

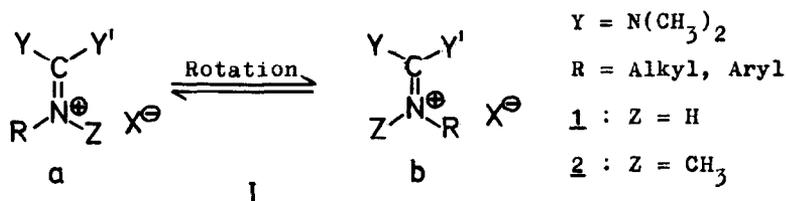
NACHWEIS INNERMOLEKULARER BEWEGLICHKEIT DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE XI (1)
 ISOMERISIERUNGEN AN DER CN- UND CS-DOPPELBINDUNG IN GUANIDINIUM-
 UND THIURONIUMSALZEN (2)

Horst Kessler und Dieter Leibfritz

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 16 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

Die syn-anti-Isomerisierung in Iminen verläuft nach einem Inversionsmechanismus (Umhybridisierung des Stickstoffatoms, linearer Übergangszustand) (3). Ein solcher ist dann nicht mehr möglich, wenn das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch Salzbildung blockiert wird (Formel I). Die Isomerisierung $a \rightleftharpoons b$ muß nun durch Rotation um die CN-Bindung erfolgen.

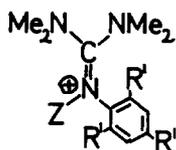


Als Prototyp dieser Verbindungsklasse wählten wir die Tetramethylguanidiniumsalze (1, Y = N(CH₃)₂), die durch Protonierung bzw. Alkylierung aus den entsprechenden Guanidinen leicht zugänglich sind. Der Nachweis der Isomerisierung $a \rightleftharpoons b$ erfolgte durch die üblichen NMR-spektroskopischen Methoden (1,3). Aus der Tabelle erkennt man den Einfluß von Z und R auf die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^{\ddagger} (bei der Koaleszenztemperatur).

Bei den Salzen 1 mit Z = H nimmt der ΔG_c^{\ddagger} -Wert mit zunehmender Größe der Substituenten im Benzolring zu. Neben dem oben erwähnten Rotationsmechanismus wäre eine Isomerisierung durch Deprotonierung-Inversion-Protonierung denkbar. In Trifluoressigsäure (wasserfrei durch Zusatz des Anhydrides) fällt jedoch

das NH-Signal von 1a bis 1d bei $\tau = 2.0-3.5$ (etwas temperaturabhängig) bis zur oberen Meßgrenze von 80°C (Siedepunkt des Lösungsmittels) nicht mit dem Trifluoressigsäuresignal zusammen. Aus der Halbwertbreite ($b < 20\text{ Hz}$) bei 80° läßt sich ein unterer Grenzwert der freien Aktivierungsenthalpie des Protonenaustausches $\Delta G_{80}^{\ddagger} > 17.9\text{ kcal/Mol}$ berechnen. Die $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ -Werte der Isomerisierung sind jedoch wesentlich kleiner als diejenigen des Protonenaustausches. Die Isomerisierung erfolgt daher durch Rotation um die CN-Doppelbindung.

Tabelle. NMR-Parameter ^{a)} und freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ ^{a)} in Guanidiniumsalzen I



| R' = | Z = H ^{b)} | | | | Z = H ^{c)} | | | Z = CH ₃ | | | |
|---------------------------------|---------------------|-------------|----------------|----------------------------------|---------------------|----------------|----------------------------------|-------------------------|-------------|----------------|----------------------------------|
| | Nr. | $\Delta\nu$ | T _c | $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ | $\Delta\nu$ | T _c | $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ | Nr. | $\Delta\nu$ | T _c | $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ |
| H | <u>1a</u> | 21.5 | -24 | 12.6 | 23 | -25 | 12.5 | <u>2a</u> ^{d)} | 39 | 29 | 15.0 |
| CH ₃ | <u>1b</u> | 32 | 34 | 15.4 | 28 | 23 | 14.9 | <u>2b</u> ^{e)} | 38 | 147 | 21.2 |
| C ₂ H ₅ | <u>1c</u> | 35 | 40 | 15.6 | 32 | 25 | 14.9 | | | | |
| i-C ₃ H ₇ | <u>1d</u> | 34 | 56 | 16.5 | 28 | 40 | 15.8 | | | | |

