

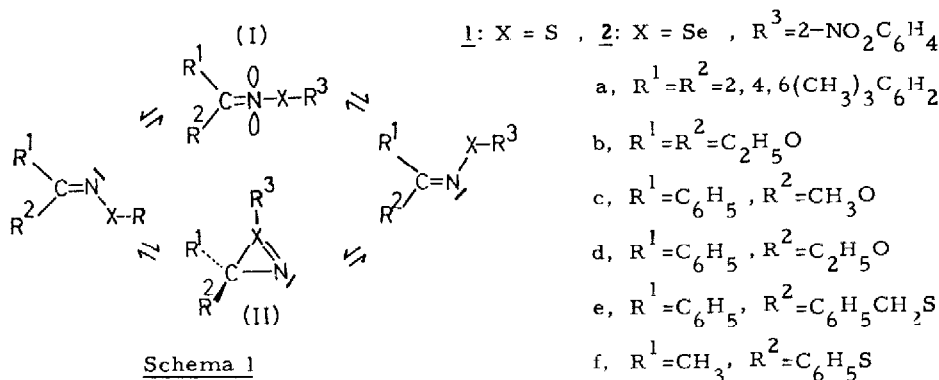
¹H-NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR STICKSTOFFINVERSION IN SELENOOXIMEN
(N-ARYLSELENYLIMINEN) UND SELENENAMIDEN (N-ARYLSELENYLAMINEN)

Claus O. Meese, Wolfgang Walter⁺ und Hartwig Schmidt

⁺Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, D-2000
Hamburg 13. Martin-Luther-King-Platz 6, W.-Germany

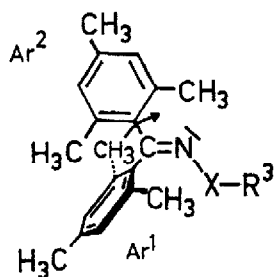
(Received in Germany 1 July 1976; received in UK for publication 26 July 1976)

Als Mechanismus der Isomerisierung an der CN-Doppelbindung von Thiooximen und ihren Derivaten 1 ist ein linearer (I) und ein cyclischer (II) Übergangszustand zu diskutieren,^{1,2} (Schema 1). Wenn planare Stickstoffinversion³ den Isomerisierungsmechanismus bei 1 bestimmt, so sollten –auch noch bei weitgehender Variation der Reste R¹ und R²–Seleno=oxime und ihre Derivate 2 wegen der vergleichbaren Elektronegativitäten des Schwefels und des Selen ähnliche ΔG[‡]-Werte wie die entsprechenden Verbindungen 1 besitzen.



Wir nehmen nun eine kürzlich erschienene Publikation von Davis und Kluger⁴, in der zwei Vertreter der neuen Selenooxime 2 beschrieben wurden, zum Anlaß, über unsere Ergebnisse über den Mechanismus und die Isomerisierungsbarrieren von Verbindungen des Typs 1 und 2 zu berichten.⁵ Die ¹H-NMR-spektroskopische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der innermolekularen Bewegungsprozesse erfolgte (A) nach der Näherungsmethode k_c = 2,22·Δν^{6,7}, (B) durch Linienformanalyse im Bereich der Koaleszenz⁸ und (C) durch direkte Äquilibrierung der konfigurationsrein kristallisierenden Derivate 2e (im Kristall 100% E-Form) und 2f (im Kristall 100% Z-Form)⁹. Die Temperaturspektren von 1a und 2a enthüllen zwei voneinander unabhängige Bewegungsprozesse: 1) Rotation des aus sterischen Gründen im Grundzustand in die Iminebene gedrehten Restes Ar² um die Iminokohlenstoff-Arylbindung bei senkrecht zur CN-Doppelbindung orientiertem Rest Ar¹.

2) E/Z-Topomerisierung an der CN-Doppelbindung mit deutlich höherer Barriere für das Selenooxim 2a (Schema 2, vgl. auch⁴):



Schema 2

Ar²-Rotation (in CDCl₃, bei 60 MHz):

$$\underline{1a}: (2,6\text{-CH}_3, \text{Ar}^2)=40,5 \text{ Hz}, T_c=30^\circ\text{C}, \Delta G_c^\ddagger=62,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{2a}: (2,6\text{-CH}_3, \text{Ar}^2)=38 \text{ Hz}, T_c=29^\circ\text{C}, \Delta G_c^\ddagger=62,8 \text{ kJ/mol}$$

