

VINYLAMINE X (1)

ZUR LÖSUNGSMITTEL- UND TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER HYDRAZON-  
ENHYDRAZIN-TAUTOMERIE

H. Ahlbrecht und M. Th. Heib

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 22 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Das frisch destillierte Kondensationsprodukt aus 1-Phenyl-1-methyl-hydrazin und Acetessigsäure-äthylester besteht aus einem Gemisch der Isomeren A, B, C und D (1). Die Gleichgewichtszusammensetzung ist temperatur- und lösungsmittelabhängig (s. Tab. 1).

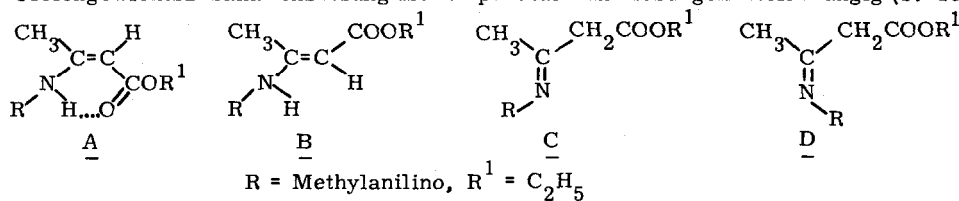


Tabelle 1: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte <sup>1)</sup>.

Temperatur	A	B	C	D	A+B	C+D
Brombenzol-d <sub>5</sub>						
60°	72.70	4.47	16.51	6.31	77.17	22.82
70°	70.61	4.50	17.63	7.26	75.11	24.89
80°	68.24	4.46	19.40	7.90	72.70	27.30
90°	67.00	4.49	20.03	8.49	71.49	28.52
s <sub>M</sub> <sup>2)</sup>	0.6	0.25	0.5	0.4		
Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub>						
50°	32.27	54.04	9.31	4.39	86.31	13.70
60°	32.62	50.48	11.67	5.23	83.10	16.90
70°	34.21	46.03	13.34	6.42	80.24	19.76
80°	33.41	44.64	14.52	7.39	78.05	21.91
s <sub>M</sub> <sup>2)</sup>	0.4	0.4	0.2	0.3		

<sup>1)</sup> in Molprozent, bestimmt an den Signalen der Methylgruppe. Mittelwerte aus 4-5-Messungen mit jeweils 10-15 Integrationen. Die Proben wurden vor der Messung mindestens 24 Stunden bei der betreffenden Temperatur belassen, danach war in allen Fällen das Gleichgewicht erreicht.

<sup>2)</sup> größte bei der Mittelung erhaltene Standardabweichung vom Mittelwert.

Wir haben die Temperaturabhängigkeit der sechs Gleichgewichte in den Lösungsmitteln Brombenzol- $d_5$  und Dimethylsulfoxid- $d_6$  untersucht und die auftretenden Enthalpie- und Entropieänderungen berechnet (s. Tab. 2).

Bei einem Lösungsmittelwechsel von Brombenzol zu Dimethylsulfoxid wird das cis-trans-Gleichgewicht der beiden Enhydrazine A und B am stärksten beeinflusst. Bei einer Temperatur von  $60^\circ$  sinkt der Anteil des Isomeren A um 40%, der von B steigt dagegen um 46% (s. Tab. 1). Im Vergleich dazu nehmen sich die Änderungen der Hydrazone C (-5%) und D (-2%) bescheiden aus.

Durch eine Reihe von Untersuchungen ist bekannt, daß in primären oder sekundären Enaminen vom Typ A und B (R = H, Alkyl, Aryl) in verdünnten unpolaren Lösungsmitteln die cis-Form A stark im Gleichgewicht begünstigt ist (2-7). Man führt diese Erscheinung auf eine Stabilisierung durch die intramolekulare H-Brücke zurück. Bestätigt wird die Interpretation durch die Tatsache, daß tertiäre Enamine dieses Typs, die keine H-Brücke ausbilden können, ausschließlich in der trans-Form vorliegen (4, 6). Wie unsere Resultate in Brombenzol als Vertreter eines unpolaren Lösungsmittels zeigen (s. Tab. 2), ist die Reaktion  $B \rightarrow A$  nur relativ geringfügig exotherm (-677 cal/Mol), in dem stärker polaren Nitrobenzol sogar schwach endotherm (+233 cal/Mol), wie erste Messungen ergeben haben. Der Energiegewinn durch die intramolekulare H-Brücke in A vermag die die Form B an sich stabilisierenden Faktoren (5) also gerade zu kompensieren. Daß dennoch das Gleichgewicht in diesen Lösungsmitteln ganz zugunsten von A verschoben ist (bei  $60^\circ$  in Brombenzol 94.2:5.8, in Nitrobenzol 91.6:8.4), beruht auf dem überraschenden Befund, daß bei der Bildung der relativ starren, chelatisierten Form A die Entropie zunimmt.

Aus der Übereinstimmung der Lage der Ester-carbonylbande der Enhydrazine A und B (1) mit der von substituierten  $\beta$ -Amino-acrylsäureestern (4) läßt sich schließen, daß die elektronischen Verhältnisse und damit auch die Dipolmomente in beiden Verbindungsklassen ähnlich sind. Für letztere sind die Dipolmomente in der offenen trans-Form (B) nahezu doppelt so hoch wie in der chelatisierten cis-Form (A) (4). Die beobachtete Entropiezunahme beim Übergang  $B \rightarrow A$  beruht daher vermutlich darauf, daß die Solvathülle von B wegen der stärkeren Dipolwechselwirkungen einen höheren Ordnungsgrad aufweist (8). Bestätigt wird diese Vorstellung durch die Ergebnisse in Nitrobenzol. Obwohl durch das stärker polare Lösungsmittel der Energieinhalt von B relativ zu A soweit gesenkt wird, daß die Reaktion  $B \rightarrow A$  schwach endotherm wird, bleibt sie wegen des Entropiegliedes weiterhin stark exergonisch. Erst in Dimethylsulfoxid wird die Stabilisierung von B durch die nun möglichen intermolekularen H-Brücken so groß ( $\Delta H = 1859$  cal/Mol), daß die Reaktion  $B \rightarrow A$  schwach endergonisch wird.

Dagegen wird das Gleichgewicht der beiden Hydrazone C und D durch den Lösungsmittelwechsel kaum beeinflusst. Die anti-Form C ist in etwa gleicher Weise begünstigt (bei  $60^\circ$

Tab. 2: Berechnete Änderungen der thermodynamischen Größen (aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten)

Gleichgewicht	lg K	Brombenzol-d <sub>5</sub>				Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub>						
		$\Delta G$	T $\Delta S$	$\Delta S^{\dagger}$	$\Delta H^{\dagger}$	$\Delta G$	T $\Delta S$	$\Delta S^{\dagger}$	$\Delta H^{\dagger}$			
B $\rightleftharpoons$ A	60°	1.211	-1846	1169	3.50	-677	50°	-0.224	331	1527	4.73	1859
	70°	1.196	-1877	1201	3.50		60°	-0.190	289	1569	4.71	
	80°	1.185	-1914	1238	3.51		70°	-0.129	202	1656	4.83	
C $\rightleftharpoons$ A	90°	1.174	-1950	1273	3.51		80°	-0.126	203	1655	4.69	
	60°	0.644	-982	-1038	-3.12	-2020	50°	0.540	-798	-2192	-6.78	-2990
	70°	0.603	-946	-1074	-3.13		60°	0.446	-680	-2310	-6.93	
D $\rightleftharpoons$ A	80°	0.546	-882	-1138	-3.22		70°	0.404	-642	-2349	-6.84	
	90°	0.524	-870	-1150	-3.17		80°	0.362	-584	-2406	-6.81	
	60°	1.064	-1617	-1405	-4.22	-3022	50°	0.866	-1281	-2372	-7.34	-3653
C $\rightleftharpoons$ B	70°	0.988	-1550	-1470	-4.29		60°	0.795	-1212	-2441	-7.32	
	80°	0.936	-1512	-1509	-4.27		70°	0.727	-1140	-2512	-7.31	
	90°	0.897	-1490	-1531	-4.22		80°	0.655	-1058	-2594	-7.35	
D $\rightleftharpoons$ B	60°	-0.567	864	-2495	-7.49	-1630	50°	0.764	-1129	-3722	-11.52	-4851
	70°	-0.593	930	-2561	-7.46		60°	0.636	-969	-3882	-11.65	
	80°	-0.638	1031	-2661	-7.54		70°	0.538	-844	-4007	-11.68	
D $\rightleftharpoons$ C	90°	-0.650	1079	-2710	-7.46		80°	0.488	-788	-4003	-11.50	
	60°	-0.150	229	-2568	-7.71	-2339	50°	1.090	-1612	-3902	-12.08	-5514
	70°	-0.208	327	-2666	-7.77		60°	0.985	-1501	-4012	-12.04	
D $\rightleftharpoons$ C	80°	-0.248	401	-2740	-7.76		70°	0.856	-1343	-4171	-12.15	
	90°	-0.277	460	-2800	-7.71		80°	0.781	-1261	-4251	-12.04	
	60°	0.418	-637	-88	-0.27	-725	50°	0.326	-483	-179	-0.56	-662
D $\rightleftharpoons$ C	70°	0.385	-604	-121	-0.35		60°	0.349	-531	-130	-0.39	
	80°	0.390	-630	-95	-0.27		70°	0.318	-498	-163	-0.47	
	90°	0.373	-619	-106	-0.29		80°	0.293	-473	-188	-0.53	

1) Aus den Standardabweichungen der Steigungen der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten besten Regressionsgeraden ergibt sich für  $\Delta H$  ein Fehler von  $\pm 200 - 400$  cal, für  $\Delta S$  von  $\pm 0.7 - 1.2$  eu.

Alle Rechnungen wurden mit einer Olivetti Programma 101 durchgeführt. Die Energieänderungen sind in cal/Mol angegeben.

in Brombenzol 72.3 : 27.7, in Dimethylsulfoxid 69.1 : 30.9). Ähnliches stellt man für das Verhältnis der Hydrazone zum chelatisierten Enhydrazin A fest. Die Bildung von A aus C oder D ist exotherm und erwartungsgemäß mit einer Entropieabnahme verbunden, bleibt aber exergonisch (bei 60° A : C + D in Brombenzol 76.1 : 23.9, in Dimethylsulfoxid 65.9 : 34.1).

Daraus folgt, daß die effektive Beeinflussung des Tautomeriegleichgewichtes durch einen Lösungsmittelwechsel vorwiegend auf einer Wechselwirkung mit der Enhydrazinform B beruht und wegen der energetischen Verhältnisse stark das cis-trans-Gleichgewicht berührt. Das ist der Grund dafür, daß das Tautomeriegleichgewicht selbst in viel geringerem Maße lösungsmittelabhängig ist, als es sonst bei Imin-Enamin-Gleichgewichten der Fall ist (9, 10).

Herrn W. Kreiling danken wir für die sorgfältige Ausführung der Kernresonanzmessungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis:

- 1) IX. Mitteilung H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters, voranstehend.
- 2) H.P. Schad, Helv. Chim. Acta 38, 1117 (1955).
- 3) G.O. Dudek und G.P. Volpp, J. Am. Chem. Soc. 85, 2697 (1963).
- 4) R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. 99, 2526 (1966).
- 5) C.H. McMullen und C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc. (B) 1966, 1217.
- 6) A.G. Sanchez, M.T. Aldave und U. Scheidegger, J. Chem. Soc. (C) 1966, 2570.
- 7) D.L. Ostercamp, J. Org. Chem. 35, 1632 (1970).
- 8) Chr. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, S. 51, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1969).
- 9) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters 1968, 4421.
- 10) H. Ahlbrecht und S. Fischer, Tetrahedron 26, 2837 (1970).