a) 60 MHz; $\Delta\nu$ = Tieftemperaturaufspaltung [in Hz]; T_c = Koaleszenztemperatur [in $^{\circ}\text{C}$]; $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ = freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenz [in kcal/Mol], Fehler ± 0.2 bis ± 0.5 kcal/Mol.- b) 0.15 Mol Guanidin in CDCl₃ mit 1.2-fachem Überschuß an Trifluoressigsäure.- c) 0.15 molar in CF₃COOH mit (CF₃CO)₂O.- d) Jodid in CDCl₃.- e) Jodid in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Erst im sterisch stark gehinderten Fall (1d) werden die $\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}$ -Werte der Isomerisierung und der ΔG_{80}^{\ddagger} -Grenzwert des Protonenaustausches vergleichbar, so daß hier ein gewisser Anteil eines Deprotonierungsmechanismus nicht ausgeschlossen werden kann. Bei der Protonierung von Alkyl-Tetramethylguanidinen (Alkyl = Methyl, Äthyl, i-Propyl) findet man bei Normalbedingungen die Kopplung des NH-Protons mit den α -Protonen des Alkylrestes ($J = 5$ bis 6 Hz), was auch in diesen Fällen ein "festsitzendes" Proton anzeigt (vgl. auch Lit. 4,5).

Der sterische Einfluß von Substituenten im Phenylring auf die Rotation um die CN-Doppelbindung zeigt sich auch beim Übergang von 2a (R = Phenyl)

Daraus läßt sich auf einen Rotationsmechanismus der Isomerisierung am doppelt gebundenen Schwefel schließen. Der endgültige Beweis soll durch die Untersuchung der Substituenteneinflüsse erbracht werden.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Spektren von 2a und 2b ist unseres Wissens neben der Isomerisierung eines Nitrons (6) der erste gesicherte Fall, in dem NMR-spektrometrisch eine Rotation um die CN-Doppelbindung gefunden wurde (7), während Isomerisierungen an CS-Bindungen nur in wenigen Fällen beobachtet worden sind (10).

Danksagung: Wir danken Herrn Professor Dr. E.Müller für sein stetes Interesse an diesen Arbeiten. Herrn H.O. Kalinowski danken wir für die Hilfe bei der Darstellung der Verbindungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

Literatur

- (1) X.Mitteilung: H.Kessler, A.Moosmayer und A.Rieker, Tetrahedron, im Druck.
- (2) Zum Teil vorgetragen am 27.7.1968 in Isny; Angew.Chem. 80, 971 (1968).
- (3) H.Kessler, Tetrahedron Letters 1968, 2041 und dort zitierte Literatur.
- (4) G.V.D.Tiers und F.A.Bovey, J.Phys.Chem. 63, 302 (1959).
- (5) G.S.Hammond und R.C.Neumann jr., ibid., 67 1655 (1963).
- (6) R.W.Layer und C.J.Carman, Tetrahedron Letters 1968, 1285.
- (7) Ein in der Literatur (6,8) postulierter Rotationsmechanismus scheint uns nach systematischen Untersuchungen an Chinonanilen (9) und Guanidinen (3, H. Kessler und D. Leibfritz, Veröffentlichung in Vorbereitung) im Imin-System nicht vorzuliegen.
- (8) N.P.Marullo und E.H.Wagner, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5034 (1966).
- (9) A.Rieker und H.Kessler, Tetrahedron 23, 3723 (1967); A.Rieker, Habilitationsschrift, Tübingen 1967; H.Kessler, Angew.Chem. 79, 997 (1967)(I.E.977).
- (10) H.Nozaki et.al., Tetrahedron 23, 4279 (1967); H.Kessler, A.Rieker und W. Rundel, Chem.Comm. 1968, 475; H.Kessler und W.Rundel, Chem.Ber. 101, 3350 (1968).