

Mesomere Kationen, V<sup>1, 2)</sup>

## **$\pi$ -Donoreigenschaften von Sauerstoff und Schwefel – DNMR-Studien an aromatischen Uronium- und Thiouroniumsalzen zur Frage der planaren Inversion am Sauerstoff und Schwefel**

Hans-Otto Kalinowski\* und Horst Kessler

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität Gießen\*,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen, und

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Laboratorium Niederrad,  
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Eingegangen am 21. Juni 1978

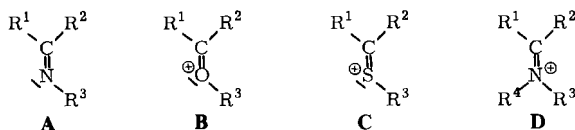
Die Energiebarrieren der *Z,E*-Topomerisierung an der partiellen C–O- bzw. C–S-Doppelbindung werden durch <sup>1</sup>H-DNMR-spektroskopische Untersuchungen an aromatischen Uronium- und Thiouroniumsalzen 1–4 nach dem Koaleszenzverfahren und z. T. durch vollständige Linienformanalyse bestimmt. Die Substituentenabhängigkeit der Isomerisierungsbarriere zeigt, daß die *Z,E*-Topomerisierung in beiden Verbindungsklassen nach dem Rotationsmechanismus erfolgt. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden an den isoelektronischen Guanidinen, die einen Inversionsmechanismus bevorzugen, was jedoch mit Hilfe der MO-Theorie verstanden werden kann. Der Vergleich der beobachteten Rotationsbarrieren mit denen in Guanidiniumsalzen führt zur folgenden Abstufung der Stabilisierung des benachbarten Carbeniumkohlenstoffes durch die Heteroatome: N > S > O. Diese Reihung steht in Übereinstimmung mit ab initio-Berechnungen zur  $\pi$ -Donorfähigkeit von Heteroelementen in den Verbindungen <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>X (X = OH, SH, NH<sub>2</sub>).

Mesomeric Cations, V<sup>1, 2)</sup>

### **$\pi$ -Donor Ability of Oxygen and Sulfur – DNMR Investigations of Aromatic Uronium- and Thiouronium Salts and the Question of Planar Inversion on Oxygen and Sulfur**

Energy barriers of *Z,E* topomerization about the partial C–O and C–S double bond have been determined by <sup>1</sup>H DNMR investigations of aromatic uronium and thiouronium salts 1–4 by the coalescence procedure and, in part, by total line shape analysis. The substituent effects prove a rotation mechanism in both classes of compounds, which is opposite to observations on isoelectronic guanidines, which isomerize by nitrogen inversion, and to theoretical calculations favoring an inversion of the oxygen in protonated formaldehyde CH<sub>2</sub>=<sup>+</sup>O–H. The different results with uronium salts may be rationalized by qualitative MO considerations. The comparison of the observed rotational barriers with those of guanidinium salts leads to following order of decreasing stabilization of adjacent carbenium carbon by hetero atoms: N > S > O. This is in agreement with ab initio calculations of the  $\pi$ -donor ability in compounds <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>X (X = OH, SH, NH<sub>2</sub>).

Die Frage des Mechanismus der *Z,E*-Isomerisierung von Iminen des Typs A wurde in der Literatur der letzten Jahre ausführlich diskutiert<sup>3)</sup> und kann heute aufgrund des



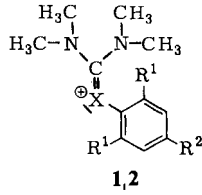
vorliegenden Datenmaterials dahingehend beantwortet werden, daß die Isomerisierung nach dem Inversionsmechanismus abläuft. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu untersuchen, nach welchem Mechanismus die Isomerisierung in den isoelektronischen Sauerstoff- und Schwefelanalogen **B** und **C** erfolgt. Verbindungen des Typs **D** können, wenn man von einem Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus absieht, nur über einen Rotationsprozeß isomerisieren. Die Problemstellung gewinnt zusätzliche Aktualität durch kürzlich publizierte theoretische Berechnungen über  $\pi$ -Elektronen-Donorfähigkeit von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in heterosubstituierten Carbenium-Ionen<sup>4)</sup>. Die ab initio-Berechnungen sagen für die Kationen  $\text{CH}_2\text{PH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{SH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{F}^+$  in dieser Reihenfolge eine abnehmende  $\pi$ -Donorfähigkeit der Heteroelemente voraus<sup>4)</sup>. Für das  $\text{CH}_2=\text{O}-\text{H}$  wird aus den Berechnungen ein Inversionsmechanismus mit einer Barriere von 58.5 kJ/mol, für das  $\text{CH}_2=\text{S}-\text{H}$  dagegen ein Rotationsmechanismus mit einer Barriere von 152.5 kJ/mol abgeleitet<sup>4)</sup>. Den Rechnungen zufolge sollten generell die Elemente der dritten Periode (P, S, Cl) bessere  $\pi$ -Elektronendonatoren sein als die der zweiten Periode (N, O, F). Die Donorfähigkeit der Heteroelemente findet Ausdruck in der Rotationsbarriere der partiellen Kohlenstoff-Heteroelement-Doppelbindung. Die Energiebarrieren für die *Z,E*-Isomerisierung in Verbindungen des Typs **B** und **C** in Abhängigkeit von den Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  sollten also Aufschluß geben über den Mechanismus der Isomerisierung und die  $\pi$ -Donorfähigkeit der Elemente Sauerstoff und Schwefel auf benachbarte kationische Zentren.

Oxonium- und Sulfoniumverbindungen des Typs **B** und **C** sind nur vereinzelt beschrieben<sup>5,6)</sup>. Dagegen sind Verbindungen mit Donorsubstituenten ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{OR}, \text{NR}_2$ ) schon in größerer Zahl bekannt<sup>5-7)</sup>. Die Synthese des äußerst reaktiven Methoxycarbenium-hexachloroantimonats  $\text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3^+ \text{SbCl}_6^-$  wurde erstmalig von Klages<sup>8)</sup> 1959 und 1973 erneut von Olah<sup>9)</sup>, allerdings als Hexafluoroantimonat, beschrieben, über die *Z,E*-Isomerisierung dieses Methoxycarbenium-hexafluoroantimonats wurde jedoch nichts berichtet.

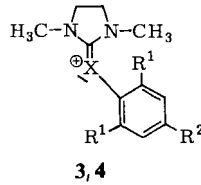
<sup>1</sup>H-DNMR-spektroskopisch gut untersucht sind die pentasubstituierten Guanidine (**A**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{Alkyl, Aryl, OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>10)</sup>) und die Guanidiniumsalze (**D**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{Alkyl, Aryl, OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}^4 = \text{H, CH}_3$ )<sup>11)</sup>. Für vergleichende Untersuchungen bieten sich daher die den Guanidinen entsprechenden Uronium- (**1**, **3**) und Thiouroniumsalze (**2**, **4**) für die dynamischen NMR-Untersuchungen an.

