

DIE ^1H -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER N-INVERSION
IN 1,2-DIAZETIDINONEN¹⁾

E.Fahr, W.Rohlfing, R.Thiedemann, A.Mannschreck^{*)}, G.Rissmann^{*)} und W.Seitz^{*)}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

*) Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 16 July 1970; received in UK for publication 30 July 1970)

1,2-Diazetidinone (1) zeigen eine ^1H -NMR-spektroskopisch gut verfolgbare Inversion am N¹-Atom²⁾. Um Aussagen über die Abhängigkeit der Inversions-schwelle von der Masse der invertierenden Gruppe und der Resonanz zwischen ihr und dem N-Atom zu erhalten, wurden die 1,2-Diazetidinone (1a)-(1k) dargestellt und die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger ihrer N¹-Inversion gemessen³⁾. Um zu überprüfen, ob die auf recht verschiedene Aufspaltungstemperaturen T_c (s.Tabelle) bezogenen ΔG_c^\ddagger -Werte vergleichbar sind, haben wir für (1l) in Aceton über die Linienbreiten⁴⁾ der Methylenabsorption die Arrheniussche Aktivie- rungsenergie E_a=14.8 ± 1.1 kcal/Mol und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = +2 \pm 4$ EE (für +10°C) bestimmt. Auf Grund dieses kleinen ΔS^\ddagger -Wertes⁵⁾ ist der Vergleich der ΔG_c^\ddagger -Werte bei verschiedenen T_c (s.Tabelle) zumindest für die Messungen in Aceton erlaubt. Die Betrachtung der Schwellen für (1a) in d₆-Aceton und in CDCl₃ legt es nahe, keinen wesentlich verschiedenen Einfluß dieser Lösungs- mittel auf die ΔG_c^\ddagger -Werte anzunehmen.

Bei (1j) und (1e) in CDBr₃ bedingt die Inversion des N¹-Atoms Aufspaltun- gen der p-Tolyl- bzw. Methyl-Resonanz und der Methylenabsorption der Benzyl-

gruppen: (1j), p-Tolyl-Signale $T_c = 32^\circ\text{C}$, $\Delta G_c^\ddagger = 16.8 \text{ kcal/Mol}$, Methylen-Signale 67°C , 16.7 kcal/Mol bzw. 59°C , 16.6 kcal/Mol ; (1e), Methyl-Signale $T_c = 48^\circ\text{C}$, $\Delta G_c^\ddagger = 17.0 \text{ kcal/Mol}$, Methylen-Signale 69°C , 17.4 kcal/Mol .

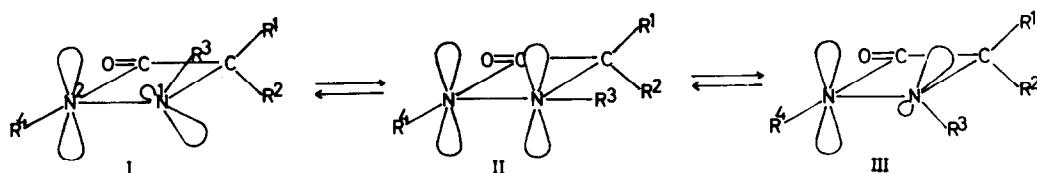
Aus den ΔG_c^\ddagger -Werten (s.Tabelle) lassen sich für die Beeinflussung der Inversionsgeschwindigkeit am N^1 -Atom die nachstehenden Folgerungen ableiten:

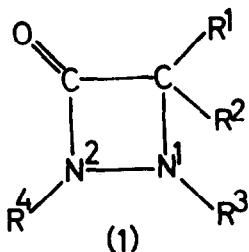
1) Die Erhöhung der Masse der invertierenden Gruppe ergibt keinen ausgeprägten Einfluss auf die Inversionsschwelle: (1a) (Phenyl) 14.2, (1d) (p-Methoxy-phenyl) 14.7; (1f) (Phenyl) 14.2, (1g) (m-Chlor-phenyl) 14.3 kcal/Mol.

2) Die N^1 -Benzyl-Diazetidinone (1e) und (1j) zeigen wesentlich höhere Schwellen als die entsprechenden p-Tolyl-Verbindungen (1c) und (1h). Wir führen dies vorwiegend auf die Aufhebung der Resonanz zwischen dem invertierenden N-Atom und der Aryl-Gruppe durch Einschiebung der CH_2 -Gruppe zurück. Auch bei den o-Tolyl-Verbindungen (1b), (1k) und (1q) findet man eine Erhöhung des ΔG_c^\ddagger -Wertes im Vergleich zu den p-methyl-substituierten Diazetidinonen, die möglicherweise auf eine sterische Behinderung der Resonanz zurückgeht ((1c) (p-Tolyl) 14.5, (1b) (o-Tolyl) 15.5; (1h) (p-Tolyl) 13.8, (1k) (o-Tolyl) 14.3; (1m) (p-Tolyl) 13.7, (1o) (m-Tolyl) 13.4, (1q) (o-Tolyl) > 14.1 kcal/Mol).

