

Konformationsuntersuchungen an Tetrahydroisochinolin- und Tetrahydronaphthalin-Semichinonen durch ESR-Spektroskopie

Klaus Scheffler, Klaus Stolze und Hartmut B. Stegmann

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, Tübingen

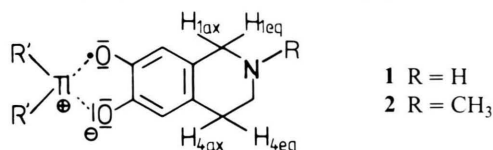
Z. Naturforsch. **40a**, 619–626 (1985); eingegangen am 3. April 1985

Conformational Investigations of Tetrahydroisoquinoline and Tetrahydronaphthalene-Semiquinones by ESR-Spectroscopy

Semiquinones of 6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and -naphthalenes are investigated by ESR-spectroscopy in the presence of diorganothalliumhydroxide. The ESR-spectra show a significant temperature dependence of the coupling constants of the β -methylene protons due to ring inversion of the partially hydrogenated ring. Computer simulation of the spectra gave the rate constants and the activation parameters for this ring inversion process. The heterocyclic compounds show considerably lower rate constants due to implication of N-inversion. In comparison to analogous cyclohexene-semidione systems, our systems showed rate constants about 10 times higher than those of their monocyclic counterparts.

Einleitung

Im Zuge unserer Arbeiten über Semichinone, die aus Catecholaminen [1] entstehen, haben wir auch die cyclischen Analoga wie DL-Laudanosolin untersucht. Die erhaltenen ESR-Spektren zeigen komplizierte Hyperfeinstrukturen, die nicht ohne weiteres interpretiert werden können. Deshalb haben wir zunächst als Modellverbindungen die Semichinone der beiden Tetrahydroisochinoline **1** und **2** untersucht. Sie sind eng mit Dopamin verwandt und ihre physiologische Bedeutung wurde mehrfach beschrieben [2–4]. Zur Stabilisierung der Radikale wurden Diorganylthallium⁺-Kationen [5] verwendet.



Die ESR-Spektren zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, die auf ein dynamisches Verhalten zurückgeführt werden kann. Unterhalb der Koaleszenztemperatur T_C zeigten die im Formelschema hervorgehobenen Methylenprotonenpaare $H_{1ax}H_{1eq}$ und $H_{4ax}H_{4eq}$ unterschiedliche Kopplungen, die gemäß der Beziehung für die β -Kopplung den unterschiedlichen Hyperkonjugationswinkeln der

axialen bzw. equatorialen Protonen zugeordnet werden. Oberhalb von T_C werden die entsprechenden Mittelwerte gemessen.

$$a_H = B_{C-CH}^H Q_C \langle \cos^2 \delta_H \rangle \quad (1)$$

Ziel unserer Untersuchungen war, das dynamische Verhalten dieser Isochinoline quantitativ zu untersuchen und durch Vergleich mit den analogen Tetrahydronaphthalinen Rückschlüsse auf eine mögliche N-Inversion zu ziehen.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **2** und **3** wurden von der Firma EGA-Chemie käuflich erworben und ohne weitere Reinigung für die Untersuchungen verwendet. Die Verbindungen **1** und **7** konnten nach Literaturvorschriften [4, 6] dargestellt werden und die Verbindungen **4**, **5** und **6** sind durch Spaltung der entsprechenden Dimethoxyverbindungen mittels Bortribromid [7] zugänglich. Sie wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen charakterisiert. Die Synthesen der Dimethoxyverbindungen von **4** und **5** sind in der Literatur [8–10] beschrieben. Substanz **6** war unbekannt. Sie wurde analog Literatur [10] synthetisiert und ihre Struktur mittels ¹³C- und ¹H-NMR gesichert.

Zur Zubereitung der ESR-Proben wurden ca. 1–2 mg des entsprechenden Brenzcatechins mit der Diorganothallium-Verbindung im Molverhältnis 1:2

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Scheffler, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.

