

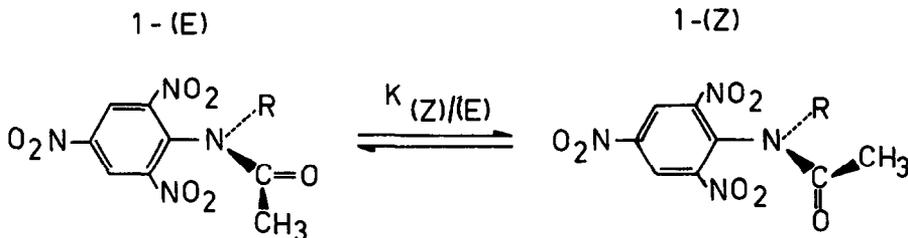
KONFORMATIONSGLEICHGEWICHTE BEI N-ALKYL-2,4,6-TRINITRO-ACETANILIDEN

H.P. Fischer

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich
Schweiz

(Received in Germany 1 July 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

Die gehinderte Rotation (1) um die Amid-C-N-Bindung bei N-Alkyl-2,4,6-trinitroacetaniliden 1 zeigt sich bei 30° im Protonenresonanzspektrum durch separate Signale der COCH₃ (vgl. Tabelle) Protonen, der N-CH-Protonen (bei 3,3-3,9 ppm), der N-C-CH Protonen und der aromatischen Protonen (bei 8,9-9,3 ppm) für das (E) und das (Z)-Rotamere (2,3,4). Da die (E) und die (Z)-Formen von 1b - 1e in CDCl₃ in messbaren Konzentrationen vorhanden sind (5), können die Gleichgewichtskonstanten $K(Z)/(E)$ für verschiedene N-Substituenten R durch Integration entsprechender Signale bestimmt werden.



Wie die Daten aus der Tabelle zeigen, verschiebt sich das Gleichgewicht bei voluminöseren Alkylgruppen R in Richtung des (E)-Isomeren, da die vicinalen, sterischen Wechselwirkungen zwischen R und der CH₃-Gruppe grösser sind als zwischen R und der Carbonylgruppe (6, 7). Durch umfassendere Vergleiche mit andern Systemen wird geprüft, ob die zu $K(Z)/(E)$ gehörenden ΔG° -Werte als Basis einer empirischen Skala für lineare freie Energiebeziehungen für vicinale Wechselwirkungen zwischen Alkylgruppen dienen kann. Die ΔG° -Werte verlaufen ungefähr parallel zu Taft's E_s -Werten (8) und zu ΔG_x° -Werten (9) für Konformationsgleichgewichte am Cyclohexan.

TABELLE

Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Konformationsgleichgewichtskonstanten $K_{(Z)/(E)}$ von N-Alkyl-2,4,6-trinitro-acetaniliden in $CDCl_3$ bei 30° (Varian A60)

Acet-anilid	R	Lösungs-mittel	δ (COCH ₃) (Z) (E)	$K_{(Z)/(E)}$ ⁽¹²⁾	ΔG° (kcal/Mol)	E_s	ΔG_x° (9)
1a(2)	H	$CDCl_3$	2,42 -	> 50	< -2,3	1,24	-
	H	CD_3COCD_3	2,31 -	> 50			
1b(2)	CH_3	$CDCl_3$	2,29 1,90	4,9	-0,96	0	1,70
	CH_3	CD_3COCD_3	2,26 1,90	2,0			
1c(10)	C_2H_5	$CDCl_3$	2,32 2,00	2,0	-0,42	-0,07	1,75
	C_2H_5	CD_3COCD_3	2,30 1,99	0,82			
1d(10)	C_4H_9	$CDCl_3$	2,32 2,00	1,4	-0,21	-0,39	
1e(10)	$CH(CH_3)C_2H_5$	$CDCl_3$	2,36 2,06	0,54	0,37	-1,13	2,15 ($CH(CH_3)_2$)
1f(10)	$C(CH_3)_3$	$CDCl_3$	- 2,05	< 0,02	> 2,3	-1,54	> 4

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) G. Binsch, "The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance", "Topics in Stereochemistry", Ed. E. Eliel, N.L. Allinger, Interscience Div. J. Wiley Sons Inc., New York (1968) Vol.3.
- (2) J.A. Weil, A. Blum, A.H. Heiss & J.K. Kinnaird, J. Chem. Phys. **46**, 3132 (1967).
- (3) Die Aktivierungsenergien E_a für die Rotationen von (Z)-1b in (E)-1b und von (E)-1b in (Z)-1b betragen in Dioxan 21,0 und 19,2 kcal/Mol(2). Die Koaleszenztemperaturen liegen zwischen 60° und 80° .
- (4) Zur (Z)-(E)-Nomenklatur: J.E. Blackwood et al. J. Amer. chem. Soc. **90**, 510 (1968).
- (5) Die Zuordnung der Signale erfolgte auf Grund der chemischen Verschiebungen der COCH₃-Protonen. Wegen der sterischen Interaktionen zwischen den Nitrogruppen und der Amidgruppe liegt letztere in einer Ebene senkrecht zum Benzolring. Das Signal der COCH₃-Gruppe ist deshalb in der (E)-Konformation nach höherem Feld verschoben (6).
- (6) H. Kessler & A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. **708**, 57 (1967).
- (7) Ueber den sterischen Einfluss von aromatischen Alkyl-Substituenten vgl. (6).
- (8) R.W. Taft in M.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley Sons, New York 1956 Kap. 13.
- (9) J.A. Hirsch, Table of Conformational Energies-1967, Loc. cit. (1), Vol. 1.
- (10) Hergestellt durch Beckmann- und Chapman-Umlagerung von Oximpikryläthern in 1,4-Dichlorbutan bei 90° (11).
- (11) H.P. Fischer, Tetrahedron Letters No. 3, 285 (1968); H.P. Fischer & F. Funk, Helv. Chim. Acta, in Vorbereitung.
- (12) Die Gleichgewichtskonstanten sind stark lösungsmittelabhängig (2).