

EMPIRISCHE ABSCHÄTZUNG VON INVERSIONSBARRIEREN, II ¹⁾

STABILISIERUNG DER STICKSTOFF - PYRAMIDE DURCH SUBSTITUTION MIT SAUERSTOFF

Horst Kessler und Dieter Leibfritz

Chemisches Institut der Universität, 74-Tübingen, Wilhelmstr. 33, Germany

(Received in Germany 14 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

In der vorhergehenden Mitteilung konnten wir zeigen, daß sich Inversionsbarrieren ΔG^\ddagger in N-Halogenaminen quantitativ abschätzen lassen, wenn man den Einfluß benachbarter Gruppen kennt. Es gilt:

$$\Delta G^\ddagger = x \cdot z$$

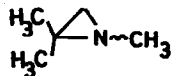
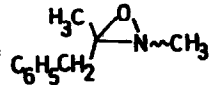

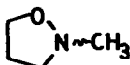
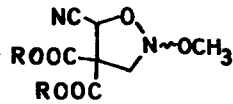
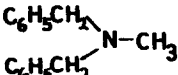
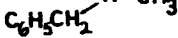
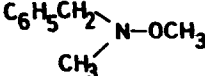
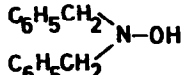
In dem man für die pyramidale Stickstoffinversion $z_{\text{CH}_3} = 1$ setzt, ergeben sich die Substituentenkonstanten nach $z_1 = \Delta G_1^\ddagger / \Delta G_{\text{CH}_3}^\ddagger$. Dieser Beziehung unterliegen auch die N-Sauerstoff-substituierten Stickstoffverbindungen (Tabelle). Aufschlußreich ist auch der Effekt bei der Zweitsubstitution einer Alkylgruppe durch ein Sauerstoffatom. Obwohl eine zu 4 völlig analoge Verbindung nicht bekannt ist, zeigt sich in der von K.Müller und A.Eschenmoser ²⁾ untersuchten Verbindung 5 gegenüber 4 deutlich eine sehr viel stärkere Zunahme der Inversionsbarriere (um 11.6 kcal/Mol) als im Vergleich zu den Verbindungen 4 und 3 (6.7 kcal/Mol). Der Einfluß von Substituenten ist demnach umso größer, je größer die Inversionsbarriere ist, wie es der multiplikative Ansatz fordert.

In allen cyclischen Verbindungen beträgt $z_{\text{OAlkyl}} = 1.75$. Höhere Werte erhält man dagegen bei den acyclischen Hydroxylaminen.

Zur Interpretation dieses Unterschiedes bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. In acyclischen Hydroxylaminen spielt die Molekülkonformation für den Sauerstoff-Effekt eine entscheidende Rolle, so daß die günstigste Konformation zur maximalen Stabilisierung beitragen kann. Dieser Effekt, der der Elek-

Tabelle Inversionsbarrieren in N-Sauerstoff-substituierten Stickstoffverbindungen

		Solvens	lg A	E_a	$\Delta G^{\ddagger a)}$	Z_{OR}	Literatur
				[kcal/Mol]	[kcal/Mol]		
<u>1</u>		C_6H_6	16.3	23.4	18.6		3
<u>2</u>		C_2Cl_4			32.4 ^{b)}	1.74	4
<u>3</u>		$CHClF_2$	15.0	10.2	8.8 ₅		5
<u>4</u>		$CDCl_3$			15.6	1.76	6
<u>5</u>		$CDBr_3$	14.1	29.5 ^{c)}	27.2	1.74	2
<u>6a</u>		$CH_2=CHCl$			6.5		7
<u>6b</u>					6.0		8
<u>7</u>		CH_2Cl_2	10.0	9.4	12.2	1.88 2.03	9
<u>8</u>		$CDCl_3$			12.8	1.97 2.13	10

a) Freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur oder unter der Annahme von $\log A = 13$ umgerechnete Aktivierungsenergie, näheres siehe ¹⁾.

b) Energieangabe für das stabilere Isomere, in dem beide Methylgruppen cis-ständig sind.

c) Mittlerer Wert der beiden energetisch unterschiedlichen Isomeren.

tronenpaarabstoßung ^{2,11)} entspricht, ist in den N-Chlor-Verbindungen wegen der Rotationssymmetrie des Chloratoms nicht orientiert.

