

EMPIRISCHE ABSCHÄTZUNG VON INVERSIONSBARRIEREN, II¹⁾

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. Eschenmoser²⁾ 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

	Solvans	$\lg A$	E_a	$\Delta G^{+a)}$	Z_{OR}	Literatur
				[kcal/Mol]		
1		C ₆ H ₆	16.3	23.4	18.6	3
2		C ₂ Cl ₄		32.4 b)	1.74	4
3		CHClF ₂	15.0	10.2	8.8 ₅	5
4		CDCl ₃		15.6	1.76	6
5		CDBr ₃	14.1	29.5 c)	27.2	1.74
6a		CH ₂ =CHCl		6.5		7
6b				6.0		8
7		CH ₂ Cl ₂	10.0	9.4	12.2 1.88 2.03	9
8		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⁾.

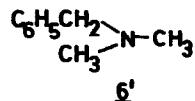
b) Energieangabe für das stabilere Isomere, in dem beide Methylgruppen cis-ständig sind.

c) Mittlerer Wert der beiden energetisch unterschiedlichen Isomeren.

tronenpaarabstoßung^{2,11)} entspricht, ist in den N-Chlor-Verbindung 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 z-Wert des Benzyl-Substituenten:

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

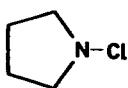


Für die Ermittlung des z_{OCH_3} -Wertes wurde jedoch aus Mangel an der exakten Bezugssubstanz der z-Wert für die Methylgruppe gleich demjenigen der Benzylgruppe gesetzt. Daß dies nur näherungsweise gilt, zeigt der Vergleich von N-Methylaziridin³⁾ und N-Benzylaziridin¹²⁾, der tatsächlich einen z-Wert für die Benzylgruppe liefert, der kleiner als 1 ist, so daß der hier bestimmte z_{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 z-Wertes heran.

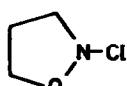
Die letzteren Argumente geben die befriedigendste Erklärung für den erhöhten z-Wert in den acyclischen Hydroxylamin-Derivaten.

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 $z_{\text{OR}} = 1.75$ eine Inversionsbarriere in 10 von 19.1 kcal/Mol. Geht man von 11 aus, so ergibt sich mit $z_{\text{Cl}} = 1.28$ 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 ($\Delta G^{\ddagger} > 23$ kcal/Mol) ausreichen wird.



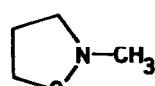
$\Delta G^{\ddagger} :$ 10.9

gemessen¹³⁾



19.1

vorausgesagt



15.6 [kcal/Mol]¹⁴⁾

gemessen

Vergleicht man die Substituentenkonstanten von Methyl- ($z=1$), Halogen ($z=1.28$) und Alkoxygruppen ($z=1.75$), 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 Elektronenpaars am Stickstoff infolge zunehmender Elektronegativität der z-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.Commun. 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.Commun. 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.Commun. 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).