

EMPIRISCHE ABSCHÄTZUNG VON INVERSIONSBARRIEREN, I  
INVERSIONSBARRIEREN DER PYRAMIDALEN INVERSION IN N-HALOGEN-SUBSTITUIERTEN  
STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Horst Kessler und Dieter Leibfritz

Chemisches Institut der Universität, 74-Tübingen, Wilhelmstr. 33, Germany

(Received in Germany 14 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

Für die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe von Konstanten für die Substituenten haben sich lineare Proportionalitätsbeziehungen zur Freien Enthalpie als nützlich erwiesen (vgl. Hammett-Gleichung <sup>1)</sup> oder Taft-Gleichung <sup>2)</sup>). In ähnlicher Form sollten sich auch Inversionsgeschwindigkeiten der pyramidalen <sup>3,4)</sup> und planaren <sup>4)</sup> Inversion empirisch vorausberechnen lassen.

Da wegen der verschiedenen Messmethoden zur Bestimmung von Inversionsbarrieren meist nur die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte, die zudem noch bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, bekannt sind, versuchten wir eine Korrelation der letzteren mit Substituentenkonstanten. Voraussetzung für ein solches Verfahren ist die Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta G^\ddagger$ ; d.h. die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  sollte etwa 0 bzw. der log A-Wert der Arrheniusgleichung etwa 13 betragen. Obwohl diese Bedingung für die unkatalytische thermische Inversion a priori als gültig angesehen werden kann, werden in der Literatur häufig abweichende Werte angegeben. Teilweise liegt dies an dem Messverfahren, das je nach der Exaktheit mehr oder minder große log A-Werte (verbunden mit mehr oder minder großen  $E_a$ -Werten) liefert. Bezeichnenderweise findet man für die meisten Verbindungen, für die mehrere Messungen vorliegen, eine lineare  $\log A/E_a$ -Beziehung durch den Nullpunkt (vgl. Abb. 4 in loc.cit. 4). Wir schliessen daraus, daß die Abweichungen vom Normalwert ( $\log A = 13$ ) auf die Messungsgenauigkeit bei der Ermittlung der

Tabelle: Inversionsparameter für N-Methyl- und N-Chlor-Stickstoffverbindungen (s. Text).

	Z	Solvans	$\log A$	$E_a$	$\Delta G_{\text{korr.}}^{\ddagger}$ a)	$\Delta G_{C_1}^{\ddagger}/\Delta G_{CH_3}^{\ddagger}$	Literatur
1		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16.3	23.4	18.6	5
2		C <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	--	--	23.8 b)	6
3		CH <sub>3</sub>	CHClF <sub>2</sub>	15.3	12.5	10.6	7
4		C <sub>1</sub>	CHClF <sub>2</sub>	--	--	13.8	1.27
5		CH <sub>3</sub>	CFCl <sub>3</sub>	--	--	8.8	8
6		C <sub>1</sub>	CFCl <sub>3</sub>	--	--	11.5	1.30
7		CH <sub>3</sub>	CHClF <sub>2</sub>	15.0	10.2	8.8	9
8		C <sub>1</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16.4	13.8	10.9	1.23
9		CH <sub>3</sub>	CHClF <sub>2</sub>	--	--	7.1	9
10a		C <sub>1</sub>	CHClF <sub>2</sub>	15.3	11.2	9.5	1.34
10b		C <sub>1</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	--	--	8.8	1.24
9		CH <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> F	--	--	6.4	9
10		C <sub>1</sub>	CHFCl <sub>2</sub>	--	--	8.4	1.31
11		CH <sub>3</sub>	CHFCl <sub>2</sub>	--	--	8.4	11
12		C <sub>1</sub>	CHFCl <sub>2</sub>	--	--	10.6	1.26
					$z_{C_1}$ (Mittelwert)	: 1.28	

a)  $\Delta G^{\ddagger}$  [kcal/Mol] bei der Koaleszenztemperatur oder unter der Annahme von  $\log A = 13$  umgerechneter  $E_a$ -Wert;

b) Wert für syn-N-Chlor-7-aza-bicyclo-[4,1,0]-heptan.

$E_a$ -Werte zurückgeführt werden kann, oder sich die Variation des Solvens (außer bei protischen Lösungsmitteln) nur auf die Entropie auswirkt. Bei abweichendem log A-Werten geht man am besten von einem korrigierten Energiewert aus, indem man die Energie einfach auf  $\log A = 13$  umrechnet. Mit diesen korrigierten Werten ergeben sich überraschende Regelmäßigkeiten, die vorher nicht erkennbar waren.

Der die Inversion erschwerende Einfluss eines N-Chloratoms ist durch die Arbeiten der letzten Jahre gut bekannt. Energiewerte für die N-Chlor-Verbindungen konnten jedoch auch bei Kenntnis der Inversionsbarriere in den N-Methylverbindungen nur als untere Grenzwerte angegeben werden. Wir fanden nun, daß der Quotient  $\Delta G_{\text{Cl}}^{\ddagger} : \Delta G_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$  für den jeweiligen Verbindungstyp konstant ist (Tabelle), wie wir es auf Grund der Gl. 1 erwarten sollten.