0340-4811 / 85 / 0600-0619 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

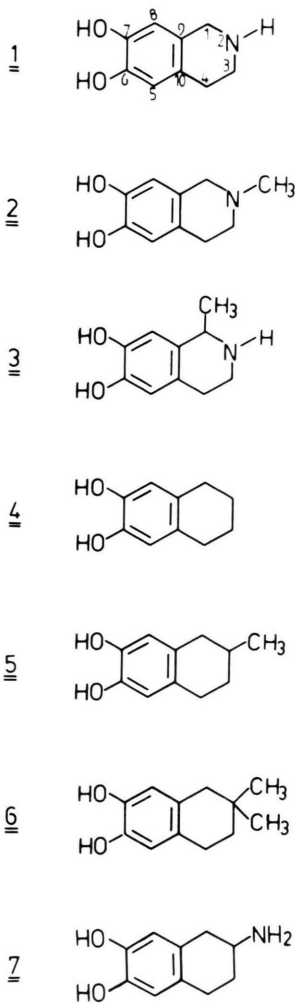


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



in ein ESR-Röhrchen eingefüllt und mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt. Der Überschuß an Thalliumkomponente ist für eine genügend hohe Radikalkonzentration erforderlich. Nach Spülen der Meßlösung mit Reinststickstoff kann bei ungenügender Signalintensität etwa 1 mg PbO₂ oder Ag₂O zugesetzt und nochmals 2 min mit Stickstoff gespült werden. Insbesondere für die Tieftemperaturmessungen war eine höhere Radikalkonzentration notwendig, da die Signalamplitude durch Linienverbreiterung bei tiefer Temperatur stark abnimmt.

ESR-Messungen

Die ESR-Messungen wurden mit einem Varian-Gerät E 12 mit 10 kHz Feldmodulation in Verbindung mit einer Temperatureinheit durchgeführt.

Die *g*-Faktoren wurden mittels eines Doppelhohlraumresonators bei 10 bzw. 100 kHz Modulation bestimmt, wobei das 4-tert.-Butoxy-2,6-di-tert.-butylphenoxyl (*g* = 2,00463 in Benzol) als Vergleichssubstanz diente. Die *g*-Faktoren sind auf Verschiebung zweiter Ordnung korrigiert. Die Linienformanalyse der Spektren wurde mit einem Aspect-Rechner der Firma Bruker durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Tieftemperaturspektren

Die bei niedrigen Temperaturen aufgenommenen Spektren aller untersuchten Verbindungen sind einander recht ähnlich. Sie unterscheiden sich allerdings in den Linienbreiten erheblich, da die Koaleszenztemperaturen zwischen -135 und +20 °C variieren. Als Beispiel ist in Abb. 1 das Tieftemperaturspektrum der Verbindung **2** wiedergegeben, dessen Linien bei 243 K bereits gut aufgelöst sind.

Die große Dublettaufspaltung ist in Analogie zu unseren früheren Arbeiten [5] dem Tl-Kern (*I* = $\frac{1}{2}$) der Diorganylthalliumkomponente zuzuordnen.

Als Hilfe für die Zuordnung der Protonenkopplungen kann die aus der Literatur [11] bekannte Verbindung I verwendet werden, da sie in bezug auf die Spindichteverteilung unseren Verbindungen weitgehend entsprechen dürfte.

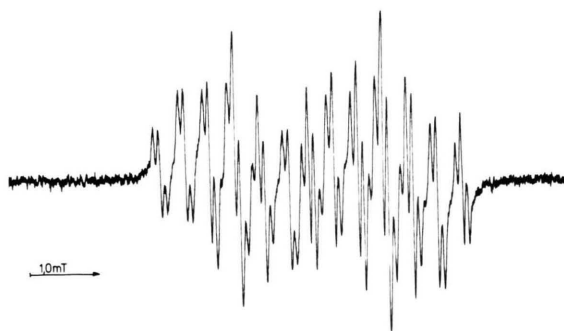
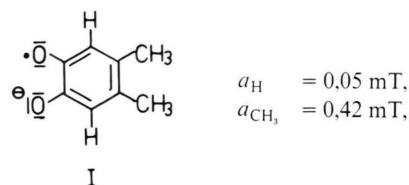
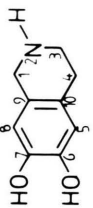

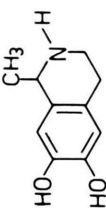
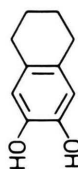





Abb. 1. ESR-Spektrum vom Semichinon aus **2** in Pyridin bei 243 K (mit (CH₃)₂Tl⁺ als Gegenion).

