

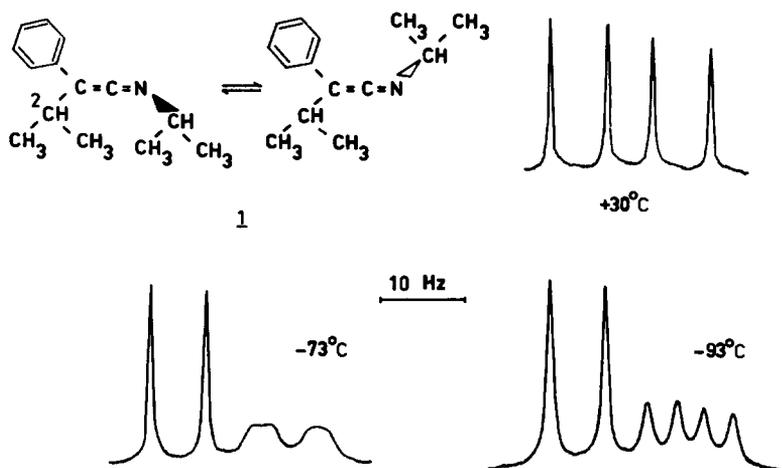
KETENIMINE: GEOMETRIE UND ABHÄNGIGKEIT DER RAZEMISIERUNGSBARRIERE VON DEN  
SUBSTITUENTEN

J.C.Jochims<sup>\*)</sup>, S.Herzberger, B.Gambke und F.A.L.Anet

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, D-775Konstanz, Postfach 7733,  
und Department of Chemistry, University of California, Los Angeles,  
Los Angeles, California 90024

(Received in Germany 26 April 1977; received in UK for publication 17 May 1977)

Ketenimine der Art 1 zeigen temperaturabhängige NMR-Spektren (Abb.1):  
Unterhalb einer Koaleszenztemperatur erscheinen die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der  
geminalen Methylgruppen an 2-C verdoppelt. Dieser Befund wurde von uns <sup>1)</sup>

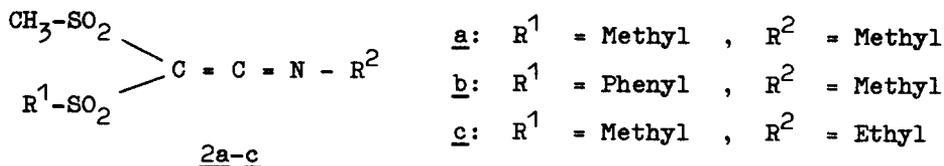


als Beweis eines  
analog zu den Allenen  
gebauten Ketenimin-  
gerüstes mit C<sub>S</sub>-Geometrie  
angesehen. Die geminalen  
Methylgruppen in  
Verbindung 1 sind  
folglich diastereotop und  
in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-  
Spektren unterscheidbar.  
Die beobachteten  
Signalverdopplungen  
sind jedoch keine  
hinreichende Begründung  
für Diastereotopie. Jedes

Abb.1. 100-MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Methylgruppen  
von Verbindung 1 in CH<sub>2</sub>=CHCl:CF<sub>2</sub>ClH=1:1 bei  
verschiedenen Temperaturen.

Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Molekülen mit homotopen geminalen  
Substituenten könnte auch zu Linienverdopplungen Veranlassung geben. Solche

