

NACHWEIS INNERMOLEKULARER BEWEGLICHKEIT DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE—XXVIII¹

EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE ROTATION UM DIE CC-DOPPELBINDUNG IN KETENAMINALEN

H.-O. KALINOWSKI, H. KESSLER* und A. WALTER

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a.M., D-6000 Frankfurt (Main) 70, Theodor-Stern-Kait, Germany

(Received in Germany 17 September 1973; Received in the UK for publication 6 December 1973)

Abstract—The free enthalpy of activation (ΔG^{\ddagger}) of the rotation about the CC double bond in the ketene amins 1–4 has been found to be correlated to the polarity (E_T) of a solvent which was interpreted mainly, due to its influence on the ground state. The line shape analysis of 1 yields $\Delta H^{\ddagger} = 16.0 \pm 0.6$ kcal/mol, $\Delta S^{\ddagger} = -6$ e.u. in CD_3CN and $\Delta H^{\ddagger} = 15.1 \pm 0.7$, $\Delta S^{\ddagger} = -12$ e.u. in deuterio-brombenzene. The ASIS-effect of monosubstituted benzenes on the dimethylamino group depends on σ_p of the substituent. The stability of the collision complex decreases with increasing σ_p -value.

Rotationen um Doppelbindungen stellen einen einfachen Reaktionstyp dar.² Sie können beispielsweise an CC-Bindungen bei geeigneter Substitution so erleichtert sein, dass eine häufige[†] Z,E-Isomerisierung bei Raumtemperatur beobachtet wird. Eine solche Absenkung der Aktivierungsbarrieren bewirken Substituenten, die an einem C-Atom Elektronendonatoren und an dem anderen Elektronenakzeptoren darstellen.^{2–15} Der polare Übergangszustand der Rotation in diesen Äthylenen konnte durch Substituenten- und Lösungsmittelleffekte bereits in einigen Fällen bestätigt werden.⁷ Eine systematische Untersuchung über den Einfluss des Lösungsmittels steht unserer Meinung nach jedoch bisher aus und soll Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

ERGEBNISSE UND DEUTUNG

Aromatische Ketenaminalen eignen sich besonders gut zum Studium des Solvenseinflusses auf die Rotationsbarriere, weil die Temperaturbereiche, in denen das Koaleszenzphänomen beobachtet werden kann, günstig für DNMR-Messungen sind, eine grössere Anzahl von Lösungsmitteln für diese Substanzen zur Verfügung stehen und die Tieftemperaturaufspaltung mit ca 25–50 Hz (bei einer Messfrequenz von 90 MHz) sehr gross ist. Eine grosse Aufspaltung ist Bedingung für eine genügend ge-

naue Linienformanalyse der Koaleszenz des ungekoppelten AB-Spektrums.¹⁶ Die Auswahl der Lösungsmittel wird allerdings durch Lösungseigenschaften, Siede- bzw. Schmelzpunkte der Solventien, sowie durch eventuell auftretende Signale im Messbereich der NMR-Spektren beschränkt. Untersucht wurden die Bis (dimethylamino)äthylene 1 und 2 und die cyclischen Aminerale 3–7.

Die Ergebnisse der Verbindungen 1–4 sind in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen⁷ beobachtet man die höchsten Koaleszenztemperaturen in der *p*-brom-substituierten Verbindung 1. Der stärkere Elektronenzug der Methoxycarbonylgruppe im Arylrest von 2 senkt die freie Aktivierungsenthalpie um ca 2 kcal/mol. In der gleichen Richtung wirkt sich der Ringschluss der Dimethylaminogruppen zum 5-Ring aus (Verbindung 3 und 4), weil die sterische Hinderung der beiden Dimethylaminogruppen in 1 und 2 eine koplanare Anordnung zur optimalen Konjugation stört. Die verstärkte Elektronendonator-Wirkung des Imidazolidinringes wurde schon früher beim Studium der Rotationsbarrieren der Ketenaminalen^{2,6} und der Inversionsbarrieren von Guanidinen¹⁷ beobachtet.

Die NMR-Spektren der Verbindungen 5, 6 und 7 sind bis $-100^{\circ}C$ (in CH_2Cl_2) temperaturunabhängig. Dies kann erfahrungsgemäss nicht auf eine zufällige gleiche Verschiebung der N-Methylgruppe in pro-Z-Stellung mit derjenigen in pro-E-Stellung zurückzuführen sein, da sich beide normalerweise um 25–50 Hz unterscheiden.^{7b} Vielmehr ist eine im Sinne der NMR-Zeit-Skala häufige Rotation anzunehmen;‡ die Elektronendonatorwirkung des 6-Ringes übersteigt somit noch diejenige des 5-Ringes (wegen der etwa gleichen Hammett-

*Korrespondent bitte an diesen Autor richten.

