

64. Die Bestimmung der Energiebarriere für die gehinderte interne Rotation in N,N-Dimethylformamid durch Protonenresonanz-Spektroskopie

von F. Conti und W. von Phillipsborn

(13. I. 67)

In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten [1] [2] wurde die Bestimmung der Aktivierungsenergien von Austauschreaktionen durch hoch auflösende Kernresonanz kritisch untersucht. Die grundsätzlichen Quellen systematischer Fehler wurden aufgezeigt und mit der Tatsache in Beziehung gebracht, dass sehr verschiedene Energiewerte für die gleichen Verbindungen in der Literatur beschrieben wurden. Einige Vorschläge für eine Minimisierung dieser Fehler sind gemacht worden. N,N-Dimethylformamid gehört zu den am intensivsten studierten Verbindungen. Für die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS wurden Werte für ΔE zwischen 7 und 24 Kcal/Mol [3] mit Frequenzfaktoren $\log \nu_0$, welche von 3 bis 13 variieren, erhalten.

Die Anwendung der sorgfältigeren Ansätze [1] zur Bestimmung dieser Parameter lieferte Werte von $\Delta E = 26$ Kcal/Mol und $\log \nu_0 = 16$. Unter den angewandten experimentellen Bedingungen, d. h. mit Hilfe eines 60-MHz-Feld-Frequenz-stabilisierten Spektrometers und einer genauen Temperaturkontrolle durch ein Thermoelement, mussten die erhaltenen Resultate als optimal betrachtet werden.

Eine offene Frage in der allgemeinen Diskussion dieser letzten Arbeit [1] blieb jedoch, ob Spektrometer mit noch höherer Feldstärke und homogenerem Feld die erhaltenen Werte wesentlich beeinflussen könnten. Ferner wurde diskutiert, ob die beiden unterschiedlichen Aufspaltungen [1] [2] der Methylsignale durch Spinkopplung mit dem *cis*- bzw. *trans*-oiden Formylproton, insbesondere auch in der protonierten Form des Amids [1] [4], von Bedeutung sein könnten. Eine Abschätzung des Fehlers, welcher aus einer Vernachlässigung der Spin-Spin-Kopplung in einem AB-System resultiert, wurde von GUTOWSKY *et al.* gegeben [2]. Im Fall des Dimethylformamids sind jedoch die beiden dem Austausch unterworfenen Species verschieden stark mit einem dritten Kern, dem Formylproton gekoppelt. Für diese Situation wurde durch Analyse der Linienformen gezeigt [3d] [4], dass aus einer Vernachlässigung der beiden Spinkopplungen zwar keine signifikante Änderung von ΔE für Dimethylformamid, wohl aber für seine protonierte Form DMF-H⁺ zu erwarten sein sollte.

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun diese Punkte experimentell untersucht, um die bisher erhaltenen Aktivierungsparameter für Dimethylformamid nochmals kritisch zu prüfen. Es wurde ein von den bisherigen Instrumenten verschiedenes Feld-Frequenz-stabilisiertes Spektrometer verwendet, welches bei 23,4 Kilogauss und 100 MHz arbeitet. Hiermit konnten auch bei Dimethylformamid selbst (DMF) die Spinkopplungen durch «frequency-sweep» Doppelresonanz eliminiert werden. Die Anwendbarkeit dieser homonuclearen Doppelresonanz bei kinetischen Messungen ist von uns bereits in einer kürzlich erschienenen Arbeit [5] beschrieben worden. Ferner konnte durch die Messung von Monodeutero-dimethylformamid DC(O)N(CH₃)₂

(DMF-d) bei 60 MHz eine etwa vergleichbare Situation geschaffen werden, da die Spinkopplungen (beide $< 1,5$ Hz) in dieser Verbindung um den Faktor $\sim 6,5$ reduziert sind. Während für die neutrale Molekel die Kinetik unter diesen beiden verschiedenen «Entkopplungs»-Bedingungen studiert wurde, hat man die protonierte Species DMF-H⁺ nur mit der deuterierten Form DMF-d-H⁺ verglichen.

