

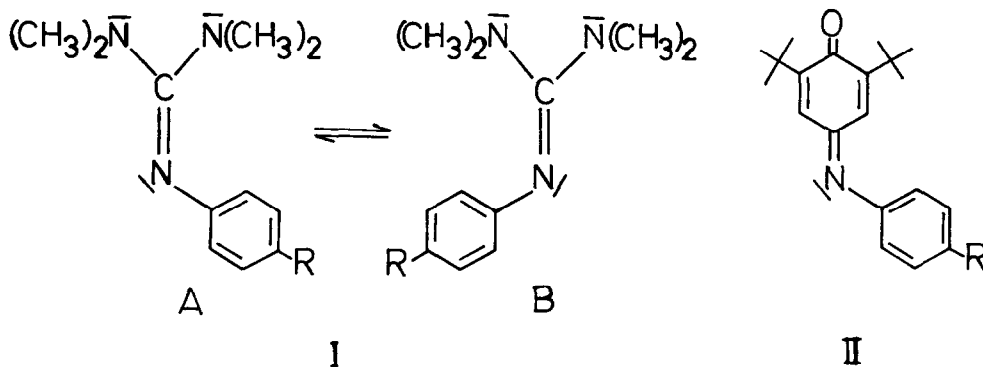
INVERSION AM DOPPELT GEBUNDENEN STICKSTOFFATOM IN PHENYLGUANIDINEN (1)

Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 15 January 1968)

In Phenylguanidinen der Art I kann der Isomerisierungsprozeß $A \rightleftharpoons B$ NMR-spektrometrisch verfolgt werden. Die Signale der Methylgruppen am Stickstoff zeigen dabei das übliche temperaturabhängige Verhalten zweier Singulets bei chemischem Austausch.



Die aus den Tieftemperatur-Aufspaltungen $\Delta\nu$ und den Koaleszenztemperaturen T_c berechneten freien Aktivierungsenthalpien der Isomerisierung ΔG_c^\ddagger sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Sie zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Substituenten R.

In der Abbild. 1 sind die ΔG_c^\ddagger -Werte mit den Hammettschen σ_p^- -Werten von R korreliert. Zum Vergleich sind unsere früheren Ergebnisse bei den Chinonanilen (II) (3) mit eingezeichnet.

Man sieht, daß die Kurven nahezu parallel laufen; die Guanidine haben jedoch eine um ca. 10 kcal/Mol niedrigere Energieschwelle.

Tab. 1. ΔG_c^\ddagger -Werte für die Isomerisierung para-substituierter 1,1,2,2-Tetramethyl-phenyl-guanidine (I) a), b), c)

R	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]	R	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]		
Ia	$N(CH_3)_2$	18.0	- 5	13.7	Ig	Br	18.4	- 42	11.7
Ib	OCH_3	18.4	- 8	13.5	Ih	$COOCH_3$	20.5	- 75	9.9 ₅
Ic	CH_3	18.8	- 24	12.6 ₅	Ii	$COCH_3$	19.1	- 85	9.4
Id	H	19.3	- 35	12.1	Ik	NO_2	?	< - 95	< 8.7 ^{d)}
Ie	F	18.0	- 26	12.6	Ik	NO_2	18	- 85	9.4
If	Cl	17.4	- 41	11.8		(in Methanol)			

a) ca. 0.3 molar in CS_2 .

b) Ic, Id sowie Ik sind bereits in der Literatur beschrieben (2).

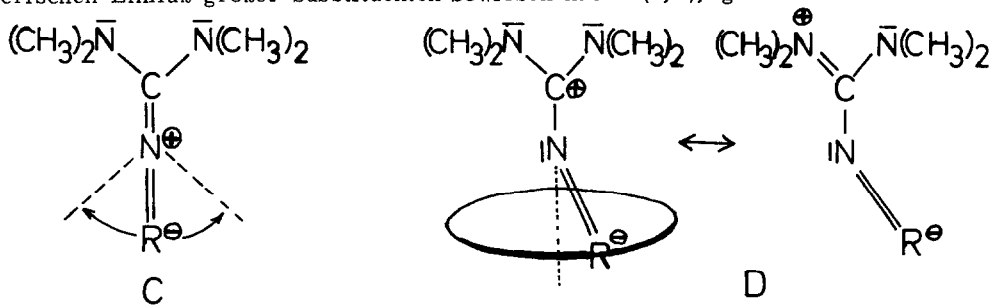
Die Darstellung sämtlicher Substanzen erfolgte nach der Vorschrift von Bredereck (2).

Sie wurden durch Sdp., Analysen sowie IR- und Massenspektren charakterisiert.

c) Die Meßfehler betragen: für T_c $\pm 2^\circ C$, für $\Delta\nu$ ± 0.5 Hz. Man erhält daraus einen Fehler von ΔG_c^\ddagger zu ± 0.3 kcal/Mol.

