

STABILE ROTATIONSISOMERE VON CARBONSÄUREAMIDEN

Heinz A. Staab und Dieter Lauer

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

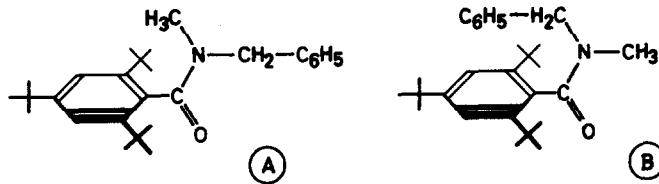
(Received 15 July 1966)

Die Untersuchungen über die Behinderung der Drehbarkeit um die C-N-Bindung sterisch gehinderter Carbonsäureamide ¹⁾ wurden auf Amide der 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoesäure ausgedehnt.

2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoylchlorid (aus der entsprechenden Säure ²⁾ mit SOCl_2 bei Raumtemperatur; 98% Ausb.; Schmp. $151-5^\circ$) ergab mit Dimethylamin N,N-Dimethyl-2.4.6-tri-tert.butylbenzamid (Schmp. $127-9^\circ$; 71% Ausb.). Das Protonenresonanz-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Methyl-Signale bei $\tau = 7.36$ und $\tau = 7.04$ (in CDCl_3), die beim Erhitzen in Hexachlorbutadien bis 170° nicht koaleszieren und bis zu dieser Temperatur auch noch keine Verbreiterung zeigen.

Als 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoylchlorid mit Methyl-benzylamin im Molverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran umgesetzt wurde, entstand in nahezu quantitativer Ausbeute N-Methyl-N-benzyl-2.4.6-tri-tert.butyl-benzamid, das nach dem Protonenresonanz-Spektrum die Isomeren A und B etwa im Verhältnis 3:2 enthält. Unter Verwendung der NMR-Spektren als Reinigungskriterium konnten die Rotationsisomeren durch fraktionierte Kristallisation aus

Methanol und präparative Dünnschicht-Chromatographie vollständig getrennt und als Verbindungen von bemerkenswerter Stabilität rein isoliert werden.



Das Isomere A hat den Schmelzpunkt $116-8^{\circ}$; B schmilzt bei $152-4^{\circ}$ (Misch-Schmp. $104-7^{\circ}$). Die Strukturzuordnung für A und B basiert auf den Protonenresonanz-Spektren (Abb.1). In A sind die Protonen der N-Methyl-Gruppe dem abschirmenden Einfluß des aromatischen Ringes, die Methylen-Protonen der N-Benzyl-Gruppe dem entgegengesetzten Einfluß der Carbonyl-Gruppe ausgesetzt, während sich für B die Anisotropie-Einflüsse auf die Resonanz der Methyl- und Methylen-Protonen gerade umgekehrt auswirken müssen. Dem Isomeren, bei dem die Protonen der N-Methyl-Gruppe bei höherem Feld ($\tau = 7.45$), die Methylen-Protonen bei niedrigerem Feld ($\tau = 5.35$) absorbieren als bei der zweiten Verbindung ($\tau = 7.03$ bzw. $\tau = 5.91$, in CDCl_3), wird daher die Struktur A zugeschrieben.

Die UV-Spektren von A und B sind erwartungsgemäß sehr ähnlich. Dagegen zeigen die IR-Spektren der Isomeren im festen Zustand (KBr) deutlich verschiedene Lagen der Amid-I-Bande (A: $1622/\text{cm}$; B: $1632/\text{cm}$). Dieser Unterschied, der offenbar durch unterschiedliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen bedingt ist, verschwindet in Lösung (A und B: $1640/\text{cm}$, in CCl_4), doch bleiben charakteristische Differenzen im "fingerprint"-Gebiet bestehen.

