

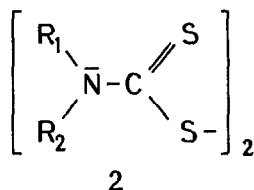
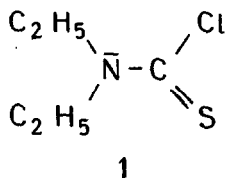
ALKYLGRUPPENEINFLUSS AUF DIE ROTATIONSBEHINDERUNG
DER THIOCARBAMOYL-VERBINDUNGEN

B. U. Schlottmann

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg

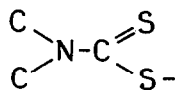
(Received in Germany 20 September 1971; received in UK for publication 28 September 1971)

Zumeist sind die in der Literatur angegebenen $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte an solchen Systemen berechnet, bei denen durch Temperaturänderung ein Singulett-Signal - zunächst über eine Signalverbreiterung (T_c) - in zwei Singulett-Signale mit dem Abstand ΔV aufgespalten wird. Es wurde an A_3X_2 -Systemen **1** gezeigt¹⁾, daß auch bei komplizierten Signalen (Triplet, Quintett, Sextett) mittels der Bestimmung der Linienschwerpunkte ein einfaches Verfahren zur Verfügung steht, um ΔV und somit auch $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ zu berechnen. ΔV und T_c sind wie bei den Singulett-Aufspaltungen definiert. In der Literatur wurden temperaturabhängige Änderungen bei Spektren höherer Ordnung beschrieben²⁾ und daraus z. T. Koaleszenztemperaturen abgeleitet, wobei allerdings unterschiedliche Werte - vgl. besonders **2b** - angegeben werden.



Da die Anwendung dieses Verfahrens nicht nur auf Äthylgruppen zu beschränken ist, wurde an Thiocarbamoyl-chloriden **1** und an Bis-(dialkyl-thiocarbamoyl)-disulfiden **2** der Einfluß weiterer Alkylgruppen auf die π -Elektronendichte der C-N-Bindung untersucht.

Zur Überwindung der Rotationsbarriere sollte bei **2** grundsätzlich weniger Energie aufzuwenden sein, da Thiuramdisulfide **2** aus zwei nahezu planaren



Gruppen bestehen, in denen die Bindungen am Stickstoff nicht pyramidal vorliegen³⁾. Eine mehr planar ausgerichtete Struktur verkleinert nun allerdings die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Übergangszustand der Rotation, wodurch sich der Wert der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ verringert⁴⁾.

Der Einfluß der Alkylgruppen auf die Höhe der Rotationsbarriere hängt sowohl von deren elektronischen als auch sterischen Eigenschaften ab. Der elektronenabstoßende Effekt der Alkylgruppen wird eine Verringerung der π -Elektronendichte der C-N-Bindung zur Folge haben; der dadurch bedingte, die Rotation behindernde Anteil, sollte proportional mit zunehmender Kettenlänge bzw. zunehmender Kettenverzweigung kleiner werden. Der sterische Einfluß unterstützt wahrscheinlich die elektronischen Eigenschaften, sollte ihnen aber zumindest nicht entgegengerichtet sein, da eine zunehmende Raumerfüllung der Gruppen durch eine verstärkte Wechselwirkung mit dem N-Atom das Molekül zu einer mehr planar ausgerichteten Struktur zwingt.

Tabelle. ¹H-NMR-Daten (60 MHz, Meßbereich 100 Hz, in CDCl₃) der Thiocarbamoylverbindungen.

| Verbindung | R _{1,2} | $\Delta\nu^a)$ [Hz] | T _c ^{a)} [°C] | $\Delta G_{T_c}^\ddagger^b)$ [Kcal/Mol] | $\overline{\Delta G_{T_c}^\ddagger^b)}$ [Kcal/Mol] |
|-----------------|--|------------------------|--------------------------------------|--|---|
| Methylen-Signal | | | | | |
| (1b) | C ₂ H ₅ | 8.04 | 81 | 18.80 | |
| (1c) | C ₃ H ₇ | 7.80 | 77 | 18.60 | |
| (1d) | iso-C ₄ H ₉ | 7.31 | 64 | 17,93 | |
| ----- | | | | | |
| (2b) | C ₂ H ₅ | 1.64 | 2 ^{c)} | 15.72 | |
| (2c) | R ₁ : CH ₃ | - | - | - | |
| | R ₂ : C ₆ H ₅ CH ₂ | 8.20 | 16 | 15.63 | |
| (2d) | R ₁ : C ₂ H ₅ | - | - | - | |
| | R ₂ : C ₆ H ₅ CH ₂ | 9.90 | 16 | 15.52 | |
| (2g) | C ₄ H ₉ | - | 0 ^{c)} | - | |

Fortsetzung Tabelle

| Verbin- dung | R _{1,2} | $\Delta\nu$ ^{a)} [Hz] | T _c ^{a)} [°C] | $\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$ ^{b)} [Kcal/Mol] | $\overline{\Delta G_{T_c}^{\ddagger}}$ ^{b)} [Kcal/Mol] |
|-----------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| Methyl-Signal | | | | | |
| (1a) | CH ₃ | - | - | - | 19.00 ⁵⁾ |
| (1b) | C ₂ H ₅ | - | - | - | 18.80 |
| (1c) | C ₃ H ₇ | 1.00 | 41 | 17.90 | 18.25 |
| (1d) | iso-C ₄ H ₉ | 1.00 | 38 | 17.73 | 17.83 |
| ----- | | | | | |
| (2a) | CH ₃ | 2.38 | 9 ^{c)} | 15.93 | 15.93 |
| (2b) | C ₂ H ₅ | 11.64 | 21 ^{c)} | 15.71 | 15.71 |
| (2c) R ₁ : | CH ₃ | 4.80 | 10 | 15.59 | 15.62 |
| R ₂ : | C ₆ H ₅ CH ₂ | 4.00 | 9 | 15.64 | |
| (2d) R ₁ : | C ₂ H ₅ | 11.00 | 16 | 15.46 | 15.48 |
| R ₂ : | C ₆ H ₅ CH ₂ | 5.00 | 8 | 15.46 | |
| (2e) | C ₃ H ₇ | 6.80 | 17 | 15.79 | 15.79 |
| (2f) | iso-C ₄ H ₉ | 6.71 | 6 | 15.18 | 15.18 |
| (2g) | C ₄ H ₉ | 3.74 | 14 ^{c)} | 15.96 | 15.96 |

a) Der Meßfehler beträgt maximal $\pm 0,5$ Hz und $\pm 2^\circ$ Cb) Fehler $\pm 0,2$ bis $\pm 0,5$ Kcal/Molc) Die bei diesen Substanzen gefundenen $\Delta\nu$ und T_c-Werte differieren teilweise erheblich von den Angaben früherer Bearbeiter (2a)2b)2c).

Die freien Aktivierungsenthalpien berechnen sich nach der EYRING-Gleichung.

Bei den Thiuramdisulfiden gilt für die mittlere Lebensdauer

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{2\pi \cdot \Delta\nu} \quad (6)$$

Die Aussagefähigkeit der Beziehung wird mit Vorbehalten hingestellt¹⁾, obwohl deutlich wird, daß die Methode es ermöglicht, auch mit komplizierteren Signalen sinnvolle Werte für die Rotationsbarriere der C-N-Bindung zu berechnen.

Die experimentellen Daten zeigen, daß diese kernresonanzspektroskopischen Bestimmungsmethode von T_c und $\Delta\nu$ und die daraus resultierende Berechnung der $\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$ -Werte eine einfache Möglichkeit eröffnet, den Einfluß von Alkylgruppen zumindest halbquantitativ abzuschätzen. Eine Korrelation mit

Dipolmomentmessungen soll noch untersucht werden.

Die Thiocarbamoyl-chloride **1** sowie die Thiuramdisulfide **2** lassen eine Abnahme der ΔG_{TC}^\ddagger -Werte mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppen erkennen. Wegen des insgesamt stärkeren Einflusses des Chlors liegen die Rotationsbarrieren von **1** um ca. 2 bis 3 Kcal/Mol höher.

Daß außerdem bei **1** und **2** der elektronenabstoßende Effekt einer verzweigten Kette größer ist als der einer normalen, zeigt besonders die vergleichende Betrachtung der Werte **1d** und **2f**. Obwohl bei den Thiuramdisulfiden **2** analoge Verhältnisse vorliegen sollten, treten bei **2e** und **2g** anscheinend noch andere Effekte auf, die sowohl im Zusammenhang mit der Disulfidbrücke als auch mit der sterischen Anordnung der beiden Molekülhälften zueinander stehen könnten.

Experimentelle Angaben:

Alle Messungen wurden an dem Varian-Gerät A 60 D durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgte durch das Zusatzgerät V 60 40. Die Kontrollmessungen mit dem Methanol bzw. Glykolthermometer ergaben einen Fehler der Temperatur von weniger als $\pm 2^\circ$ C. TMS als innerer Standard. Alle Thiocarbamoyl-Verbindungen wurden dargestellt⁷⁾⁸⁾, ihre Reinheit durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren festgestellt.

Literatur:

1. B. U. Schlottmann, Tetrahedron Letters 1221 (1971)
2. a) N. K. Wilson, J. phys. Chem. 75, 1067 (1971)
 - b) H. C. Brinkhoff, A. M. Grotens u. J. J. Steggarda, Rec. Trav. Chim. 89, 11 (1970)
 - c) J. L. Richards, D. S. Tarbell u. E. H. Hoffmeister, Tetrahedron 24, 6485 (1968)
 - d) R. M. Hammaker u. B. A. Gugler, J. molecular Spectr. 17, 356 (1965)
 - e) A. G. Whittacker, D. W. Moore u. S. Siegel, J. phys. Chem. 68, 3431 (1964)
 - f) A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny u. W. Walter, J. phys. Chem. 68, 1597 (1964)
3. I. L. Karle, J. A. Estlin u. K. Britts, Acta Cryst. 22, 273 (1967)
4. A. Allerhand u. H. S. Gutowsky, J. chem. Physics. 41, 2115 (1964)
5. R. C. Neumann, jr., D. N. Roark und V. Jonas, J. Amer. chem. Soc. 89, 3412 (1967)
6. H. Kessler u. W. Rundel, Chem. Ber. 101, 3353 (1968)
7. S. Akerström, Arkiv Kemi 14, 387 (1959)
8. E. J. Ritter, US-Pat. 2 466 276 (2. Febr. 1946), Sharples Chemical Inc., C. A. 43, 5038c (1949)