

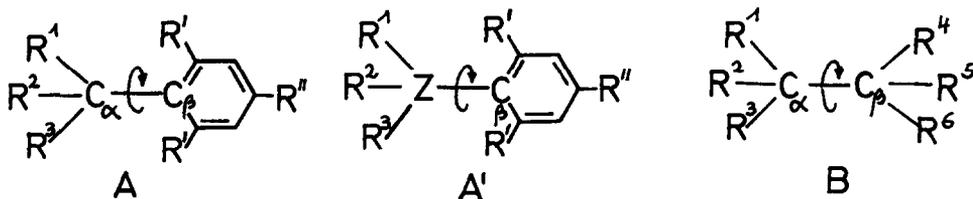
STERISCH GEHINDERTE ROTATION UM σ -BINDUNGEN (1,2)

Anton Rieker und Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

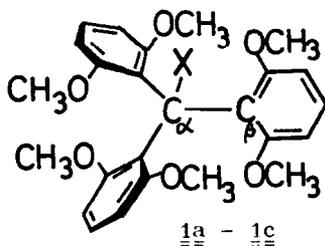
(Received in Germany 18 February 1969; received in UK for publication 3 March 1969)

Wir stellten uns die Frage, welche sterischen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit eine im Sinne der NMR-Zeitskala "langsame" Rotation um die Einfachbindung $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bzw. $Z-C_{\beta}$ in Verbindungen des Typs A ($C_{\alpha} = sp^3$; $C_{\beta} = sp^2$), A' ($Z = P, As, Sb, Bi$; $C_{\beta} = sp^2$) und B ($C_{\alpha} = sp^3$, $C_{\beta} = sp^3$) beobachtet werden kann.



I. sp^3-sp^2 - (bzw. $Z-sp^2$ -) σ -Bindungen

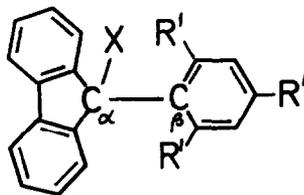
Folgende Verbindungen des Typs A wurden untersucht:



1a : X = H

1b : X = OH

1c : X = Cl



5a - 6c

2a : R = C_6H_5

R' = CH_3

R'' = CH_3

3a : R = CH_3

R' = CH_3

R'' = CH_3

4a : R = CH_3

R' = OCH_3

R'' = H

5a : X = H, R' = CH_3 , R'' = CH_3

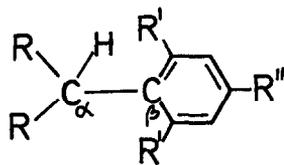
5b : X = OH, R' = CH_3 , R'' = CH_3

5c : X = Cl, R' = CH_3 , R'' = CH_3

6a : X = H, R' = OCH_3 , R'' = H

6b : X = OH, R' = OCH_3 , R'' = H

6c : X = Cl, R' = OCH_3 , R'' = H



2a, 3a, 4a

Die in Tab. 1 angegebenen freien Aktivierungsenthalpien ΔG_C^\ddagger für die Rotation um die Bindung $C_\alpha-C_\beta$ wurden aus der Koaleszenz der CH_3O - bzw. CH_3 -Gruppen in o-Stellung zu C_β bestimmt.

Tab. 1 Aktivierungsparameter^a für die Rotation um $C_\alpha-C_\beta$ im Substanztyp A

X	Triarylmethane		Alkylbenzole		Fluorenc	
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<u>a</u> H	11.1(-57) ^{b,3}	8.8(-90) ^c	12.8(-35) ^{d,4}	9.6(-93) ^c	>25(>190) ^{e,f}	20.6(145) ^f
<u>b</u> OH	<8.2 ^{c,g}	-	-	-	20.2(145) ^f	14.4(24) ^b
<u>c</u> Cl	<8.2 ^{g,h}	-	-	-	16.2(66) ^f	9.2(-81) ⁱ

^a ΔG_C^\ddagger in kcal/Mol, Fehler bei den aus der Koaleszenz ermittelten Werten ± 0.3 kcal/Mol. In Klammern ist die Koaleszenztemperatur in $^\circ C$ angeführt.- ^b Gemessen in $CDCl_3$.- ^c In CS_2 .- ^d In Aceton- d_6 .- ^e Grenzwert aus der Linienbreite bei 190° (<2 Hz) und $\Delta\nu$ (91 Hz).- ^f In 1,2,4-Trichlorbenzol.- ^g $T_C < -105^\circ, \Delta\nu = 33$ Hz (analog zu 1a angesetzt).- ^h In CD_3OD .- ⁱ In CH_2Cl_2 .

