

NACHWEIS INNERMOLEKULARER BEWEGLICHKEIT DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE, XIX ¹⁾
MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ ALS BEWEIS FÜR DIE INVERSION
AM STICKSTOFF IN IMINEN

Horst Kessler und Dieter Leibfritz

Chemisches Institut der Universität, D 74 Tübingen, Wilhelmstr. 33

(Received in Germany 27 February 1970; received in UK for publication 12 March 1970)

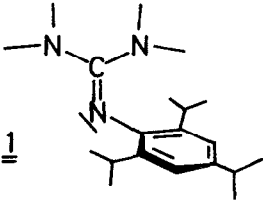
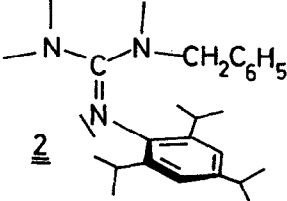
Schon E.Hückel zieht für die syn-anti-Isomerisierung der Oxime die Möglichkeit eines Inversionsmechanismus (Umklappen in der C=N-Bindungsebene) neben dem Rotationsmechanismus (analog der Z-E-Isomerisierung der Olefine) in Betracht ²⁾. In neueren Arbeiten über Imine wird teils Inversion am Stickstoff, teils Rotation ³⁾ und neuerdings sogar ein gemischter Mechanismus ⁴⁾ diskutiert. Als Beweis für den Inversionsmechanismus ziehen wir heran:

- 1) Sterischer Effekt von ortho-ständigen Substituenten in N-Aryl-aminen ⁵⁾
- 2) Einfluß des Lösungsmittels auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit ⁶⁾
- 3) Parallelität des N-Substituenteneinflusses auf die syn-anti-Isomerisierung und auf die N-Inversion in Aminen bzw. Aziridinen ^{5c,7)}.

Einen vierten Beweis sehen wir in der magnetischen Nichtäquivalenz (MNE) in symmetrischen und asymmetrischen N-Aryl-aminen:

Die Positionen 2 und 6 im Arylring von N-Aryl-aminen sind wegen der gegenseitigen Verdrehung der Ebenen des Arylringes und der CN-Doppelbindung bei langsamer N-Aryl-Rotation und langsamer syn-anti-Isomerisierung planar prochiral. Prochirale Gruppen (CX₂Y) in diesen Positionen zeigen daher MNE der diastereotopen ⁸⁾ X-Gruppen. Wir konnten schon früher zeigen, daß die nach üblichen Verfahren ⁹⁾ bestimmten Barrieren der syn-anti-Isomerisierung und für den Austausch $XX' \rightleftharpoons X'X$ in Chinonanilen ähnlich sind ¹⁰⁾. Die gleiche Beobachtung machten wir bei den Guanidinen (s. Tabelle). Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß beide Beobachtungen auf einem einzigen molekularen Prozess beruhen.

Tabelle. NMR-Parameter in N''-(2,4,6-Triisopropyl-phenyl)-guanidinen

Prozess	<div style="text-align: center;">  <u>1</u> </div>				<div style="text-align: center;">  <u>2</u> </div>			
	Solvens ^{a)}	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]	Solvens ^{a)}	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]
syn-anti-Isomerisierung	CS ₂ /CDCl ₃	21	-47	11.4	CS ₂ /CDCl ₃	49.5	-41 ^{b)}	11.7 ^{b)}
MNE der i-Propylgruppe	CS ₂ /CDCl ₃	6.5	-52	11.6	DPE	6.5	+162	23.5

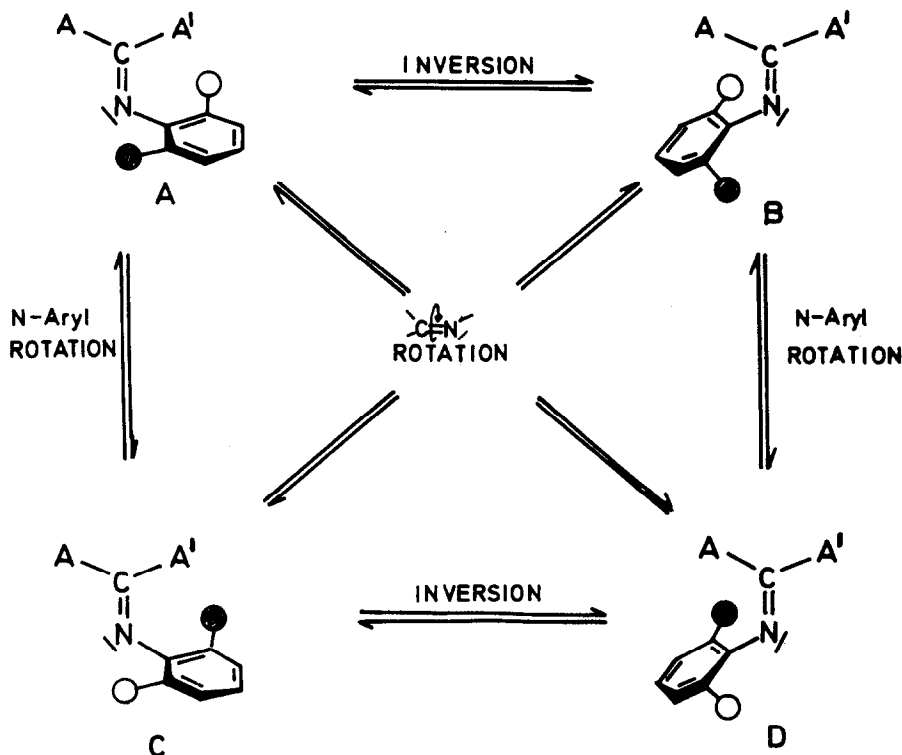
a) CS₂:CDCl₃ = 10:1; DPE = Diphenyläther; b) Isomerenverhältnis bei -50° 30:70. Daraus resultiert ein ΔG° von 0.44 kcal/Mol. Der angegebene Wert ΔG_c^\ddagger bezieht sich auf das in 70 % vorliegende E-Isomere. Die Auswertung erfolgt nach ¹¹⁾.