Tab. 1. ESR-Daten von substituierten o-Semichinonen (Kopplungen und Linienbreiten ΔH in mT).

Radikal aus Ver- bindung Nr.	Lösungs- mittel	Kation	Temp. [°C]	a_{Ti}	$a_{5,8}$	$a_{1\text{ax}}$	$a_{1\text{eq}}$	$a_{4\text{ax}}$	$a_{4\text{eq}}$	g	ΔH_{HF}	T_C [°C]	Bemerk.
 1	<chem>CH2Cl2</chem>	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	-99			0,73	0,4	0,85	0,34		0,042		
	<chem>CH2Cl2</chem>	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,34	0,044	0,552 ⁽²⁾		0,584 ⁽²⁾		2,00296	0,035	-85	
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,172	0,046	0,549 ⁽²⁾		0,576 ⁽²⁾		2,00308	0,032		
 2	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	-50	2,038	0,076	0,688	0,341	0,787	0,359		0,032	+20	b
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	RT	2,228	0,076	\sum 2,162				2,00353	0,040		b, c
 3	Ether	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	-50	2,36		0,612	-	0,75	0,412	2,00327		-	
 4	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	RT	1,19	0,055	0,57 ⁽²⁾		0,57 ⁽²⁾		2,00346	0,020		
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,15	0,044	0,583 ⁽²⁾		0,583 ⁽²⁾		2,00305	0,020		
	<chem>C2H5Cl</chem> /Methyl- pentan 4:1	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	-150			0,87	0,36	0,87	0,36		0,20	-135	
 5	<chem>CH2Cl2</chem>	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,295	0,037	0,595 ⁽²⁾		0,595 ⁽²⁾		2,00292	0,020		
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	RT	1,187	0,0555	0,755	0,3815	0,750	0,4165	2,00345	0,032		
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,145	0,045	0,765	0,390	0,759	0,427	2,00307	0,035	-	
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	RT	2,21	0,0615	0,733	0,3805	0,724	0,4105	2,00348	0,050		
 6	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	RT	1,185	0,056	0,550 ⁽²⁾		0,580 ⁽²⁾		2,00348	0,020		
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,12	0,045	0,558 ⁽²⁾		0,593 ⁽²⁾		2,00313	0,035		
	<chem>CH2Cl2</chem>	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	-117			0,881	0,298	0,838	0,449		0,060	-105	
	<chem>CH2Cl2</chem>	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,25	0,036	0,560 ⁽²⁾		0,600 ⁽²⁾		2,00303	0,020		
 7	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	RT	1,17	0,055	0,722	0,417	0,702	0,459	2,00349	0,030		
	<chem>CH2Cl2</chem>	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,33	0,043	0,725	0,430	0,725	0,465	2,00297	0,025	-	
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{Mes})_2$	RT	2,15	0,043	0,726	0,431	0,708	0,470	2,00311	0,030		
	Pyridin	$+\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	RT	2,23	0,060	0,690	0,415	0,670	0,445	2,00349	0,035		

^a a_1, a_4 : Zuordnung offen bei allen unsymmetrisch substituierten Verbindungen.^b Zusätzliche Kopplung als Schulter zu beobachten, vermutlich $a_{\text{H}} \approx 0,025$ mT. ^c Einzelkopplungen nicht beobachtbar, da Koaleszenzgebiet.

Somit sind die beiden kleinen Kopplungen $a_{5,8}$ der Tab. 1 eindeutig den beiden aromatischen Protonen zuzuordnen. Die größeren Kopplungen sind dann der Wechselwirkung des freien Elektrons mit den equatorialen bzw. axialen β -Protonen in den 1- und 4-Positionen unserer Verbindungen zuzuschreiben. Ihre Größe läßt sich anhand der Beziehung (1) abschätzen. Das Produkt $B \cdot \varrho_C$ in Gl. (1) kann dabei aus der Verbindung I mit ihren frei drehbaren Methylgruppen zu 0,84 mT übernommen werden, während sich die Hyperkonjugationswinkel für die symmetrische Verbindung **4** aus Dreiding-Modellen zu ca. 45° bzw. 165° ergeben. Diese Werte stimmen mit den aus der Literatur [12] für **7** zu entnehmenden Winkeln gut überein. Hierfür resultieren die Kopplungen dann zu $a_{\text{Heq}} = 0,41$ mT und $a_{\text{Hax}} = 0,79$ mT, die mit den experimentellen Tieftemperaturdaten der Verbindung **4** von $a_{\text{Heq}} = 0,36$ mT bzw. $a_{\text{Hax}} = 0,87$ mT befriedigend übereinstimmen.