Die Unterscheidung zwischen Inversions- und Rotationsmechanismus bei der *Z,E*-Isomerisierung (s. Schema 1) ist durch die Untersuchung des Substituenteneinflusses möglich<sup>3)</sup>. Als Unterscheidungskriterium der beiden mechanistischen Alternativen (die natürlich nicht völlig streng als „entweder – oder“, sondern eher als „bevorzugt nach ... ablaufend“ aufzufassen sind)<sup>3, 12)</sup> hat sich der sterische Einfluß *ortho*-ständiger Substituenten in X-Aryl-Verbindungen bewährt<sup>3, 10, 11)</sup>. Für entsprechende Untersuchungen an Uronium- und Thiouroniumsalzen wurden die Verbindungen **1**, **2** und **4** (Tabb. 1 und 2) synthetisiert.

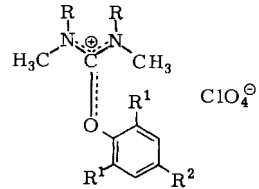
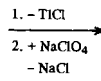
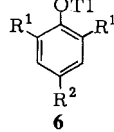
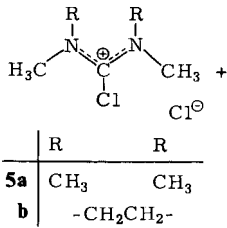
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
X = O <b>1a</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	H	H
<b>d</b>	H	COCH <sub>3</sub>
<b>e</b>	H	NO <sub>2</sub>
<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
<b>h</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>i</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>j</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
<b>k</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl
<b>l</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br
<b>m</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>n</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
X = O <b>3a</b>	H	H
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>c</b>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
<b>d</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>e</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl
<b>g</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>h</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN

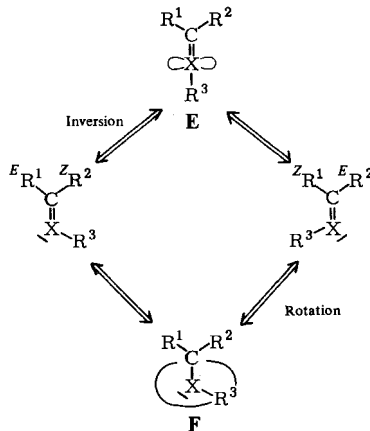


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
X = S <b>2,4a</b>	H	H
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>d</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>



	R	R
<b>1</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>3</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	

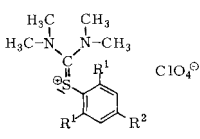
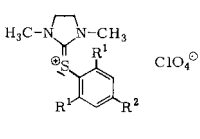
Schema 1. Mechanismen der *Z,E*-Isomerisierung (E und F repräsentieren die Übergangszustände)



Die Herstellung der Thiouroniumverbindungen **2** und **4** haben wir bereits beschrieben<sup>13, 14</sup>). Die Synthese der Uroniumverbindungen erfolgt prinzipiell nach der gleichen Methode durch Umsetzung der Chlorformamidiniumchloride **5a** und **b** mit den Thalliumphenolaten **6** oder Natriumphenolaten und wurde zum Teil ebenfalls schon beschrieben<sup>15</sup>). Die Uroniumverbindungen werden in Form der Perchlorate als gut kristallisierende, farblose Salze isoliert (siehe exp. Teil).

<sup>1</sup>H-DNMR-Untersuchungen an Thiouroniumsalzen liegen bereits vor<sup>14</sup>). Tab. 1 faßt die Ergebnisse für die *Z,E*-Diastereotopomerisierung an der partiellen C–S-Doppelbindung zusammen.

Tab. 1. DNMR-Parameter der *Z,E*-Diastereotopomerisierung der *S*-Arylthiouronium-perchlorate **2** und **4**<sup>14</sup>)

	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup>	$\Delta\nu^a)$ (Hz)	T <sub>c</sub> <sup>b)</sup> (°C)	$\Delta G_c^{*c)}$ (kJ/mol)	Solvens	
	<b>2a</b>	H	57 10	-83 -92	38.0 38.9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	67 13	-64 -73	41.8 42.6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<b>c</b>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40	-29	50.2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<b>d</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	+89	74.8	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO
	<b>4a</b>	H	—	< -115	< 31.8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	46	-107	33.4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<b>c</b>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	55	-80	38.9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<b>d</b>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75	+106	77.3	Trichlorbenzol

<sup>a)</sup> Aufspaltung der NCH<sub>3</sub>-Signale; für die Verbindungen **2a** und **b** wird die Auswertung durch die gleichzeitig einfrierende CN-Rotation erschwert (s. Text); die erste Angabe bezieht sich auf die Koaleszenz der beiden äußeren, die zweite Angabe auf die der beiden inneren Signale.

<sup>b)</sup> Koaleszenztemperatur.

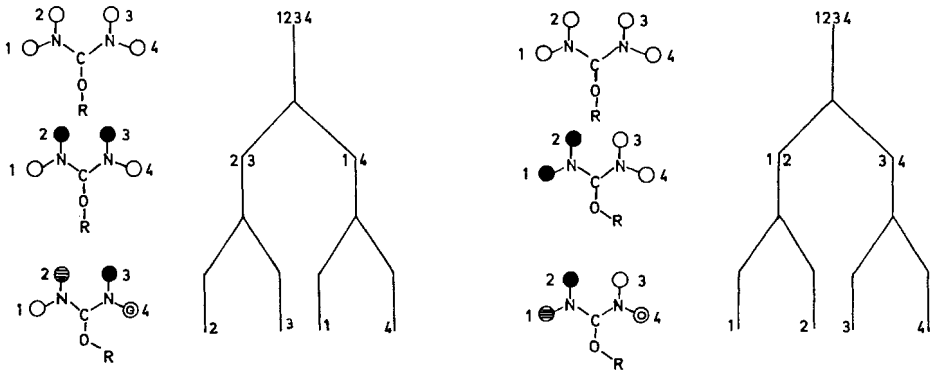
<sup>c)</sup> Die Fehler betragen für die Verbindungen **2a** und **d** 4 kJ/mol; für die anderen Verbindungen ±0.8 kJ/mol. Für **4a** wird eine Aufspaltung von 40 Hz angenommen.

Aus der Zunahme der freien Aktivierungsenthalpie mit zunehmender Größe der Substituenten R<sup>1</sup> wird auf einen Rotationsmechanismus der *Z,E*-Isomerisierung geschlossen.