†Wir ziehen "häufig" dem meist gebrauchten Ausdruck "schnell" vor, um zu zeigen, dass "schnell" statistisch-kinetische Bedeutung hat; siehe l.c.³

‡Bei einem angenommenen $\Delta\nu$ -Wert von 30 Hz ergibt sich: $\Delta G^{\ddagger} < 8.3$ kcal/mol. Das Fehlen einer magnetischen Nichtäquivalenz der Benzylprotonen in 7 bei tiefer Temperatur weist darauf hin, dass keine nachweisbare Barriere in der planaren Konformation existiert.¹⁸

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit der NMR-Parameter von 1 (bei 60 MHz)

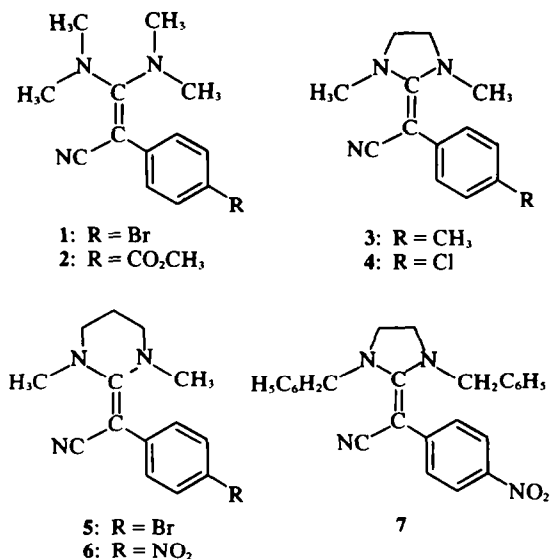
Nr.	Lösungsmittel	E_T	[in ppm] Z	$\delta N(CH_3)_2$ E	Δ_Z^b	Δ_E^b	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^* [kcal/Mol]
1	Hexachlorbutadien ^a		2.91	2.57	-0.08	-0.06	21	129	20.6
2	1,2,4-Trichlorbenzol		2.89	2.48	-0.10	-0.15	25	122	20.2
3	Diphenyläther	35.3	2.61	2.19	-0.38	-0.44	26	115	19.8
4	Chlorbenzol	37.5	2.62	2.20	-0.37	-0.43	25	117	19.9
5	<i>o</i> -Dichlorbenzol		2.74	2.33	-0.25	-0.30	25	114	19.7
6	Hexachlorcyclo- pentadien ^a		2.93	2.57	-0.06	-0.06	22	109	19.6
7	Brombenzol	37.5	2.62	2.23	-0.37	-0.40	26	114	19.8
8	Anisol	37.2	2.56	2.11	-0.43	-0.53	27	111	19.5
9	Pyridin	40.2	2.86	2.46	-0.13	-0.17	24	91	18.6
10	Benzonitril	42.0	2.91	2.51	-0.08	-0.12	23	90	18.5
11	Nitrobenzol	42.0	2.98	2.58	-0.01	-0.05	24	91	18.5
12	Chinolin	39.4	2.57	2.00	-0.42	-0.63	35	103	18.9
13	Hexamethylphosphor- säuretriamid	40.9	2.97	2.70	-0.02	+0.07	17	77	18.1
14	Anilin	44.3	2.44	1.96	-0.55	-0.66	29	74	17.5
15	Acetonitril	46.0	2.92	2.59	-0.07	-0.04	20	75	17.9
16	Dimethylsulfoxid	45.0	2.95	2.63	-0.04	-0.00	19	65	17.4
17	Chloroform ^c	39.0	2.99	2.63					
18	Benzol	34.5	2.38	1.88	-0.61	-0.75	30		

^a Lösung verfärbt sich schnell und wird dunkel; ^b Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta_{CDCl_3} - \delta_{T_{Lösungsmittel}}$; ^c als Bezugslösungsmittel für den ASIS-Effekt.

Tabelle 2. Lösungsmittelabhängigkeit des NMR-Parameter von 2 (bei 60 MHz)

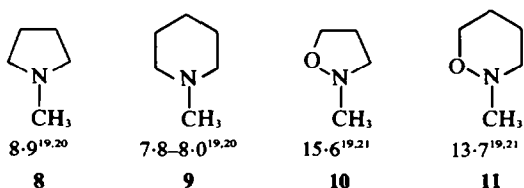
Nr.	Lösungsmittel	E_T	[in ppm] Z	$\delta N(CH_3)_2$ E	Δ_Z^b	Δ_E^b	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^* [kcal/Mol]
1	Hexachlorbutadien ^a		2.94	2.62	-0.1	-0.09	20	113	19.8
2	1,2,4-Trichlorbenzol		2.91	2.53	-0.13	-0.18	23	85	18.3
3	Diphenyläther	35.3	2.62	2.24	-0.42	-0.47	24	75	17.7
4	Chlorbenzol	37.5	2.61	2.23	-0.43	-0.48	23	77	17.8
5	<i>o</i> -Dichlorbenzol		2.78	2.41	-0.26	-0.30	21	75	17.8
6	Hexachlorcyclo- pentadien ^a		2.99	2.64	-0.05	-0.07	21	96	18.9
7	Brombenzol	37.5	2.63	2.27	-0.41	-0.44	23	78	17.9
8	Anisol	37.2	2.56	2.17	-0.48	-0.57	25	70	17.4
9	Pyridin	40.2	2.83	2.49	-0.21	-0.22	21	52	16.6
10	Benzonitril	42.0	2.98	2.64	-0.06	-0.07	19	52	16.7
11	Nitrobenzol	42.0	3.08	2.71	+0.04	0.00	19	52	16.7
12	Chinolin	39.4	2.62	2.11	-0.42	-0.60	31	60	16.8
13	Hexamethylphosphor- säuretriamid	40.9	3.02	2.79	-0.02	+0.08	15	35	16.0
14	Anilin	44.3	2.43	2.00	-0.61	-0.71	26	30	15.3
15	Acetonitril	46.0	2.96	2.67	-0.08	-0.04	18	39	16.0
16	Dimethylsulfoxid ^d	45.0					20	25	15.2
17	Chloroform ^e	39.0	3.04	2.71			20		
18	Benzol	34.5	2.39	1.92	-0.65	-0.79	28		

^a Lösung verfärbt sich schnell und wird dunkel; ^b Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta_{CDCl_3} - \delta_{T_{Lösungsmittel}}$; ^c exakte chemische Verschiebung wegen des hohen Schmelzpunktes von Dimethylsulfoxid nicht zu bestimmen; ^d als Bezugslösungsmittel für den ASIS-Effekt.