Bedingt durch das Verhältnis der β -Protonenkopplung von etwa 1:2 erklärt sich damit der Septettcharakter (1:2:3:4:3:2:1) der ESR-Spektren innerhalb der beiden Thalliumkomponenten, wobei die kleine Triplettaufspaltung der einzelnen Linien die Kopplung mit den beiden aromatischen Protonen widerspiegelt. Eine Zusammenstellung der experimentell ermittelten Kopplungsparameter für die Verbindungen **1–7** findet sich in Tabelle 1.

2. Dynamisches Verhalten

Die Temperaturvariation ergibt für die ESR-Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **4** und **6** eine fundamentale Änderung der Linienstruktur. Das Verhalten ist in Abb. 2 für die Verbindung **6** wiedergegeben, wobei jeweils nur die high-field-Komponente abgebildet ist, die auch bei tiefen Temperaturen noch relativ gut aufgelöst ist. Abgesehen von der wesentlich höheren Linienbreite bei tiefen Temperaturen ist das Verhalten der low-field-Komponente völlig analog. Die Thallium-Kopplung ist an der Dynamik nicht beteiligt. Es ist lediglich die übliche Zunahme der Tl-Kopplung mit der Temperatur zu beobachten ($\sim 2 \mu\text{T/K}$).

Am einfachsten sind die Verhältnisse bei der symmetrischen Verbindung **4** zu übersehen. Durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittelgemisches (in diesem Fall Methylpentan/Ethylchlorid) konnte bei -158°C praktisch ein Tieftemperaturspektrum auf-

genommen werden, dessen Septettcharakter sich wie bereits beschrieben durch das Verhältnis der axialen zu den equatorialen Kopplungen von etwa 2:1 erklärt. Nach Durchlaufen des Koaleszenzgebietes zwischen -140°C und -130°C wurde ein Quintett beobachtet, wobei die Gesamtaufspaltung innerhalb der high-field-Komponente ebenso wie die Kopplung der aromatischen Ringprotonen praktisch unverändert blieb. Die Methylenprotonen werden also

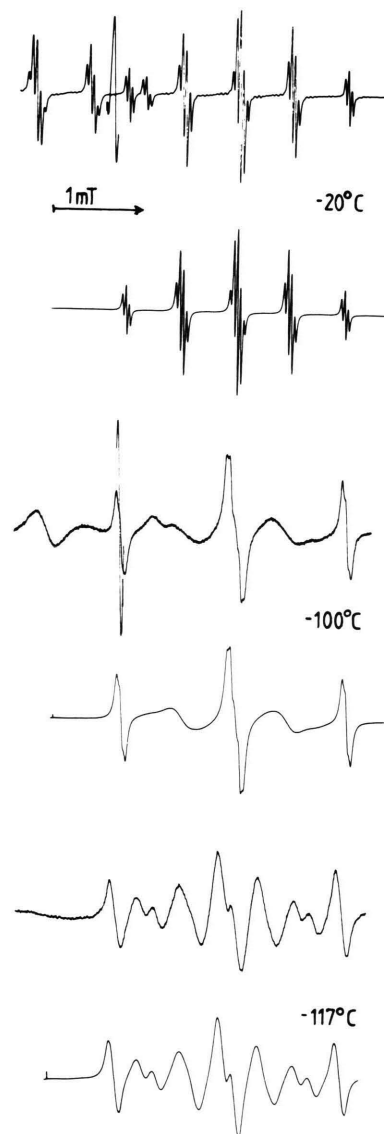
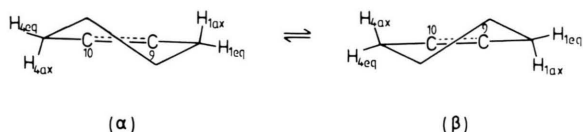


Abb. 2. ESR-Spektren von **6** bei verschiedenen Temperaturen (mit $\text{Mes}_2\text{Tl}(\text{OH})$ in CH_2Cl_2). Oben: experimentell, unten: simuliert.

oberhalb T_C äquivalent. Dies wird auf ein dynamisches Gleichgewicht zweier konformerer Radikale (α) und (β) zurückgeführt. Der beobachtete Prozeß entspricht also bei nachstehendem Schema einer Ringinversion von der einen zur anderen Halbsesselform des Cyclohexenringes. Die oberhalb T_C gemessenen Kopplungen \bar{a}_1 und \bar{a}_4 sind demnach als Mittelwerte $(a_{1ax} + a_{1eq})/2$ bzw. $(a_{4ax} + a_{4eq})/2$ aufzufassen. Aus Symmetriegründen sind bei **4** \bar{a}_1 und \bar{a}_4 gleich.