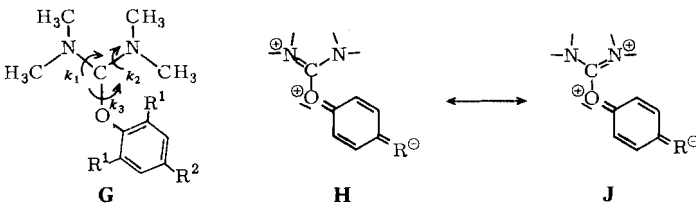
<sup>1</sup>H-DNMR-Spektren der Verbindungen **1a–g** zeigen bei Raumtemperatur für die Protonen der Dimethylaminogruppen ein Signal, das bei den *o,o'*-Di-*tert*-butylverbindungen **1h–n** etwas verbreitert ist. Beim Abkühlen spaltet das Signal in zwei Singulets auf (s. Tab. 2), von denen sich in **1h–n** das Hochfeldsignal noch ein weiteres Mal verdoppelt. Das Tieffeldsignal verändert sich nicht. Das Intensitätsverhältnis für die Dimethylaminoprotonen bei tiefer Temperatur (unter -90°C) beträgt schließlich 2:1:1. Insgesamt wurden drei Rotationsprozesse eingefroren: Die Rotationen an den beiden partiellen C–N-Doppelbindungen (gekennzeichnet durch die Geschwindigkeitskonstanten *k*<sub>1</sub> und *k*<sub>2</sub>) und die gehinderte Rotation an der partiellen C–O-Doppelbindung (Geschwindigkeitskonstante *k*<sub>3</sub>) (G). Ähnliche Aufspaltungsmuster wurden auch für Pentamethylguanidinium-Derivate<sup>11</sup>), Ketenaminale<sup>16</sup>) und Thiouroniumsalze **2** (siehe Tab. 1) gefunden. Für die Interpretation dieser Spektren gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

I. Von den drei bei Raumtemperatur schnellen Rotationsprozessen  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  werden beim Abkühlen zunächst die Prozesse  $k_1$  und  $k_2$  langsam, so daß das Signal der Methylgruppen in zwei Singulets aufspaltet, in denen die Methylgruppen 2,3 und 1,4 jeweils noch zusammenfallen. Die *Z,E*-Isomerisierung an der partiellen C–O-Doppelbindung ist weiterhin schnell (siehe Schema 2). Beim weiteren Abkühlen wird auch dieser Prozeß langsam, so daß eine Aufspaltung in ein Vierliniensystem zu erwarten ist. Die chemischen Verschiebungen von 1 und 2 bzw. 3 können jedoch zufällig gleich sein, so daß ein Dreiliniensystem mit dem Intensitätsverhältnis 2:1:1 resultiert. Innerhalb desselben ordnen wir der Methylgruppe 4 das Signal bei höchstem Feld zu, da die Anisotropie des Arylringes hier am stärksten wirksam sein sollte. Entsprechende Beobachtungen wurden auch bei den Guanidiniumverbindungen<sup>11)</sup> gemacht. Die restlichen Signale wurden in Analogie zu den Befunden in Ketenaminalen zugeordnet<sup>17)</sup>.

Schema 2. Aufspaltungsmuster des CH<sub>3</sub>-Signals von 1, links für  $k_1, k_2 < k_3$ , rechts für  $k_1, k_2 > k_3$



II. Beim Abkühlen wird zunächst die *Z,E*-Isomerisierung an der C–O-Bindung ( $k_3$ ) langsam. Das Signal spaltet daher in zwei Singulets 1,2 und 3,4 auf (Schema 2). Bei weiterem Abkühlen werden nun die Rotationen um die C–N-Bindungen ( $k_1$  und  $k_2$ ) eingefroren ( $k_1$  und  $k_2$  müssen nicht notwendigerweise gleich sein), so daß wiederum ein Vierliniensystem resultieren kann. Auch hier können wieder zufälligerweise 1 und 2 bzw. 2 und 3 zusammenfallen. Ein Aufspaltungsmuster mit den Intensitäten 1:2:1 wurde bei den Ketenaminalen gefunden<sup>16,17)</sup>. Hier haben also zufällig die Methylgruppen 2 und 3 die gleiche chemische Verschiebung.



Die beiden Alternativen sind durch den Einfluß von Substituenten in *para*-Stellung des Arylrings unterscheidbar. Elektronenziehende Substituenten sollten insbesondere die mesomeren Grenzformulierungen **H** und **J** begünstigen und damit die Rotation um die C–N-Bindungen erschweren (vgl. Lit.<sup>11)</sup>). Gleichzeitig sollte die Rotation um die C–O-Bindung durch den Einfluß solcher Substituenten erleichtert werden.

Ein weiteres Kriterium ergibt sich aus der Aufspaltungsgröße der Signale. Die durch langsame *Z,E*-Isomerisierung an der C–O-Bindung hervorgerufene Aufspaltung sollte aufgrund des Anisotropieeinflusses des Arylrings nennenswert größer sein als die Aufspaltung, die durch die gehinderte Rotation an der C–N-Bindung zustande kommt. Diese Diskussion setzt allerdings voraus, daß die Temperaturbereiche, in denen die verschiedenen Rotationen im Sinne der NMR-Zeitskala langsam werden, genügend voneinander getrennt sind. Für die Verbindungen **1a–g** ist dies sicher gewährleistet. Die erste Aufspaltung liegt im Bereich zwischen  $-50$  und  $-70^\circ\text{C}$ , die weitere unterhalb  $-100^\circ\text{C}$ . Aus Löslichkeits- und meßtechnischen Gründen wurde nur die erste Aufspaltung exakt vermessen. Die *tert*-Butylderivate **1h–n** zeigten dagegen in einem engen, aber gut zugänglichen Temperaturbereich ( $0$  bis  $-30^\circ\text{C}$ ) die gesamte Aufspaltung<sup>13)</sup>, so daß die Untersuchungen insbesondere an diesen Verbindungen durchgeführt wurden. Deren Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. DNMR-Parameter für die *Z,E*-Diastereotopomerisierung in *O*-Aryluroniumverbindungen **1a–n** nach dem Koaleszenzverfahren<sup>3)</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\Delta\nu$ (Hz)	$T_c$ (K)	$\Delta G^\ddagger$ Barriere <sup>c)</sup> (kJ/mol)		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\Delta\nu$ (Hz)	$T_c$ (K)	$\Delta G^\ddagger$ Barriere <sup>c)</sup> (kJ/mol)
<b>1a</b>	H	OCH <sub>3</sub>	20 <sup>a)</sup>	209	43.1	<b>1j</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	60	270 <sup>b)</sup>	54.4
<b>1b</b>	H	CH <sub>3</sub>	20 <sup>a)</sup>	214	44.8				83	248	49.4
<b>1c</b>	H	H	20 <sup>a)</sup>	216	45.2	<b>1k</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	55	265 <sup>b)</sup>	53.6
<b>1d</b>	H	COCH <sub>3</sub>	22 <sup>a)</sup>	219	46.0				78	245	49.0
<b>1e</b>	H	NO <sub>2</sub>	22 <sup>a)</sup>	223	46.9	<b>1l</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	53.5	266 <sup>b)</sup>	54.0
<b>1f</b>	CH <sub>3</sub>	H	22 <sup>a)</sup>	217	45.6				77	246	49.0
<b>1g</b>	<i>i</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	22 <sup>a)</sup>	207	43.1	<b>1m</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60	263 <sup>b)</sup>	53.1
<b>1h</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	56.5	277 <sup>b)</sup>	56.1	<b>1n</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	86	247	49.0
			79	246	49.4				59	261 <sup>b)</sup>	52.7
<b>1i</b>	<i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	55.5	274 <sup>b)</sup>	55.3				84	246	49.0
			81	249	49.8						

a) Meßfrequenz 60 MHz, alle anderen 90 MHz.

