, CDCl₃/CFCl₃) von **1b** unterstützen die ¹³C-NMR-Befunde und lassen auch ein Einfrieren der bei höherer Temperatur raschen Rotation der Phenylgruppen beobachten.

Die präparativen und spektroskopischen Arbeiten wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung und dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen und dem Rechenzentrum der Universität Münster für ihre Dienste. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der DFG.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (N₂) in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. – IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. – ¹H-NMR: PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100 (100 MHz), JNM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – ¹³C-NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – MS: MAT CH 4, MAT 311 A der Fa. Varian. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

N-(Diphenylmethyl)carbamidsäure-phenylester (**1a**): Zu einer Lösung von 9.1 g (50 mmol) (Diphenylmethyl)amin und 8.1 g (67 mmol, 8.85 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin in 100 ml *n*-Hexan tropft man bei Raumtemp. 11.75 g (75 mmol) Chlorameisensäure-phenylester. Nach vollständiger Zugabe erhitzt man 24 h unter Rückfluß. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit 50 ml heißem Toluol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer vom *n*-Hexan befreit; der Rückstand wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Gelbstichige Nadeln, Schmp. 90°C (*n*-Hexan), Ausb. 12.2 g (81%) [Schmp. 82–83°C (Hexan), Ausb. 87%²⁶⁾]. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 6.70–7.85 (m, Ph). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 121.3 (*o*-OPh), 125.8 (*p*-OPh), 128.4, 129.0 (*o,m*-Ph), 129.3 (*m*-OPh), 131.4 (*p*-Ph), 136.1 (*i*-Ph), 150.6 (*i*-OPh), 160.8 (C=O), 172.1 (C=N). – IR (CCl₄): ν = 3070 cm⁻¹, 3040 (w), 1745 (s, C=O), 1630 (m, C=N), 1595 (m), 1580 (m), 1495 (m), 1480 (w), 1450, 1320 (m), 1300 (w), 1215 (s), 1195 (vs), 1165 (s), 1145 (vs). – MS (70 eV/50°C): *m/z* (%) = 209 (42), 208 (M⁺ – OPh, 100), 182 (22), 180 (14), 165 (14), 148 (31), 121 (29), 105 (54).

C₂₀H₁₅NO₂ (301.4) Ber. C 79.72 H 5.02 N 4.65
Gef. C 79.51 H 5.09 N 4.82

Kristallstruktur von **1a**²⁷⁾: Eine hellgelbe, klare Nadel (0.4 × 0.4 × 4.5 mm³) von **1a** (C₂₀H₁₅NO₂) wurde in einer Glaskapillare festgeklebt und mit MoK_α-Strahlung bis Θ_{max} = 23° vermessen (Stoe-Diffraktometer des Instituts für Mineralogie der Univ. Marburg; Graphitmonochromator, Meßbreite in Θ = 1.6°, Meßzeit pro Reflex = 40 s). Kristalldaten: Raumgruppe *Pna*2₁, *a* = 18.105(1), *b* = 15.460(2), *c* = 5.717(3) Å, α = β = γ = 90°. Die 1229 symmetrieunabhängigen Reflexe wurden einer Polarisations- und Lorentzkorrektur unterzogen, wegen der geringen Absorption wurde hingegen auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die Lage der 23 Nichtwasserstoffatome wurde mit dem MULTAN-Programm²⁸⁾ ermittelt (*E*_{min} = 1.232) und isotrop bis *R* = 0.109 verfeinert. Die Lage der Wasserstoffatome wurde berechnet und durch Differenz-Fourier-Synthese bestätigt (*R* = 0.0911). Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome wurde ein *R*-Wert von 0.045 für 821 Reflexe erreicht [*R*_w = 0.0284 (individuelle Gewichte) bei *F*_{min} = 3σ(*F*)]. Für alle 1229 Reflexe ergab sich *R* = 0.0819, *R*_w = 0.0318. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 angegeben, Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel in Tab. 2 (Abb. 1).