Im Gegensatz zur Hammett- und Taft-Beziehung erhält man für Inversionsvorgänge keine additive Substituentenabhängigkeit. Es zeigt sich, daß die Inversionsbarriere multiplikativ von den Substituentenparametern  $x$  und  $z$  abhängt:

$$\Delta G^{\ddagger} = x \cdot z \quad \text{Gl. 1}$$

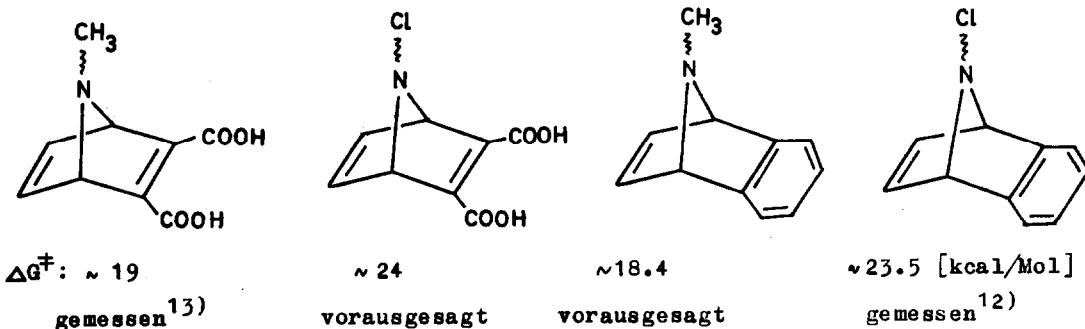
Bei pyramidalen Stickstoffverbindungen repräsentiert  $z$  den variablen Substituenten, während  $x$  für die restlichen Liganden spezifisch ist. Bei planaren Stickstoffverbindungen mit CN-Doppelbindung, z.B. den Iminen, hängt  $x$  von den Substituenten am Kohlenstoff ab.

Inversionsbarrieren der pyramidalen Inversion sind am häufigsten in N-Methyl-derivaten bekannt. Wir beziehen daher alle Substituentenkonstanten  $z$  auf die Methylverbindung, indem wir  $z_{\text{CH}_3} = 1$  setzen. Somit ist  $x = \Delta G_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$  und  $z_{\text{Cl}} = \Delta G_{\text{Cl}}^{\ddagger} / \Delta G_{\text{CH}_3}^{\ddagger}$ .

Vernünftig passen sich auch die Resultate in 7-Aza-bicyclo[2,2,1]heptadien-derivaten in die Regel ein, wenngleich der für die Dicarbonsäure bestimmte Wert wegen der Möglichkeit von H-Brücken nur bedingt herangezogen werden kann. (Formel siehe nächste Seite).

Man hätte damit eine Methode zur Vorausberechnung von Inversionsbarrieren in N-Methyl- und N-Chlor-Stickstoffverbindungen. Die Beispiele liessen sich noch beliebig vermehren. Allerdings wird erst eine größere Zahl exakt vermessener

Verbindungen die Zuverlässigkeit dieser empirischen Berechnungen überprüfbar machen und deren Gültigkeit beweisen. Analoge Substituentenregelmäßigkeiten finden wir auch bei anderer Substitution am pyramidalen<sup>14)</sup> und planaren<sup>15)</sup> Stickstoff.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen und Herrn Prof. Lambert für die Überlassung von Manuskripten vor der Publikation.

#### Literatur

1. H.H.Jaffe, Chem.Rev. 1953, 191
2. R.W.Taft, Steric Effects in Organic Chemistry, M.S.Newman, Herausgeber, John Wiley, N.Y. 1956, Kapitel 13.
3. A.Rauk, L.C.Allen u.K.Mislow, Angew.Chem.82, 453 (1970); J.B.Lambert, Pyramidal Inversion, in Topics in Stereochem., im Druck.
4. H.Kessler, Angew.Chem.82, 237 (1970); Angew.Chem.Internat.Edit. 2, 219 (1970); H.Kessler u.D.Leibfritz, Tetrahedron 26, 1805(1970).
5. M.Jautelat u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 91, 642 (1969).
6. D.Felix u. A.Eschenmoser, Angew.Chem. 80, 197 (1968).
7. J.B.Lambert, B.S.Packard u. W.L.Oliver, persönliche Mitteilung.
8. J.M.Lehn u. J.Wagner, Chem. Commun. 1968, 148.
9. J.B.Lambert u.W.L.Oliver, J.Amer.chem.Soc.91, 7774 (1969) u.persönliche Mitt.
10. J.B.Lambert u.W.L.Oliver, Tetrahedron Letters 1968, 6187.
11. J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Commun. 1970, 414.
12. V.Rautenstrauch, ibid. 1969, 1122.
13. R.Kitzing, R.Fuchs, M.Joyeux u.H.Prinzbach, Helv.Chim.Acta 51, 888 (1968).
14. siehe nachstehende Veröffentlichungen.
15. H.Kessler u. D.Leibfritz, unveröffentlicht.