Vergleicht man die Schwellen der 1,2-Diazetidinone mit denen von Azetidinen⁶⁾, so zeigt sich, daß die Inversion durch die Einführung des zum invertierenden N-Atom benachbarten Stickstoffs wesentlich verlangsamt wird⁷⁾. Diese Erhöhung der Inversionsschwelle beim Übergang vom Azetidin- zum 1,2-Diazetidinon-System ist entweder auf Repulsion zwischen den im Übergangszustand (II) parallel zueinander orientierten Orbitalen der nichtbindenden Elektronenpaare des N^1 - und N^2 -Atoms und/oder auf induktive Wechselwirkungen zwischen den beiden N-Atomen zurückzuführen⁸⁾.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.





- a: $R^1=R^2=CH_3, R^3=R^4=C_6H_5$
 b: $R^1=R^2=CH_3, R^3=R^4=(o)CH_3-C_6H_4$
 c: $R^1=R^2=CH_3, R^3=R^4=(p)CH_3-C_6H_4$
 d: $R^1=R^2=CH_3, R^3=R^4=(p)CH_3O-C_6H_4$
 e: $R^1=R^2=CH_3, R^3=R^4=C_6H_5-CH_2$
 f: $R^1=R^2=(p)CH_3-C_6H_4, R^3=R^4=C_6H_5$
- g: $R^1=R^2=(p)CH_3-C_6H_4, R^3=R^4=(m)Cl-C_6H_4$ m: $R^1=R^2=H, R^3=(p)CH_3-C_6H_4, R^4=C_6H_5$
 h: $R^1=R^2=(p)CH_3-C_6H_4, R^3=R^4=(p)CH_3-C_6H_4$ n: $R^1=R^2=H, R^3=C_6H_5, R^4=(p)CH_3-C_6H_4$
 i: $R^1=R^2=(p)CH_3-C_6H_4, R^3=R^4=(p)CH_3O-C_6H_4$ o: $R^1=R^2=H, R^3=(m)CH_3-C_6H_4, R^4=C_6H_5$
 j: $R^1=R^2=(p)CH_3-C_6H_4, R^3=R^4=C_6H_5-CH_2$ p: $R^1=R^2=H, R^3=C_6H_5, R^4=(m)CH_3-C_6H_4$
 k: $R^1=R^2=(p)CH_3-C_6H_4, R^3=R^4=(o)CH_3-C_6H_4$ q: $R^1=R^2=H, R^3=(o)CH_3-C_6H_4, R^4=C_6H_5$
 l: $R^1=R^2=H, R^3=R^4=C_6H_5$

Tabelle 3): Messwerte für die Diazetidinone (1a) - (1k), ermittelt für die
 $4-(p)CH_3-C_6H_4$ bzw. $4-CH_3$ -Signale

(1) $k_c [sec^{-1}]$ $T_c [^\circ C]$ $\Delta G_c^\ddagger [kcal/Mol]$ Solvens

	$k_c [sec^{-1}]$	$T_c [^\circ C]$	$\Delta G_c^\ddagger [kcal/Mol]$	Solvans
a	78	11	14.1	d_6 -Aceton
a	80	14	14.2	$CDCl_3$
b	87	40	15.5	$CDCl_3$
c	80	19	14.5	$CDCl_3$
d	81	21.5	14.7	$CDCl_3$
e	17	48	17.0 *)	$CDBr_3$
f	29	3	14.2	d_6 -Aceton
g	24	2	14.3	d_6 -Aceton
h	29	-6	13.8	d_6 -Aceton
i	27	0	14.1	d_6 -Aceton
j	6	32	16.8 *)	$CDBr_3$
k	23	2	14.3	d_6 -Aceton

*) Angegeben wurden die Werte für die p-Tolyl- (1j) bzw. Methyl-Gruppen (1e); die Werte für die Benzylgruppen befinden sich im Text.

- 1) V.Mitteilung über "1,2-Diazetidine"; IV.Mitteilung: E.Fahr und W.Fischer, Tetrahedron Letters (London) 1967, 3291.
- 2) E.Fahr, W.Fischer, A.Jung und L.Sauer sowie A.Mannschreck, Tetrahedron Letters (London) 1967, 161.
- 3) Die ΔG_c^\ddagger -Werte für (1l) bis (1q) wurden bereits veröffentlicht²⁾.
- 4) H.G.Schmid, H.Friebolin, S.Kabuß und R.Mecke, Spectrochim.Acta 22, 623 (1966).
- 5) Für die N-Inversion wurden recht unterschiedliche ΔS^\ddagger -Werte angegeben; z.B. für Oxaziridine von F.Montanari, J.Moretti und G.Torre, Chem.Commun. 1969, 1086 +5 EE, für Aziridine von M.Jautelat und J.D.Roberts, J.Amer. chem.Soc. 91, 642 (1969) +15 bis +17 EE (in $CDCl_3$ +38 EE).
- 6) A.T.Bottini und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 80, 5203 (1958); J.M.Lehn und J.Wagner, Chem.Commun. 1968, 148 und 1298.
- 7) Ähnliche Beobachtungen wurden beim Übergang vom Aziridin- zum Diaziridin- bzw. Oxaziridin-System gemacht: A.Mannschreck, R.Radeglia, E.Gründemann und R.Ohme, Chem.Ber. 100, 1778 (1967); A.Mannschreck und W.Seitz, Angew.Chem. 81, 224 (1969); Angew.Chem.internat.Edit. 8, 212 (1969); A.Mannschreck, J.Linß und W.Seitz, Liebigs Ann.Chem. 727, 224 (1969); vgl. die Diskussion in Lit. 8.
- 8) S.dazu K.Müller und A.Eschenmoser, Helv.chim.Acta 52, 1823 (1969).