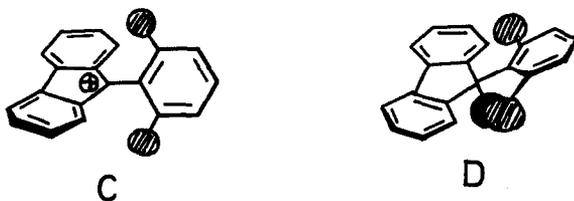
Seit Einsendung unserer ersten Mitteilung (2) sind NMR-Messungen an den Verbindungen 3a (4) und 5 (5,6) bekanntgeworden. Wie bereits Chandross et al. (5) berichteten, zeigt 5a bis 190° keine Veränderung der NMR-Signale. Die Angabe von Siddall III, für 5a Koaleszenz der o-Methyl-Signale beobachtet zu haben, scheint uns daher sehr fraglich. Für das Carbinol 5b wurde von Chandross bis 150° keine Linienverbreiterung beobachtet. Nach unseren Befunden verbreitern sich in 1,2,4-Trichlorbenzol die o-Methylgruppen-Signale bereits bei 100° erheblich; die Koaleszenztemperatur beträgt ca. 145° .

Obwohl sich die angegebenen ΔG_C^\ddagger -Werte auf verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel beziehen, erlauben sie folgende Schlüsse:

1. Für den Nachweis gehinderter Rotation um $C_\alpha-C_\beta$ mittels NMR-Spektrometrie ist eine Besetzung beider o-Positionen von C_β (R') mit Substituenten wie CH_3 , OCH_3 erforderlich. Die Verhältnisse sollten sich nicht prinzipiell ändern, wenn man C_α durch Heteroatome ($Z = P, As, Sb, Bi$) ersetzt (Typ A'). Koaleszenz der o-Methyl-Signale wird beim Trimesitylphosphin [ΔG_{-35}^\ddagger ca. (7) 12.4 kcal/Mol (3); $CDCl_3$], Trimesitylarsin [$\Delta G_{-101}^\ddagger = 8.8$ kcal/Mol (3); CS_2] und Tris-(2,6-dimethylphenyl)-arsin [$\Delta G_{-91}^\ddagger = 9.3$ kcal/Mol (3); CS_2] tatsächlich beobachtet. Beim Trimesitylstibin und -Wismut mit größerem Zentralatom Z läßt sich innerhalb des verfügbaren Meßbereichs keine Linienverbreiterung erkennen. Die sterische Hinderung wird also mit zunehmender Größe von Z geringer.

2. Die Wirksamkeit der Substituenten R' entspricht ihrer Raumerfüllung ($\text{CH}_3 > \text{OCH}_3$). Hierzu vergleiche man die Verbindungen $\underline{3a}$ und $\underline{4a}$ bzw. die Typen $\underline{5}$ und $\underline{6}$ mit gleichem X.

3. Die Substituenten X (H, OH, Cl) erhöhen ΔG_C^\ddagger (Tab.1) in umgekehrter Reihenfolge zu ihrer Raumausdehnung ($\text{H} < \text{OH} < \text{Cl}$), wie man aus der Reihe $\underline{1a} - \underline{1c}$, $\underline{5a} - \underline{5c}$ und — besonders eindrucksvoll — $\underline{6a} - \underline{6c}$ ersieht. Diese Beobachtung könnte durch die Annahme eines ebenen, kationoiden Übergangszustandes C für die Koaleszenz im Falle der polaren Substituenten X = OH und besonders Cl erklärt werden (5). Auf eine Polarisierung der C-Cl-Bindung bereits im Grundzustand deutet die violette Farbe der Chloride $\underline{1c}$ und $\underline{6c}$ hin.

