

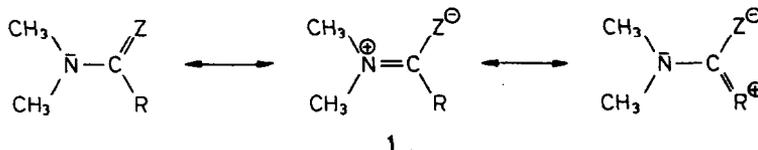
STERISCH GEHINDERTE ROTATION VON N,N-DIÄTHYL-THIO-  
UND N,N-DIÄTHYL-CARBAMOYLCHLORID

B. U. Schlottmann

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität Marburg

(Received in Germany 9 February 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

Zahlreiche Untersuchungen der Rotationshinderung der C-N-Bindung<sup>1)</sup> in N,N-dimethylsubstituierten Amiden, Thioamiden und verwandten Systemen <sup>1</sup> behandeln neben Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeiten<sup>2)</sup> auch den Einfluß der Substituenten am Kohlenstoff.



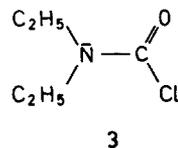
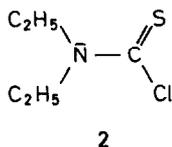
Z: =S, =O, =NH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>, =CH(NO<sub>2</sub>)

R: -H, Alkyl, Aryl, -CCl<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>, -Cl, -OCH<sub>3</sub>, -2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Dabei sind für die Höhe der Rotationsbarriere sowohl elektronische als auch sterische Eigenschaften der Substituenten Z und R verantwortlich. Stellt z.B. Z ein elektronenziehendes System dar, so nimmt die  $\pi$ -Elektronendichte an der C-N-Bindung zu, wodurch die Rotation um diese Bindung erschwert wird. Ebenso hat der Substituent R Einfluß auf die  $\pi$ -Elektronendichte der C-N-Bindung. Bei einem Vergleich der Energiebarriere für Verbindungen mit R = -CH<sub>3</sub><sup>3)</sup> und R = -OCH<sub>3</sub><sup>4)</sup> bei gleichem Z zeigt sich, daß diese beim zweiten System tiefer liegt, da die  $\pi$ -Elektronendichte der C-N-Bindung kleiner ist. Der sterische Einfluß einer großen, raumerfüllenden Gruppe (z. B. R = -CCl<sub>3</sub>) zwingt durch Wechselwirkung mit dem N-Atom das Molekül zu einer mehr planar ausgerichteten Struktur, was zur Folge hat, daß die Energiedifferenz zwischen dem Grund-

zustand und dem Übergangszustand der Rotation kleiner wird, d. h. die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_c^\ddagger$  nimmt ab<sup>1c)</sup>). Ebenso verändert sich  $\Delta G_c^\ddagger$  durch Substitution am N-Atom, was u. a. in dieser Arbeit gezeigt werden soll.

Die in der Literatur beschriebenen Systeme sind meist N,N-Dimethyl- oder ähnliche Verbindungen, bei denen die Bestimmung der Koaleszenztemperatur  $T_c$  und der Tieftemperaturaufspaltung  $\Delta V$  in der Regel so durchgeführt wird, daß zwei Singulets durch Temperaturänderung in ein Singulett überführt werden. Dabei ist  $\Delta V$  die maximale Aufspaltung der Signale bei tiefer Temperatur und  $T_c$  die Temperatur, bei der die Anteile beider Formen (sterisch gehinderte und frei rotierende) gleich groß sind.  $\Delta G_c^\ddagger$  wird nach der EYRING-Gleichung berechnet. In der vorliegenden Untersuchung wird - m. W. erstmalig<sup>5)</sup> nach der unten ausgeführten Methode - die Koaleszenztemperatur durch Übergänge von einem Quintett bzw. Sextett in ein Quadruplett und von einem aufgespaltenen Triplet in ein einziges, scharfes Triplet bestimmt, wobei  $T_c$  und  $\Delta V$  wie oben definiert sind. Dies soll an N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid **2** und N,N-Diäthyl-carbamoylchlorid **3** gezeigt werden.