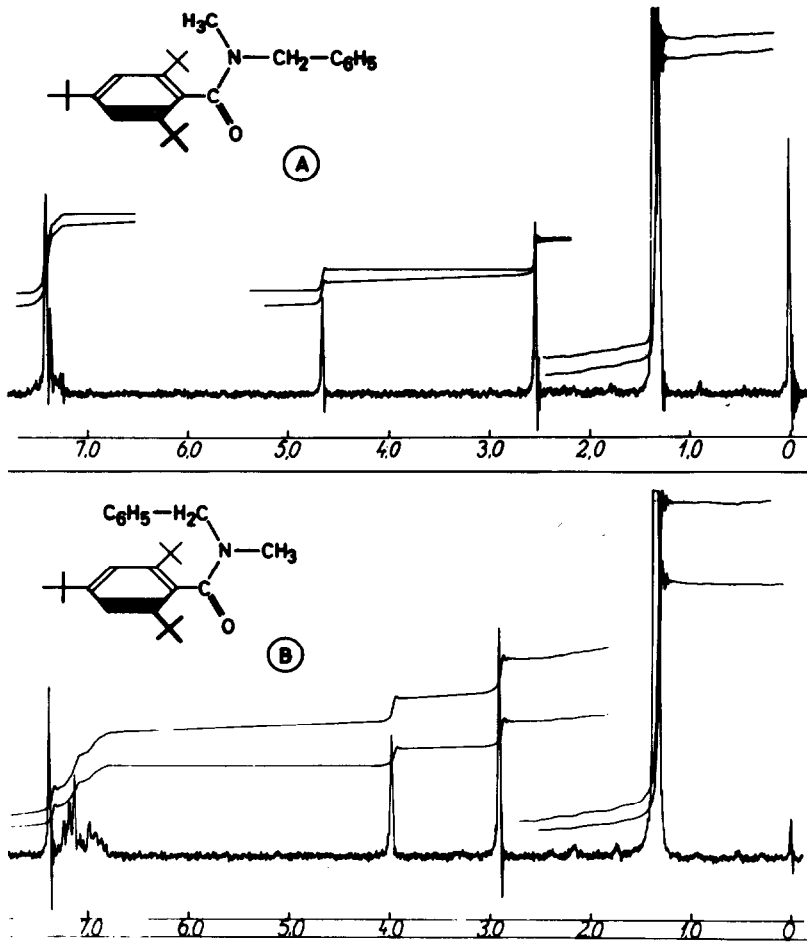


Abb. 1

Protonenresonanz-Spektren der Isomeren A und B
(CDCl₃, 60 MHz)