N-(Diphenylmethyl)carbamidsäure-methylester (**1b**): Darstellung und Eigenschaften s. Lit.¹²⁾. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/CFCl₃, 21°C): δ = 4.00 (s, 3H, OCH₃), 7.81 (dd, ³*J* = 7.3 Hz, 4H, *m*-H), 7.88 (m, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, *p*-H), 7.95 (breit, 4H, *o*-H);

–101°C: $\delta = 3.70$ (s, 3H, OCH₃), 7.40 (dd, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, *o*-H), 7.45 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, *m*-H), 7.56 [dd(dd), $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, *p*-H], 7.57 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, *p*-H), 7.71 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, *o*-H). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 52.9$ (OCH₃), 128.2, 128.8 (*o*-, *m*-C), 131.0 (*p*-C), 136.2 (*i*-C), 163.0 (C=O), 171.2 (C=N); –55°C: $\delta = 53.2$ (OCH₃), 127.5, 128.0, 128.1, 129.7 (*o*-, *m*-C), 130.3, 132.0 (*p*-C), 135.0, 135.9 (*i*-C), 163.1 (C=O), 171.5 (C=N). – Die Phenyl-*ipso*-Signale zeigen Koaleszenz bei –25°C (248 K).

N-(Di-*tert*-butylmethyl)carbamidsäure-ethylester (1c)

a) *Aus* (Di-*tert*-butylmethyl)amin: Zu einer Lösung von 7.05 g (50 mmol) (Di-*tert*-butylmethyl)amin und 8.1 g (67 mmol, 8.85 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin in 100 ml *n*-Hexan tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 8.15 g (75 mmol, 7.2 ml) Chlorameisensäure-ethylester und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit 50 ml heißem *n*-Hexan nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer vom *n*-Hexan befreit, und der Rückstand wird im Hochvak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 71–72°C/0.3 Torr, Ausb. 6.7 g (63%). – Beim Destillieren gehen stets Spuren von 2,4,6-Trimethylpyridinium-chlorid mit über. Versuche, es durch Waschen mit Wasser aus dem Rohprodukt zu entfernen, waren nicht erfolgreich.

b) *aus* (Di-*tert*-butylmethyl)(trimethylsilyl)amin: Zu einer Lösung von 3.35 g (15.7 mmol) (Di-*tert*-butylmethyl)(trimethylsilyl)amin²⁹⁾ (Sdp. 76–80°C/15 Torr; Lit.²⁹⁾ 58–60°C/0.2 Torr) in 20 ml Chloroform (unmittelbar vor Gebrauch über basisches Al₂O₃, Akt. 1, filtriert) tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 1.7 g (15.7 mmol; 1.5 ml) Chlorameisensäure-ethylester in 15 ml Chloroform und erhitzt anschließend 24 h unter Rückfluß. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlvak. entfernt, und der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 50–52°C/0.1 Torr, Ausb. 2.5 g (75%). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1.32$ (s, 18H, *t*-Bu), 1.32 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃), 4.08 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH₂). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 14.4$ (CH₃), 29.9, 43.7 (*t*-Bu), 61.4 (OCH₂), 162.3 (C=O), 183.0 (C=N). – IR (CCl₄): $\nu = 2970$ cm⁻¹ (m), 2930, 2910 (m), 2870 (w), 1710 (vs, C=O), 1670 (m, C=N), 1495, 1485, 1470, 1465 (m), 1445 (w), 1400 (m), 1375 (m), 1305 (vw), 1255, 1245, 1210 (s), 1100 (w), 1050 (m). – MS (70 eV/150°C): m/z (%) = 214 (M⁺ + 1, 12), 213 (M⁺, 8), 198 (M⁺ – CH₃, 13), 168 (M⁺ – EtO, 85), 156 (87), 121 (43), 112 (24), 84 (100).