2. Man vergleicht nicht völlig entsprechende Verbindungen. Beispielsweise steckt in der Substituentenkonstante aus 6 und 7 noch der σ -Wert des Benzyl-Substituenten:

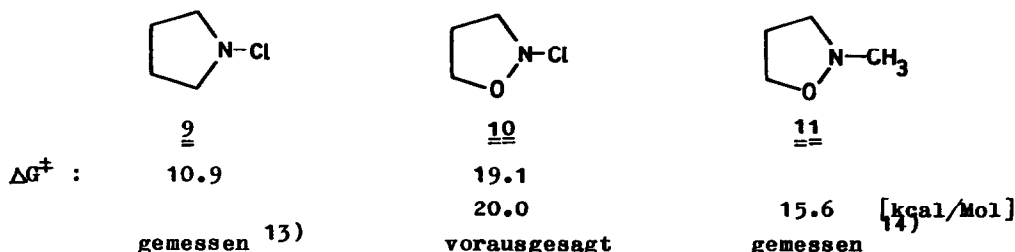
$$\sigma_{\text{OCH}_3} = \frac{\Delta G_7^\ddagger}{\Delta G_6^\ddagger} = \frac{\Delta G_7^\ddagger}{\Delta G_6^\ddagger} \cdot \sigma_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$$

Für die Ermittlung des σ_{OCH_3} -Wertes wurde jedoch aus Mangel an der exakten Bezugssubstanz der σ -Wert für die Methylgruppe gleich demjenigen der Benzylgruppe gesetzt. Daß dies nur näherungsweise gilt, zeigt der Vergleich von N-Methylaziridin ³⁾ und N-Benzylaziridin ¹²⁾, der tatsächlich einen σ -Wert für die Benzylgruppe liefert, der kleiner als 1 ist, so daß der hier bestimmte σ_{OCH_3} -Wert für 7 zu hoch ist.

Im Falle von 8 ist eine Erhöhung der Barriere durch Selbstassoziation des Hydroxylamins zu erwarten. Wasserstoff-Brücken erhöhen bekanntlich die Inversionsbarrieren. Aus diesem Grund ziehen wir auch keine Messungen in protischen Lösungsmitteln zur Ermittlung des σ -Wertes heran.

Die letzteren Argumente geben die befriedigendste Erklärung für den erhöhten σ -Wert in den acyclischen Hydroxylamin-Derivaten.

Für die praktische Anwendung ergibt sich aus den hier dargelegten Ergebnissen, daß man beispielsweise die Inversionsbarriere in N-Halogen-N-alkoxy-aminen vorhersagen kann. Ausgehend vom N-Chlorpyrrolidin erhält man mit $\sigma_{\text{OR}} = 1.75$ eine Inversionsbarriere in 10 von 19.1 kcal/Mol. Geht man von 11 aus, so ergibt sich mit $\sigma_{\text{Cl}} = 1.28$ 20.0 kcal/Mol. Es zeigt sich daher, daß die Kombination Halogen-Sauerstoff in Oxazolidinen allein nicht für eine zur Trennung bei Raumtemperatur genügende Stabilisierung ($\Delta G^\ddagger \geq 23$ kcal/Mol) ausreichen wird.



Vergleicht man die Substituentenkonstanten von Methyl- ($\sigma=1$), Halogen ($\sigma=1.28$) und Alkoxygruppen ($\sigma=1.75$), so fällt eine weitgehende Parallelität zu den Elektronegativitäten¹⁵⁾ auf (CH_3 : 2.3; Cl: 3.0 und OCH_3 : 3.7), woraus man bei vorsichtiger Deutung schließen darf, daß vor allem der zunehmende s-Charakter des freien Elektronenpaares am Stickstoff infolge zunehmender Elektronegativität der σ -Substituenten für die steigende Inversionsstabilität verantwortlich ist¹⁶⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1) H.Kessler u.D.Leibfritz, Tetrahedron Letters, voranstehend.
- 2) K.Müller u.A.Eschenmoser, Helv.Chim.Acta 52, 1823 (1969).
- 3) M.Jautelat u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 91, 642 (1969).
- 4) A.Mannschreck, J.Linss u.W.Seitz, Liebigs Ann.Chem. 727, 224 (1969).
- 5) J.B.Lambert u.W.Oliver, J.Amer.chem.Soc. 91, 7774 (1969); J.B.Lambert, persönliche Mitteilung.
- 6) F.G.Riddell, J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Comm. 1968, 1403.
- 7) C.H.Bushweller u. J.W.O'Neil, J.Amer.chem.Soc. 92, 2159 (1970).
- 8) M.J.S.Dewar u.W.B.Jennings, Tetrahedron Letters 1970, 339.
- 9) D.L.Griffith u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87, 4089 (1965).
- 10) J.R.Fletcher u.I.O.Sutherland, Chem.Comm. 1970, 687.
- 11) F.A.L.Anet, R.D.Trepka u.D.J.Cram, J.Amer.chem.Soc. 89, 357 (1967).
- 12) A.T.Bottini u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 80, 5202 (1958).
- 13) J.B.Lambert u.W.L.Oliver, Tetrahedron Letters 1968, 6187.
- 14) F.G.Riddell, J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Comm. 1968, 1403.
- 15) P. R.Wells in "Progress in Phys.Organic Chemistry", Vol.6, S.111; Interscience Publ., New York 1968.
- 16) H.A.Bent, Chem.Rev. 61, 275 290 (1961).