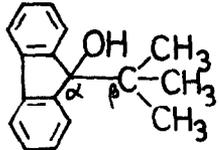
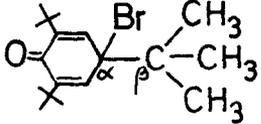
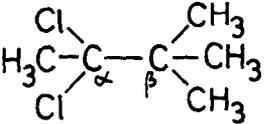


Gegen diesen Mechanismus spricht, daß ΔG_C^\ddagger bei $\underline{5c}$ nicht von der Polarität des Solvens abhängt (5); auch sollte die Verbindung $\underline{5c}$ (R = CH_3) und nicht $\underline{6c}$ (R = OCH_3) die kleinere Aktivierung erfordern. Der Mechanismus einer gehinderten Rotation um $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ erlaubt ein Verständnis aller Befunde, wenn man voraussetzt, daß mit zunehmender Größe von X der Grundzustand energetisch ungünstiger und dem Übergangszustand ähnlicher wird (Skizze D für $\underline{5}$ und $\underline{6}$). Dies würde auch die Unterschiede zwischen $\underline{2a}$ und $\underline{3a}$ (4) und den trotz großer Hinderung im Kalottenmodell relativ niedrigen ΔG_C^\ddagger -Wert für $\underline{1a}$ verständlich machen. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gange.

II. $\text{sp}^3 - \text{sp}^3 - \sigma$ -Bindungen

Für den Substantyp B wurde als C_β das tertiäre C-Atom der tert.-Butylgruppe gewählt. Im Falle einer behinderten Rotation um $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ ergeben sich für die Methylgruppen an C_β 3 Möglichkeiten unterschiedlicher magnetischer Umgebung. Davon sind 2 identisch, da jeweils 2 der 3 Reste an C_α übereinstimmen. Bei genügend tiefer Temperatur spalten daher die Signale der tert.-Butylgruppen in Dubletts der relativen Intensität 2:1 auf (8). Aus der Koaleszenz dieser Signale wurden die ΔG_C^\ddagger -Werte der Tab. 2 ermittelt. Inzwischen konnte gehinderte Rotation von tert.-Butylgruppen auch an Cycloalkanen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (9,10). Wie besonders das Beispiel $\underline{9}$ zeigt, ist dafür eine geringere sterische Hinderung erforderlich als bei den unter I. behandelten Verbindungen.

Tab. 2 Aktivierungsparameter^a für die Rotation um C_α-C_β

Nr.	Verbindung	ΔG_c^\ddagger (kcal/Mol)	T _c (°C)	Solvens
7		9.4	-85	CS ₂
8		9.0	-90	CS ₂
9		11.1	-70.5	CS ₂

^a Die dreifache Rotationsbarriere wurde durch Verwendung des k_B-Wertes nach Lit.-Zit. (11) berücksichtigt.

Der DFG und Herrn Prof. Dr. E.Müller sind wir zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis:

- (1) Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XIV; XIII. Mitt.: H.Kessler u. D.Leibfritz, Angew. Chem., im Druck.
- (2) Sterische Hinderung in Triarylmethyl- und Benzylverbindungen, II; I.Mitt.: H.Kessler u. A.Rieker, Tetrahedron [London] 25, 287 (1969); bei der Red. eingegangen am 29.7.1968.
- (3) Berechnet für die Rotation um eine Bindung, s. Lit.-Zit. (2).
- (4) A.Mannschreck u. I.Ernst, Tetrahedron Letters [London] 5939 (1968).
- (5) E.A.Chandross u. C.F.Sheley, jr., J.Amer. chem. Soc. 90, 4345 (1968); erschienen am 31.7.1968.
- (6) T.H.Siddall, III u. W.E.Stuart, Tetrahedron Letters [London] 5011 (1968).
- (7) Es gelang uns nicht, völlig reines Trimesitylphosphin zu erhalten, vgl. auch A.Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 315, 43 (1901).
- (8) A.Rieker, N.Zeller u. H.Kessler, J.Amer. chem. Soc. 90, 6566 (1968).
- (9) F.A.L.Anet, M.St.Jacques u. G.N.Chmurny, J.Amer. chem. Soc. 90, 5243 (1968).
- (10) H.Kessler, V.Gusowski u. M.Hanack, Tetrahedron Letters [London] 4665 (1968); der dort beschriebene Tieftemperaturprozess ist besser durch gehinderte Rotation einer tert.-Butylgruppe zu deuten.
- (11) A.Jaescheke, H.Muensch, H.G.Schmid, H.Frieholin u. A.Mannschreck, J.Mol. Spectroscopy, im Druck.