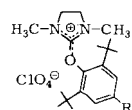
b) Koaleszenztemperatur nicht genau definiert, da beide Prozesse ähnliche Energiebarrieren haben.

c) Zuordnung siehe Text.

### <sup>1</sup>H-DNMR-Untersuchungen an den cyclischen Uroniumsalzen **3**

Die DNMR-spektroskopische Analyse der cyclischen Derivate **3** ist naturgemäß einfacher, da durch den Imidazolidinring C–N-Bindungsrotationen unmöglich sind. Die durch Rotation oder Inversion an der partiellen C–O-Doppelbindung eintretende Diastereotopomerisierung führt nur zum Austausch der *Z*- und *E*-ständigen Methylgruppen. Die Ergebnisse der Linienformanalysen<sup>19)</sup> für die Verbindungen **3d–h** sind

in Tab. 3 zusammengestellt. Für die Verbindungen **3a**, **b** und **c** liegt die Koaleszenztemperatur der NCH<sub>3</sub>-Signale unterhalb -100°C, so daß die freie Aktivierungsenthalpie nur abgeschätzt werden kann. Sie beträgt weniger als 32 kJ/mol. Eine Aufspaltung des Signals der *N*-Methylenprotonen konnte auch bei tiefer Temperatur in keinem Fall beobachtet werden<sup>21)</sup>.



Tab. 3. Aktivierungsparameter für die *Z,E*-Diastereotopomerisierung an der C–O-Bindung in cyclischen Uroniumverbindungen

Verbindung	R	Temperaturbereich (K)	$\Delta G_{298}^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (J/mol · grad)	$E_a$ (kJ/mol)	log <i>A</i>
<b>3d</b>	OCH <sub>3</sub>	376–278	62.8 ± 1.8	49.4 ± 1.6	-46.0 ± 3.8	51.9 ± 1.6	10.8
<b>e</b>	CH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	362–316	61.5 ± 3.2	57.3 ± 3.0	-13.8 ± 7.0	59.8 ± 3.1	12.5
<b>f</b>	Cl	372–263	61.1 ± 1.8	49.0 ± 1.6	-41.8 ± 3.0	51.5 ± 1.6	11.1
<b>g</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	379–242	59.4 ± 2.3	43.9 ± 1.6	-52.7 ± 3.7	46.5 ± 1.7	10.5
<b>h</b>	CN	346–249	58.2 ± 2.2	43.1 ± 1.6	-50.7 ± 3.7	45.6 ± 1.7	10.6

<sup>a)</sup> Die Linienformanalyse dieser Verbindung konnte nur für einen kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden, da unterhalb der Koaleszenz das Signal der *p*-CH<sub>3</sub>-Gruppe und das Hochfeldsignal (*Z*-Methylgruppe) der *N*-Methylgruppen sich überlagern und damit eine Auswertung unmöglich machen. Die erhaltenen Werte sind daher nur Näherungswerte.

## Diskussion der thermodynamischen Daten der beobachteten Prozesse

Aus den Tab. 1–3 läßt sich entnehmen, daß in allen Fällen mit zunehmender Größe der Substituenten in 2,6-Stellung des Arylringes die freie Aktivierungsenthalpie für die Isomerisierung an der C–S- bzw. C–O-Bindung zunimmt. Nach schon früher von uns benutzten<sup>3, 5, 6)</sup> Kriterien der Substituentenabhängigkeit der Isomerisierung bedeutet dies, daß die Uronium- (**1** und **3**) und die Thiouroniumsalze (**2** und **4**) im Unterschied zu den Guanidinen<sup>5)</sup> nach dem *Rotationsmechanismus* isomerisieren. Die Natur des beobachteten Austauschprozesses in den nichtcyclischen Uroniumverbindungen **1** (Tab. 2) wird durch den Einfluß *para*-ständiger Substituenten aufgeklärt: mit zunehmendem Elektronen zug derselben (**1a** → **1f**) steigt  $\Delta G^{\ddagger}$  an<sup>22)</sup>, folglich kann es sich nur um die Rotation um die partielle C–N-Doppelbindung handeln (vgl. dazu die Entsprechung in den Ketenaminalen<sup>16, 17)</sup> und Guanidiniumsalzen<sup>11)</sup>). Die *Z,E*-Diastereotopomerisierung an der CO-Bindung ist selbst bei -100°C noch häufig im Sinne der NMR-Zeitskala und läßt sich folglich in **1a–g** nicht beobachten. Das Aufspaltungsmuster der Dimethylaminogruppen der *tert*-Butylverbindungen **1h–n** ist in Abb. 1 exemplarisch für Verbindung **1j** wiedergegeben.

Die Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie vom Substituenten läßt den Schluß zu, daß die Aufspaltung im Bereich von 270 K auf die *Z,E*-Diastereotopomerisierung an der C–O-Bindung zurückzuführen ist, denn mit zunehmendem Elektronen zug des Substituenten nimmt die Barriere ab [ $\Delta G^{\ddagger} = 56.1$  (**1h**) → 53.1 (**1n**) kJ/mol]. Die Aufspaltung bei tieferen Temperaturen (um 250 K) ist praktisch unabhängig vom Substituenten ( $\Delta G^{\ddagger} = 49.0$ –49.8 kJ/mol) und wird der gehinderten C–N-Rotation zuge-

