

CHIRALE KONFORMERE BEI N- α -CHLOROVINYLCARBAMIDSÄURECHLORIDEN

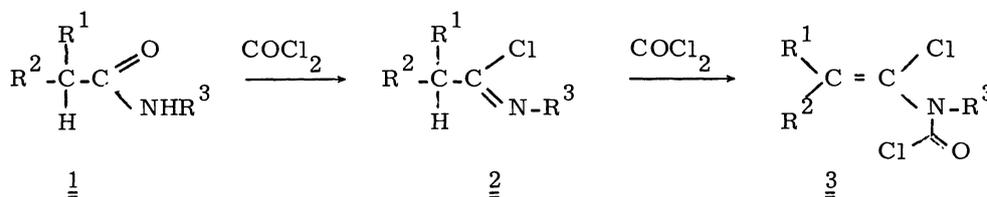
H. Ahlbrecht und C. Vonderheid¹

Fachbereich Chemie der Universität Giessen, Institut für Organische Chemie,

Heinrich-Buff-Ring 58, D 6300 Giessen

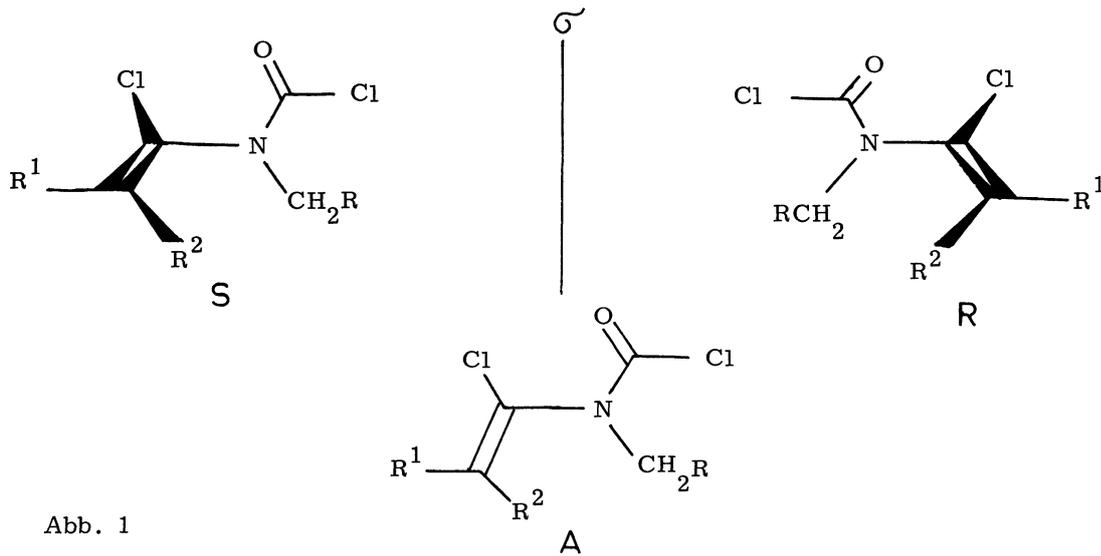
NMR-Untersuchungen zeigen, daß die durch Phosgenierung der Amide 1 zugänglichen N-Vinylcarbamidsäurechloride 3 als nicht planare, chirale Konformere vorliegen.

Durch erschöpfende Phosgenierung von geeigneten Carbonsäure-N-methylaniliden lassen sich leicht Chinolinderivate erhalten.² Sekundäre Carbonsäureamide von Typ 1 (R¹ - R³: Alkyl, Aryl) reagieren unter diesen Bedingungen³ über die erwarteten⁴ Imidchloride 2 zu den bisher kaum untersuchten⁵ N- α -Chlorovinyl-carbamidsäurechloriden vom Typ 3.¹



	R ¹	R ²	R ³
<u>a</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃
<u>b</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
<u>c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃

Besonderes Interesse verdienen die unter anderen¹ hergestellten Verbindungen 3a - c,⁶ denn im ¹H-NMR-Spektrum⁶ sind die Methylenwasserstoffe von R³ chemisch nicht äquivalent. Für 3b findet man ein AB-Quartett. Für 3a und c tritt die Methylengruppe als AB-Teil eines ABX₃-Spektrums auf, das durch Bestrahlung der benachbarten CH₃-Gruppe im Doppelresonanzexperiment zu einem AB-Spektrum vereinfacht werden kann. Somit muß ein Substituent von dem prochiralen N-Methylenzentrum aus gesehen chiral sein,⁷ um die beobachtete Diastereotopie⁸ zu induzieren. Dies ist nur möglich, wenn die Verbindungen 3 als nicht planare und damit in diesem Fall axial chirale Konformere vorliegen, deren degenerierte Racemisierung über eine planare⁹ und damit achirale Anordnung (s. Abb. 1) im Sinne der NMR-Zeitskala hinreichend "langsam" ist.



Dies kann durch Verdrillung um die Bindung zwischen Stickstoff und C=O oder C=C-Doppelbindung erfolgen. Da die Barriere der Rotation um die entsprechende Bindung in Carbamid-säurechloriden mit etwa 16-17 kcal/Mol¹¹ erheblich größer ist,¹² als die in Enaminen mit < 5.5 kcal/Mol,¹³ ist die zweite Möglichkeit anzunehmen. Sie führt zu den beiden chiralen Konformeren R und S.

Diese Situation ist analog der bei den atropisomeren Biphenylen,¹⁴ hochsubstituierten Styrolen,¹⁵ Benzamiden,¹⁶ Thiobenzamiden,¹⁷ Aniliden,⁷ N-Nitrosoanilinen¹⁸ und Butadienen.¹⁹ R und S können durch Rotation um die N-C=C-Bindung etwa über A ineinander übergehen. Ob A dabei einem Energiemaximum oder einem lokalen Energieminimum und damit einem Konformeren entspricht, ist nicht zu entscheiden. Diese degenerierte Racemisierung führt zur Topomerisierung der diastereotopen Protonen und bietet somit die Möglichkeit, mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie die Rotationsbarriere zu bestimmen.²⁰

Bei entsprechenden Versuchen an 3b gelang es allerdings nicht, im Temperaturbereich bis 200° den Koaleszenzpunkt zu erreichen, obwohl eine zu beobachtende starke Signalverbreiterung einen Austauschprozeß anzeigt. Damit läßt sich eine untere Grenze der Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger > 24$ kcal/Mol abschätzen.²⁰ Es sollte daher möglich sein, Verbindungen vom Typ 3 einer erfolgreichen Racematspaltung zu unterwerfen, wie dies kürzlich für nicht planare Butadiene gelungen ist.²¹

Das Auftreten chiraler nicht planarer Konformerer ist offenbar nicht auf die chlorierten N-Vinylamide des Typs 3 beschränkt, sondern von uns inzwischen auch bei einfachen N-Vinylamiden (N-Acylenaminen) nachgewiesen worden²² und scheint für diese Substanzklasse typisch zu sein.

Wir führen die beobachtete hohe Rotationsbarriere in 3 auf sterische Hinderung in A zurück. Dies wird dadurch bestätigt, daß man in anderen Vinylamiden hohe Barrieren (hier sind die Koaleszenzpunkte allerdings experimentell erreichbar) nur dann findet, wenn die Vinylgruppe trisubstituiert oder 1,2-disubstituiert ist. Im letzteren Falle ist eine trans-Anordnung der beiden Substituenten essentiell.²²

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, C.V. der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

Literaturangaben und Bemerkungen

- 1) Aus der Dissertation C. Vonderheid, Univ. Giessen 1976.
- 2) H. Ahlbrecht und C. Vonderheid, Chem. Ber. 108, 2300 (1975).
- 3) In die Lösung von 50 mMol 1 in 50 - 80 ml Toluol wird etwa 100 mMol Phosgen eingeleitet und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird noch 10 h bei leichter Phosgeneinleitung unter Rückfluß gekocht und anschließend destillativ aufgearbeitet.
- 4) H. Babad und A.G. Zeiler, Chem. Rev. 73, 75 (1973); H. Ulrich, "The Chemistry of Imidoyl Halides", Plenum Press New York, 1960.
- 5) J.H. Ottenheim und J.W. Garritsen, Ger. Pat. 1157 210 (1963); C.A. 60, 6756 (1964); Brit. Pat. 901 169 (1962); C.A. 58, 6810 (1963).
- 6) 3a: Ausbeute: 80%; farblose Flüssigkeit; Sdp. 94°C/12 Torr; ¹H-NMR (CCl₄): 1,25 ppm (t, J = 7.3 Hz, CH₂CH₃), 1.83 u. 1.91 (s, =C-CH₃), 3.59 (Signalschwerpunkt, 2 q, bei Annahme von J_{AB} = 14 Hz δ_B = 3.51, δ_A = 3.67, J_{AX} = 7.5 Hz, J_{BX} = 7.0 Hz, CH₂CH₃). C₇H₁₁NOCl₂ (196.1) Ber: C 42.88 H 5.65 N 7.14; Gef: C 43.38 H 5.79 N 7.65
- 3b: Ausbeute 40%; farbloses Öl; Sdp. 76 - 79°C/0.01 Torr; ¹H-NMR (CCl₄): 1.21 u. 1.76 ppm (s, CH₃), 4.23 u. 4.95 (AB-q, J = 14 Hz CH₂) 7.3 (s, C₆H₅). C₁₂H₁₃NOCl₂ (258.1) Ber: C 55.83 H 5.08, Gef: C 56.26 H 5.13.
- 3c: Ausbeute 75%; farbloses Öl, das kristallisiert. Sdp. 142-145°C/0.05 Torr, Schmp. 68°C (aus Petroläther); ¹H-NMR (CCl₄): 1.17 ppm (t, J = 7.3 Hz CH₃); 3.23 u. 3.60

(AB-Teil eines ABX_3 , $J_{AB} = 14$ Hz, $J_{AX} = 7.5$, $J_{BX} = 7.0$, CH_2) 7.2 u. 7.3 (s, C_6H_5).

$C_{17}H_{15}NOCl_2$ (320.2) Ber: C 63.76 H 4.72 N 4.37, Gef: C 63.68 H 4.93 N 4.17.

- 7) H. Kessler, Tetrahedron 24, 1857 (1968),
- 8) W.B. Jennings, Chem.Rev. 75, 307 (1975).
- 9) Amide sind nahezu planar und haben sehr geringe Inversionsbarrieren.¹⁰ Sie induzieren somit keine chemische Nichtäquivalenz an prochiralen Zentren.
- 10) C.C. Costain und J.M. Dowling, J.Chem.Phys. 32, 158 (1960).
- 11) J.C. Woodbrey und M.T. Rogers, J. Amer.Chem.Soc. 84, 13 (1962).
- 12) Das Auftreten der danach zu erwartenden E-Z-Isomeren wurde nicht beobachtet. Die Konfiguration an dieser partiellen Doppelbindung in 3 ist noch unbekannt.
- 13) G.J. Martin und J.P. Gouesnard, Tetrahedron Letters 1975, 4251.
- 14) E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr., 1966, S. 183.
- 15) C.S.C. Yang und R.S.H. Liu, Tetrahedron Letters 1973, 4811.
- 16) W.E. Stewart und T.H. Sidall, Chem.Rev. 70, 517 (1970); A.H. Lewin, M. Frucht, K.V.J. Chen, E. Benedetti und B. Di Blasio, Tetrahedron 31, 207 (1975); W.B. Jennings und M.S. Tolley, Tetrahedron Letters 1976, 695.
- 17) A.O. Fulea und P.J. Krueger, Tetrahedron Letters 1975, 3135; U. Berg und J. Sandström, Tetrahedron Letters 1976, 3197.
- 18) A. Mannschreck, V. Jonas und B. Kolb, Angew.Chem. 85, 994 (1973).
- 19) H.O. Bödecker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck und G. Köbrich, Chem.Ber. 108, 3497 (1975); L.W. Jelinski und E.F. Kiefer, J. Amer.Chem.Soc. 98, 282 (1976).
- 20) H. Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970).
- 21) M. Rösner und G. Köbrich, Angew.Chem. 87, 715 (1975).
- 22) H. Ahlbrecht und W. Raab, in Vorbereitung.

(Eingegangen am 12. Oktober, 1976)