Konstante von Chlor- und Bromsubstituent können die Verbindungen 1, 4 und 5 miteinander verglichen werden).⁷

Dies kann durch die geringe Tendenz des 5-Ringes zur Winkelaufweitung erklärt werden: Für die optimale Konjugation sollte die Stickstoffpyramide sehr verflacht sein und das Orbital des "einsamen" Elektronenpaares am Stickstoff nahezu einem *p*-Orbital entsprechen. Der damit verbundenen Aufweitung des CNC-Winkels auf 120° setzt der 5-Ring stärkeren Widerstand entgegen als der 6-Ring, wie man auch aus der erhöhten N-Inversionsbarriere des N-Methylpyrrolidins (8) im Vergleich zum N-Methylpiperidin (9) und dem analogen Effekt bei den entsprechenden Oxaverbindungen 10 und 11 erkennen kann.



Inversionsbarriere in kcal/mol

Der Blick auf Tabelle 1 zeigt absinkende Koaleszenztemperaturen mit steigender Solvenspolarität. Als Mass für die Polarität eignen sich erfahrungsgemäss die empirisch gewonnenen Parameter wie die E_T -Werte weit besser als die Dielektrizitätskonstanten (DK).²²

Die Korrelation von ΔG_c^* mit E_T liefert bei Ver-

Tabelle 3. Lösungsmittelabhängigkeit der NMR Parameter für Verbindung 3 und 4 (bei 60 MHz)

Lösungsmittel	$\Delta\nu^*$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^* [kcal/Mol]	
3	CD ₃ OD	35	-88	9.1
	CD ₂ COCD ₂	36	-69	10.0
	CD ₂ Cl ₂	35	-69	10.0
	CDCl ₃	38	-71	9.9
4	CD ₃ OD	30	-102	8.4
	CD ₂ COCD ₂	30	-92	8.9
	CD ₂ Cl ₂	37	-87	9.1

*Infolge der niedrigen Koaleszenztemperatur ist die Tieftemperaturaufspaltung nicht direkt aus dem Spektrum zu entnehmen, sondern wurde aus der Linienbreite bei der Koaleszenztemperatur bestimmt:¹⁶ $\Delta\nu = [1/T_1^2 - 1/T_2^2]$ bei T_c .

bindung 1 einen Korrelationskoeffizient von $r = 0.93$ bei 2 $r = 0.89$ und ist deutlich besser als bei Verwendung der DK-Werte ($r = 0.72$ und $r = 0.66$) (s. Abb. 1). Bei den Verbindungen 3 und 4 ist ein ähnlicher Effekt sichtbar. Allerdings reichen die wenigen Messungen—wegen der Schwierigkeit, geeignete Solventien zu finden—für eine sichere Interpretation nicht aus.

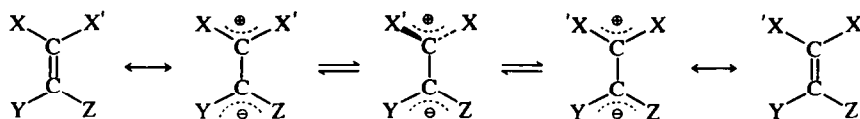
Die gefundene lineare Korrelation von E_T mit den ΔG_c^* -Werten bei den entsprechenden Koaleszenztemperaturen beweist nicht notwendigerweise eine Lösungsmittelabhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie, denn es werden ΔG_c^* -Werte bei verschiedenen Temperaturen verglichen, was nur statthaft ist, wenn ΔS^\ddagger in allen Lösungsmitteln Null ist. Es wäre ebenso möglich, dass die Aktivierungsentropie eine Funktion der Solvenspolarität ist und so die E_T - ΔG_c^* -Korrelation liefert, oder dass sowohl die Barriere selbst als auch ΔS^\ddagger von der Polarität des Lösungsmittels abhängen.

Bei der Deutung der beobachteten Effekte muss man davon ausgehen, dass die Polarität des Moleküls bei der Rotation ansteigt, da im Übergangszustand die Konjugation über die Doppelbindung unterbrochen wird.

Dies wird durch frühere Arbeiten über den Substituenteneinfluss von X, Y und Z auf die Rotationsbarriere belegt.

Für die Erklärung des Lösungsmiteleinflusses auf ΔG_c^* hat man prinzipiell die folgenden zwei Grenzfälle in Betracht zu ziehen.

A. Es findet ausschliesslich eine Veränderung des Rotationsgrundzustandes statt, d.h. während des mikroskopisch ausserordentlich schnell verlau-



fenden Rotationsvorganges eines einzelnen Moleküls† kann sich das Solvens nicht genügend schnell umorientieren und der Vorgang erfolgt im Lösungsmittelkäfig. Der Grundzustand wird allerdings mit zunehmender Polarität des Solvens ebenfalls polarer, wodurch die Barriere in dieser Richtung absinkt.

B. Der Vorgang verläuft entlang der gesamten Reaktionskoordinate im thermodynamischen Gleichgewicht: Mit zunehmender Annäherung an den polaren Übergangszustand steigt die Komplexierung des Aminals durch das Solvens; d.h. polare Lösungsmittel begünstigen ebenfalls die Rotation.