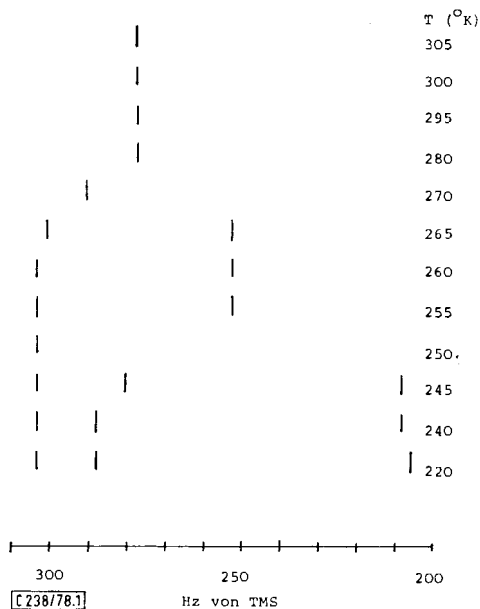


Abb. 1. Aufspaltungsmuster der Dimethylaminogruppen-Signale in **1j**

geschrieben. Das wird für diesen Prozeß erwartet, da die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen eine Verdrehung des Arylringes gegen die N–C–N-Ebene bewirken und dadurch der elektronische Einfluß *para*-ständiger Substituenten stark zurückgedrängt wird. Von den oben diskutierten Alternativen für das Aufspaltungsmuster trifft also Schema 2, rechts zu. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen 1 und 2 sind entweder zufällig gleich oder die Rotation um diese C–N-Bindung ist auch bei tiefen Temperaturen im Sinne der NMR-Zeitskala nicht gehindert. Entsprechende Beobachtungen wurden im übrigen auch an den sterisch gehinderten Guanidiniumsalzen gemacht<sup>11)</sup>. Bei den cyclischen Uroniumsalzen **3d–h** erleichtern elektronenziehende Substituenten in *para*-Stellung des Arylringes ebenfalls die Isomerisierung. Der Einfluß ist zwar gering, aber signifikant. Die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante bei 295 K von der Hammett-Konstanten  $\sigma$  des Substituenten für die Verbindungen **3d–h** ist in Abb. 2 dargestellt.

Der Einfluß *para*-ständiger Substituenten ist deutlich niedriger als auf die N-Inversion in Iminen<sup>3,5)</sup>. Der  $\rho$ -Wert von +1.1 entspricht eher den Ergebnissen bei der CN-Doppelbindungsrotation in Guanidiniumsalzen (bzw. der CC-Doppelbindungsrotation in Ketenaminalen). Wir möchten in diesem Unterschied wegen der großen strukturellen Verschiedenheit – insbesondere der partiellen positiven Ladung des Sauerstoffatoms – allerdings kein Kriterium der mechanistischen Differenzierung zwischen Rotation und Inversion sehen.

Vergleicht man dagegen die freien Aktivierungsenergien der acyclischen Uroniumsalze **1** mit den entsprechenden cyclischen Verbindungen **3**, so stellt man höhere Barrieren in **3** fest. Dies gilt auch für die Thiouroniumverbindungen **2d** und **4d**. Da die Donoreigen-



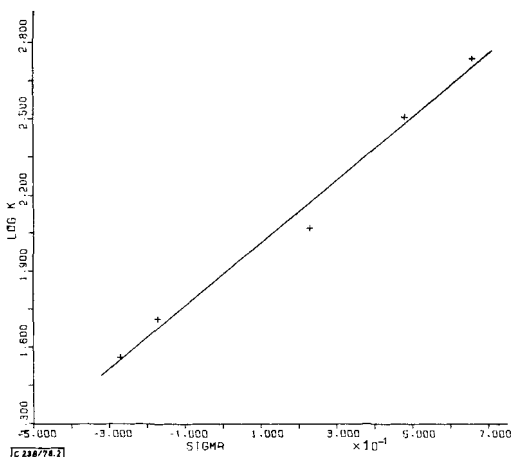


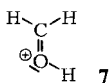
Abb. 2. Geschwindigkeitskonstante  $k$  als Funktion der Hammett-Konstante  $\sigma$  für die Verbindungen **3d–h**.  $\rho = 1,24$

schaft in den cyclischen Verbindungen wesentlich stärker ist (vgl. die entsprechenden Guanidine<sup>23</sup>) und Ketenaminale<sup>24</sup>), sollte man für eine Inversion am Sauerstoff oder Schwefel<sup>16, 17, 24</sup>) einen umgekehrten Effekt erwarten. Offenbar wird die Höhe der Barriere in den *o,o'*-di-*tert*-butylierten Verbindungen im wesentlichen durch die sterischen Effekte bestimmt. Die niedrigere Flexibilität der cyclischen Verbindungen erhöht die sterischen Hinderungen der Isomerisierungen. Das ist nur für den Rotationsmechanismus der Fall.

Die beobachteten Barrieren in den *o,o'*-di-*tert*-butylierten Verbindungen stellen zugleich minimale Barrieren der Inversion am Sauerstoff (**3e**,  $\Delta G^\ddagger = 61.5$  kJ/mol) und am Schwefel (**4d**,  $\Delta G^\ddagger = 77.3$  kJ/mol) dar. Die Stickstoffanalogen weisen dagegen eine Inversionsbarriere unter 40 kJ/mol auf<sup>22</sup>). Es ist normal und wird erwartet, daß die planare Inversion am Schwefel erheblich mehr Energie erfordert als am Sauerstoff (und Stickstoff), da die Inversionsbarriere im wesentlichen durch die Anhebung des freien Elektronenpaares in ein p-Orbital bestimmt wird. In der zweiten Reihe des Periodensystems erfordert diese beträchtlich höhere Energie als in der ersten Reihe. Entsprechende Erfahrungen liegen für die pyramidale Inversion schon lange vor<sup>25</sup>). Für den Vergleich der Atome N und O<sup>⊕</sup> gibt es bei der pyramidalen Inversion bisher nur ein einziges Beispiel, das eine deutlich geringere Barriere in der Sauerstoffverbindung demonstriert<sup>26</sup>). Der gegenteilige Effekt bei den hier vorgelegten Resultaten der planaren Inversion einer  $R_2C=XR$ -Verbindung ist vermutlich auf die coplanare Lage der  $CR_2$ -Ebene mit dem gefüllten p-Orbital im Übergangszustand der Inversion zurückzuführen<sup>3b</sup>). Die daraus folgende Destabilisierung der besetzten Orbitale des  $CR_2$ -Fragments mit dem gefüllten p-Orbital am invertierenden X-Atom ist wegen der niedrigen Lage des letzteren am positivierten Sauerstoff erheblich größer (höhere Inversionsbarriere) als am Stickstoff.

Es ist zu erwarten, daß in Verbindungen des Typs  $R_2C=X-R'$  die Variation der Reste R auch die Inversionsbarriere am Sauerstoff ( $X = O$ ) und Schwefel ( $X = S$ ) stark beeinflusst, wie dies bereits am Stickstoff ( $X = N$ ) gefunden wurde. Allerdings könnte der Übergang von Uronium- und Thiouroniumverbindungen ( $R = N \langle$ ) zu Ketonium- und

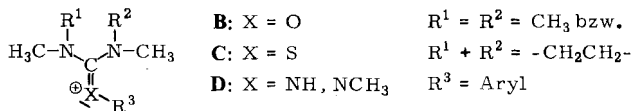
Thioketoniumverbindungen (R = Alkyl, H) im Unterschied zu den Befunden am Stickstoff durchaus eine *Senkung* der Inversionsbarriere verursachen, wenn die Energieseparation zwischen dem gefüllten antisymmetrischen  $CR_2$ -Orbital und dem (tiefer liegenden) gefüllten p-Orbital am invertierenden Heteroatom ansteigt. Auf diese Weise wäre verständlich, warum in  $CH_2=^{\oplus}OH$  eine bevorzugte Inversion errechnet wird<sup>27)</sup>, während die Uroniumverbindungen nach dem Rotationsmechanismus topomerisieren. Theoretische Berechnungen ergaben, daß der Isomerisierungsmechanismus vom Doppelbindungscharakter abhängen soll<sup>28)</sup>. Mit fallendem Doppelbindungscharakter der C–O-Bindung sollte die Rotation begünstigt werden. Diesen Rechnungen zufolge wurde für die Isomerisierung in protonierten Aldehyden der Inversionsmechanismus, in protonierten Carbonsäuren (abgeschwächter Doppelbindungscharakter) ein Rotationsmechanismus vor-



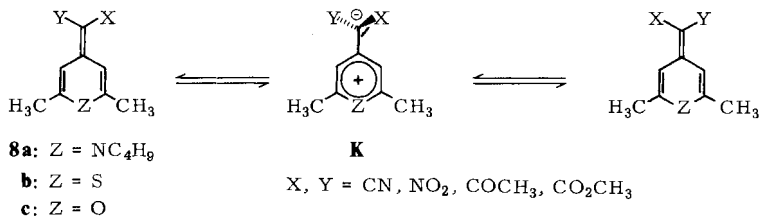
geschlagen<sup>28)</sup>. Der im Vergleich zum protonierten Formaldehyd **7** abgeschwächte Doppelbindungscharakter in den Uroniumverbindungen **1** und **3** könnte also für die Diskrepanz hinsichtlich des Mechanismus verantwortlich sein.

### Vergleich der Rotationsbarrieren in den Uronium-, Thiouronium- und Guanidiniumsalzen

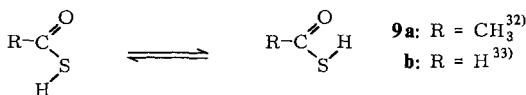
Die Gegenüberstellung der Rotationsbarrieren der Verbindungssysteme **B**, **C** und **D** (s. Tab. 4) zeigt, daß die Energiebarriere der *Z,E*-Diastereotopomerisierung in der Reihe  $NCH_3 > NH > S > O$  *abnimmt*. Die angegebene Reihenfolge steht in vollständiger



Übereinstimmung mit der Reihenfolge, wie sie sich aus den oben diskutierten theoretischen Berechnungen<sup>4)</sup> ergibt. Man beachte jedoch, daß früher veröffentlichte theoretische Berechnungen an  $^{\oplus}CH_2-OH$  und ähnlichen Systemen abweichende Ergebnisse (höhere Energiebarrieren bis zu 200 kJ/mol für die Isomerisierung an den partiellen C=O-Doppelbindungen) ergeben haben<sup>28–30)</sup>. Daß unsere Ergebnisse keine Sonderfälle darstellen, zeigen bereits die früheren Arbeiten zur planaren Inversion am Stickstoff in den Verbindungen der allgemeinen Form  $X_2C=NR$ , bei denen in der Reihe X = N, S, O die Barriere ansteigt<sup>3,31)</sup>. Ähnliche Befunde beschreiben auch die folgenden, kürzlich

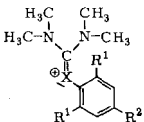
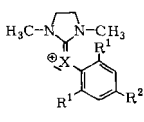


publizierten Meßergebnisse an Heterofulvenen<sup>31)</sup>, Thiolessigsäure<sup>32)</sup> bzw. Thiolameisensäure<sup>33)</sup>. Die Heterofulvene **8** zeigen hinsichtlich der Geschwindigkeit der Rotation um die exocyclische C=C-Doppelbindung für das Heteroelement Z die Abstufung N > S > O, weil der Übergangszustand durch Form **K** repräsentiert wird. <sup>1</sup>H-DNMR-Untersuchun-



gen der *Z,E*-Isomerisierung an Thiolessigsäure (**9a**) und Thiolameisensäure (**9b**) ergeben freie Aktivierungsenthalpien der Rotation von ca. 29.0 bzw. 41.8 kJ/mol. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die *Z,E*-Isomerisierungsbarrieren der Sauerstoffanalogen, Essigsäure und Ameisensäure, und zeigen somit an, daß der partielle Doppelbindungscharakter der C-S- bzw. C-O-Bindungen zumindest gleich ist<sup>32)</sup>.

Tab. 4. Barriere der *Z,E*-Diastereotopomerisierung in Uronium-, Thiuronium- und Guanidiniumsalzen

Formel	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup>	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)			
		O	S	NH	NCH <sub>3</sub>
	H	33.4	38.0	52.6	64.8
	CH <sub>3</sub>	33.4 <sup>a)</sup>	41.8	64.4	88.6
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	33.4 <sup>a)</sup>	49.4	69.0	100.3
	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54.3 <sup>a)</sup>	74.8		
	H	33.4	33.4		
	CH <sub>3</sub>	33.4 <sup>a)</sup>	33.4		
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	33.4	38.9		
	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63.1 <sup>b)</sup>	77.3		

<sup>a)</sup> Für diese Verbindung war R<sup>2</sup> = H. – <sup>b)</sup> R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Die Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt durchgeführt.


## Experimenteller Teil

Die im folgenden angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Reinsubstanz. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IR 257 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Herstellung der Chlorformamidiniumchloride **5a** und **b**, der Natriumphenolate und Thalliumphenolate sowie der Uroniumsalze **1a**, **b**, **c**, **e**, **g**, **3a**, **b** und **c** erfolgte nach der Literatur<sup>15)</sup>. Die Daten weiterer analog hergestellter Thalliumphenolate sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die Uroniumperchlorate in Tab. 6 wurden nach folgender allgemeinen Vorschrift hergestellt:

Zu 0.01 mol Chlorformamidiniumchlorid **5a** oder **b** in 50 ml Acetonitril werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre und Eiskühlung portionsweise unter Rühren 0.01 mol Thalliumphenolat gegeben. Nach 1 h wird abfiltriert, und zum Filtrat werden 1.4 g NaClO<sub>4</sub> in 20 ml Acetonitril gegeben.

Tab. 5. Schmelzpunkte, Farbe und Ausbeuten einiger Thallium-2,6-di-*tert*-butylphenolate

Formel	R	Schmp. (°C)	Farbe	Ausb. (%)
	H	230 – 232 (Zers.)	leicht gelblich	75
	CH <sub>3</sub>	208 (Zers.)	leicht gelblich	90
	OCH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	–	hellgelb	–
	Cl	235 – 243 (Zers.)	hellgelb	85
	Br	250	hellgelb	75
	CN	250	farblos	95
	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	250	farblos	95

<sup>a)</sup> Nur unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre haltbar, das Thalliumsalz wurde sofort weiter umgesetzt.

