

Zur Struktur von *N*-(Dialkoxymethylen)carbonsäureamiden: Kristallstrukturbestimmung, quantenmechanische Berechnungen und spektroskopische Untersuchungen

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

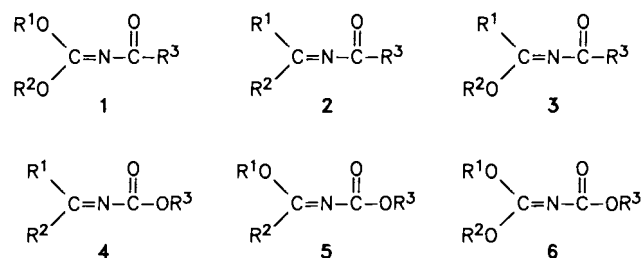
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléansring 23, D-4400 Münster

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

Eingegangen am 23. November 1987

Die Titelverbindungen **1** wurden durch Acylierung der Imidokohlensäureester **7** oder durch Umsetzung von *N*-(Dichlormethylen)benzamid (**9**) mit Phenolen hergestellt. Die Kristallstrukturanalyse des Dibromderivates **1e** ergab eine *s-cisoid gauche*-Konformation für das zentrale O=C–N=C-System (Torsionswinkel ca. -75°), wobei der Bindungswinkel am Stickstoffatom auf ca. 126.5° aufgeweitet ist. – Quantenmechanische Berechnungen (ab initio 3-21 G) an den denkbaren Konformeren der Modellsubstanz *N*-(Dihydroxymethylen)formamid (**11**) lassen erkennen, daß neben anderen Faktoren vor allem die Dipolmomente für die relativen Energien bestimmend sind. Die rechnerische Simulation der Rotation um die zentrale C–N-Bindung ergibt eine Barriere von weniger als 2 kcal/mol für die Umwandlung von **11b** in **11c**; am Isomer **11g** kann der Einfluß von Sechsring-Chelat-Wasserstoffbrücken abgeschätzt werden. Inversionsprozesse am Stickstoffatom sind mit höheren Barrieren ($E_{rel} = 9$ bzw. 20 kcal/mol) verbunden. – Spektroskopische Untersuchungen (IR, dynamische ^{13}C -NMR-Spektroskopie) an Lösungen von **1** bestätigen die strukturellen Ergebnisse, insbesondere die Flexibilität dieser besonderen Amidderivate.

Amidderivate, bei denen ein zweifach koordiniertes Stickstoffatom Teil einer ungesättigten funktionellen Gruppe ist, fallen durch ungewöhnliche stereochemische und elektronische Eigenschaften sowie durch ihre hohe Reaktivität auf. Zu ihnen gehören auch die substituierten *N*-(Dialkoxymethylen)carbonsäureamide **1**, über deren Synthese und strukturellen Eigenschaften wir in dieser Arbeit berichten; sie bilden das letzte noch ausstehende Glied unserer Untersuchungen zur Reihe der Alkoxy-substituierten 1-Oxa-3-azabutadiene **1–6**; die Verbindungsklassen **2–6** haben wir in früheren Untersuchungen behandelt^{1a–e}.

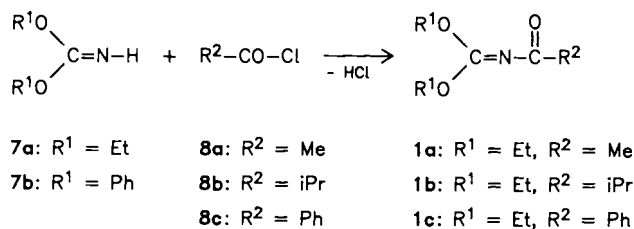


Die Synthese der für die Untersuchungen notwendigen Derivate **1a–e** orientiert sich an den bisher einzigen beiden veröffentlichten Zugangswegen zur Substanzklasse **1**. Ana-

Structure of *N*-(Dialkoxymethylene)amides: Crystal Structure Analysis, Quantum Mechanical Calculations, and Spectroscopic Investigations

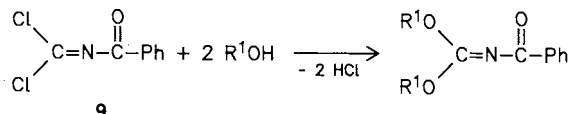
The title compounds **1** were synthesized either by acylation of the imidocarbonates **7** or by reaction of *N*-(dichloromethylene)benzamide (**9**) with phenols. The X-ray analysis of the dibromo derivative **1e** indicates a *s-cisoid gauche* conformation of the central O=C–N=C unit (torsion angle ca. -75°); the bond angle around the nitrogen atom is widened up to ca. 126.5° . – Using ab initio theory (3-21 G) the relative energies of the different conformers of the model substance *N*-(dihydroxymethylene)formamide (**11**) were calculated; besides other factors, dipole moments mainly govern relative stabilities. The computational simulation of the rotation around the central C–N bond in **11** results in a very small barrier of less than 2 kcal/mol (for **11b** to **11c**); for **11g** an estimate for the influence of the six-membered chelat hydrogen bridge is given. Inversion processes at the nitrogen atom have higher barriers ($E_{rel} = 9$ and 20 kcal/mol). – Spectroscopic studies (IR, dynamic ^{13}C -NMR) of solutions of **1** confirm the stereochemical results, especially the structural flexibility of these unusual amide derivatives.

log zur Acylierung anderer Iminderivate¹⁾ lassen sich auch Imidokohlensäure-dialkylester **7** durch Carbonsäurechloride **8** in Gegenwart von Aminbasen am Stickstoffatom acylieren²⁾. Die dazu notwendigen Verbindungen **7** sind aus den entsprechenden *N*-Chlorverbindungen – die aus KCN, Alkohol, KOH und Cl_2 -Gas zugänglich sind³⁾ – durch Reduktion mit KOH/ As_2O_3 erhältlich⁴⁾. Interessanterweise ist die Acylierung der Phenoxyverbindungen **7b**⁵⁾ präparativ nicht befriedigend durchzuführen, da neben den gewünschten Verbindungen **1** zahlreiche Nebenprodukte gebildet werden, darunter auch Carbonsäureester und Cyanursäure-triphenylester⁶⁾.