In beiden Grenzfällen wirkt daher die Solvenspolarität in der gleichen Richtung auf die Barriere. Der absolute Betrag der Beeinflussung der freien Aktivierungsenthalpie, die mit ca 3 kcal/mol beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln relativ gering ist, scheint mehr auf A als auf B hinzuweisen. Um ein besseres Verständnis dieser Effekte zu erhalten, führten wir für die Verbindung 1 eine Linienformanalyse²³⁻²⁵ in zwei Lösungsmitteln durch.

Linienformanalyse von 1 in zwei Lösungsmitteln

Als Lösungsmittel für die kinetische Auswertung wählten wir Acetonitril als polares und Brombenzol als wenig polares Solvens aus. Leider stand kein nichtaromatisches unpolares Lösungsmittel mit bekanntem E_T -Wert zur Verfügung, das keine NMR-Signale im Bereich der auszuwertenden Banden von 1 aufweist und in dem das Aminal genügend löslich ist.

Messung in CD_3CN : Die Auswertung der durch Linienformanalyse bestimmten Austauschgeschwindigkeiten nach der Arrhenius-Gleichung ergab die in Tabelle 4 aufgeführten thermodynamischen Werte.

Für die Fehlerdiskussion benutzten wir nicht, wie es in der Literatur häufig geschieht, die Standardabweichung, sondern berechneten die

Fehlergrenzen für E_a und ΔS^* mit Hilfe der folgenden Gleichungen (1) und (2).²⁶

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = \left\{ \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \right)^2 \left(\frac{\Delta T_1}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2} \right)^2 \left(\frac{\Delta T_2}{T_2} \right)^2 + \left[\frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \right]^2 \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta(\Delta S^*) = \frac{R}{T_2 - T_1} \left[\left(T_1 \frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(T_2 \frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

R = allgemeine Gaskonstante; ΔT_1 , ΔT_2 = mittlere Fehler der Temperatur; Δk_1 , Δk_2 mittlere Fehler der Geschwindigkeitskonstante.

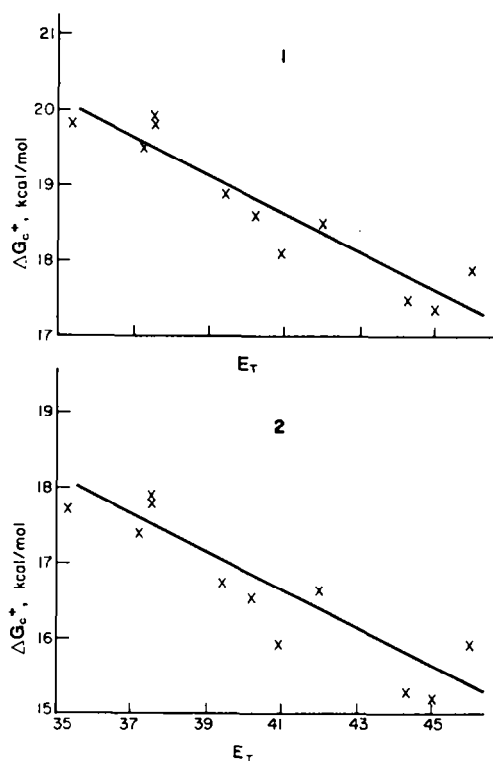


Abb. 1. Freie Aktivierungsenthalpien bei der Koaleszenztemperatur als Funktion der E_T -Werte.

†Vgl. dazu Fußnote ** auf S. 238 in l.c.⁴

Tabelle 4. Kinetische Auswertung der CC-Doppelbindungsrotation in 1 durch Linienformanalyse

Solvens ^a	$E_a \pm \Delta E_a$ [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger \pm \Delta \Delta H^\ddagger$ ^b [kcal/mol]	$\Delta G^\ddagger \pm \Delta \Delta G^\ddagger$ ^b [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger \pm \Delta \Delta S^\ddagger$ ^b [Clausius]	log A
CD_3CN $\Delta T = 80^\circ$	16.7 ± 0.6	16.0 ± 0.6	17.8 ± 0.6 17.9°	-5.9 ± 1.4	11.9
C_6D_6 , Br $\Delta T = 90^\circ$	15.7 ± 0.7	15.1 ± 0.7	18.8 ± 0.7 19.8°	-12.3 ± 1.6	10.5

^a Temperaturbereich für die Auswertung; ^b für 298 K; ^c ΔG^\ddagger aus der Koaleszenztemperatur bestimmt (bei 60 MHz, s. Tabelle 1).

Aus den Formeln ist ersichtlich, dass der Fehler mit abnehmendem Temperaturbereich ansteigt. Auf der anderen Seite ist im Bereich des mittleren Austausches in der Nähe der Koaleszenztemperatur der Fehler der Geschwindigkeitskonstante kleiner als im Bereich des schnellen und langsamen Austausches. Es gibt daher einen optimalen Bereich der Auswertung, der sich durch ein Minimum im Fehler ausdrückt. Die nach der Standardabweichung berechneten Fehler sind kleiner und nicht immer realistisch. In unserem Falle betragen sie z.B. für E_a etwa 0.1 kcal/mol. Wir glauben in Übereinstimmung mit anderen Autoren,²⁷ dass übertriebene Anforderungen an die Genauigkeit der Entropiebestimmung nicht gerechtfertigt sind. Bei einem Messbereich von 30° und einem Fehler von 5% in der Geschwindigkeitskonstante kann die Entropie nur auf ± 1.4 Clausius bestimmt werden. Die nach der Arrhenius-Gleichung bestimmte Aktivierungsenergie E_a in Acetonitril beträgt 17 kcal/mol, der Frequenzfaktor liegt im normalen Bereich.²⁸