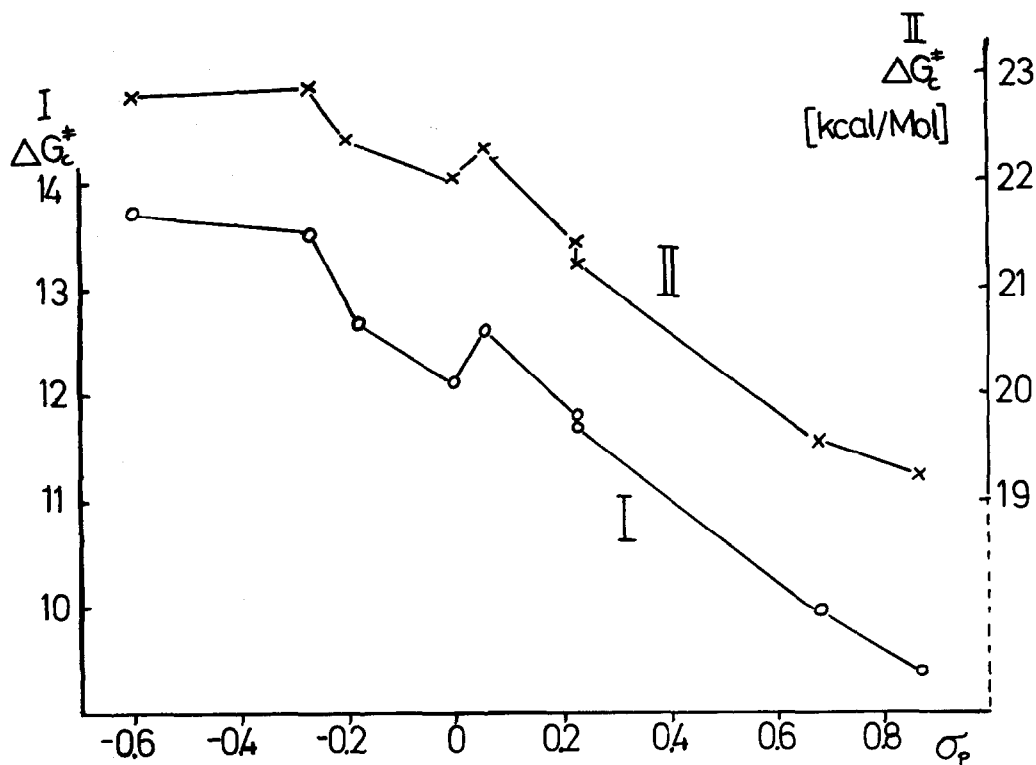
d) Bei einem angenommenen Wert $\Delta\nu = 18$ Hz.

Die Ähnlichkeit der Kurven zeigt, daß beide Verbindungsklassen die gleiche Reaktionskonstante [$\rho = 1.5 \pm 0.3$ für die Chinonanile (4,5)] und daher auch mit großer Wahrscheinlichkeit den gleichen Reaktionsmechanismus besitzen. Auch in Guanidinen sollte daher ein Inversionsmechanismus (linearer Übergangszustand C), wie wir ihn in Chinonanilen durch den sterischen Einfluß großer Substituenten bewiesen haben (4,6), gelten.



Ein Inversionsmechanismus für I ist deshalb besonders bemerkenswert, weil gerade ein elektronenschiebender Substituent wie die Dimethylaminogruppe am Anil-Kohlenstoff einen Rotationsmechanismus (Übergangszustand D) durch mesomere Beteiligung begünstigen sollte.

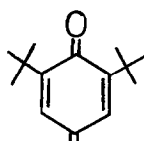


Abbild. 1. ΔG_c^\ddagger -Werte von Phenylguanidinen (I) und Chinonanilen (II) in Abhängigkeit von der Hammett-Konstanten des para-ständigen Restes R ⁺⁾



⁺⁾ Die Meßpunkte wurden willkürlich durch Gerade verbunden, um die Ähnlichkeit zwischen I und II zu zeigen.

Chinonanile und Guanidine sind damit die Grenzfälle in der bisher NMR-spektrometrisch untersuchten Reihe von Anilen des Typs $X_2C=N-C_6H_5$, die in Tab. 2 zusammengestellt sind. Zum Vergleich wurden die von uns ermittelten Ergebnisse am Mesoxalsäuremethylesteranil (7) mit angeführt. Wenn für I und II ein Inversionsmechanismus gilt (siehe oben), sollte ein solcher auch für alle anderen Anile anzunehmen sein.