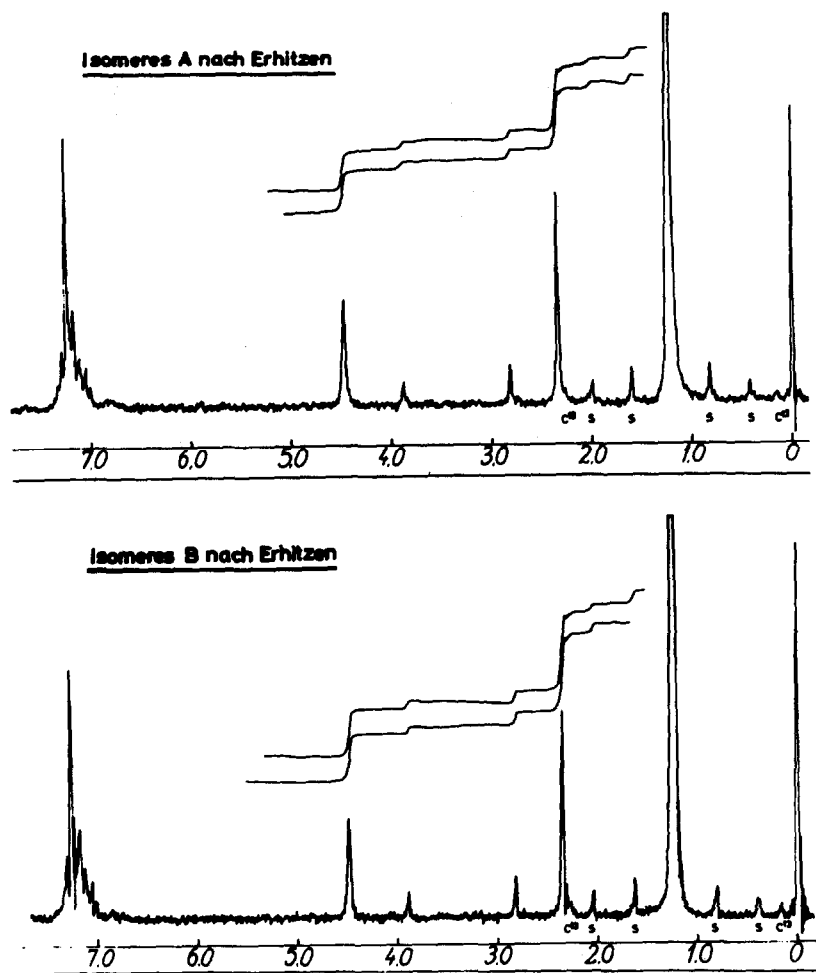


Abb. 2

Protonenresonanz-Spektren der Isomeren A und B
nach Erhitzen auf 160-180° (C₄Cl₆; 60 MHz; intern. Standard
Octamethylcyclotetrasiloxan)

A und B sind bei Raumtemperatur - auch in Lösung - vollkommen stabil. Selbst längeres Erhitzen (45 Min.) auf 80° bewirkt noch keine Isomerisierung. Durch Erhitzen in Hexachlorbutadien auf $160-180^{\circ}$ wird jedoch von beiden Isomeren aus ein Gleichgewicht erreicht, in dem nach den Protonenresonanz-Spektren (Abb.2) das sterisch günstigere Isomere A weit überwiegt. Erste quantitative Bestimmungen ergaben, daß sich bei 120° in 1-Chlornaphthalin/Benzotrichlorid (1:1) mit einer Halbwertszeit von 97 Min. ein Gleichgewicht einstellt, für das die Gleichgewichtskonstante $K = [B]/[A]$ zu 0.12 bestimmt wurde; ΔG beträgt etwa 1.65 kcal/Mol. Die ΔG^{\ddagger} -Werte für die Isomerisierung liegen in der Größenordnung von 32.0 bzw. 30.3 kcal/Mol.

Besonders überraschend ist, daß die Massenspektren von A und B (70 eV , $70-80^{\circ}$) deutliche Unterschiede aufweisen. Die Hauptfragmentierung besteht bei beiden Isomeren in der Spaltung der C-N-Bindung der Amid-Gruppe. Dementsprechend ist in beiden Spektren der Peak des sehr stabilen 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoyl-Kations ($m/e = 273-275$) der Basispeak der Spektren. Bezogen auf diesen Basispeak sind nun zwar die relativen Intensitäten aller übrigen Fragmentationen in beiden Spektren nahezu gleich, doch betragen die Intensitäten der Molekülpeaks ($m/e = 393-395$) bei A 27.1%, bei B dagegen nur 7.6%. Dies bedeutet, daß die Moleküle der beiden Isomeren unter den Bedingungen der Massenspektrometrie ihre Individualität bewahren und daß das weniger stabile Isomere B etwa um den Faktor 3.5 leichter die C-N-Fragmentierung erleidet als das stabilere Isomere A.

Modellbetrachtungen zeigen, daß die auffallend hohe Rotationsbehinderung bei den Isomeren A und B nicht allein mit einer

sterischen Behinderung der Rotation um die C-N-Bindung durch die tert. Butyl-Gruppen erklärt werden kann. Für die beobachtete Stabilität der Isomeren werden vielmehr der sterische Effekt und die durch die Amid-Mesomerie erhöhte Bindungsordnung der C-N-Bindung gemeinsam verantwortlich gemacht.

Untersuchungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Isomerisierungs-Gleichgewichts $A \rightleftharpoons B$ und zur Ermittlung der Geschwindigkeit seiner Einstellung sind - auch bei analogen Isomeren-Paaren - im Gange.

-
- 1) A.Manschreck, H.A.Staab und D.Wurmb-Gerlich, Tetrahedron Letters 1963, 2003; A.Manschreck, *ibid.* 1965, 1341.
 - 2) E.E.Betts und L.R.C.Barclay, Canad.J.Chem. 33, 1768 (1955).