

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Die Stereochemie von Acethydrziden*

Summary

Using the dipole moments of the acethydrzides I, II and III the stereochemistry at the C-N-bond has been determined. The results in benzene solution are conclusive for the anti-periplanar conformation A.

In einer früheren Arbeit¹ wurden die NMR-Spektren der Acethydrzide I, II und III diskutiert. Auf Grund der Aufspaltung der N-H- und CH₃-Signale liegen I, II und III in einem Gleichgewicht von zwei Konformeren A und B vor; die Lage des Gleichgewichtes ist vom Lösungsmittel abhängig, und aus der Änderung der Populationen mit der Temperatur ließ sich die freie Aktivierungsenthalpie zu etwa 18 kcal/Mol abschätzen. Die NMR-Spektren erlaubten keine Zuordnung zu einer der Strukturformeln A oder B². Zur Lösung dieser Aufgabe, die von Interesse im Zusammenhang mit der Konformation der N-Alkyl-amide (C und D)^{3,4} ist, wurden die Dipolmomente der Hydrzide gemessen. Die in benzolischer Lösung gefundenen Werte sowie die berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

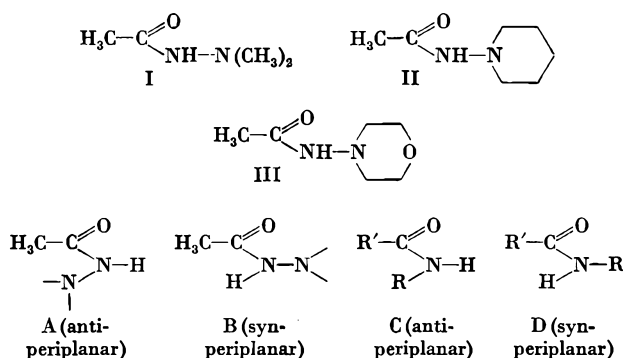


Tabelle 1. Polarisierungen (∞P_2), Molekularrefraktionen (R_D) und Dipolmomente (μ) (in benzolischer Lösung) von I, II und III

Temperatur	R_D^{20} cm ³	∞P_2 cm ³	μ (in D)		μ berechnet in D			
			$\mu(5\%)$	$\mu(15\%)$	ap(A)	sp(B)	93% ap	93% sp
15	27,92 ^b	212,1	2,98	2,96				
I 25	27,92	226,4	3,10	3,08	3,12	4,23	3,21	4,16
50	27,92	251,5	3,30	3,28				
II 25	39,7 ^c	290,0	3,48	3,45	3,20	4,21	3,28	4,15
III 25	36,8 ^c	187,7	2,70	2,67	2,43	4,50	2,63	4,39

- a) Berechnet mit der Korrektur von 5% bzw. 15% des R_D -Wertes für die Atompolarisation.
 b) Experimentell gefunden: $n_D^{20} = 1,4499$; $d^{20} = 0,9830$.
 c) Berechnet aus dem Wert für I und den von VOGEL⁵ angegebenen Inkrementen.

Die Dipolmomente wurden durch graphische Vektoraddition mit folgenden Inkrementen berechnet: H-C 0,3 D; C-O 0,74 D; C=O 2,5 D; C-N 0,45 D; N-H 1,31 D. Als Valenzwinkel am Carbonyl-C-Atom und am Amid-N-Atom wurde 120° eingesetzt. Für das zweite N-Atom wurde pyramidale Konfiguration mit 109° als Valenzwinkel und freier Drehbarkeit um die N-N-Bindung angenommen. Für den Piperidin- und Morpholin-Ring wurde die Sesselkonformation mit einem 1:1-Gemisch der äquatorialen und axialen Substitution am Ring-N-Atom⁶ berücksichtigt. Diese konformative Lage des Substituenten beeinflusst das resultierende Dipolmoment unwesentlich. Von größerer Bedeutung ist das mesomere Moment, welches der polaren Grenzform der Hydrzide mit C=N-Bindung gerecht werden soll. Dieses mesomere Moment wurde aus zwei Komponenten zu je 0,45 D ausgedrückt, wobei der eine Teil dem Moment der C=O-Gruppe zugezählt wurde; der zweite Teil kompensiert das Moment der C-N-Bindung. Das Resultat entspricht einem von N zu O gerichteten Moment von 0,8 D. Basierend auf etwas verschiedenen Bindungsmomenten, berechneten LUMBROSO und Mitarbeiter⁷ für die analoge Größe 0,73 D. Die Einsetzung dieser Korrektur ist notwendig, da ohne diese die berechneten Werte mit den experimentell gefundenen Momenten einfacher Modellverbindungen, wie Acetamid und Dimethylacetamid⁸, nicht in Einklang stehen würden.

Die Dipolmomentmessungen wurden in benzolischer Lösung ausgeführt. Aus den NMR-Spektren war bekannt**, daß in diesem Lösungsmittel die beiden Konfor-

* Eingegangen am 29. August 1972.

** Das Verhältnis der Konformeren A und B in benzolischer Lösung war in der ersten Mitteilung¹ nicht angeführt. Es wurde in der Zwischenzeit bestimmt; dabei wurden bei 36° die folgenden Verhältniszahlen gefunden:

Hexadeuterobenzol: A : B = 93 : 7

Octadeuterodioxan: A : B = 77 : 23

¹ H.P.HÄRTER, M.NEUENSCHWANDER und O.SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 649.