Für die Diskussion des Lösungsmittelleffektes ist die Aktivierungsentropie von grosser Bedeutung. Der in Acetonitril bestimmte Wert beträgt ca. -6 Clausius. Man sollte annehmen, dass bei dem grossen Unterschied in der Polarität von Grund- und Übergangszustand der überwiegende Anteil der Aktivierungsentropie aus der Änderung der Solvation resultiert. Im Extremfall der Menschutkin-Reaktion²⁹ und der polaren Cycloaddition,³⁰ in dem eine völlige Ladungstrennung erfolgt, wurden stark negative ΔS^\ddagger -Werte in der Grössenordnung von -30 bis -50 Clausius gefunden, die mit zunehmender Solvenspolarität einen geringeren Absolutbetrag aufweisen, weil in polaren Solventien der Ordnungsgrad innerhalb des Lösungsmittels auch ohne gelösten Stoff schon recht gross ist. Bei der intramolekularen Ladungstrennung während der Rotation sollte dem kleinen ΔS^\ddagger -Wert zufolge das thermodynamische Gleichgewicht während des Rotationsvorganges nicht erreicht werden, weil die Lösungsmittellumorientierung zu langsam ist; m.a.W. die Rotation erfolgt im Lösungsmittelkäfig (nach dem oben skizzierten Extremfall A). Wennerbeck und Sandström diskutierten einen stark polaren Grundzustand als Ursache für den von ihnen gefundenen relativ niedrigen Betrag von $\Delta S^\ddagger = -6.6$ Clausius für die CC-Doppelbindungsrotation des 2-Cyan-1,1-bis(dimethylamino)-2-phenyläthylen in *o*-Dichlorbenzol.³¹ Die im Grundzustand weniger polaren 1,1-Bis(methylthio)äthylene weisen stärker negative ΔS^\ddagger -Werte (-17 Clausius in ODC bzw. -24 Clausius in CDCl₃/ODC) auf. Uns erscheint allerdings diese Deutung allein nicht ausreichend, da der Polaritätsunterschied im Grundzustand nicht dermassen

gross sein sollte und ausserdem nur ein relativ geringer Temperaturbereich ($\Delta T = 30^\circ$) ausgewertet wurde³² und die Fehler der Aktivierungsentropie sehr stark von ΔT abhängen (s.o.).

Messung in Deuterobrombenzol: Die analog durchgeführte Linienformalanalyse von 1 in Deuterobrombenzol (s. Tabelle 4) ergab einen stärker negativen Entropiewert ($\Delta S^\ddagger = -12$ Clausius). In gewissem Sinne entspricht dies der Erwartung, denn bei dem unpolaren, polarisierbaren aromatischen Lösungsmittel ist der Unterschied in der Solvation zwischen dem Grundzustand und dem stärker polaren Übergangszustand grösser (vgl. Menschutkin-Reaktion). Allerdings ist auch hier der ΔS^\ddagger -Wert deutlich kleiner als bei bimolekularen Reaktionen.^{28,29} Besonders auffallend ist, dass der Entropieunterschied den Lösungsmittelleffekt, der bei den aus den Koaleszenzmessungen bestimmten ΔG^\ddagger -Werten beobachtet wird, in den E_a und ΔH^\ddagger -Werten umkehrt. Die Aktivierungsenergie ist also im stärker polaren Acetonitril grösser als in Deuterobrombenzol. Es wäre zwar denkbar, dass dieser Trend nur scheinbar existiert und dass die unterschiedlichen Werte in den beiden Solventien auf Messfehlern beruhen. Wir meinen jedoch, dass der Effekt signifikant, weil deutlich ausserhalb der grosszügig angesehenen Fehlergrenzen, ist.

Die Deutung des Lösungsmittelleffektes von Deuterobrombenzol als aromatischem Lösungsmittel ist nicht in eindeutiger Weise möglich. So ist zwar die Polarität (ausgedrückt im E_T -Wert) deutlich kleiner als in Acetonitril, jedoch ist bekannt, dass aromatische Lösungsmittel häufig eine Ausnahme bei Polaritätskorrelationen bilden.²⁶ Dies wird auf die starke Polarisierbarkeit der aromatischen π -Elektronen zurückgeführt.³³ Ausserdem ist bekannt, dass aromatische Lösungsmittel lokkere "Komplexe"* (Bildungsenergie ca. 1-2 kcal/mol) mit polaren Molekülen eingehen.³³⁻³⁷ Die "Komplexbildung" erfolgt durch die π -Elektronen des Aromaten mit dem positiven Dipolteil des Moleküls—in unserem Falle bevorzugt mit dem N—C—N-System. Dadurch resultiert eine Hochfeldverschiebung der Dimethylaminogruppen, die schon Wennerbeck und Sandström in Ketaminallen beobachteten und deuteten.³¹ Wir finden einen Zusammenhang des durch aromatische Solventien induzierten Shift (ASIS) Effektes mit der Elektronendonator-Eigenschaft des Aromaten: mit zunehmendem induktivem Effekt des Substituenten (Masszahl σ_1^{38}) im aromatischen Lösungsmittel von monosubstituierten Benzolen sinkt die Hochfeldverschiebung durch den ASIS-Effekt ab (Abb 2).