Nach 30 min Rühren wird erneut filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Man nimmt in Chloroform auf und filtriert das überschüssige NaClO<sub>4</sub> ab. Auf Zusatz von Diethylether fallen die Uroniumperchlorate als farblose Substanzen aus. Bei einigen Ansätzen enthielten sie nichtumgesetztes Chlorformamidiniumperchlorat als Verunreinigung. Diese kann durch Behandeln der Niederschläge mit Wasser abgetrennt werden. Die Uroniumperchlorate sind in Wasser schwerlöslich, sie werden aus Ethanol, evtl. nach Behandeln mit Aktivkohle, umkristallisiert (Tabb. 6, 7).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte T 60 bzw. A 60 (60 MHz) der Firma Varian und HX 90/4-15'' (90 MHz) der Firma Bruker (Karlsruhe), Tetramethylsilan als innerer Standard. Die Genauigkeit der Meßwerte beträgt beim T 60 ± 0.01 ppm, beim A 60 ± 0.05 ppm und beim HX 90 ± 0.01 ppm. Die Temperaturregelung für das Varian A 60-Gerät erfolgte durch das Zusatzgerät V 6040 Varian. Die Kühlung der Proben erfolgte mit einem durch flüssigen Stickstoff vorgekühlten Stickstoffstrom. Die Bestimmung der exakten Temperatur erfolgte wie üblich aus der Differenz der chemischen Verschiebung der Resonanzlinien von Methanol (für T < 300 K) bzw. Glycol (für T > 300 K)<sup>34)</sup>. Dazu wurde jeweils vor und nach einer Messung eine Methanol- bzw. Glycol-Kapillare in das Probenröhrchen gebracht und die Differenz der chemischen Verschiebungen bestimmt.

Die Messungen für die Linienformanalysen wurden ausschließlich am Bruker HX 90-Gerät mit Deuteriumlock durchgeführt. Die Temperaturbestimmung erfolgte wie oben. Die Genauigkeit beträgt ± 1 °C. In der Nähe der Koaleszenztemperatur wurde die Messung in Abständen von 1–2 °C, sonst in Abständen von 5 °C durchgeführt. Um die Lorentzform der NMR-Linien zu gewährleisten, wurde die Amplitude des H<sub>1</sub>-Feldes, um magnetische Sättigung zu vermeiden, entsprechend klein gewählt. Die Sweep-Rate betrug jeweils 0.24 Hz/s (Filterbandbreite 0.5 s). Die Konzentration der Proben betrug 0.3 mol/l (Meßvolumen 0.5 ml). Die Proben wurden nicht entgast.

Linienformanalysen: Die Berechnungen der austauschverbreiterten Spektren erfolgte mit dem Programm CLATUX von Binsch<sup>20)</sup> an der UNIVAC 1108 mit Calcomp Plotter 763 des Zentralen Recheninstitutes der Universität Frankfurt a. M. Die vom Plotter auf halbtransparentem Papier gezeichneten Spektren wurden durch visuellen Vergleich mit den gemessenen Spektren bei variabler mittlerer Lebensdauer τ (reziproke Geschwindigkeitskonstante k) zu optimaler Übereinstimmung gebracht. Unterschiede der τ-Werte von 5% können visuell ohne weiteres noch erkannt werden. Die so erhaltenen τ-Werte wurden mit den zugehörigen Temperaturen nach der Arrhenius-Gleichung mit Hilfe des Rechenprogramms SIMPEL verknüpft. Dieses Programm führt nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate eine Ausgleichsrechnung durch und liefert mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Beziehungen ΔG<sup>‡</sup>, ΔH<sup>‡</sup> und ΔS<sup>‡</sup>. Die Fehlerrechnung wurde ebenfalls mit dem Programm SIMPEL nach den in Lit.<sup>35)</sup> angegebenen Gleichungen für die Auswertung kinetischer Messungen durchgeführt.

Tab. 6. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalysen und IR-Daten der dargestellten neuen Uroniumperchlorate

-perchlorat	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	N	IR-Daten KBr (cm <sup>-1</sup> )
2-(4-Acetylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1d)	21	138–139	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (334.8)	46.65 46.10	5.72 5.85	8.37 8.40		1680, 1609, 1540, 1506, 1470, 1418, 1091, 851, 841, 828, 768, 625
2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1f)	16	193–194	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (320.8)	48.69 48.97	6.60 6.62	8.74 8.46		1660, 1533, 1480, 1418, 1090, 902, 839, 794, 769, 718, 624
2-(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1h)	16	203–204	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (435.0)	55.23 55.20	8.05 8.05	6.80 6.30		1640, 1594, 1530, 1100, 871, 802, 767, 715, 624
2-(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1i)	58	226–227	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (419.0)	57.34 57.50	8.42 8.50	6.68 6.50		1642, 1530, 1100, 860, 773, 710, 624
2-(2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1j)	42	204	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (404.9)	56.36 56.0	8.21 8.15	6.92 6.80		1639, 1522, 1090, 771, 625
2-(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-chlorophenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1k)	25	204–210	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (439.4)	51.94 51.90	7.34 7.30	6.38 6.50		1645, 1571, 1525, 1100, 1073, 875, 778, 765, 625
2-(4-Brom-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1l)	14	224	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (483.8)	47.17 47.45	6.66 6.90	5.79 5.70		1643, 1665, 1525, 1100, 874, 775, 754, 710, 625
2-(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxycarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1m)	22	215–216	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (463.0)	54.48 54.60	7.62 7.50	6.05 6.00		1730, 1650, 1528, 1485, 1419, 1400, 1085, 820, 788, 625
2-(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-cyanophenyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium- (1n)	31	250	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (430.0)	55.87 55.99	7.50 7.40	9.77 9.70		2238, 1660, 1525, 1090, 792, 709, 625
(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methoxyphenyl)-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)oxonium- (3d)	11	219–220	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (432.9)	55.49 55.60	7.68 7.45	6.47 6.30		1632, 1590, 1090, 623
(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenyl)-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)oxonium- (3e)	42	250	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (416.9)	57.62 57.70	7.98 8.00	6.72 6.40		1635, 1605, 1583, 1100, 861, 830, 780, 689, 625
(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-chlorophenyl)-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)oxonium- (3f)	45	250	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (437.4)	52.18 52.20	6.91 7.10	6.40 6.10		1638, 1593, 1100, 869, 785, 687, 624
(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxycarbonylphenyl)-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)oxonium- (3g)	15	206–207	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (461.0)	54.72 53.0	7.21 7.0	6.08 6.30		1731, 1638, 1607, 1581, 1100, 768, 624
(2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-cyanophenyl)-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)oxonium- (3h)	43	256	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (427.9)	54.14 56.20	7.07 7.15	9.82 9.60		2240, 1640, 1600, 1578, 1100, 892, 825, 804, 686, 625