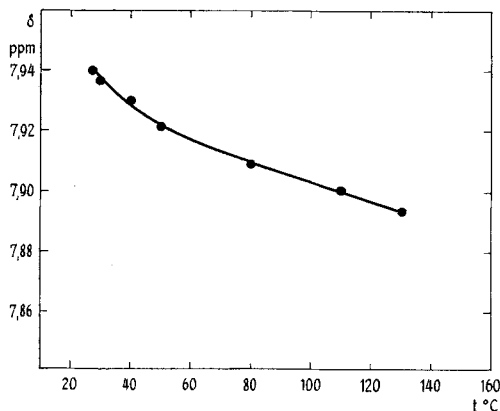


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Formylprotons in DMF
δ-Werte in ppm relativ zu Hexamethyldisiloxan als internem Standard

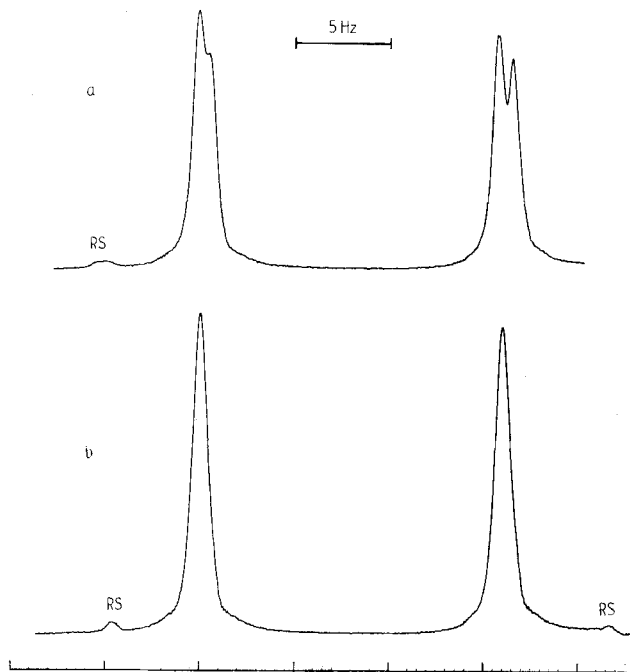


Fig. 2. 100-MHz-Protonenresonanz-Spektren der Methylregion von Dimethylformamid bei 50°C

a) Normalspektrum; b) Doppelresonanzspektrum

RS = Rotationsseitenbanden

In allen diesen Messungen wurden die experimentellen Quellen für systematische Fehler soweit als möglich eliminiert [1]. Weiterhin hat man bei den Experimenten unter Doppelresonanz-Bedingungen die Modulationsfrequenz ω_2 des intensiven Feldes H_2 der Temperaturabhängigkeit der Resonanz des Formylprotons angepasst (Fig. 1). Der Wert für $d\omega_\infty$ wurde durch Extrapolation auf den Koaleszenzpunkt T_c erhalten. Eine Variation von $d\omega_\infty$ innerhalb des Koaleszenzbereiches hat entsprechend der geringen Änderung des extrapolierten $d\omega$ in diesem Gebiet keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivierungsparameter ΔE , $\Delta G^\ddagger$ und ν_0 .

Die 100-MHz-Spektren, welche ohne und mit Entkopplung erhalten wurden, sind in Fig. 2 abgebildet. Die unterschiedlichen Aufspaltungen und Signalbreiten der Methylprotonen sind unter Doppelresonanz-Bedingungen vollständig eliminiert, und es werden zwei symmetrische Methylsingulette von perfekter Linienform gemessen. Hierdurch können wir also die experimentellen Linienformen den theoretischen LORENTZ-Kurven für das Zweizentren-Modell weitestgehend anpassen. Die Darstellung der ARRHENIUS-Beziehung für dieses Experiment ist in Fig. 3 gegeben.

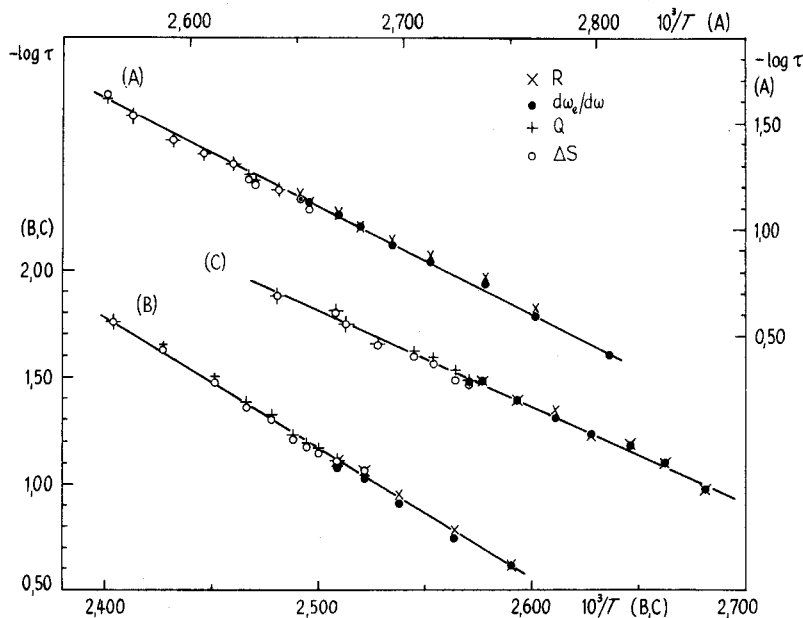


Fig. 3. Darstellung der ARRHENIUS-Beziehung

(A) für DMF-d-H⁺ und (B) für DMF-d, aus den 60-MHz-Spektren; (C) für DMF aus den 100-MHz-Spektren

Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse in der Tabelle zeigt gute Übereinstimmung für die Werte von ΔE und $\log \nu_0$, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erhalten wurden. Bemerkenswert ist, dass die Aktivierungsenergien, ermittelt bei verschiedenen Resonanzfrequenzen mit und ohne Entkopplung, nicht stärker von einem mittleren Wert von 24 Kcal/Mol abweichen, als es dem für diese Methode typischen Fehler von ± 2 Kcal/Mol entspricht. Der hierzu gehörige mittlere Frequenzfaktor ist $\log \nu_0 = 14,5$. Die aus der EYRING-Beziehung [6] berechneten freien Ent-

halpien ΔG^* stehen für alle vier Dimethylformamid-Arten in guter Übereinstimmung mit einem gemittelten Wert von 21,8 Kcal/Mol.

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir den Schluss, dass früher publizierte Werte von $\Delta E < 20$ Kcal/Mol für Dimethylformamid wegen schwerwiegender systematischer Fehler [1] [2] nicht richtig sein können. Es ist unwahrscheinlich, dass künftige Messungen unter wiederum veränderten Bedingungen zu Werten führen, welche von denjenigen in dieser Arbeit wesentlich abweichen werden.

Messwerte

Substanz	Apparative Bedingungen	T_c (°C)	$\frac{d\omega_\infty}{\pi}$ (Hz)	$\frac{d\omega_\infty}{\pi}$ (Hz)	korrr. $t = \frac{1}{T_2 d\omega}$	ΔE (Kcal/Mol)	$\log \nu_0$	$\Delta G_{25}^\ddagger$ (Kcal/Mol)
DMF	HA-100 Doppelresonanz	116,0	16,0	14,6	0,068	22,0	13	21,7
	A-60*)	113,0	10,8	8,75	0,125	26,0	16	21,6
DMF-d	A-60	125,5	8,0	7,5	0,113	27,4	16	23,0
DMF-H ⁺	A-60	99,0	8,2	7,5	0,250	26,0	16	21,6
DMF-d-H ⁺	A-60	104,0	7,5	7,3	0,151	24,0	15	21,0

*) Die Messwerte dieser Zeile sind [1] entnommen.

Die Aktivierungsparameter für Dimethylformamid und Deuterodimethylformamid in Trifluoressigsäure-Lösung (DMF-H⁺ und DMF-d-H⁺), wobei Protonierung am Sauerstoff erfolgt¹⁾ [3d] [7], sind nicht wesentlich verschieden von den Daten der neutralen Verbindungen. Auf den ersten Blick könnte man eine Erhöhung von ΔE als Folge eines verstärkten C-N-Doppelbindungscharakters erwarten. Jedoch dürfte ein solcher Vergleich der Ergebnisse an der Neutralform, welche Dipolcharakter hat und assoziiert ist [8], und der positiv geladenen Species unzulässig sein. Das Kation kann in Trifluoressigsäure verschiedenartige Solvate bilden, deren Natur bis jetzt unbekannt ist. Diese Medium-Einflüsse könnten durchaus zu Kompensationseffekten in den ΔE -Werten führen.

Die Autoren danken der Firma VARIAN AG, Zürich, für die grosszügige Gastfreundschaft in ihren Laboratorien und insbesondere Herrn J. MERKI für technische Hilfe. Diese Arbeit wurde unterstützt durch den CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE ITALIANO, den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sowie die STIFTUNG ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH.