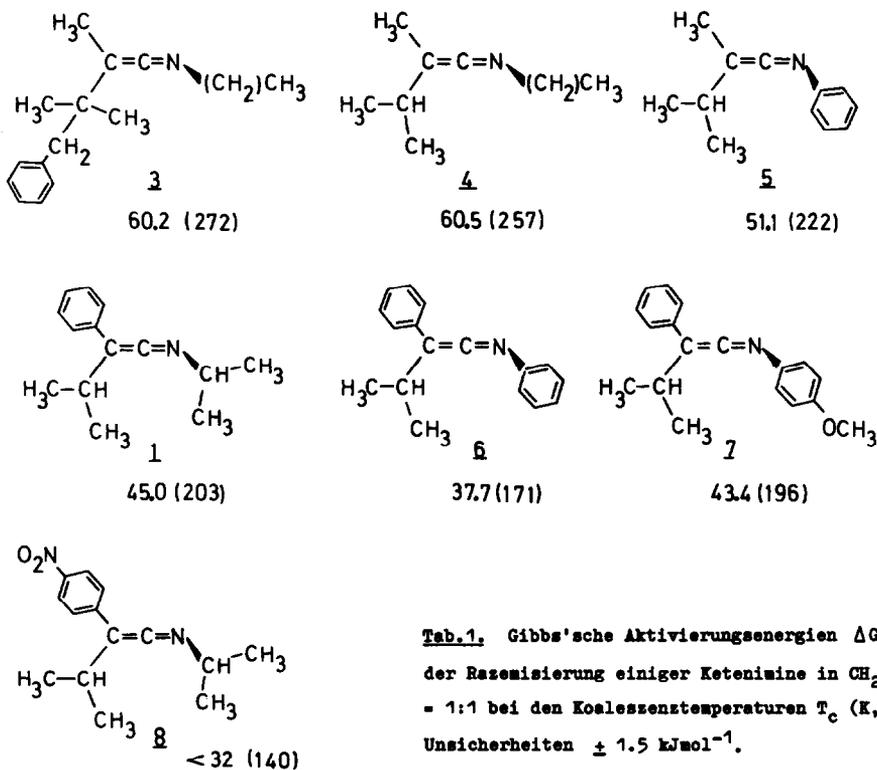
Einwände schienen umso begründeter zu sein, als Röntgenstrukturanalysen <sup>2,3,4)</sup> der Verbindungen 2a und b nahezu lineare C=C=N-C -Ketten mit sehr kurzen C=N-Bindungen (1.15 Å) ergaben, wie man sie bei C≡N-Dreifachbindungen findet.



Ein lineares Ketenimin 1 aber hätte homotope geminale Methylgruppen. Verbindung 2c ist um den Stickstoff gewinkelt ( $\neq \text{C}=\text{N}-\text{C} \ 145^\circ$ ). Ferner sollten bei allenartiger Asymmetrie von 1 nicht nur die geminalen Methylgruppen in 2-Stellung, sondern auch die Methylgruppen des N-Isopropylrestes diastereotop sein. Die N-Isopropylgruppe von 1 zeigt jedoch ein temperaturunabhängiges Protonenresonanzspektrum (Abb.1).

Die nunmehr synthetisierte Verbindung 2 zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterhalb 272 K für die geminalen Methylgruppen zwei getrennte Singulets der von tiefen Temperaturen her extrapolierten Verschiebungsdifferenz  $\Delta\nu = 7.2$  Hz (90 MHz-Spektrum in CH<sub>2</sub>=CHCl:CF<sub>2</sub>ClH = 1:1). Gleichzeitig erscheinen die geminalen Protonen an 1-C als AB-Quartett mit einer Kopplungskonstanten  $|^2J_{\text{HH}}| = 13.6$  Hz. Erst diese Kopplung stellt den hinreichenden Beweis für die Diastereotopie der geminalen Protonen in 1-Stellung bzw. der geminalen Methylgruppen in 2-Stellung dar. Bei Gleichgewichten zwischen zwei Formen mit homotopen Protonen an 1-C sollte man zwei Singulets, nicht aber das beobachtete AB-Quartett erwarten. Die Verschiebungsinäquivalenzen von diastereotopen Gruppen am N-Ende des Ketenimingerüstes scheinen allgemein gering und oft nicht auflösbar zu sein.

Die Gibbs'schen Aktivierungsenergien <sup>5)</sup>  $\Delta G^\ddagger(T_c)$  für die Razemisierungen der Ketenimine sind erheblich von den Substituenten abhängig (Tab.1) <sup>1)</sup>. Die höchsten Razemisierungsbarrieren haben rein aliphatisch substituierte Ketenimine. Substituenten, die eine negative Ladung am C-Ende der Ketenimingupe stabilisieren, erniedrigen die Razemisierungsbarriere. In gleicher Richtung, aber schwächer, wirken elektronenziehende Substituenten am N-Ende. Verbindung 8 kristallisiert vor Erreichen einer Koaleszenztemperatur.