Tab. 2. ΔG_c^\ddagger -Werte der syn-anti-Isomerisierung in Anilen des Typs $X_2C=NC_6H_5$

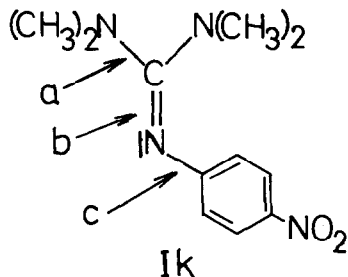
X	X	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]	Literatur
		1, 2, 4-Trichlorbenzol	9.2	140	22.2	(3, 8)
CH ₃	CH ₃	Diphenyläther	25.5	126	20.3	(9)
CH ₃ CO	COCH ₃	?	?	105	19.4	(9)
CH ₃ OCO	COOCH ₃	1, 2, 4-Trichlorbenzol	15.3	91	18.9	diese Arbeit
		CCl ₄	4.9	62.2	18.1	(5)
CH ₃ O	OCH ₃	Aceton	9	0	14.3	(10, 11)
CH ₃ S	SCH ₃	Aceton-d ₆	2.5	- 22	13.7	(11)
(CH ₃) ₂ N	N(CH ₃) ₂	CS ₂	19.3	- 35	12.1	diese Arbeit
		Aceton-d ₆	19.7	- 36	12.0	diese Arbeit
		Acetonitril-d ₃	25 ⁺⁾	- 38	12.0	diese Arbeit
		Chloroform-d	22.5	- 37	11.9	diese Arbeit
		Methanol-d ₄	24.5	- 23	12.6	diese Arbeit

⁺⁾ bestimmt aus der Linienbreite bei T_c (12)

Wie die Messung des Tetramethyl-phenyl-guanidins (Id) in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt (Tab. 2), sind die ΔG_c^\ddagger -Werte relativ unabhängig von der Natur des Lösungsmittels (außer CD₃OD). Auch starke Polaritätsunterschiede (vgl. CS₂ und CD₃CN) führen zu keiner signifikanten Änderung der freien Aktivierungsenthalpie. Verallgemeinert man diesen Befund, dann kann man die ΔG_c^\ddagger -Werte für alle Anile in den verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln vergleichen. In Deutero-Methanol dagegen wird offenbar durch Wasserstoffbrückenbindung zum freien Elektronenpaar des doppelt gebundenen Stickstoffatoms die Inversion in den Guanidinen beträchtlich erschwert. Den Einfluß H-Brücken-bildender Lösungsmittel auf die Aktivierungsenergien werden wir weiter untersuchen.

Bei der Verbindung Ik kann man unter -100°C in Methanol-d₄ neben der Rotationshinderung

um die Bindung b noch die Hinderung um a (aus der weiteren Verdoppelung einer Dimethylaminogruppe ($\Delta\nu = 35$ Hz, $T_c = -102^\circ\text{C}$, $\Delta G_c^\ddagger \approx 8.4$ kcal/Mol) und bei tiefsten Temperaturen auch diejenige um c durch die Verdoppelung der aromatischen Protonen in ortho-Stellung



zum Anilinstickstoff ($\Delta\nu = 24$ Hz, $T_c = -105^\circ$, $\Delta G_c^\ddagger = 8.3$ kcal/Mol) nachweisen. Für Ik kann man aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums also gleichzeitig drei Energiebarrieren bestimmen.

Herrn Professor Dr. Eugen Müller danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und Fräulein C. Burk für ihre Hilfe bei den Experimenten.

Literatur:

- (1) IV. Mitteilung über den Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektrometrie; III. Mitteilung: H. Kessler, Tetrahedron, im Druck.
- (2) H. Brederick und K. Brederick, Chem. Ber. 54, 2278 (1961);
H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964).
- (3) A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron 23, 3723 (1967).
- (4) H. Kessler, Angew. Chem. 79, 997 (1967) (I. E. 977).
- (5) In Benzophenonanilen wurde $\rho = 1.67 \pm 0.15$ bestimmt: D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, J. Amer. chem. Soc. 88, 2775 (1966).
- (6) A. Rieker, Habilitationsschrift, Tübingen 1967.
- (7) Darstellung analog zum Äthylester: H. Nohira, K. Sato und T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Japan 36, 870 (1963), ref. C. A. 59, 11305 d (1963).
- (8) A. Rieker und H. Kessler, Z. Naturforsch. 21b, 939 (1966).
- (9) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 36 (1967).
- (10) N. P. Marullo und E. H. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 88, 5034 (1966).
- (11) F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 51 (1967).
- (12) A. Allerhand, H. S. Gutowski, J. Jonas und R. A. Meinzer, J. Amer. chem. Soc. 88, 3185 (1966).