

GEHINDERTE ROTATION UM DIE C-N-BINDUNG BEI S-UND Se-ANALOGEN  
DIMETHYLBENZAMIDEN

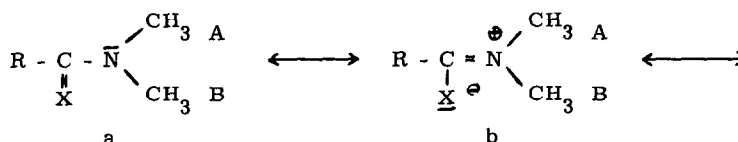
G. Schwenker und H. Roßwag

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule

K a r l s r u h e

(Received in Germany 11 July 1967)

Die für Carbonsäuredimethylamide I bereits früher (1) beschriebene Behinderung der Rotation um die C-N-Bindung wegen deren partiellem Doppelbindungscharakter, die sich in einer temperaturabhängigen magnetischen Inäquivalenz der Methylprotonen im NMR-Spektrum äußert, läßt sich auch bei den S- und Se-analogen Dimethylbenzamidien II bzw. III beobachten.



- I : X = O  
 II : X = S, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 III : X = Se, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Aus der Temperaturabhängigkeit der Signalformen wurden nach GUTOWSKY und HOLM (1) die Energiebarrieren berechnet ( Lösungsmittel Chlorbenzol , Konzentration c = 1 m), die von I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) nach III stark ansteigen. Dies läßt den steigenden Anteil der dipolaren Grenzstrukturen b an den Resonanzhybriden erkennen. Die Aktivierungsenergien E<sub>a</sub>, Koaleszenztemperaturen T<sub>C</sub> und die Signallagen  $\delta$  (TMS als innerer Standard) der Methylprotonen bei 308° K sind aus der Tabelle zu entnehmen. Das mittlerweile von anderer Seite (2) beschriebene Dimethylselenobenzamid III wurde von uns mit besseren Ausbeuten (34 %) durch Umsetzung von Dimethylbenzamidchlorid mit H<sub>2</sub>Se analog

den Vorschriften von EILINGSFELD und Mitarbeitern (3) für Thioamide dargestellt.

T a b . 1

	$\sigma_A$	$\sigma_B$	$T_C$	$E_a$
I	2.76 <sup>a)</sup>		283	7.5 <sup>b)</sup>
II	2.73	3.30	356	15.4
III	2.64	3.29	380.5	21.1

NMR-Aufnahmen mit Varian A 60 A,  $\sigma$  in ppm,  $T_C$  in  $^{\circ}\text{K}$ ,  $E_a$  in kcal/Mol

a) bei 308  $^{\circ}\text{K}$  fallen noch beide Signale zusammen

b) Literaturwert (4) beträgt 7.7 kcal/Mol, Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Br}_2$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für wertvolle Unterstützung durch Sachbeihilfen.

## LITERATUR

- 1) H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Phys. **25**, 1228 (1956)
- 2) K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta chem. Scand. **20**, 597 (1966)
- 3) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963)
- 4) M. T. Rogers und J. C. Woodbrey, J. phys. Chem. **66**, 540 (1962)