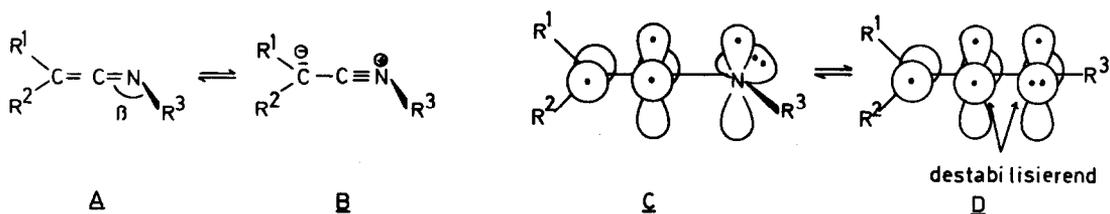
Tab.1. Gibbs'sche Aktivierungsenergien  $\Delta G^*$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ )  
 der Razemisierung einiger Ketenimine in  $\text{CH}_2=\text{CHCl}:\text{CF}_2\text{ClH}$   
 = 1:1 bei den Koaleszenstemperaturen  $T_c$  (K, in Klammern).  
 Unsicherheiten  $\pm 1.5 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Bei  $-130^\circ\text{C}$  sind die Signale der geminalen Methylgruppen an 2-C jedoch breit im Vergleich zu den Methylsignalen der N-Isopropylgruppe.

Hiernach und nach CNDO/2-Rechnungen <sup>6,7)</sup> razemisieren Ketenimine - in Analogie zu anderen Iminen <sup>8-11)</sup> - im wesentlichen über eine Inversion am Stickstoff und nicht über Rotationen um das Doppelbindungssystem.

Vergleich der Barrieren der p-Anisylverbindung 7 mit der von 6 ergibt, daß die Hammett'sche Reaktionskonstante  $\rho$  für die Razemisierung positiv ist, wie auch für andere Stickstoffinversionen beobachtet <sup>10,11)</sup>. Positives  $\rho$  spricht gegen Ausbildung einer positiven Ladung am Stickstoff im Übergangszustand.

Elektronenziehende Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  am Ende des Ketenimins erhöhen die Bedeutung der polaren Grenzform B relativ zur Grenzstruktur A. Je



elektronegativer  $R^1$  und  $R^2$ , desto größer wird der Bindungswinkel  $C-N-R^3$ , desto ähnlicher in den Geometrien werden sich Grund- und linearer Übergangszustand. Bei den Disulfonylketeniminen 2a und b ist der Grundzustand bereits linear.

Elektronenliefernde Substituenten  $R^3$  erhöhen die Ladungsdichte im Orbital des freien Elektronenpaares am Stickstoff und damit den p-Charakter der freien Elektronen im Grundzustand C, erleichtern also deren Übergang in ein p-Orbital im Übergangszustand D und erniedrigen insofern die Inversionsbarriere. Dem entgegen wirkt die destabilisierende Wechselwirkung des doppelt besetzten p-Orbitals am Stickstoff mit dem  $\pi$ -Orbital der C=C-Doppelbindung im Übergangszustand D <sup>9)</sup>. Da elektronenliefernde Substituenten am Stickstoff die Razemisierungsbarriere erhöhen, muß dieser Effekt überwiegen. - Die Arbeit wird fortgesetzt <sup>12)</sup>.

#### LITERATUR

- 1) J.C.Jochims und F.A.L.Anet, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5524 (1970).
- 2) P.J.Wheatley, Acta Crystallogr. 7, 68 (1954).
- 3) R.K.Bullough und P.J.Wheatley, Acta Crystallogr. 10, 233 (1957).
- 4) J.J.Daly, J.Chem.Soc. 2801 (1961).
- 5) A Jaeschke, H.Muensch, H.G.Schmid, H.Fribolin und A.Manschreck, J.Molec.Spectroscopy 31, 14 (1969).
- 6) H.Fischer, unveröffentlicht. Vergl. auch:
- 7) M.S.Gordon und H.Fischer, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2471 (1968).
- 8) H.Kessler, Tetrahedron 30, 1861 (1974).
- 9) H.Kessler und D.Leibfritz, Tetrahedron 25, 5127 (1969).
- 10) E.Haselbach und E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta 51, 16 (1968).
- 11) H.Kessler, P.F.Bley und D.Leibfritz, Tetrahedron 27, 1687 (1971).
- 12) Ein Vortrag von J.Firl (Chemiedozententagung 1977 in Marburg, Deutschland) veranlaßt uns zur vorläufigen Mitteilung unserer Ergebnisse.

Danksagung: Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützungen.