

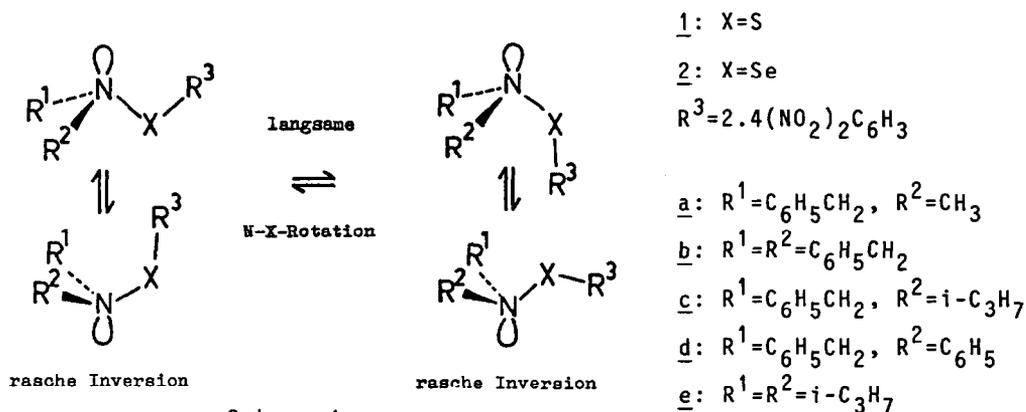
NACHWEIS BEHINDERTER ROTATION UM DIE STICKSTOFF-SELENBINDUNG
IN SELENENAMIDEN. EIN VERGLEICH MIT SULFENAMIDEN.

Claus O. Meese, Wolfgang Walter* und Hans-Werner Müller

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

(Received in Germany 12 November 1976; received in UK for publication 25 November 1976)

Die Torsion um die Stickstoff-Schwefelbindung in Sulfenamiden 1 weist eine NMR-spektroskopisch meßbare Potentialbarriere auf, die - in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 , R^2 und R^3 - ΔG^\ddagger -Werte bis 85.8 kJ/mol erreichen kann (1a-h) (weitere Beispiele für N-X-Rotationsprozesse s. a. 2a-e). Da bisher keine Kenntnisse über eine Barriere der Rotation um die Stickstoff-Selen-Einfachbindung in Selenenamiden 2 vorliegen, synthetisierten wir 2a bis 2e und zum Vergleich die Sulfenamide 1a, 1b und 1e (1c, 1d sind bereits früher untersucht worden 1c), 3).



Bei allen hier untersuchten Verbindungen 1 und 2 kann bei niedrigen Temperaturen in den 1H -NMR-Spektren Anisochronie ^{4a,b)} der prochiralen Methylenprotonen und/oder geminalen Methylgruppen des Isopropylrestes beobachtet werden; bei höheren Temperaturen tritt Koaleszenz und damit ein Austausch der

diastereotopen Positionen ein. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der innermolekularen Bewegungsprozesse ($k_c = 2.22 \cdot \Delta\nu$ für die Isopropylresonanzen ⁵⁾, $k_c = 2.22 \sqrt{\Delta\nu^2 + 6J_{AB}^2}$ für die Methylsignale ⁶⁾ [Methode I] oder k_c als Funktion der Kopplungskonstanten J_{AB} und der Halbwertsbreite bei der Koaleszenz $W_{1/2}(c)$ in Hz ⁷⁾ [Methode II]) und der Eyring-Gleichung ⁸⁾ ($\rho = 1$) resultieren die in Tabelle 1 zusammengefaßten $\Delta G_c^\#$ -Werte.

Da bei Aziridinen wegen der Ringspannung relativ hohe Barrieren der pyramidalen Stickstoffinversion gefunden werden (1b, 2a-e, 9a-e) und die Geschwindigkeiten der N-Inversion beim N-(2,4-Dinitrophenylsulfenyl)-2,2-dimethylaziridin ($\Delta G_c^\#$: 57.7 kJ/mol ^{9c)}, 56.5 kJ/mol ^{9e)}) und N-(2,4-Dinitrophenylselenyl)-2,2-dimethylaziridin ($\Delta G_c^\#$: 54.2 kJ/mol ^{9e)}) vergleichbar sind, ist der bei den Selenenamiden 2 offenkettiger Amine im Rahmen der NMR-Zeitskala langsam ablaufende Bewegungsprozeß, wie auch bei 1 gefunden, ^{1a-h)} nur mit gehinderter Rotation um die N-Se-Einfachbindung bei rascher N-Inversion in Einklang zu bringen (Schema 1). Dies wird durch den Einfluß der Substituenten R^1 und R^2 auf die Torsionsbarriere gestützt; zunehmende sterische Hinderung in der Reihenfolge der Verbindungen a bis e läßt die $\Delta G_c^\#$ -Werte unabhängig vom Lösungsmittel (vgl. dagegen ^{1h)}) bei Sulfenamiden 1 in gleicher Weise wie bei Selenenamiden 2 ansteigen.

Hervorstechendes Merkmal der d-NMR-Daten ist die gegenüber den gleichartig substituierten Sulfenamiden 1 um 2 - 7 kJ/mol niedrigere Barriere der N-X-Rotation bei den Selenenamiden 2. Verantwortlich dafür dürfte hauptsächlich die größere N-Se-Bindungslänge sein, die eine Verminderung der sterischen Rotationshinderung und geringere Abstoßung der freien Elektronenpaare am Stickstoff- und Selenatom bewirkt. Ob neben diesem dominierenden "gauche-Effekt" (s. auch ^{1g, 10a-c)}) bei 1 auch noch ein vom Torsionswinkel abhängiger (p-d) π -Anteil in der N-S-Bindung enthalten ist, der die Rotation um die N-X-Bindung bei 1, nicht aber bei 2, erschwert, muß weiterhin offengelassen werden.

Danksagung: Wir danken Herrn M. Didschun für präparative Unterstützung und Fräulein B. Waller für die Aufnahme der 270 MHz-Spektren.

Tabelle 1: D-NMR-Daten zur N-S- und N-Se-Rotation in Sulfenamiden 1 und Selenamiden 2 ^{a)}

Nr.	Lösungs- mittel	Signal (W _{1/2} ^c)	T _c (°C)	Δν (Hz) (Temperatur) ^{b)}	J _{AB} (Hz)	ΔG _c [‡] (kJ/mol) ^{c)} I (II)
<u>1a</u>	Toluol-d ₈	CH ₂ (11.2) ^{d)}	35	21.5(-20°C) 21.6(-60°C)	13.7 13.4	64.0(64.2) 64.1(64.3)
<u>1b</u>	Toluol-d ₈	CH ₂ (10.0) ^{d)}	45	29.7(-40°C)	13.5	65.9(66.6)
<u>1c</u> ^{1c)}	Toluol-d ₈	CH ₂ ^{e)}	57	5.9	13.9	69.2 ^{1c)}
<u>1d</u> ^{1c)}	Toluol-d ₈	CH ₂ ^{e)}	78	20.5	17.0	72.9 ^{1c)}
<u>1e</u>	Nitrobenzol	CH ₃ ^{f)}	107	4.9(+8°C)	-	86.2
<u>2a</u>	CDCl ₃	CH ₂ ^{f)}	4	5.3(-18°C)	13.5	59.5
	Toluol-d ₈	CH ₂ ^{f)}	9.5	8.5(-43°C)	13.3	58.9
		CH ₂ (28.6) ^{d)}	19	39.4(-20°C) 34.5(-60°C)	13.5 13.3	59.9(60.1) 60.1(60.1)
<u>2b</u>	Toluol-d ₈	CH ₂ (9.0) ^{d)}	19	26.4(-40°C)	13.4	60.4(61.0)
<u>2c</u>	CDCl ₃	CH ₃ ^{f)}	34.5	10.6(-52°C)	-	67.3
		CH ₃ ^{d)}	52	47(-40°C)	-	67.3
		CH ₂ (12.0) ^{d)}	50	26.8(-40°C)	13.6	67.1(67.5)
	Toluol-d ₈	CH ₂ (6.6) ^{d)}	39	7.3(-10°C)	13.8	65.3(65.5)
<u>2d</u>	CDCl ₃	CH ₂ ^{f)}	47	29.4(-12°C)	17.0	66.0
	Toluol-d ₈	CH ₂ ^{f)}	50	24.7(-10°C)	17.0	66.7
<u>2e</u>	Nitrobenzol	CH ₃ ^{f)}	82	5.5(+11°C)	-	80.0
	Toluol-d ₈	CH ₃ ^{f)}	84	4.7(-40°C)	-	81.0

a) Probenkonzentration 20 mg/0.3 ml. - b) Temperatur, bei der Δν und auch J_{AB} bestimmt wurden. - c) ΔG_c[‡]-Werte berechnet nach Methode I (bzw. II, Daten in Klammern); geschätzter Fehler bei 270 MHz-Messungen sowie Methode I: ±0.6 kJ/mol, bei 60 MHz-Messungen sowie Methode II: ± 1.0 kJ/mol. - d) Messungen am NMR-Spektrometer Bruker WH 270 (270 MHz). - e) 60 MHz-Daten. - f) Messungen am NMR-Spektrometer Varian NV 14 (60 MHz).

Literatur

1. a) M. Raban und F. B. Jones Jr., Tetrahedron Lett., 1968, 5055.
b) J. M. Lehn und J. Wagner, Chem. Commun., 1968, 1298.
c) M. Raban, G. W. Kenney Jr. und F. B. Jones Jr., J. Amer. Chem. Soc., 91, 6677 (1969).
d) M. Raban und F. B. Jones Jr., J. Amer. Chem. Soc., 93, 2692 (1971).
e) M. Raban und S. K. Lauderback, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2781 (1971).
f) D. Kost und M. Raban, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2533 (1972).
g) D. Kost und A. Zeichner, Tetrahedron Lett., 1975, 3239.
h) M. Raban, D. A. Noyd und L. Bermann, J. Org. Chem., 40, 752 (1975).
2. a) H. Kessler, Angew. Chem., 82, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9, 219 (1970).
b) A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem., 82, 453 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9, 400 (1970).
c) J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch., 15, 311 (1970).
d) I. O. Sutherland, Ann. Rep. NMR-Spectroscopy, 4, 71 (1971); Ed. E. F. Mooney, Academic Press, London, New York.
e) J. B. Lambert, Top. Stereochem., 6, 19 (1971); Ed. N. L. Allinger und E. L. Eliel, Interscience Publ., John Wiley & Sons.
3. Dargestellt durch N-Sulfonylierung bzw. N-Selenylierung der sek. Amine. Alle Verbindungen zeigen korrekte analytische Daten. - C. O. Meese, Dissertation, Universität Hamburg, 1976.
4. a) K. Mislow und M. Raban, Top. Stereochem., 1, 1 (1967); Ed. N. L. Allinger und E. L. Eliel, Interscience Publ., John Wiley & Sons.
b) W. B. Jennings, Chem. Rev., 75, 307 (1975).
5. H. S. Gutowski und C. H. Holm, J. Chem. Phys., 25, 1228 (1956).
6. R. J. Kurland, M. B. Rubin und W. B. Wise, J. Chem. Phys., 40, 2426 (1964).
7. D. Kost und A. Zeichner, Tetrahedron Lett., 1974, 4533.
8. F. W. Cagle Jr. und H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5628 (1951).
9. a) F. A. L. Anet, R. D. Trepka und J. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc., 89, 357 (1967).
b) J. Stackhouse, R. D. Baechler und K. Mislow, Tetrahedron Lett., 1971, 3441.
c) D. Kost, W. A. Stacer und M. Raban, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3233 (1972).
d) J. S. Splitter und M. Calvin, Tetrahedron Lett., 1973, 4111.
e) C. O. Meese, W. Walter und H. Schmidt, Tetrahedron Lett., 1976, 3133.
10. a) S. Wolfe, Accounts Chem. Res., 5, 102 (1972).
b) M. Raban und G. W. Kenney Jr., Tetrahedron Lett., 1969, 1295.
c) J. Burdon, J. C. Hotchkiss und W. B. Jennings, J.C.S. Perkin II, 1976, 1052.