So ist in Nitrobenzol ($\sigma_1 = 0.63$) die Wechselwirkung des aromatischen Lösungsmittels mit dem Ketaminallen bereits so gering, dass keine merkliche Verschiebung gegenüber Chloroform mehr auftritt. Unseres Wissens ist dieser Effekt, der bei Annahme der " π -Komplexbildung" des aroma-

*Zur Diskussion zur Natur des "Komplexes" siehe l.c. 34 und S. 102 in l.c. 36.

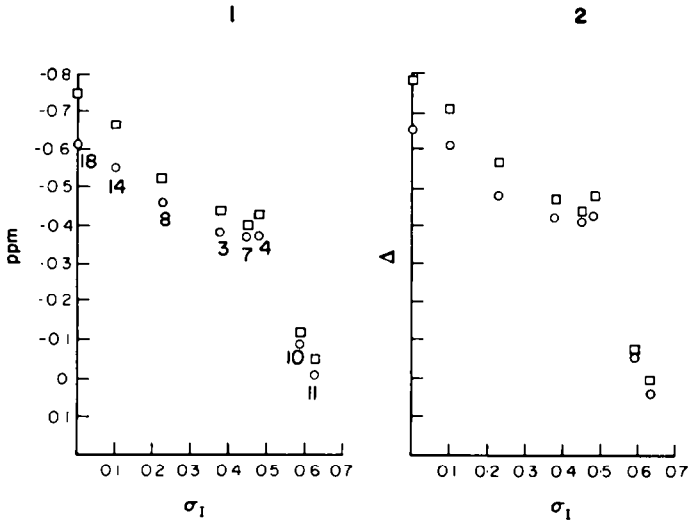
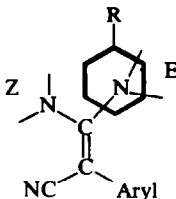


Abb. 2. ASIS-Effekt auf die Dimethylaminogruppen in Abhängigkeit von σ_1 des Lösungsmittels (Nr. der Solventien s. Tabella 1.u.2.), Δ_z : \circ ; Δ_E : \square .

tischen Solvens mit dem positiven Ende des molekularen Dipols³⁵⁻³⁷ erwartet werden muss, noch nicht in der Literatur beschrieben. In der Reihe Benzol, Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol sinkt die "Komplexbildungstendenz" erwartungsgemäss ebenfalls ab, wie man aus den gemessenen ASIS-Werten in Tabellen 1 und 2 ersieht.

Die "Komplexbildung" erfolgt, wie man aus der stärkeren Verschiebung des Hochfeldsignals gegenüber dem Tieffeldsignal der Dimethylaminogruppen erkennt, bevorzugt an der E-ständigen Gruppe. Dies steht in Übereinstimmung mit den höheren Rotationsbarrieren um diese partiellen Doppelbindungen,^{7b} die auf eine höhere Positivierung der E-N(CH₃)₂-Gruppe schliessen lässt. Auf der Grundlage der hier diskutierten ASIS-Effekte lässt sich die Veränderung der Aufspaltung $\Delta\nu$ befriedigend deuten. Es sei hier noch einmal darauf verwiesen, dass der ASIS-Effekt nicht parallel zur Solvenspolarität (E_T und damit auch zu ΔG_c^\ddagger) verläuft.



Bei der Diskussion des Lösungsmiteleinflusses auf die CC-Doppelbindungsrotation sollte man die "Komplexbildung" von Substrat und Aromat nicht ausser Acht lassen. Der Übergangszustand der Rotation wird durch die "Komplexbildung" energie-

tisch stärker begünstigt als der Grundzustand. Dadurch liesse sich der kleinere E_a -Wert im aromatischen Solvens erklären. Gleichzeitig würde durch die grössere Ordnung der Lösungsmittelhülle die Solvatationsentropie im Übergangszustand abnehmen (ΔS^\ddagger also stärker negativ). Das bedeutet nicht, dass die Rotation im aromatischen Solvens im ständigen thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt (Extremfall B, s.S. 6). Wir nehmen vielmehr an, dass durch die leichte Polarisierbarkeit der aromatischen π -Elektronen die Wechselwirkung Substrat-Aromat im Übergangszustand stärker und damit der lockere dynamische "Komplex" (Substrat-Aromat) unter Zunahme der Ordnung stabilisiert wird. Aromatische Lösungsmittel (z.B. Nitrobenzol), die keine starken "Solvenskomplexe" mit dem Substrat im Grundzustand bilden, sollten dementsprechend ähnliche ΔS^\ddagger -Werte wie nicht-aromatische Lösungsmittel aufweisen. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Verbindungen 1 und 2 sind bereits in der Literatur beschrieben.^{7b} Die Verbindungen 3-7 wurden durch Umsetzung der Chlorformamidiniumchloride³⁹ mit den entsprechenden Benzylcyaniden nach folgender Vorschrift hergestellt.