Die Synthese dieser Phenoxyderivate **1d, e**⁷⁾ gelingt nach der von russischen Autoren^{7a)} angegebenen Alkohololyse von

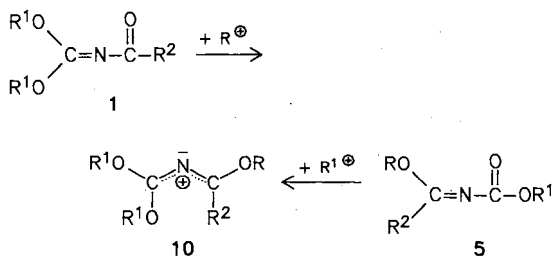
N-(Dichlormethylen)benzamid (9). Zur Herstellung von 9 nutzt man die einfache Umwandelbarkeit der Schwefelfunktion von *N*-Acylisothiocyanaten in eine Dichlorgruppierung⁸⁾. Formal und auf Grund ihrer Darstellbarkeit lassen sich die Verbindungen 1 somit auch als „Acetale“ von *N*-Acylisocyanaten auffassen.



9

1d: R¹ = Ph1e: R¹ = 4-BrC₆H₄

Das chemische Reaktionsverhalten der Verbindungen 1 ist bisher kaum untersucht. Ihre Hydrolyse führt zu *N*-Acylcarbamaten (R-CO-NH-CO₂R), mit überschüssigem Alkohol erfolgt Zerlegung zu Carbonsäureamiden und Orthokohlensäurederivaten⁷⁾. In eigenen Untersuchungen haben wir die Derivate 1 durch elektrophile Alkylierung am Stickstoffatom mit Oxonium-Salzen in neuartige, stereochemisch sehr interessante Trialkoxy-2-azapropenylum-Salze 10 überführen können^{6,9)}. Die Verbindungsklassen 1 und 5 sind isomer; beide ergeben bei der Alkylierung identische Salze 10. Die 1-Oxa-3-azabutadien-Struktur von 1 läßt hohe Reaktivität auch gegenüber geeigneten Nucleophilen erwarten; auf Grund der rechnerisch ermittelten hohen Grundzustandsenergie (s. unten) schlagen wir die Verbindungen 1 als vielversprechende Edukte für milde Reaktionen zu heterocyclischen Verbindungen vor, wobei die biselektrophilen C-N-C-Bausteine 1 je ein Kohlenstoffatom mit der Oxidationszahl der Kohlensäure und eines mit der einer Carbonsäure mitbringen.



10

5

In dieser Arbeit konzentrieren wir uns auf das strukturelle Verhalten der Verbindungen 1. Mit einer Kristallstrukturuntersuchung an einem Derivat, ausführlichen quantenmechanischen Berechnungen an geeigneten Modellmolekülen und spektroskopischen Studien an Lösungen von 1 wollen wir die strukturellen und stereochemischen Eigenschaften der Substanzklasse aufklären, um damit die Basis für künftige Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen zu schaffen.

Kristallstrukturuntersuchung von *N*-[Bis(4-bromphenoxy)methylen]benzamid (1e)

Wie in früheren Veröffentlichungen zur Chemie von substituierten *N*-Methylencarbonsäureamiden¹⁾ haben wir auch

zur Substanzklasse 1 eine Kristallstruktur bestimmt. Derivate von 1 mit kleinen Substituenten (Methyl, Ethyl) sind unter Normalbedingungen flüssig; das Diphenoxyderivat 1d neigt stark zur Bildung von Zwillingskristallen und war daher für eine Strukturbestimmung ungeeignet. Gute Kristalle ergab das Dibromderivat 1e, dessen Struktur von uns kristallographisch untersucht wurde; entsprechend ihrer Masse bestimmen die Bromatome den Strukturfaktor wesentlich und beeinträchtigen durch ihre hohen anisotropen Schwingungsamplituden die Genauigkeit der erhaltenen Atomlagen. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Strukturverfeinerung für 1e, in Tab. 1 und 2 sind die Strukturparameter wiedergegeben, wobei die experimentelle Genauigkeit geringer als bei den früher mitgeteilten Strukturen¹⁾ einzuschätzen ist.

Im Rahmen der Themenstellung interessiert vor allem der zentrale C=N-C=O-Teil von 1e. Wie in den früheren Strukturen¹⁾ ist auch hier eine Butadien-analoge *s-cisoid*e *gauche*-Konformation [4,4-Bis(4-Bromphenoxy)-2-phenyl-1-oxa-3-azabutadien] verwirklicht (Torsionswinkel C=N-C=O ≈ -75°), wobei das Stickstoffatom ungefähr sp²-hy-

Tab. 1. Atomparameter für 1e (C₂₀H₁₃Br₂NO₃). Die xyz-Werte sind mit 10⁴ multipliziert. $\bar{\sigma}$ ist der über die drei Koordinaten gemittelte absolute Fehler in 10⁻³ Å. $-u$ (Å³·10³) = 1/3 (u₁₁ + u₂₂ + u₃₃). Für die fixierten C-Atome der Phenylringe (*) ist u₁₁ (isotrop) angegeben

Atom	X	Y	Z	$\bar{\sigma}$	u
C1	5387	6729	5162	17	49(8)
O1	5582	7115	3882	11	56(5)
C11 *	6497	6771	3873	11	49(5)
C12 *	6954	6951	5719	11	61(6)
C13 *	7582	6617	5675	11	68(7)
C14 *	7752	6104	3786	11	51(5)
C15 *	7294	5924	1941	11	58(6)
C16 *	6667	6258	1984	11	67(6)
Br1	8602	5705	3634	4	121(1)
O2	4881	7230	4896	12	59(5)
C21 *	4278	6959	5555	12	52(6)
C22 *	3999	7280	7681	12	47(5)
C23 *	3383	7025	8508	12	74(6)
C24 *	3047	6450	7208	12	47(5)
C25 *	3326	6129	5082	12	47(5)
C26 *	3942	6384	4255	12	49(5)
Br2	2212	6139	8435	4	107(1)
N	5477	6117	6183	15	41(4)
C2	5051	5751	7735	23	52(8)
O3	4987	5996	9841	14	49(5)
C41 *	4840	4981	6902	12	31(4)
C42 *	5076	4629	4754	12	52(5)
C43 *	4858	3891	4106	12	60(5)
C44 *	4404	3505	5606	12	67(6)
C45 *	4167	3858	7754	12	57(6)
C46 *	4385	4596	8403	12	56(5)