Bei der Verbindung **6** (s. Abb. 2) sind die Verhältnisse analog. Lediglich die Äquivalenz der beiden Atome C-1 und C-4 ist aufgehoben, was sich in einer höheren Anzahl von Linien und damit einer komplizierteren Struktur der ESR-Signale, insbesondere bei tiefen Temperaturen, niederschlägt. Der Quintettcharakter des Hochtemperaturspektrums bleibt jedoch auch hier weitgehend erhalten, da die Kopplungen sehr ähnlich sind.

Die Zuordnung der Mittelwerte zu den Positionen 1 und 4 ist zunächst offen. Sie erfolgte so, daß dem von Methylgruppen nur wenig beeinflussten C-4-Atom in Anlehnung an Verbindung **4** die größere Kopplung zugeordnet wurde. Die paarweise Zuordnung der 4 Tieftemperaturkopplungen wurde so gewählt, daß eine optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Spektren erreicht wurde. Die stetige Verkleinerung der Mittelwerte (\bar{a}_1 und \bar{a}_4) mit der Temperatur deuten wir als Zunahme der Torsionsschwingung.

Bei den Verbindungen **3**, **5** und **7** kann durch Ringinversion keine äquivalente Form gebildet werden. Die axiale bzw. equatoriale Stellung des Cyclohexensubstituenten bedingt durch ihren Energieunterschied bezüglich der Populationen eine Bevorzugung der thermodynamisch günstigeren Form, so daß kein dynamisches Verhalten beobachtbar sein sollte. Die Registrierung nur eines „Tieftemperaturspektrums“ über den gesamten Temperaturbereich bestätigt die getroffene Annahme. Die Konformation der vorliegenden Spezies läßt sich aus der Analyse des Tieftemperaturspektrums der Verbindung **3** ableiten. Das Vorhandensein einer kleineren

und zweier großer Kopplungen läßt vermuten, daß die (nicht beobachtbare) Methylgruppe quasi-equatorial angeordnet sein dürfte. Während bei den Verbindungen **5** und **7** auch bei +100°C keine Anteile der zweiten Konformation beobachtet werden konnten, werden für **3** bei höheren Temperaturen jedoch zusätzliche Linien aufgefunden, die auf eine Population der anderen konformerer Form hinweisen.

Die Intensitäten dieser Linien waren jedoch zu klein, um bei den bei diesen Temperaturen schon relativ hohen Linienbreiten eine exakte Auswertung zu ermöglichen.

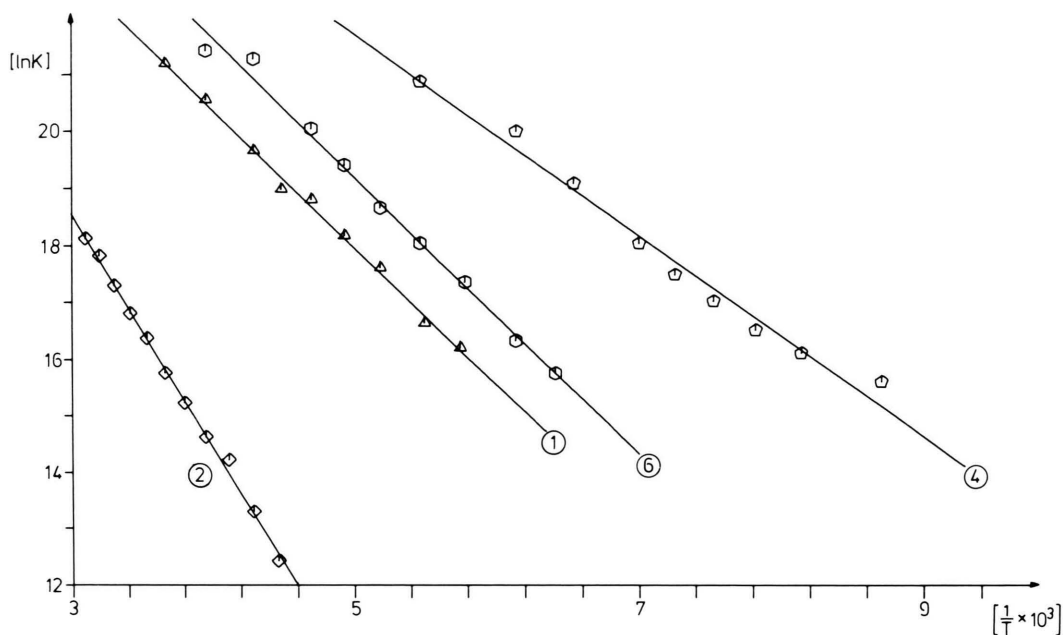
3. Aktivierungsparameter

Durch Simulation der Spektren [13] ist es möglich, die den gegebenen Temperaturen entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k des beobachteten dynamischen Prozesses zu bestimmen. Die für die Simulation erforderlichen Einzelkopplungen wurden den Tieftemperaturspektren der Verbindungen (s. Tab. 1) entnommen. Da die Umwandlung ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) entsprechend $k = k_0 \exp(E_A/RT)$ eine Reaktion erster Ordnung sein sollte, kann durch Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von k direkt auf die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A bzw. die thermodynamischen Eyringdaten für den Umklappprozeß geschlossen werden. Die resultierenden Arrhenius-Diagramme und die entsprechenden energetischen Daten sind neben einigen Vergleichsverbindungen in Abb. 3 bzw. Tab. 2 wiedergegeben.

Grundsätzlich ist festzuhalten, daß die Simulation das Vorliegen der α - und β -Spezies mit gleichen Populationen fordert. Darüber hinaus muß aufgrund identischer Kopplungsparametersätze für die beiden Konformationen ein Enantiomerenpaar (bei **4** ist $\alpha = \beta$) (two jump process) angenommen werden. Während diese Tatsache für die alicyclischen Verbindungen bei einer Ringinversion zu erwarten ist, erfordert dieser Befund bei den N-Heterocyclen eine zusätzliche Inversion des Stickstoffs. Der Vergleich unserer Geschwindigkeitskonstanten, k_{273} der Tab. 2, der Verbindungen **1** und **2** mit denen der Alicyclen **4** und **6** zeigt einheitlich eine starke Verzögerung des dynamischen Prozesses. Damit ist für **1** und **2** die N-Inversion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die thermodynamischen Parameter der N-Heterocyclen beschreiben im wesentlichen die N-Inversion. Somit

Tab. 2. Kinetische Parameter der diskutierten Radikale.

Verbindung Nr.	Lösungs- mittel	Kation	da_{Ti}/dT [$\mu T/^\circ$]	E_A [Kcal/Mol]	$\log k_0$ [k_0 (Hz)]	r	ΔH^\ddagger [Kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [Cl/Mol]	T_C [$^\circ C$]	k_{273} [MHz]	Lit.
1 	CH_2Cl_2	$+Ti(Mes)_2$	1,5	4,8	13,04	0,9980	4,4	- 0,2	- 85	1 600	
2 	Pyridin	$+Ti(CH_3)_2$	1,9	8,1	13,37	0,9987	7,6	+ 0,9	+ 20	7,2	
4 	C_2H_5Cl / Methyl- pentan	$+Ti(Mes)_2$	2,5	3,5	13,29	0,9910	3,2	+ 1,7	- 135	$\sim 35\ 000$	
6 	CH_2Cl_2	$+Ti(Mes)_2$	2,2	4,9	13,65	0,9957	4,5	+ 2,7	- 105	$\sim 5\ 600$	
8 	DMF	$+Ti(Mes)_2$	2,8	5,6	13,30	0,9974	5,1	+ 0,8	- 55	760	
9 	DMSO	K^+	—	—	—	—	—	—	+ 60	~ 1	[14]
10 	DMF	Cs^+	—	—	—	—	4,0	+ 1	- 85	$\sim 5\ 900$	[14]
11 	DMF	Cs^+	—	—	—	—	3,2	- 8	- 62	~ 300	[14]
12 	Toluol	—	—	6,5	12,11	0,9986	5,9	- 5,1	+ 5	8,2	[13]
13 	Toluol	—	—	7,9	12,82	0,9916	7,2	- 2,2	- 10	3,2	[13]

Abb. 3. Arrhenius-Diagramme für die Verbindungen **1**, **2**, **4** und **6**.

wird in den ESR-Spektren von **1** und **2** die N-Inversion beobachtet, wobei die Ringinversion als Detektor dient.