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.05 mol des Chlorformamidiniumchlorids in 20 ml absol. Acetonitril werden unter Eiskühlung 0.05 mol des substituierten Benzylcyanids, gelöst in Acetonitril, und anschliessend 0.15 mol Triäthylamin getropft. Man kocht ca 5-10 h unter Rückfluss und filtriert nach dem Abkühlen das ausgeschiedene Triäthylammoniumchlorid ab. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde entweder aus Ben-

Tabelle 5. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten der hergestellten Ketenamine

Nr.	%		Summenformel (Molgew.)	Analyse			
	Ausbeute	Schmp. ^a		C	H	N	
3	20	112–113	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ (227·32)	Ber.	73·96	6·21	18·40
				Gef.	73·61	6·40	18·28
4	43	138–139	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ Cl (247·72)	Ber.	63·02	6·08	16·97
				Gef.	62·67	5·96	16·68
5	33	169	C ₁₄ H ₁₆ N ₃ Br (306·22)	Ber.	54·91	5·27	13·72
				Gef.	54·71	5·31	13·76
6	15	214	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ (272·31)	Ber.	61·75	5·92	20·57
				Gef.	61·51	5·92	19·76
7	18 ^b	67–68	C ₂₃ H ₂₂ N ₄ O ₂ (410·49)	Ber.	73·15	5·40	13·65
				Gef.	72·88	5·41	13·76

^a Schmelzpunkte unkorrigiert.

^b Das Chlorformamidiniumchlorid erhält man durch Umsetzung des 1,3-Dibenzylimidazolidon-(2)⁴⁰ mit Phosgen in der üblichen Weise.⁴¹

zol/Methylenchlorid umkristallisiert oder mit Aceton/Hexan säulenchromatographiert. Ausbeuten, analytische Daten und Schmelzpunkte enthält Tabelle 5.

Aufnahme der NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit Ausnahme derjenigen für die Linienformanalyse an einem 60 MHz-Gerät des Typs A60 der Firma Varian aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Die auf TMS bezogenen δ-Werte sind auf 0·03 ppm genau.

Die Temperatur wurde durch das Zusatzgerät V6040 geregelt. Die Temperaturmessung⁴² erfolgte mit einer Methanolkapillare (T < 37°C) bzw. mit einer Glycolkapillare (T > 37°C). Bei einem absoluten Messfehler von ±2°C bei der Bestimmung der Koaleszenztemperatur und ±2 Hz bei der Signalaufspaltung ergibt sich ein systematischer Fehler von ±0·3 kcal/mol bei der Berechnung der freien Aktivierungsenthalpien ΔG_‡. Sämtliche Messungen wurden mit einer 0·2 M Lösung der jeweiligen Substanz durchgeführt.

Messung und Berechnung der Linienform: Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren für die Linienformanalyse erfolgte mit dem HX-90-Gerät der Firma Bruker, Karlsruhe, bei einer Messfrequenz von 90 MHz. Die NMR-Spektren im Lösungsmittel CD₃CN wurden im Bereich von 305–385 K und in C₆D₆Br im Bereich von 328–418 K aufgenommen (jeweils als 0·2 M Lösung). Die Temperatur der Probe wurde mit einem Thermolement unterhalb der Probe eingestellt und mit Hilfe einer Äthylenglycol-Kapillare in der Probe überprüft. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt ±0·5°C. In der Nähe der Koaleszenztemperatur erfolgte die Messung in Abständen von einem Grad, sonst in Abständen von fünf Grad. Die Voraussetzung für eine exakte Linienformanalyse ist die Lorentz-Form der NMR-Linien; dementsprechend wurde die Amplitude der Radiofrequenz (H₁), um Sättigung zu vermeiden, klein gewählt (das H₁-Feld konnte proportional zur Intensität um den Faktor 6 verstärkt werden). Ausserdem wurde die sweep-Rate entsprechend klein gewählt: 0·24 Hz/s. Für die Berechnung der Spektren mit Hilfe des "CLATUX"-Programmes,⁴³ dessen Plotter-Routine für die Frankfurter Rechenanlage umgeschrieben wurde, sind folgende Parameter nötig: Differenz der chemischen Verschiebung Δν in Form von ν₂ und ν_E (Im Bereich des langsamen Austausches lässt sich die chemische Verschiebung ohne Austausch direkt aus dem

Spektrum ermitteln. Für die Berechnungen in der Nähe und oberhalb der Koaleszenztemperatur wurde Δν linear extrapoliert. Bezüglich der Problematik der Extrapolation vgl. l.c. 43–45), Relaxationszeit T_{2Z} und T_{2E} (näherungsweise wurde T_{2Z} = T_{2E} = T_{2TMS} gesetzt^{45,46}). Der Bereich für die Berechnung: 100 Hz (Δν ± 35 Hz), die Höhe der Signale und der Massstab ergaben sich aus den Aufnahmebedingungen der Spektren. Die mittlere Lebensdauer τ wurde zunächst mit Hilfe von Näherungsverfahren^{47,48} abgeschätzt und dann durch Variation den gemessenen Spektren optimal angeglichen. Die so durch visuellen Vergleich der gemessenen mit den berechneten Spektren erhaltenen τ-Werte (k = 1/2τ) wurden mit den entsprechenden Temperaturen über die Arrhenius-Gleichung mit Hilfe des Rechenprogramms "SIMPEL" nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verknüpft. Dieses Programm liefert neben der Aktivierungsenergie E, die Werte für ΔH[‡], ΔG[‡], ΔS[‡] und A. Für die Genauigkeit der mittleren Lebensdauer τ wurde in erster Näherung die sich aus der Rechnung ergebende Standardabweichung angesetzt.