Experimentelles. – Dimethylformamid *puriss.*, FLUKA AG, wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die deuterierte Verbindung DC(O)N(CH₃)₂ erhielt man aus DCOOH und Dimethylamin nach Standardvorschriften. Die Lösungen von DMF und DMF-d in CF₃COOH waren etwa 0,3M. Für die Messungen bei 60 MHz fand ein VARIAN-A-60-Spektrometer mit Messkopf und Kontrolleinheit für variable Temperaturen V-6040 Verwendung. Die Temperaturen wurden mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen, welches in eine Glaskapillare eingeschmolzen ist und direkt in die rotierende Probe eingeführt werden kann. Die 100-MHz-Spektren erhielt

¹⁾ Gleiche Werte für die Aktivierungsparameter wie in CF₃COOH wurden auch in konz. H₂SO₄ erhalten. Die Spinnkopplungen in DMF-H⁺ sind in beiden Lösungsmitteln gleich.

man mit einem VARIAN-HA-100-Instrument bei einer Geschwindigkeit der Frequenzänderung von 0,2 Hz/Sek. Hexamethyldisiloxan diene als internes lock-Signal. Die Doppelresonanz-Spektren wurden nach der «frequency-sweep»-Technik erhalten und die Modulationsfrequenz ω_2 des starken Feldes H_2 während der kinetischen Messungen ständig mit Hilfe eines Frequenzzählers HEWLETT-PACKARD 5532 A kontrolliert.

SUMMARY

A re-determination of the energy barrier for the internal rotation of N,N-dimethylformamide has been carried out by proton magnetic resonance under refined experimental conditions. Consistent data have been obtained for ΔE , $\Delta G^\ddagger$, and ν_0 from different experiments utilizing 60 Mc/s and 100 Mc/s spectrometers including homonuclear double resonance and the use of deuterium substitution. The results are compared with the range of values previously reported in the literature.

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich
Istituto di Chimica Fisica
Università di Roma

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CH. W. FRYER, F. CONTI & C. FRANCONI, *Ricerca scientif.* [2a] **35**, 3 (1965).
 - [2] A. ALLERHAND, H. S. GUTOWSKY, J. JONAS & R. A. MEINZER, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3185 (1966).
 - [3] a) H. S. GUTOWSKY & C. H. HOLM, *J. chem. Physics* **25**, 1228 (1956); b) J. N. SHOOLERY, *VARIAN Techn. Inform. Bull.* **2**, 7 (1957); c) W. D. PHILLIPS & C. E. LOONEY, *J. mol. Spectr.* **7**, 35 (1957); d) G. FRAENKEL & C. FRANCONI, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4478 (1960); e) M. T. ROGERS & J. C. WOODBREY, *J. physic. Chemistry* **66**, 540 (1962).
 - [4] C. FRANCONI, *Scienza e Tecnica*, N.S. **4**, 170 (1960).
 - [5] F. CONTI, C. H. EUGSTER & W. VON PHILIPSBORN, *Helv.* **49**, 2267 (1966).
 - [6] K. J. LAIDLER, «Chemical Kinetics» McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1965, S. 89.
 - [7] R. J. GILLESPIE & T. BIRCHALL, *Canad. J. Chemistry* **41**, 148 (1963).
 - [8] J. HATTON & R. E. RICHARDS, *Mol. Physics* **3**, 253 (1960); **5**, 139 (1962).
- A. FRATELLO, R. SCHUSTER & D. P. MILLER, *Mol. Physics* **11**, 597 (1966).

65. Optische Rotationsdispersion und Konfiguration bei Cardenoliden

von F. Burkhardt, W. Meier, A. Fürst und T. Reichstein

(13. I. 67)

Die Bestimmungen der optischen Rotationsdispersion (ORD) sowie des Zirkulardichroismus haben sich besonders in den letzten Jahren als äusserst wertvolle Hilfsmittel bei der Abklärung gewisser sterischer Fragen in der organischen Chemie erwiesen [1–8]. Besonders geeignet für solche Untersuchungen waren Ketone, da sie im leicht zugänglichen Gebiet des UV. (bei ca. 300 nm) eine Bande zeigen, die charakteristische COTTON-Effekte liefert, aber nur schwach absorbiert, so dass bequeme Messungen möglich sind. Die Oktanten-Regel [8] erlaubt theoretisch begründete Deutungen. Auch Schwefelverbindungen [9–15], Aromaten [16, 17], darunter viele Alkaloide [1, 6, 7, 18], Osmiumsäure-ester [19], Nitroverbindungen [20] usw. geben