² Zur Nomenklatur anti-periplanar und syn-periplanar vgl. W. KLYNE und V.PRELOC, *Experientia* 16 (1960) 521.

³ W.W.BATES und M.E.HOBBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2151; R.B.COREY und L.PAULING, *Proc. Royal Soc. London B* 141 (1953) 10; A.KOTERA, S.SHIBATA und K.SONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6183; Y.KOYAMA, T.SHIMANOUCI und Y.ITAKA, *Acta Crystallogr.* 27 B (1971) 940.

⁴ C.N.R.RAO, K.G.RAO, A.GOEL und D.BALASUBRAMANIAN, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3077.

⁵ A.I.VOGEL, *J. Chem. Soc.* 1948, 1833.

⁶ M.ARONEY und R.J.W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1960, 2161.

⁷ H.LUMBROSO, C.PIGENET und P.REYNAUD, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 264 C (1967) 732.

⁸ A.L.MCCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco/London 1963.

meren im Verhältnis 93 : 7 vorliegen. In Tabelle 1 sind die berechneten Werte der Dipolmomente für die beiden Gemische angegeben. Aus dem Vergleich der Zahlenwerte läßt sich ersehen, daß in diesem Lösungsmittel die *anti-periplanare Konformation A* überwiegt. Neben der Übereinstimmung der erwähnten Zahlenwerte in Tabelle 1 spricht die analoge Reihenfolge $II > I > III$, sowohl in den berechneten wie in den gefundenen Werten, für die Richtigkeit der zur Berechnung eingesetzten Parameter*.

Diese Ableitung der Stereochemie wird durch zwei weitere unabhängige Beobachtungen gestützt. Die erste betrifft die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes, welche an I untersucht wurde. Mit steigender Temperatur nimmt das Moment zu (vgl. Tabelle 1) entsprechend einer Vergrößerung des Anteiles der syn-periplanaren Konformation mit größerer Polarität. Dies spricht dafür, daß bei 20° die Form A überwiegt. Die zweite Beobachtung bezieht sich auf die im NMR-Spektrum festgestellte Verschiebung des Gleichgewichtes der beiden Formen mit Änderung des Lösungsmittels. Der Anteil des Konformeren mit größerer Polarität (B) wird dabei in Lösungsmitteln höherer Polarität zu-

nehmen. In unpolaren Lösungsmitteln überwiegt somit die weniger polare Form A.

Wenn die Ableitung der Konformation A in benzolischer Lösung richtig ist, so steht dies im Gegensatz zur Stereochemie der sekundären Amide, die überwiegt in der syn-periplanaren Konformation D vorliegen^{3,4}. Die Ursachen der Präferenz der Form D über die anti-periplanare Konformation C sind noch wenig geklärt. Sterische Effekte können das Gleichgewicht zugunsten von C verschieben⁴, z. B. in den Formamiden, in welchen sich offenbar die kleinere sterische Wechselwirkung mit dem Formyl-Wasserstoff-Atom gegenüber dem Sauerstoffatom geltend macht. Auch Phenylacetamide nehmen regelwidrig die anti-periplanare Konformation ein, wobei eine Deutung bisher nicht möglich war. In Analogie zu den hier untersuchten Hydraziden nimmt bei den erwähnten Amiden die syn-periplanare Konformation in Lösungsmitteln größerer Polarität zu⁴.

Die Dipolmomentmessungen wurden nach früher beschriebener Methode¹⁰ durchgeführt.

Wir danken Herrn I. CIBULKA und Frau M. KUTHANOVÁ für die Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Dichten, die unter der Leitung von Herrn Dr. V. JEHLIČKA am Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie, Prag, ausgeführt wurden.

O. EXNER, H. P. HÄRTER, U. STAUSS und O. SCHINDLER

J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, und Forschungsinstitut Wander AG, Bern

* Die Sicherheit in der Aussage hängt von der Differenz der berechneten Größen (μ_A und μ_B), von der Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert (μ_{exp}) und dem Standardfehler (σ) der Berechnung ab. Die Wahrscheinlichkeit (P), daß I, II und III tatsächlich die zugeordneten Strukturen besitzen, läßt sich nach⁹ ausdrücken durch:

$$P = \{1 + \exp [(\mu_A + \mu_B - 2\mu_{exp})(\mu_A - \mu_B) / 2\sigma^2]\}^{-1}$$

Mit der Schätzung $\sigma = 0,40$ resultieren für die anti-periplanare Konformation von I, II und III die Wahrscheinlichkeiten P 0,973, 0,81 und 0,9999. Wenn man annimmt, daß die drei Derivate dieselbe Konformation haben müssen, so steigt die Wahrscheinlichkeit nach Gleichung (41)⁹ auf den erstaunlichen Wert von 0,9999991.

⁹ O. EXNER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 35 (1970) 187, und zwar Gleichung 39.

¹⁰ O. EXNER und V. JEHLIČKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 30 (1965) 639; O. EXNER, *ibid.* 30 (1965) 652.