Danksagungs—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Dem Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt a.M. sind wir für die Überlassung von Computerzeit zu Dank verpflichtet. Ausserdem danken wir Herrn Professor Dr. H. Oelschläger für die grosszügige Gewährung von Messzeit am A60-Gerät am Pharmazeutischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

LITERATUR

- ¹XXVII. Mitteilung: H. Kessler und D. Rosenthal, *Tetrahedron Letters* 393 (1973)
²Eine Übersicht findet man bei: H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Topics in Stereochem.* 7, 295 (1973)
³Ref 4. Anmerkung auf S. 238
⁴H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed.* 9, 219 (1970)
⁵K. Herbig, R. Huisgen und J. Huber, *Chem. Ber.* 99, 2546 (1966)
⁶G. Isaksson, J. Sandström und I. Wennerbeck, *Tetrahedron Letters* 2233 (1967); ⁷J. Sandström und I. Wennerbeck, *Chem. Commun.* 306 (1969); ⁸J. Sandström und

- I. Wennerbeck, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1191 (1970); ⁴J. Sandström und I. Wennerbeck, *Chem. Commun.* 1088 (1971); ¹I. Wennerbeck und J. Sandström, *Org. Magn. Resonance* **4**, 783 (1972)
- ^{7a}H. Kessler, *Angew. Chem.* **80**, 971 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, 898 (1968); ^bH. Kessler, *Chem. Ber.* **103**, 973 (1970)
- ^{8a}Y. Shvo, E. C. Taylor und J. Bartulin, *Tetrahedron Letters* 3259 (1967); ^bY. Shvo und H. Shanan-Atidi, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6683, 6689 (1969); ^cY. Shvo und I. Belski, *Tetrahedron* **25**, 4649 (1969)
- ⁹A. S. Kende, P. T. Izzo und W. Fulmor, *Tetrahedron Letters* 3697 (1966)
- ¹⁰J. H. Crabtree und D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5384 (1967)
- ¹¹T. Eicher und N. Pelz, *Chem. Ber.* **103**, 2647 (1970)
- ^{12a}A. Mannschreck und U. Kölle, *Angew. Chem.* **81**, 540 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 528 (1969); ^bA. Mannschreck und B. Kolb, *Chem. Ber.* **105**, 696 (1972)
- ¹³G. Seitz, *Tetrahedron Letters* 2305 (1968)
- ¹⁴A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 143 (1967); 1053 (1968); *J. Chem. Soc. B* 111 (1969)
- ¹⁵H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4961 (1971)
- ¹⁶A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meizer, *Ibid.* **88**, 3185 (1966)
- ¹⁷H. Kessler und D. Leibfritz, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 53 (1970)
- ¹⁸J. Sandström und I. Wennerbeck, *Chem. Commun.* 1088 (1971)
- ¹⁹H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* 4289, 4293, 4297 (1970)
- ²⁰J. B. Lambert, W. I. Oliver und B. S. Packard, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 933 (1971)
- ²¹F. G. Ridell, J. M. Lehn und J. Wagner, *Chem. Commun.* 1403 (1968)
- ²²K. Dimroth, C. Reichard, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963); C. Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der Organischen Chemie*, Chemische Taschenbücher, Bd. 4, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1969
- ²³I. O. Sutherland, *Ann. Rep. in NMR-Spectroscopy* **4**, 71 (1971)
- ²⁴L. W. Reeves, *Advan. in Phys. Org. Chem.* **3**, 187 (1965)
- ²⁵G. Binsch, *Top. in Stereochem.* **3**, 97 (1968)
- ²⁶K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971
- ²⁷E. A. Allan, R. F. Hobson, L. W. Reeves und K. N. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6604 (1972)
- ²⁸A. Frost und R. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chem. Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1967
- ²⁹H. G. Grimm, H. Ruf und H. Wolff, *Z. Phys. Chem. B* **13**, 301 (1931)
- ³⁰R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 312 (1969) und dort zitierte Literatur
- ³¹I. Wennerbeck und J. Sandström, *Org. Magn. Resonance* **4**, 783 (1972)
- ³²J. Sandström und I. Wennerbeck, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1191 (1970)
- ³³J. D. Reinheimer, J. D. Harley und W. W. Meyers, *J. Org. Chem.* **28**, 1575 (1963)
- ³⁴I. Leupold, H. Musso und J. Vicar, *Chem. Ber.* **104**, 40 (1971)
- ³⁵P. Laszlo, *Progr. in NMR-Spectroscopy* **3**, 231 (1967)
- ³⁶J. Ronayne und D. H. Williams, *Ann. Rev. of NMR Spectroscopy* **2**, 83 (1969)
- ³⁷R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York und London, 1969
- ³⁸H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1964
- ³⁹H. Kessler und H. O. Kalinowski, *Liebigs Ann. Chem.* **743**, 1 (1971)
- ⁴⁰G. Lob, *Rec. Trac. Chim. Pays-Bas* **55**, 859 (1936)
- ⁴¹H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, *Chem. Ber.* **97**, 1232 (1964)
- ⁴²A. L. van Geet, *Analyt. Chem.* **40**, 2227 (1968); **42**, 679 (1970)
- ⁴³H. S. Gutowsky, J. Jonas und T. H. Siddall III, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4300 (1967)
- ⁴⁴A. Jaeschke, H. Muench, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, *J. Mol. Spectroscopy* **31**, 14 (1969)
- ⁴⁵R. R. Shoup, E. D. Becker und M. L. McNeel, *J. Phys. Chem.* **76**, 71 (1972)
- ⁴⁶F. A. Anet und A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 760 (1967)
- ⁴⁷H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966)
- ⁴⁸T. Drakenberg, K. J. Dahlquist und S. Forsen, *Acta Chem. Scand.* **24**, 694 (1970)