E/Z-Topomerisierung (in CCl₄):

$$\underline{1a}: (4\text{-CH}_3\text{-Protonen}, 100 \text{ MHz})=6 \text{ Hz}, T_c=44^\circ\text{C}$$

$$\Delta G_c^\ddagger=70,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{2a}: (4\text{-CH}_3\text{-Protonen}, 100 \text{ MHz})=8 \text{ Hz}, T_c=66^\circ\text{C}$$

$$\Delta G_c^\ddagger=75,2 \text{ kJ/mol}$$

$$(3,5\text{-Protonen von Ar}^{1,2}, 60 \text{ MHz})=5,5 \text{ Hz}, T_c=61^\circ\text{C},$$

$$\Delta G_c^\ddagger=75,1 \text{ kJ/mol}$$

Auch die Barrieren der E/Z-Isomerisierung der Selenooxime 2b bis 2e (mit Ausnahme von 2f, Tabelle 1, 2) sind unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Meßmethode) deutlich gegenüber 1b bis 1e erhöht. Die ΔG_c^\ddagger -Werte (in kJ/mol) betragen dort:

$$\underline{1b}: 72,3 (53^\circ\text{C}, \text{CDCl}_3, \text{A})^{5b}, \underline{1c}: 63,5 \text{ Z}\rightarrow\text{E}, 70,2 \text{ E}\rightarrow\text{Z} (20^\circ\text{C}, \text{CDCl}_3+\text{Phenol}, \text{A})^{5c},$$

$$\underline{1e}: 68,3 \text{ E}\rightarrow\text{Z}, 68,8 \text{ Z}\rightarrow\text{E} (49^\circ\text{C}, \text{CCl}_4, \text{A})^{5a} \text{ und } 70,7 \text{ E}\rightarrow\text{Z}, 71,5 \text{ Z}\rightarrow\text{E} (61^\circ\text{C}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{A})^{5a},$$

$$\underline{1f}: 75,6 \text{ E}\rightarrow\text{Z}, 76,2 \text{ Z}\rightarrow\text{E} (70^\circ\text{C}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{B})^{5c} \text{ und } 76,5 \text{ E}\rightarrow\text{Z}, 76,7 \text{ Z}\rightarrow\text{E} (-21^\circ\text{C}, \text{CDCl}_3, \text{C})^{5c}$$

Diese Messungen sprechen dafür, daß unabhängig von den Substituenten R¹, R² alle hier untersuchten Thio- und Selenooxime gleichermaßen über den Mechanismus der planaren Stickstoffinversion isomerisieren. Dabei bewirkt der Schwefelsubstituent am Iminstickstoffatom von 1 eine wirkungsvollere (p-d) π -Konjugation im linearen Übergangszustand als der Selenrest in 2 (s. auch^{1,4}).

Zwei weitere Ergebnisse belegen, daß der cyclische Übergangszustand (II) bei der Isomerisierung von 1 und 2 keine Rolle spielt: Die ΔG_c^\ddagger -Werte der in ortho-Stellung unsubstituierten Diarylketimine 1g (~77 kJ/mol) und 2g (~86 kJ/mol) sind höher als diejenigen für 1a und 2a (1g, 2g: R¹=R²=4-CH₃C₆H₄, R³=C₆H₅ und 4-NO₂C₆H₄)⁴.

Für eine Stabilisierung des Übergangszustandes nach (II) wäre der umgekehrte Verlauf zu erwarten. Auch die Topomerisierungsbarrieren bei den N-substituierten Aziridinen 3 und 4 sind vergleichbar; dabei verläuft – offensichtlich aus sterischen Gründen³ – bei dem Selenenamid 4 die pyramidale Stickstoffinversion etwas rascher (Schema 3, d-NMR-Messungen nach A in CDCl₃ bei 60 MHz, J_{AB} ~ 0 Hz):

Tabelle 1. D-NMR-Messungen (nach A) zur Isomerisierung an der CN-Doppelbindung von 2b bis 2f (60 MHz).

Nr.	$\Delta\nu$ Hz (% E)	T_c °C ⁺⁺⁺	ΔG_c^\ddagger kJ/mol ⁺⁺⁺⁺
<u>2b</u>	11 ^a	62 ^e	73.4 ^j
	6.5 ^b	57 ^f	73.7 ^j
<u>2c</u>	12 ^c (92)	28 ^e	65.5 ^k (71.6 ^k)
<u>2d</u>	21.5 ^a (78)	49 ^e	68.7 ^k (72.1 ^k)
<u>2e</u>	26 ^d (63)	61 ^g	70.8 ^j (72.3 ^j)
	28.5 ^d (58)	70 ^h	72.5 ^j (73.4 ^j)
<u>2f</u>	11 ^b (47)	71 ⁱ	75.4 ^j (75.8 ^j)
	14.5 ^b (48)	74.5 ^h	75.4 ^j (75.7 ^j)

+) Beobachtete Signale, a) O-CH₂, b) C-CH₃,

c) O-CH₃, d) S-CH₂.