Dieser kann nur die Inversion am Stickstoff sein. Die Rotation um die CN-Doppelbindung würde die MNE innerhalb der i-Propylgruppen nicht aufheben, da die "Chiralität" des Molekülrestes in Bezug auf die CX₂Y-Gruppe erhalten bleibt (vgl. Schema auf der folgenden Seite).

Den Beweis für die Richtigkeit dieser These liefert das Spektrum des unsymmetrischen Guanidins 2, in dem die Energie der syn-anti-Isomerisierung zu 11.7 kcal/Mol für das stabilere Isomere bestimmt wurde. Die Verbindung zeigt jedoch MNE für die ortho-ständigen i-Propylgruppen, die erst bei 162°C verschwindet. Während bei Raumtemperatur also der Übergang A \rightleftharpoons B bzw. C \rightleftharpoons D schnell ist, wird noch keine Umwandlung von A in C oder D bzw. von B in C oder D beobachtet. Die Energie für die C=N-Rotation und für die N-Arylrotation muß daher größer oder gleich 23.5 kcal/Mol sein. Bei Raumtemperatur verhalten sich die aus den ΔG^\ddagger -Werten unter der vereinfachten Annahme von $\Delta S^\ddagger = 0$ berechneten Geschwindigkeitskonstanten k in 2 zu:

$$\frac{k_{\text{Inversion}}}{k_{\text{Rotation}}} = \frac{10^{4.2}}{10^{-4.4}} > 10^8$$

Eine Beteiligung des Rotationsmechanismus bei der syn-anti-Isomerisierung in dieser Verbindung ist daher praktisch ausgeschlossen.



Die Möglichkeit eines Doppelrotationsmechanismus, in dem synchron mit der C=N-Rotation um 180° auch eine N-Aryl-Rotation um 180° eintritt, halten wir auf Grund des sterischen Effektes ⁵⁾ für nicht vertretbar. Ein großer Rest in ortho-Stellung sollte den Übergangszustand der Doppelrotation (gewinkelte Anordnung C-N-Aryl, Verdrehung um 90°; Arylrest und Iminsystem stehen senkrecht aufeinander) erschweren. In Bezug auf den Grundzustand ist ein Doppelrotationsmechanismus mit der Inversion äquivalent (Übergang $A \rightleftharpoons B$ bzw. $C \rightleftharpoons D$).

Weitere Ergebnisse an unsymmetrischen Iminen teilen wir in einer vollständigen Arbeit mit. Das Kriterium der MNE in unsymmetrischen Verbindungen kann erfolgreich zur Aufklärung des Mechanismus der syn-anti-Isomerisierung in Ketonium¹²⁾ und Thioke-tonium^{12,13)}-salzen angewendet werden. Diese sind mit Iminen

isoelektronisch.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur:

- 1) XVIII.Mitteilung: H.Kessler und D.Leibfritz, Liebigs Ann.Chem., im Druck.
- 2) E. Hückel, Zeitschrift f. Physik, 60, 455 (1930).
- 3) N.P. Marullo und E.H. Wagener, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5034 (1966);
N.P. Marullo und E.H. Wagener, Tetrahedron Letters 1969, 2555.
- 4) E. Carlson, F.B. Jones und M. Raban, Chem.Comm. 1969, 1235.
- 5) a)A.Rieker und H. Kessler, Z.Naturforsch.21b, 939 (1966);
H.Kessler, Angew.Chem. 79, 997 (1967), Intern.Ed. 977;
b)D.Wurmb-Gerlich, A.Mannschreck u.H.A.Staab, Liebigs Ann.Chem.708,36(1967);
c)H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron, im Druck.
- 6) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron 25, 5127 (1969);
H. Kessler, Tetrahedron Letters 1968, 2041.
- 7) H. Kessler und D. Leibfritz, Vortrag auf der Tagung dtsh.-franz.Chemiker in
Lyon am 26.9.1969; ref. Bull.chim.Soc.France Januar 1970.
- 8) K. Mislow und M.Raban, Topics in Stereochemistry, Interscience Publishers,
New York, Bd.1, S. 1 (1967);
D. Arigoni und E.L. Eliel, ibid., Bd.4, S. 127 (1969).
- 9) G. Binsch, ibid., Bd. 3, S. 97 (1968);
H. Kessler, Angew.Chem., im Druck.
- 10) H. Kessler, Tetrahedron 24, 1857 (1968).
- 11) A. Jaeschke, H. Münch, H.G. Schmid, H. Friebolin u. A. Mannschreck, J.Mol.
Spectr. 31, 14 (1969).
- 12) H. Kessler und H.O. Kalinowski, unveröffentlicht.
- 13) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969, 427.