C₁₂H₂₃NO₂ (213.1) Ber. C 67.57 H 10.87 N 6.57
Gef. C 67.71 H 10.82 N 6.96

CAS-Registry-Nummern

1a: 53475-86-8 / 1b: 36728-22-0 / 1c: 100364-16-7 / 7c: 111268-50-9 / Chlorameisensäure-phenylester: 1885-14-9 / Diphenylmethylamin: 1013-88-3 / *N*-(Di-*tert*-butylmethyl)amin: 29097-52-7 / Chlorameisensäure-ethylester: 541-41-3 / *N*-(Di-*tert*-butylmethyl)(trimethylsilyl)amin: 38033-01-1

¹⁾ R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1597.

²⁾ ^{2a)} R. Allmann, M. Krestel, R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2444. – ^{2b)} R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3236. – ^{2c)} R. Kupfer,

- M. Nagel, E.-U. Würthwein, R. Allmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3089. – ^{2d)} M. Krestel, R. Kupfer, R. Allmann, E.-U. Würthwein, S. Meier, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ³⁾ ^{3a)} R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3547. – ^{3b)} R. Kupfer, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1986.
- ⁴⁾ E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2971.
- ⁵⁾ T. Schrader, R. Kober, W. Steglich, *Synthesis* **1986**, 372; D. Matthies, I. Malassa, *ibid.* **1985**, 177; I. Malassa, D. Matthies, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1133; I. Malassa, D. Matthies, *Chem.-Ztg.* **111** (1987) 181, 253.
- ⁶⁾ G. Michels, J. Fink, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3315; J. Barluenga, L. Muniz, M. J. Iglesias, V. Gotor, *Synthesis* **1985**, 1146.
- ⁷⁾ G. R. Krow, C. Pyun, C. Leitz, J. Marakowski, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2449.
- ⁸⁾ H. E. Zaugg, *Synthesis* **1970**, 49; **1984**, 85, 181; W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* **41** (1985) 4367.
- ⁹⁾ M. Krestel, R. Kupfer, R. Allmann, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1271.
- ¹⁰⁾ L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij, G. I. Derkatsch, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2972; R. Reck, J. C. Jochims, *ibid.* **115** (1982) 860; V. I. Gorbatenko, L. I. Samaraj, *Synthesis* **1980**, 85.
- ¹¹⁾ G. Wittig, A. Hesse, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 500.
- ¹²⁾ R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688.
- ¹³⁾ H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2887; M. E. Jung, K. Shishido, L. Light, L. Davis, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4607; D. von der Brück, R. Bühler, H. Plieninger, *Tetrahedron* **28** (1972) 791.
- ¹⁴⁾ M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, A. Thuillier, *J. Chem. Res. S* **1982**, 214; P. S. Mariano, P. L. Huesmann, R. L. Beamer, D. Dunaway-Mariano, *Tetrahedron* **34** (1978) 2617.
- ¹⁵⁾ G. I. L. Jones, N. L. Owen, *J. Mol. Struct.* **18** (1973) 1.
- ¹⁶⁾ P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1983; A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereochemical Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- ¹⁷⁾ C. O. Meese, W. Walter, M. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2259; W. Walter, C. O. Meese, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2463.
- ¹⁸⁾ B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹⁹⁾ J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- ²⁰⁾ J. S. Binkley, R. A. Whiteside, L. Raghavachari, R. Seeger, D. J. De Fries, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. A. Khan, Carnegie-Mellon-University 1982.
- ²¹⁾ C. van Alsenoy, J. O. Williams, L. Schäfer, *J. Mol. Struct.* **76** (1981) 179.
- ²²⁾ L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2371.
- ²³⁾ E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann, M. Nagel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3632.
- ²⁴⁾ H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ²⁵⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 222, Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.
- ²⁶⁾ L. I. Samaraj, V. I. Gorbatenko, V. N. Fetyukhin, L. F. Lur'e, N. V. Mel'nichenko, *J. Org. Chem. USSR* **10** (1974) 1565 [*Chem. Abstr.* **81** (1974) 104928x].
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52385, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁸⁾ G. Germain, P. Main, M. W. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- ²⁹⁾ J. B. Farmer, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1501.
- ³⁰⁾ C. K. Johnson, *ORTEP-Report ORNL 3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.

[261/87]