N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid **2** zeigt in  $\text{CDCl}_3$  für die Methylenprotonen ein Quintett und für die Methylprotonen das erwartete Triplet. Durch Zusatz von  $d_6$ -Benzol (Probe: 2a = 0,01 Mol; 2b = 0,02 Mol; 2c = 0,03 Mol) können die beiden Quadrupletts der Methylenprotonen so weit auseinandergeschoben werden, daß ein Sextett (Probe 2c) entsteht; das Triplet spaltet auf. Durch Erhöhung der Temperatur ist es möglich, die behinderte Rotation um die C-N-Bindung aufzuheben und die Signale für die  $\text{CH}_2$ -Protonen in ein Quadruplett, für die  $\text{CH}_3$ -Protonen in ein Triplet zu überführen. Zur Bestimmung von  $T_c$  und  $\Delta V$  werden die Spektren im 100Hz-Meßbereich aufgenommen. Die maximale Aufspaltung  $\Delta V$  bei tiefer Temperatur des Methylen-Signals, eines scheinbar unsymmetrischen Quintetts, das sich aus zwei Quadrupletts zusammensetzt,

wird aus den Linienschwerpunkten bestimmt (Abb. 1).

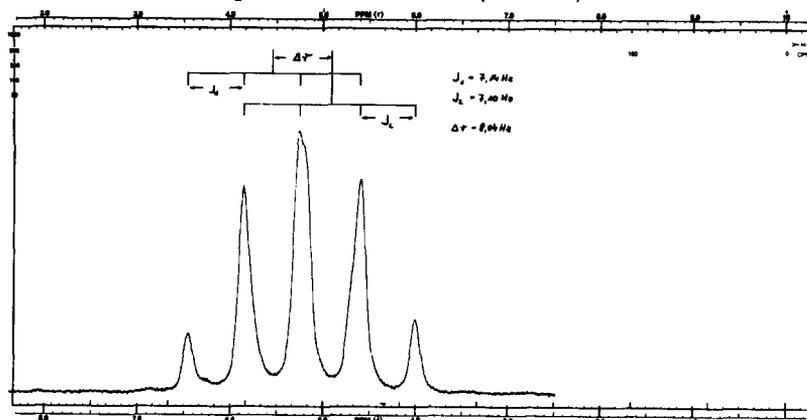


Abb. 1 NMR-Spektrum von **2** ; Meßbereich 100 Hz; Auswertung von  $\Delta\nu$  .

Aus den so erhaltenen Werten läßt sich mit der EYRINGSchen Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_C^\ddagger$  angeben, obwohl natürlich darauf hingewiesen werden muß, daß dieses System theoretisch kompliziert ist und hier die Aussagefähigkeit der Beziehung mit Vorbehalten hingestellt werden muß.

Auch N,N-Diäthyl-carbamoylchlorid **3** wurde nach diesem Verfahren untersucht. Allerdings zeigt hier das Spektrum (Probe **3**) bei Normaltemperatur kein Quintett, sondern ein breiteres Quadruplett, was zu erwarten ist, da der Wert von  $\Delta G_C^\ddagger$  deutlich unter dem der S-analogen Verbindung liegen muß. Bei **3** war kein Einfluß von  $d_6$ -Benzol auf die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Signale zu beobachten.

Die hier angewandte Methode zur Bestimmung von  $T_C$  kann durch Modellberechnung mit dem Rechenprogramm FREQUINT IV, erweitert um ein eigenes Programm zum grafischen Ausdrucken durch einen CALCOMP-PLOTTER, simuliert werden. Dabei werden - z. B. für den Übergang Quintett/Quadruplett - für zwei Quadrupletts Intensitäts-Frequenz-Listen berechnet, für jede Frequenz die beiden zugehörigen Intensitäten addiert, so daß ein Quintett entsteht. Durch Variation der Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten kann der Übergang zu dem Quadruplett über alle Zwischenstufen gezeigt werden.