Tab. 2. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **1e** (Phenylringe: Standardparameter)

Atomabstände (in Å, 2.Wert längenkorrigiert, riding-Modell)

C1 - N	1.208(21)		C2 - N	1.359(24)				
C1 - O1	1.386(20)	1.389	C1 - O2	1.350(20)	1.360	C2 - O3	1.222(26)	1.225
O1 - C11	1.380(9)		O2 - C21	1.354(14)		C2 - C41	1.449(22)	
C11 - C12	1.395(16)		C21 - C22	1.395(16)		C41 - C42	1.395(16)	
C12 - C13	1.395(12)		C22 - C23	1.395(12)		C42 - C43	1.395(11)	
C13 - C14	1.395(17)		C23 - C24	1.395(15)		C43 - C44	1.395(15)	
C14 - C15	1.395(16)		C24 - C25	1.395(16)		C44 - C45	1.395(16)	
C14 - Br1	1.856(9)		C24 - Br2	1.892(9)		C45 - C46	1.395(18)	
C15 - C16	1.395(12)		C25 - C26	1.395(15)		C41 - C46	1.395(15)	
C11 - C16	1.395(17)		C21 - C26	1.395(15)				

C-H - Abstände von 1.062 bis 1.098. Mittel(13): 1.089(2).

Bindungswinkel (in °)

C1 - N - C2	126.5(15)	N - C2 - O3	118.8(17)		
O1 - C1 - N	122.7(15)	O2 - C1 - N	136.5(16)		
O1 - C1 - O2	100.7(13)				
C1 - O1 - C11	116.4(11)	C1 - O2 - C21	115.7(12)		
O1 - C11 - C16	120.0(9)	O2 - C21 - C26	123.7(9)	O3 - C2 - C41	124.6(18)
O1 - C11 - C12	120.0(10)	O2 - C21 - C22	116.3(9)	C2 - C41 - C42	123.4(11)
C12 - C13 - C14	120.0(9)	C22 - C23 - C24	120.0(9)	C41 - C42 - C43	120.0(10)
C13 - C14 - Br1	119.8(8)	C23 - C24 - Br2	117.5(8)	C42 - C43 - C44	120.0(9)
C13 - C14 - C15	120.0(9)	C23 - C24 - C25	120.0(8)	C43 - C44 - C45	120.0(8)
C15 - C14 - Br1	120.1(9)	C25 - C24 - Br2	122.4(8)	C44 - C45 - C46	120.0(10)
C14 - C15 - C16	120.0(11)	C24 - C25 - C26	120.0(10)	C41 - C46 - C45	120.0(10)
C11 - C16 - C15	120.0(10)	C21 - C26 - C25	120.0(10)	C42 - C41 - C46	120.0(8)
C12 - C11 - C16	120.0(8)	C22 - C21 - C26	120.0(8)		

Einige Torsions- und Diederwinkel (in °)

C1 - N - C2 - O3	-75.2(26)	C2 - N - C1 - O2	-7.4(34)	C1 - O1 - C11 - C12	-90.5(15)
C1 - N - C2 - C41	119.8(19)	O1 - C1 - O2 - C21	168.2(11)	C1 - O2 - C21 - C22	110.6(14)
C2 - N - C1 - O1	170.7(6)	O2 - C1 - O1 - C11	177.2(11)	N - C2 - C41 - C42	3.0(22)

Die Ebenen I,II laufen durch die folgenden Atome:

Ebene I: N - C1 - O1 - O2

Diederwinkel (I,II) = 72.2(6)

Ebene II: N - C2 - O3 - C41

bridisiert ist. Der aufgeweitete C-N-C-Bindungswinkel [126.5(15)°] resultiert aus dem Zusammenspiel sterischer und hyperkonjugativer (s. unten) Effekte; die ebenfalls denkbare Linearisierung am Stickstoffatom (sp-Hybrid) wird nicht gefunden. Die Längen der zentralen C=N-C=O-Bindungen [1.208(21), 1.359(24), 1.222(26) Å] spiegeln die Bindungsalternanz des Heterobutadiens wider, wobei die Daten auf Grund der beschriebenen experimentellen Feh-

lerbreite nur bedingt mit Standardwerten vergleichbar sind. Der Phenylring der Benzamidgruppe ist koplanar mit der Carbonylgruppe angeordnet; konjugative Wechselwirkungen werden nahegelegt. Beide 4-Bromphenoxygruppen stehen *s-cis* zur C=N-Bindung. Abb. 1 zeigt eine Projektion, aus der die W-förmige Anordnung des Ar-O-C-O-Ar-Molekülteils deutlich wird. Die Benzamidgruppierung stellt sich - offenbar aus sterischen Gründen - fast senkrecht

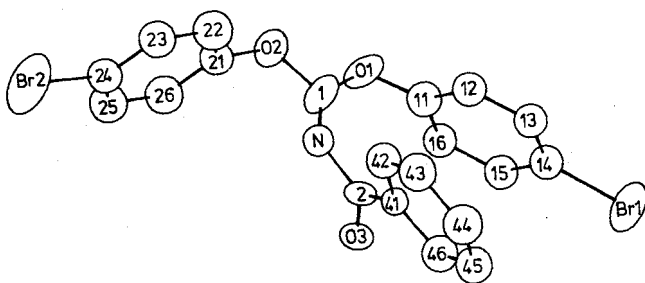


Abb. 1. Molekülgestalt der Verbindung **1e** ($C_{20}H_{13}Br_2NO_3$) (ORTEP-Plot²²) mit Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

„auf Lücke“ dazu ein, wobei das zweifach koordinierte Stickstoffatom gewissermaßen als „Gelenk“ fungiert. Es ist gut vorstellbar, daß dieser offenbar von den aromatischen Substituenten dominierte Strukturtyp im Kristallgitter platzsparend und energiegünstig eingebaut werden kann. Die im Vergleich zu den früheren Strukturen (*s-cis* bezüglich $C=N-C-OR$ ^{1b,d,e}) abweichende Konformation der Phenoxygruppen ist möglicherweise eher durch packungsbedingte Kräfte als durch die elektronischen Eigenschaften des $C=N-C=O$ -Systems bedingt.