Tab. 7. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Uroniumverbindungen, bezogen auf TMS bei 305 K in CDCl<sub>3</sub>

Verbindung	δ <sub>NCH<sub>3</sub></sub>	δ <sub>NCH<sub>2</sub></sub>	δ <sub>aromat. H</sub>	δ <sub>sonstige</sub>
1a	3.18		7.0–7.20	OCH <sub>3</sub> 3.81
1b	3.18		7.0–7.15	CH <sub>3</sub> 2.34
1c	3.22		7.30–7.50	
1d	3.22		7.20–8.30	CH <sub>3</sub> 2.60
1e	3.30		7.5–8.7	
1f	3.18		7.19	CH <sub>3</sub> 2.28
1g	3.19		7.30	CH; CH <sub>3</sub> 3.1; 1.25
1h	3.11 <sup>a)</sup>		6.87	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; OCH <sub>3</sub> 1.36; 3.83
1i	3.07 <sup>a)</sup>		7.18	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> 1.35; 2.33
1j	3.08 <sup>a)</sup>		7.36	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.38
1k	3.13 <sup>a)</sup>		7.54	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.37
1l	3.10 <sup>a)</sup>		7.52	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.36
1m	3.11 <sup>a)</sup>		8.06	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; OCH <sub>3</sub> 1.41; 3.92
1n	3.08 <sup>a)</sup>		7.73	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.39
3a	2.92	4.10	7.36–7.50	
3b	2.89	4.06	7.15	CH <sub>3</sub> 2.32
3c	2.82	4.04	7.15–7.35	CH; CH <sub>3</sub> 3.05; 1.28
3d	2.31; 3.26	3.97	6.88	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; OCH <sub>3</sub> 1.36; 3.83
3e	2.26; 3.18	3.90	7.07	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.35
3f	2.78	3.95	7.40	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.35
3g	2.74	3.98	8.09	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.40
3h	2.71	3.90	7.75	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.39

<sup>a)</sup> 4–7 Hz breites Signal.

## Literatur

- IV. Mitteil.: H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **7**, 128 (1975).
- Die Arbeit enthält Teile der Dissertation von H. O. Kalinowski, Univ. Tübingen 1973.
- <sup>3a)</sup> H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970). – <sup>3b)</sup> H. Kessler, *Tetrahedron* **30**, 1861 (1974). – <sup>3c)</sup> H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Top. Stereochem.* **7**, 267 (1973).
- F. Bernardi, J. G. Csizmadia, H. B. Schlegel und S. Wolfe, *Can. J. Chem.* **53**, 1144 (1975); F. Bernardi, J. G. Csizmadia und N. D. Epiotis, *Tetrahedron* **31**, 3085 (1975); F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epiotis, J. R. Larson und S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7465 (1977).
- H. Perst, *Oxonium Ions*, Verlag Chemie und Academic Press, Weinheim und New York 1971.
- H. Meerwein in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IV/3, S. 330, Thieme Verlag, Stuttgart 1971, und dort zitierte Literatur.
- G. A. Olah und P. von R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Bd. 1–4, Wiley Interscience, New York 1968, 1970, 1972 und 1973.
- F. Klages, H. Träger und E. Mühlbauer, *Chem. Ber.* **92**, 1819 (1959).
- G. A. Olah und J. J. Stoboda, *Synthesis* **1973**, 52.
- H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* **26**, 1805 (1970); **25**, 5127 (1969); *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 53 (1970); *Chem. Ber.* **104**, 2143 (1971).
- H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 427; *Tetrahedron* **25**, 5127 (1969); *Chem. Ber.* **104**, 2158 (1971).

- <sup>12)</sup> M. Raban und E. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 685 (1971).
- <sup>13)</sup> H. Kessler, H. O. Kalinowski und C. v. Chamier, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 228 (1969).
- <sup>14)</sup> H. Kessler und H. O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **87**, 666 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 894 (1970).
- <sup>15)</sup> H. Kessler und H. O. Kalinowski, *Liebigs Ann. Chem.* **743**, 1 (1971).
- <sup>16)</sup> H. Kessler, *Chem. Ber.* **93**, 973 (1970).
- <sup>17)</sup> J. Wennerbeck und J. Sandström, *Org. Magn. Reson.* **4**, 783 (1972), und dort zitierte Literatur.
- <sup>18)</sup> In den *N,N,N',N'*-Tetramethylthiouroniumsalzen **2a–d** spalten die Signale ebenfalls in einem engen Temperaturbereich auf. Dort werden keine Signalüberlappungen beobachtet (Tab. 1).
- <sup>19)</sup> Die Berechnungen wurden mit dem Programm CLATUX von G. Binsch<sup>20)</sup> durchgeführt.
- <sup>20)</sup> G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3**, 97 (1968).
- <sup>21)</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen **3d–h** zeigen dagegen eigenartigerweise bei tiefer Temperatur eine größere Aufspaltung für die CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome als für die *N*-CH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome<sup>1)</sup>.
- <sup>22)</sup> Die Korrelation der log *k*-Werte mit den Hammettschen  $\sigma$ -Werten liefert den  $\rho$ -Wert von  $-0.52$ .
- <sup>23)</sup> H. Kessler und D. Leibfritz, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 53 (1970).
- <sup>24)</sup> H. O. Kalinowski, H. Kessler und A. Walter, *Tetrahedron* **30**, 1137 (1974).
- <sup>25)</sup> J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6**, 198 (1971); J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970); A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 400 (1970).
- <sup>26)</sup> J. B. Lambert und D. H. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 9134 (1968).
- <sup>27)</sup> Die Rotationsbarriere steigt in jedem Fall von  $R = N \langle$  zu  $R = \text{Alkyl}$ . Damit ergibt sich die Möglichkeit einer mechanistischen Umkehrung.
- <sup>28)</sup> P. Ros, *J. Chem. Phys.* **49**, 4902 (1968).
- <sup>29)</sup> P. A. Kollmann, W. F. Trager, S. Rothenberg und J. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 458 (1973).
- <sup>30)</sup> K. F. Purcell und J. M. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 465 (1970).
- <sup>31)</sup> J. Belsky, H. Dodink und Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **42**, 2734 (1977).
- <sup>32)</sup> E. A. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2803 (1977); **99**, 7400 (1977).
- <sup>33)</sup> H. O. Kalinowski, W. H. Hocking und B. P. Winnewisser, *J. Chem. Res.* **1978**, 260.
- <sup>34)</sup> A. L. van Geet, *Anal. Chem.* **40**, 2227 (1967); **42**, 679 (1970).
- <sup>35)</sup> K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.