In bezug auf die Geschwindigkeitskonstanten analoge Beobachtungen können aus den Untersuchungen [14] an den entsprechenden Cyclohexansemidionen **9**, **10** und **11** abgeleitet werden. Auch hier zeigt die N-heterocyclische Verbindung eine wesentlich kleinere Isomerisierungsrate. Ein Vergleich der stickstofffreien Verbindungen untereinander zeigt eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten, wenn von den bicyclischen Systemen zu den Cyclohexanderivaten übergegangen wird. Da bei **4** und **6** das Kation relativ weit vom Reaktionszentrum entfernt ist, dürfte sein Einfluß auf die Ringinversion klein sein, so daß diese ungestört ablaufen kann.

Im Gegensatz dazu ist das Cyclohexansemidion gegenüber dem Kation sehr empfindlich. Austausch von Cs^+ gegen $^+\text{Tl}(\text{Mes})_2$ führt zu einer signifikanten Abnahme von k_{273} . Dieser Befund kann in Einklang mit der bekannten starken Wechselwirkung des $^+\text{Tl}(\text{Mes})_2$ mit Anionen durch einen zunehmen-

den Einfluß des Kations auf die Konformation und deren Änderung gedeutet werden. Die dadurch bewirkte Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten läßt eine simultane Änderung der räumlichen Anordnung des Kations vermuten.

Werden die Isomerisierungsraten bzw. die Aktivierungsparameter von **2** mit den Daten entsprechender offenkettiger tertiärer Amine [13] **12** und **13** verglichen, ergeben sich recht ähnliche Werte, so daß die Annahme, bei unseren Verbindungen eine Stickstoffinversion zu beobachten, eine weitere Stütze erfährt. Die beträchtliche Erhöhung der Inversionsrate bei **1** gegenüber **2** steht ebenfalls mit unseren Beobachtungen an sekundären acyclischen Aminen in Einklang [13], bei denen die Inversion so schnell abläuft, daß sie auch mit der ESR-Methode im experimentell zugänglichen Temperaturbereich nicht mehr erfaßt werden kann.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] H. B. Stegmann, H. U. Bergler u. K. Scheffler, *Angew. Chem.* **93**, 398 (1981); H. B. Stegmann, K. Stolze, H. U. Bergler u. K. Scheffler, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4057 (1981); H. B. Stegmann, K. Stolze u. K. Scheffler, *Z. Naturforsch.* **38b**, 243 (1983).
- [2] G. Bringmann, *Naturwiss.* **66**, 22 (1979).
- [3] G. Cohen u. M. A. Collins, *Science* **167**, 1749 (1970).
- [4] J. S. Buck, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1769 (1934).
- [5] H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider u. K. Scheffler, *J. Organometal. Chem.* **72**, 41 (1974).
- [6] R. I. Thrift, *J. Chem. Soc. (c)* **1967**, 288.
- [7] E. H. Vickery, L. F. Pahler u. E. J. Eisenbraun, *J. Organ. Chem.* **44**, 4444 (1979).
- [8] R. D. Haworth u. C. R. Mavin, *J. Chem. Soc.* **1932** (I), 1485.
- [9] H. J. Lewis u. R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934** (II), 1253.
- [10] W. Borsche u. J. Niemann, *Liebigs Ann. Chem.* **502**, 264 (1933).
- [11] E. Müller, F. Günter, K. Scheffler, P. Ziemek u. A. Rieker, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 134 (1965).
- [12] J. K. Stalick, C. R. Hubbard u. A. D. Mighell, *Acta Cryst.* **C 40**, 317 (1984).
- [13] V. Fischer, W. Bühler u. K. Scheffler, *Z. Naturforsch.* **38a**, 570 (1983).
- [14] G. A. Russell, G. R. Underwood u. D. C. Lini, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6636 (1967).