Quantenmechanische Berechnungen

Zur Ermittlung der elektronischen und konformativen Eigenschaften der Substanzklasse **1** wurden wie in den früheren Arbeiten¹⁾ quantenmechanische Berechnungen mit dem ab-initio-Basissatz 3-21 G¹⁰⁾ des GAUSSIAN-82-Programmpaketes¹¹⁾ an geeigneten Modellverbindungen ausgeführt. Aus Rechenzeitgründen wurden alle Substituenten R durch Wasserstoff ersetzt. Die folgende Diskussion bezieht

sich also auf die Konformeren des *N*-(Dihydroxymethylen)formamids **11**, einer Substanz, die experimentell bisher noch unbekannt ist. Wie immer sind auch hier die quantenmechanischen Berechnungen am ehesten Gasphasen-Experimenten vergleichbar; wir studieren also das Verhalten einzelner Moleküle **11** in Abwesenheit anderer Stoffe, Lösungsmittel oder Matrixmaterialien. Alle Geometrien wurden für die angegebenen Punktgruppen vollständig optimiert.

Abb. 2 zeigt die wichtigsten Ergebnisse der Strukturberechnungen. Als energieärmste Formen wurden die Konformeren **11a, b** und **c** ermittelt, die durch die angenäherte dreizählige Symmetrie um das Methylen-Kohlenstoffatom gekennzeichnet sind (*s-cis*-Stellung der *exo*-OH-Gruppe, *s-trans*-Stellung der *endo*-OH-Gruppe bezüglich der zentralen $C=N-C$ -Einheit nach der Allyl-Bezeichnungsweise). Unabhängig von der Lage der $C=O$ -Gruppe (*s-cisoid* wie in **11a** und **b** bezüglich der $C=N-C=O$ -Untereinheit oder *s-transoid* wie in **11c**) handelt es sich um drei Formen mit fast gleichem Energieinhalt und niedrigem Dipolmoment. Die vollständig optimierte Form **11a** (C_1) unterscheidet sich in Energie und Bindungsparametern kaum von der planar fixierten Struktur **11b** (C_s). Viel energiereicher sind die Konformeren **11d–f**, die mit ihren Y-förmig angeordneten OH-Gruppen (*s-trans* bezüglich $HO-C=N$) offensichtlich eine Methyleneinheit mit sehr ungünstigen elektronischen Eigenschaften enthalten. Aus experimentellen und quantenmechanischen Untersuchungen an Ameisensäure, Kohlensäure und deren Derivaten^{12,13)} ist der große Energieabstand solcher Formen zu denen mit angenäherter dreizähliger Symmetrie wohl bekannt, ohne daß eine einfache Erklärung dafür gegeben werden kann. Ein Vergleich der Orbitalenergien von **11a** mit **11d** zeigt große Unterschiede im Bereich der tieferliegenden σ -Orbitale; auch die Kern-Kern-Absto-

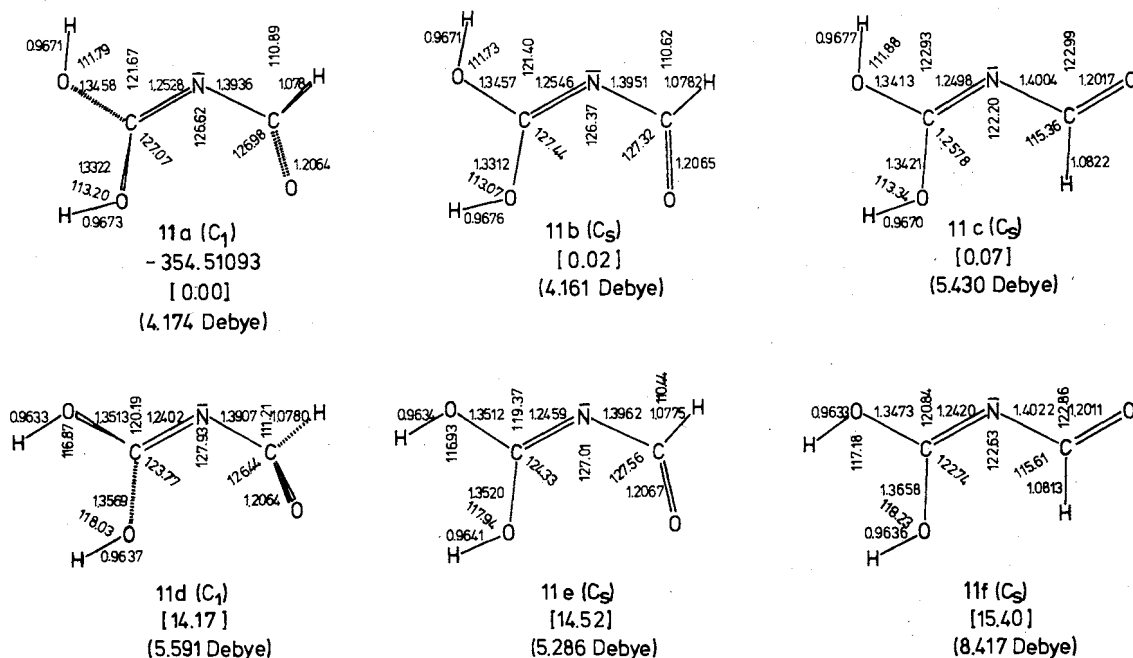


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen der Konformeren **11a–f** des *N*-(Dihydroxymethylen)formamids ($C_2H_3NO_3$). Bindungslängen (Å), Bindungswinkel ($^\circ$), Totalenergie (a. u.), relative Energien [E_{rel} , bezogen auf **11a**; kcal/mol] und Dipolmomente (Debye); 3-21 G//3-21 G-Ab-initio-Ergebnisse, $C=N-C=O$ -Interplanarwinkel von **11a**: 25.48° , von **11d**: 28.03°

Bungsenergien beider Isomere sind deutlich verschieden. Die daraus resultierenden Bindungsdipolmomentvektoren summieren sich zum Gesamtdipolmoment des Moleküls, das neben anderen, schwer einschätzbaren Faktoren wichtig für den relativen Energieinhalt der Isomere ist¹⁴. Quantitative Informationen über den Einfluß der Dipolkräfte können aus dem V_1 -Term der Fourier-Analyse der Rotationskurven der Isomere ermittelt werden¹⁵. Intramolekulare Wasserstoffbrücken dagegen sind als konformationsbestimmende Ursache schwer vorstellbar, da die bekanntermaßen wenig energie günstigen Vierring-Chelatstrukturen kaum die hohe Differenz von 14–16 kcal/mol bewirken können (vgl. jedoch Lit.^{16,17}). Im Methylenteil bieten sich ausgezeichnete strukturelle Voraussetzungen für hyperkonjugative Wechselwirkungen¹⁸, doch begünstigen die Vielzahl von Donor- (n_{OH}, n_N) und Akzeptororbitalen ($\sigma^*_{C-O}, \sigma^*_{C-N}$) alle Konformere **11a–f** in vergleichbarer Weise. Weniger die energetischen Auswirkungen, als vielmehr die Einflüsse auf die Bindungsparameter (vgl. Lit.¹⁹) machen das Vorhandensein ausgeprägter hyperkonjugativer Wechselwirkungen deutlich. Insbesondere sei auf den C–N–C-Bindungswinkel der *s-cis*- bzw. *s-trans*-Formen **11a–c** und **11d–f** hingewiesen, der auf hyperkonjugative und sterische Einflüsse besonders deutlich reagiert.

Zwei weitere Konformerengruppen **11g, h** und **11i, j** sind durch 1–6-Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen gekennzeichnet. Die Formen mit intramolekularen Sechsering-Chelatbrücken **11g** und **11i** sind als Modelle für die experimentell untersuchten Alkoxyverbindungen **1** ungeeignet; die Wasserstoffbrücken bewirken die gefundenen sehr niedrigen relativen Energien (s. unten und Abb. 3). Die Strukturen **11h** und **11j** andererseits sind in ihrer planaren Form aus sterischen Gründen nur für die OH-Verbindungen **11**, nicht aber für die Alkoxyverbindungen **1** realisierbar, falls nicht die Carbonylgruppe durch Torsion ausweicht. Die kristallographisch bestimmte Struktur **1e** gehört zu den Konformeren **11g** und **11h**; für eine **1e** entsprechende Struktur **11** mit einem C=N–C=O-Diederwinkel von ca. 77° wird eine relative Energie von ca. 3.5 kcal/mol errechnet, ein Betrag, der von den günstigsten For-

men **11a–c** nicht weit abweicht (Abb. 3); die drei sperrigen aromatischen Substituenten in **1e** üben natürlich ausgeprägte sterische Einflüsse aus, die für die gefundene Konformation mitentscheidend sind.

Die Frage nach den Amid-ähnlichen Eigenschaften der Verbindungen **1** konzentriert sich auf die Barriere für die Rotation um die C–N-Bindung und auf die Barriere für die Inversion am Stickstoffatom. Exemplarisch wurde die Rotation um die C–N-Bindung an den Isomerenpaaren **11b, c** und **11g, h** rechnerisch untersucht (Abb. 3). Demnach beträgt die Rotationsbarriere von **11b** nach **11c** weniger als 2 kcal/mol; im Vergleich mit Alkanen, konjugierten Polyalkenen oder aber Amiden ist also freie Drehbarkeit zu erwarten, trotz der rechnerisch ermittelten C–N-Bindungslänge von nur ca. 1.4 Å. Auch für das Konformerpaar **11e, f** ist keine wesentlich höhere Barriere zu erwarten, während die entsprechenden Umwandlungen von **11g, h** und **11i, j** von den intramolekularen Wasserstoffbrücken mit ca. 8–10 kcal/mol zugunsten der Chelatform beeinflusst werden. Abb. 3 zeigt, daß der energieabsenkende Einfluß der Wasserstoffbrücke schon bei Interplanarwinkeln ca. $<70^\circ$ einsetzt.

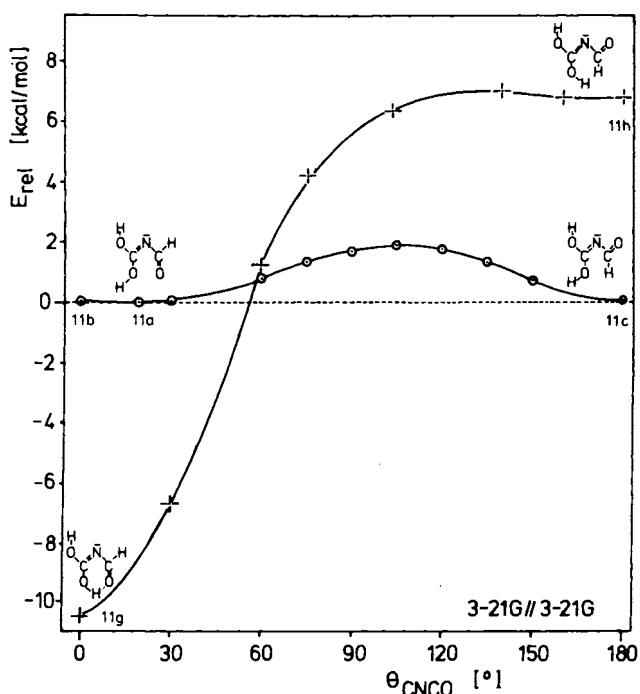
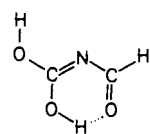
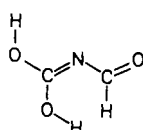


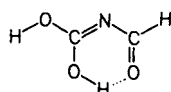
Abb. 3. Berechnete Energien (kcal/mol) in Abhängigkeit von den C=N–C=O-Interplanarwinkeln Θ ($^\circ$), Simulation der Rotation der Carbonylgruppe um die C–N-Bindung für die Umwandlung von **11b** in **11c** und von **11g** in **11h**



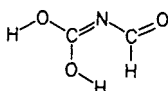
11g (C_s)
[–10.47]
(2.388 Debye)



11h (C_s)
[6.80]
(2.648 Debye)



11i (C_s)
[–8.37]
(1.681 Debye)

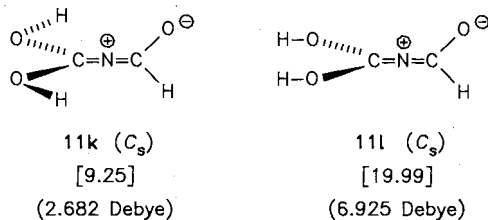


11j (C_s)
[12.14]
(6.268 Debye)

Aus Abb. 3 ist weiter zu entnehmen, daß die planare *s-trans*-Form **11c** (wahrscheinlich auch **11f**) einem lokalen Minimum auf der Hyperfläche entspricht, während die planare *s-cis*-Struktur **11b** (und **11e**) zu einem schwach ausgeprägten Energiemaximum gehört; sie kann durch Verdrehung (ca. $20–30^\circ$) in die energiearme globale Minimum-Form **11a** (ebenso **11d**) die Sauerstoff–Sauerstoff-Abstoßung reduzieren. Analoges gilt für die Strukturen **11h** und

11j, wo H-H-Abstoßungen ebenfalls Abweichungen von der C_s -Struktur erwarten lassen.

Zur Beurteilung möglicher Inversionsprozesse am Stickstoffatom wurden die Allen-artigen Übergangszustände **11k** und **11l** berechnet (zu **11a** existiert keine entsprechende Geometrie innerhalb C_s -Symmetrie). Mit relativen Energien von 9.52 und 19.99 kcal/mol können auch diese Prozesse bei Raumtemperatur voraussichtlich leicht ablaufen (**11l** ist um 5.47 kcal/mol energiereicher als **11e**). Wie die anderen Amidderivate dieser Serie¹⁾ sind also auch die Verbindungen **1** (und **11**) ungewöhnlich strukturflexibel.



Rotation um C-O-Bindungen überführen die Isomeren **11a, b, d, e, g** und **11i** ineinander. Solche Rotationen wurden an Ameisensäure und ihren Estern studiert, wobei Barrieren von 10–14 kcal/mol gemessen bzw. errechnet wurden¹²⁾. Abschätzende Berechnungen, ausgehend von den Konformeren **11a** und **11e**, haben ähnliche Barrieren ($E_{rel} \approx 14.7$ kcal/mol) ergeben; bei Raumtemperatur laufen also voraussichtlich auch solche Isomerisierungen ab; deutlich flexibler sind jedoch die Moleküle in der Umgebung des Stickstoffatoms.

Nach den quantenmechanischen Ergebnissen sind die Verbindungen **11** um ca. 10 kcal/mol energiereicher als die isomeren Moleküle **5**^{1d)}. Es darf erwartet werden, daß diese höhere Grundzustandsenergie der Moleküle **1** zu entsprechend gesteigerter Reaktivität führt, insbesondere gegenüber Nucleophilen. Die Hydrolyse von **1** ergibt Derivate von *N*-Acylcarbamidsäureestern (s. oben); die dazu gehörige Modellverbindung ist die *N*-Formylcarbamidsäure, $HO_2C-NH-CHO$, die wohl innerhalb der $C_2H_3NO_3$ -Substanzfamilie das Stabilomer ist^{1d)} (ca. 30 kcal/mol energieärmer als **11**^{1d)}, aber nur metastabil gegen Zerfall in Formamid und Kohlendioxid).

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **1** in Lösung

CH_2Cl_2 -Lösungen der von uns hergestellten Derivate **1a–e** sind im IR-Spektrum durch eine mittelstarke Bande bei $1705–1715\text{ cm}^{-1}$ und eine starke, breite Absorption bei $1655–1670\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert, die wir in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten¹⁾ der $C=O$ - und der $C=N$ -Valenzschwingung zuordnen.

Indirekte Hinweise zum dynamischen Verhalten der Substanzen **1** in Lösung können vor allem den ^{13}C -NMR-Spektren entnommen werden: Wir schlagen als Zuordnung für die Signale bei tiefem Feld ($175–190\text{ ppm}$) die $C=O$ -Gruppen vor, für die Signale bei $150–153\text{ ppm}$ die $C=N$ -Kohlenstoffatome (vgl. Lit.¹⁾). Signifikante Signaländerungen beim Übergang zu tiefer Temperatur konnten nicht festge-

stellt werden; so zeigt die Diethoxyverbindung **1a** auch bei -101°C (100.4 MHz , $CD_2Cl_2/CFCl_3$) nur die Signale für äquivalente Ethylgruppen. Wir interpretieren diesen Befund nicht mit einer starren Anordnung mit C_s -Symmetrie (Spiegelebene durch $C=N-CO$ und orthogonaler Anordnung von $C=O$ und $C=N$ wie bei **11k** oder **11l**), sondern mit einem auch bei tiefer Temperatur rasch rotierenden und am Stickstoffatom invertierenden System, wobei Übergangszustände vom Typ **11k, l** durchlaufen werden. Aus dem Ausbleiben eines Koaleszenzphänomens im untersuchten Temperaturbereich muß bei **1a** eine Barriere für diese Prozesse mit einer Aktivierungsenergie kleiner als ca. 9 kcal/mol vorliegen, in Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Daten (s. oben). Auch die 1H -NMR-Spektren sind im Einklang mit dieser Interpretation.

Die präparativen und spektroskopischen Arbeiten wurden teilweise 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 Sonderforschungsbereichs 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (N_2) 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). – ^{13}C -NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – MS: MAT CH4, MAT 311 A der Fa. Varian. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-(Diethoxymethylen)-carbonsäureamide 1a–c: Zu einer Lösung von 11.7 g (0.1 mol) Diethyl-imidocarbonat (**7a**) und 10.1 g (0.1 mol, 13.95 ml) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem Tetrachlormethan tropft man unter Rühren bei 0°C 0.1 mol des entsprechenden Säurechlorids **8**. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Tetrachlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit; das erhaltene gelbe Öl wird fraktionierend destilliert.

N-(Diethoxymethylen)acetamid (1a): Farblose Flüssigkeit, Sdp. $103–105^\circ\text{C}/16\text{ Torr}$, Ausb. 11.3 g (71%) [Lit.²⁾: Sdp. $110–111^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$, Ausb. 87%]. – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 1.32$ (t, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 6H, Ethyl- CH_3), 2.00 (s, 3H, Acetyl- CH_3), 4.18 (q, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 4H, OCH_2). – ^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 13.74$ (Ethyl- CH_3), 25.97 (Acetyl- CH_3), 64.86 (CH_2), 150.34 ($C=N$), 182.43 ($C=O$). Abkühlen einer Probe auf -101°C (100.4 MHz , CD_2Cl_2) bringt keine signifikanten Veränderungen gegenüber dem Raumtemp.-Spektrum. – IR (CCl_4): $\nu = 3000\text{ cm}^{-1}$ (m), 2950, 2930 (w), 2890 (vw), 1715, 1705 (m, $C=O$), 1660 (s, breit, $C=N$), 1480, 1465, 1445, 1405 (w), 1390 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1285, 1260 (s), 1090, 1070 (w), 1015 (m). – MS (70 eV/ 150°C): m/z (%) = 159 [M^+] (<1), 144 [$M^+ - CH_3$] (32), 131 [$M^+ - C_2H_4$] (5), 116 (26), 88 (100).

N-(Diethoxymethylen)isobutyramid (1b): Farblose Flüssigkeit, Sdp. $99–102^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, Ausb. 15.55 g (83%). – 1H -NMR (60 MHz, CCl_4 , 25°C): $\delta = 1.08$ (d, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, Isopropyl- CH_3), 1.31 (t, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, 6H, Ethyl- CH_3), 2.41 (sept, $^3J = 6.8\text{ Hz}$,

1H, CH), 4.18 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.35 (Ethyl-CH₃), 19.11 (Isopropyl-CH₃), 38.40 (CH), 65.19 (OCH₂), 150.25 (C=N), 189.14 (C=O). — IR (CCl₄): ν = 2990 cm⁻¹ (m), 2940 (m), 2920, 2860 (w), 1705 (s, C=O), 1660 (s, breit, C=N), 1480, 1470, 1460 (m), 1450 (w), 1410 (m), 1390 (m), 1375 (s), 1360 (m), 1285, 1270 (s), 1225, 1170, 1160, 1115 (w), 1100 (m), 1055 (s), 1040 (m). — MS (70 eV/150 °C): *m/z* (%) = 144 [M⁺ - Isopropyl] (100), 116 (61), 90 (95).

C₉H₁₇NO₃ (187.2) Ber. C 57.73 H 9.15 N 7.48
Gef. C 57.51 H 9.00 N 7.37

N-(Diethoxymethylen)benzamid (**1c**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 120 °C/0.1 Torr, Ausb. 17.9 g (81%) [Lit.²⁾ Sdp. 134 °C/2 Torr, Ausb. 70%]. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, 25 °C): δ = 1.30 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 4.25 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, OCH₂), 7.20–7.65 (m, 3H, *m*-, *p*-Phenyl-H), 7.90–8.20 (m, 2H, *o*-Phenyl-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 13.89 (CH₃), 65.16 (OCH₂), 127.68, 129.07 (*o*-, *m*-Phenyl-C), 131.93 (*p*-Phenyl-C), 134.84 (*i*-Phenyl-C), 157.37 (C=N), 175.70 (C=O). — IR (CCl₄): ν = 3090 cm⁻¹, 3070, 3040 (w), 2990 (m), 2945, 2910 (w), 2880 (vw), 1795 (w), 1655 (s, breit, strukturiert, C=N, C=O), 1485 (m), 1470 (w), 1450, 1410, 1390 (m), 1380 (s), 1360 (m), 1285 (s, breit), 1215, 1185 (w), 1175, 1150 (m), 1130, 1100 (w), 1050 (s), 1025 (m).

N-(Diphenoxymethylen)benzamid (**1d**): Zu einer Lösung von 5.05 g (25.0 mmol) *N*-(Dichlormethylen)benzamid⁸⁾ (**9**) in 20 ml Toluol tropft man unter Rühren bei 0 °C eine Mischung von 4.71 g (50.0 mmol) Phenol und 5.05 g (50.0 mmol, 7.0 ml) Triethylamin in 40 ml Toluol. Nach beendeter Zugabe läßt man auf 20 °C erwärmen und rührt weitere 24 h. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit 2 × 10 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden erwärmt und mit *n*-Hexan bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Stufenweises Abkühlen auf +25, +5 und -20 °C liefert farblose, feine Nadeln, die abgefrittet, mit 2 × 20 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden; Schmp. 103–105 °C, Ausb. 5.71 g (72%) [Lit.^{7b)} Schmp. 108 °C, Ausb. 72%]. Durch Übersichten einer gesättigten Toluollösung mit *n*-Hexan können lange, massive Nadeln gewonnen werden, die laut Kristallstrukturuntersuchungen jedoch Zwillingskristalle sind. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.0–7.6 (m, 13H, Phenyl-H), 7.8–8.1 (m, 2H, Phenyl-H). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 120.71 (*m*-Phenoxy-C), 126.16 (*p*-Phenoxy-C), 128.05, 129.25 (*o*-, *m*-Phenyl-C), 129.34 (*o*-Phenoxy-C), 132.71 (*p*-Phenyl-C), 133.91 (*i*-Phenyl-C), 148.83 (C=N), 151.66 (*i*-Phenoxy-C), 174.84 (C=O). — IR (CH₂Cl₂): ν = 3060 cm⁻¹, 2990 (vw), 1710 (m, breit, C=O), 1670 (m, breit, C=N), 1595 (m), 1490 (m), 1455 (w), 1425 (vw), 1315 (w), 1265 (vs), 1205 (m), 1185 (m), 1175 (w), 1160 (w), 1065, 1020 (vw). — MS (70 eV/55 °C): *m/z* (%) = 224 [M⁺ - C₆H₅O] (100), 214 (11), 180 (14), 121 (12), 105 (92).

C₂₀H₁₅NO₃ (317.3) Ber. C 75.70 H 4.76 N 4.41
Gef. C 75.95 H 5.02 N 4.50

N-[Bis(4-bromphenoxy)methylen]benzamid (**1e**): Nach der Vorschrift für **1d** erhält man aus 2.48 g (12.3 mmol) *N*-(Dichlormethylen)benzamid⁸⁾ (**9**) und 4.25 g (25.6 mmol) 4-Bromphenol nach Absaugen des Ammonium-Salzes und stufenweisem Abkühlen der Reaktionsmischung farblose Nadelbüschel, die auch bei der Umkristallisation aus Essigester/*n*-Hexan (1:1) entstehen. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril hingegen fallen massive, farblose Nadeln an, die abfiltriert, mit Essigester/Hexan (1:3) nachgewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Einengen der Mutterlauge und nochmalige Kristallisation liefern weiteres Produkt; Ausb. 4.7 g (80%), Schmp. 129–130 °C (CH₃CN). — ¹H-NMR (300 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 7.0–7.6 [m, darin 2 d bei δ = 7.50 ($^3J = 8.8$ Hz) und δ = 7.12 ($^3J = 9.0$ Hz)], 11 H, *o*-, *m*-Bromphenyl-

H und *m*-, *p*-Phenyl-H], 7.85–8.00 (m, 2H, *o*-Phenyl-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 119.54 (*p*-Bromphenyl-C), 122.63 (*m*-Bromphenyl-C), 128.29 (*o*-Phenyl-C), 129.35 (*m*-Phenyl-C), 132.57 (*o*-Bromphenyl-C), 133.10 (*p*-Phenyl-C), 133.64 (*i*-Phenyl-C), 148.01 (C=N), 150.61 (*i*-Bromphenyl-C), 174.48 (C=O). — IR (CH₂Cl₂): ν = 1710 cm⁻¹ (m, C=O), 1660 (s, C=N), 1595 (w), 1575 (m), 1475 (vs), 1200 (s), 1185 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 474 [M⁺ + 1] (<0.1), 396 (<1), 370 (8), 326 (6), 302 (92), 258 (16), 199 (25), 172 (40), 165 [⁷⁹Br-Isotopomeres] (18).

C₂₀H₁₃Br₂NO₃ (475.1) Ber. C 50.56 H 2.76 N 2.95
Gef. C 50.38 H 2.95 N 2.94

*Kristallstruktur von 1e*¹⁹⁾: Ein länglicher, farbloser Kristall (aus Acetonitril umkristallisiert) von 0.5 × 0.7 × 1.7 mm³ wurde auf einer Glaskapillare festgeklebt und auf dem Stoe-4-Kreisdiffraktometer des Instituts für Mineralogie der Universität Marburg mit Mo-K_α-Strahlung bis Θ_{max} = 23° vermessen (Graphitmonochromator, Meßbreite in Θ = 1.6°, Meßzeit pro Reflex = 40 s). Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁; a = 20.24(3), b = 17.29(4), c = 5.39(5) Å, V = 1889.8 Å³, D_x = 1.670 g cm⁻³, Z = 4. Die Lagen der Bromatome wurden mit dem MULTAN-Programm²⁰⁾ ermittelt (500 starke Reflexe, E_{min} = 1.20) und mit dem SHELX-Programm²¹⁾ verfeinert. In den nächsten vier Verfeinerungszyklen wurden die übrigen Nichtwasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop bis 0.216, R_w = 0.204 (individuelle Gewichte) verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise berechnet und teilweise durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die schweren Atome ergab R = 0.123, R_w = 0.102. Wegen der starken anisotropen Temperaturschwingung der Bromatome wurden die drei Phenylringe als starre Gruppen isotrop verfeinert (SHELX-Standard-C-C-Bindungslängen: 1.395 Å, 120°-Winkel) und die Wasserstoffatome wurden fixiert. Von 1305 unabhängigen Reflexen lagen 542 unter der Beobachtungsgrenze von F_{min} = 3σ. Für die 763 beobachteten Reflexe wurde R = 0.0582 und R_w = 0.0531 erreicht. Für alle 1305 Reflexe beträgt R = 0.0825 und R_w = 0.0653. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 angegeben, die Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel in Tab. 2 (Abb. 1).

CAS-Registry-Nummern

1a: 65440-11-1 / **1b**: 13352-93-7 / **1c**: 15146-36-8 / **1d**: 81282-38-4 / **1e**: 112550-02-4 / **7a**: 2812-77-3 / **8a**: 75-36-5 / **8b**: 79-30-1 / **8c**: 98-88-4 / **9**: 3911-55-5 / PhOH: 108-95-2 / 4-BrC₆H₄OH: 106-41-2

¹⁾ ^{1a)} R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1597. — ^{1b)} R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, R. Allmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3089. — ^{1c)} E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 591. — ^{1d)} R. Allmann, M. Krestel, R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2444. — ^{1e)} R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3236.

²⁾ Z. Bende, I. Bitter, Z. Csürös, *Acad. Chim. Acad. Sci. Hung.* **93** (1977) 77.

³⁾ J. Houben, E. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 2447.

⁴⁾ T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19** (1886) 862; J. Houben, E. Zivadinovitsch, *ibid.* **69** (1936) 2352.

⁵⁾ M. Hedayatullah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 416.

⁶⁾ R. Kupfer, *Dissertation*, Univ. Erlangen 1986.

⁷⁾ ^{7a)} Zh. M. Ivanova, N. A. Kirsanova, E. A. Stukalo, G. I. Derkach, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **3** (1967) 460 [*Chem. Abstr.* **67** (1967) 2859u]. — ^{7b)} A. Buschauer, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **320** (1987) 377.

⁸⁾ Bayer AG (B. Anders, E. Kühle, Erf.) D. B. P. 1178422 (24. Sept. 1964) [*Chem. Abstr.* **61** (1964) 14539].

- ⁹⁾ R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3547.
- ¹⁰⁾ J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- ¹¹⁾ J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. De Fries, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. A. Khan, Carnegie-Mellon University 1982.
- ¹²⁾ I. G. Csizmadia, M. R. Peterson, C. Kozmuta, M. A. Robb in *The Chemistry of Functional Groups* (S. Patai, Hrsg.) Supplement B, *The Chemistry of Acid Derivatives*, Teil 1, S. 1, insbesondere S. 16 und 23, Wiley, New York 1979.
- ¹³⁾ G. I. L. Jones, N. L. Owen, *J. Mol. Struct.* **18** (1973) 1.
- ¹⁴⁾ K. B. Wiberg, K. E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5935.
- ¹⁵⁾ L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2371.
- ¹⁶⁾ C. van Alsenoy, J. O. Williams, L. Schäfer, *J. Mol. Struct.* **76** (1981) 179.
- ¹⁷⁾ C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 512.
- ¹⁸⁾ A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- ¹⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52629, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁰⁾ G. Germain, P. Main, M. W. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- ²¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- ²²⁾ C. K. Johnson, *ORTEP-Report ORNL 3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.

[325/87]