++) Lösungsmittel, e) CDCl₃, f) C₆D₆, g) CCl₄,

h) C₆H₅NO₂, i) 1,2-Cl₂C₆H₄.

+++) Der höhere ΔG_c^\ddagger -Wert für die Rückreaktion ist in Klammern gesetzt.

j) \pm 0.8 kJ/mol, i) \pm 1.2 kJ/mol

Tabelle 2. ΔG_T^\ddagger -Werte der Isomerisierung an der CN-Doppel-

bindung der Selenooximderivate 2e und 2f (bestimmt nach B und C)^{a)}

Nr.	T °C	% E ^{b)}	k_T sec ⁻¹	ΔG_T^\ddagger kJ/mol
<u>2e</u>	-38 ^c (CDCl ₃)	66.4	$0.69 \cdot 10^{-3}$ (Z→E)	71.3 (Z→E) ^e
		(C)	$0.35 \cdot 10^{-3}$ (E→Z)	72.6 (E→Z) ^e
	+70 ^d (C ₆ H ₅ NO ₂)	58	72.4 (Z→E)	72.1 (Z→E) ^f
		(B)	53.3 (E→Z)	73.0 (E→Z) ^f
<u>2f</u>	-16 ^c (CDCl ₃)	47.1	$1.68 \cdot 10^{-3}$ (Z→E)	76.3 (Z→E) ^f
		(C)	$1.89 \cdot 10^{-3}$ (E→Z)	76.0 (E→Z) ^f
	-21 ^c (CDCl ₃)	47.3	$8.65 \cdot 10^{-4}$ (Z→E)	76.1 (Z→E) ^f
		(C)	$9.64 \cdot 10^{-4}$ (E→Z)	75.9 (E→Z) ^f
	+74.5 ^d (C ₆ H ₅ NO ₂)	49	28.3 (Z→E)	75.7 (Z→E) ^f
		(B)	29.6 (E→Z)	75.8 (E→Z) ^f

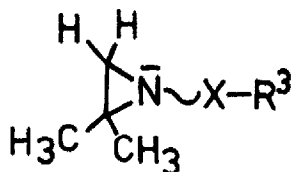
a) Bei 2e wird der E→Z-Prozeß, bei 2f der Z→E-Prozeß durch Integration der S-CH₂- bzw. C-CH₃-Signale verfolgt.

b) Gemessene (C) oder auf T_c (vgl. Tabelle 1) extrapolierte (B)

Gleichgewichtskonzentration. c) Temperatur der Äqui-

librierungskinetik(nach C). d) Temperatur, für die die k-Werte aus der Linienformalanalyse (nach B) berechnet wurden.

e) Fehler \pm 1.0 kJ/mol. f) Fehler \pm 0.6 kJ/mol.

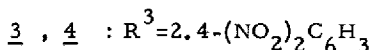


$$\underline{3}, X = S \quad \Delta G_c^* = 56.5 \pm 1.2 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \nu_{\text{CH}_2} = 24 \text{ Hz}, T_c = -5^\circ\text{C, vgl. } ^9)$$

$$\underline{4}, X = \text{Se} \quad \Delta G_c^* = 54.2 \pm 1.2 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \nu_{\text{CH}_2} = 21 \text{ Hz}, T_c = -16.5^\circ\text{C})$$



Schema 3

Literatur

1. F. A. Davis, J. M. Kaminski, E. W. Kluger und H. S. Freilich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 7085(1975) - dort weitere Literatur.
2. R. F. Hudson, in "Organic Sulfur Chemistry", Hrsg. C. J. M. Stirling, Butterworth 1975, London, Boston, VI. Internat. Conference on Organic Sulfur Chemistry, Bangor/Wales U. K
3. a) J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **15**, 311(1970)
 b) H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Topics Stereochem.*, **7**, 295(1972)
 c) H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 219(1970)
 d) A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 400(1970)
4. F. A. Davis und E. W. Kluger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 302(1976)
5. a) W. Walter und C. O. Meese, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 832
 b) C. O. Meese und W. Walter, *Chem. Ber.*, im Druck - dort weitere Literatur
 c) Alle dargestellten Verbindungen zeigen korrekte Analysen und Spektren. Über weitere Verbindungen, ihre Darstellung, Konfigurationszuordnung und innermolekulare Beweglichkeit werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.
6. H. S. Gutowski und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228(1956)
7. D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban, *Chem. Commun.*, **1971**, 656 - Korrektur von k durch die Gleichgewichtskonstante bei $K \neq 1$.
8. T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39**, 1006(1966)
9. F. A. L. Anet, R. D. Trepka und J. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 357(1967)