Umseitig sind in der Tabelle die Werte für  $\Delta G_C^\ddagger$  aus den experimentellen Daten aufgeführt.

Probe	$\Delta V^a)$ [Hz]	$T_c^a)$ [°C]	$\Delta G_c^{\neq} b)$ [Kcal/Mol]	$\overline{\Delta G_c^{\neq}}$ [Kcal/Mol]
<u>Methyl-Signal</u>				
2a	2.12	55	18.24	
2b	3.25	60	18.25	
2c	4.56	62	18.13	
3	3.30	16	15.74	
<u>Methylen-Signal</u>				
2	8.04	81	18.80	18.80
2a	12.70	83.5	18.62	18.43
2b	13.26	86	18.27	18.48
2c	15.22	87	18.68	18.41
3	6.9	25	15.82	15.78
4				19.00 <sup>c)</sup>
5				16.80 <sup>c)</sup>

**Tabelle** Temperaturabhängigkeit der Methyl- und Methylen-Signale im NMR-Spektrum. Erläuterung siehe Text. a) Der Meßfehler beträgt maximal  $\pm 0,5$  Hz und  $\pm 2^\circ$  C; b) Fehler  $\pm 0,2$  bis  $\pm 0,5$  Kcal/Mol; c) siehe 5)6)

Die  $\Delta G_c^{\neq}$  Werte zeigen wie erwartet, daß bei 2 eine höhere Energie zur Überwindung der Rotationsbarriere aufgewendet werden muß. Dies liegt wahrscheinlich an der geringeren Neigung des Schwefels, Doppelbindungen auszubilden. Bei einem Vergleich der  $\Delta G_c^{\neq}$  von 2 und 3 mit den Werten von N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid 4 und N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid 5 ist ersichtlich, daß der Einfluß der größeren Alkylgruppen am Stickstoff die Werte der freien Aktivierungsenthalpien herabsetzt. Bei dieser Art der Substitution wird also ebenfalls die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und Übergangszustand der Rotation verringert, allerdings auf Grund der Alkylgruppen in keinem so großen Maße.

#### Literatur

- Zusammenfassungen a) A. Loewenstein und T.M. Connor, Ber. Bunsenges. physik. Chemie **67**, 280 (1963) b) W. Walter, E.Schaumann und H. Paulsen, Liebigs Ann.Chem. **68**, 1597 (1964) c) A.Allerhand u. H.S. Gutowsky, J.chem.Physics **41**, 2115 (1964) d) H.Kessler, Angew.Chem. **82**, 237 (1970)
- a) A.G. Whittaker und S.Siegel, J.chem. Physics **42**, 3321 (1965)  
b) I.V.Hatton und W.G.Schneider, Canad. J. Chem. **40**, 1285 (1962)  
c) M.L.Blanchord, A.Chevallier und G.J.Martin, Tetrahedron Letters **50**, 5057 (1967) d) J.C.Woodbrey u. M.T.Rogers, J.Amer.chem.Soc. **84**, 13 (1962)
- a) A.Mannschreck, Tetrahedron Letters 1965, 1341  
b) R.C.Neumann, jr. und V.Jonas, J.Amer.chem.Soc. **90**, 1970 (1968)
- E.Lustig, W.R.Benson und N.Duy, J.org.Chem. **32**, 851 (1967)
- a) R.M.Hammaker und B.A.Gugler, J.molecular Spectr. **17**, 356 (1965)  
b) A.G.Whittaker, D.W. Moore und S.Siegel, J. physic. Chem. **68**, 3431 (1964)
- R.C.Neumann, jr., D.N. Roork und V. Jonas, J.Amer.chem. Soc. **89**, 3412 (1967)