

EMPIRISCHE ABSCHÄTZUNG VON INVERSIONSBARRIEREN, III ¹⁾
DER EINFLUSS BENACHBARTER STICKSTOFFATOME AUF DIE INVERSIONSBARRIERE UND
DIE NATUR DES BEOBACHTETEN PROZESSES IN N-METHYL- UND N-CHLOR-PIPERIDIN

Horst Kessler und Dieter Leibfritz

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

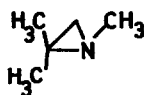
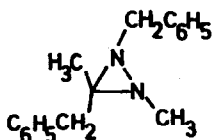
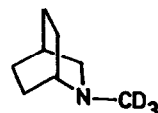
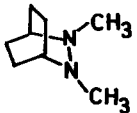

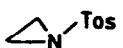
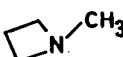
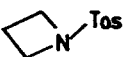
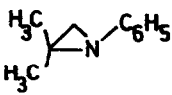
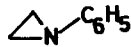
(Received in Germany 14 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

Die Inversionsbarrieren der pyramidalen Inversion in Stickstoffverbindungen lassen sich empirisch nach folgender Gleichung berechnen ¹⁾:

$$\Delta G_1^\ddagger = X \cdot Z = \Delta G_{CH_3}^\ddagger \cdot z_1$$

Wählt man als Bezugspunkt die N-Methyl-Verbindungen ($z_{CH_3} = 1$), so erhält man für die N-Chlor- und die N-Alkoxy-Stickstoff-Verbindungen die Konstanten $z_{Cl} = 1.28$ und $z_{OCH_3} = 1.75$. Tabelle 1 zeigt weitere Konstanten für andere Substituenten, mit deren Hilfe man Inversionsbarrieren voraussagen kann. Es sind dies die Konstante für benachbarte Stickstoffatome $z_{NR_2} = 1.45$, für eine Tosylgruppe $z_{Tos} = 0.57$ ²⁾ und für eine Phenylgruppe $z_{C_6H_5} = 0.59$. Die Übereinstimmung der Werte, die trotz mitunter verschiedener Lösungsmittel ³⁾ überraschend befriedigend ist, führte uns dazu, Voraussagen von Inversionsbarrieren zu wagen. Die Nützlichkeit dieses Verfahrens bei der Interpretation von Inversionsprozessen - vor allem, wenn andere innermolekulare Beweglichkeiten mit der Inversion konkurrieren können - soll anhand einiger Beispiele dargestellt werden. Die NMR-Spektren von N-Methylpiperidin 11 ¹⁴⁾ und N-Chlorpiperidin 12 ¹⁵⁾ sind temperaturabhängig. Zur Deutung der Effekte kommen die Ringinversion des heterocyclischen 6-Ringes und/oder die Stickstoffinversion in Frage. In 11 ist ziemlich sicher die Ringinversion für die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren verantwortlich ¹⁴⁾, während für die Spektren von 12 beide Deutungen möglich

Tabelle 1: Einige Inversionsbarrieren und Substituentenkonstanten der pyramidalen Inversion

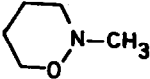
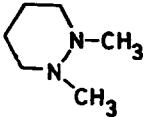
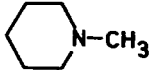
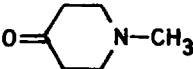
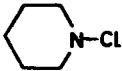
		Solvens	lg A	E_a [kcal/Mol]	ΔG^\ddagger ^{a)} [kcal/Mol]	z	Literatur
<u>1</u>		C ₆ H ₆	16.3	23.4	18.6		5
						1.47	
<u>2</u>		C ₂ Cl ₄			27.3		6
<u>3</u>		CHFC1 ₂			8.4		7
						1.43	
<u>4</u>		CHFC1 ₂			12.0		8
<u>5</u>		ohne	11.0	19.0	22.4		9
						0.55	
<u>6</u>		CDCl ₃			12.4 ^{b)}		10
<u>7</u>		CHClF ₂	15.3	12.5	10.6		11
						0.58	
<u>8</u>		CHClF ₂			6.2		11
<u>9</u>		CF ₂ Cl ₂			11.2	0.60	12
<u>10</u>		CS ₂			12.8	0.57	13

a) ΔG^\ddagger bei der Koaleszenztemperatur oder E_a unter der Annahme von $\log A = 13$ siehe 1).

b) Berechnet aus den Literaturdaten für k.

sind¹⁵⁾. Aus den gemessenen Werten für die Verbindung 13 und 14, in denen Stickstoffinversion der gemessene Prozess ist^{16,17)}, berechnet man mit den empirischen z -Werten die Inversionsbarriere in 11 zu 7.9 kcal/Mol (Tabelle 2). Dies steht in vernünftiger Übereinstimmung zu dem im N-Methylpiperidon-4 gemessenen Wert von 8.6 kcal/Mol⁷⁾. Für die Inversionsbarrieren in 12 ergibt sich (mit $z_{Cl} = 1.28$) $\Delta G^\ddagger = 10.1$ kcal/Mol für die Stickstoffinversion. Der gemessene Wert von 14.3 kcal/Mol^{15,18)} ist deutlich größer. Wir schließen daraus, daß auch in 12 die gemessene Barriere der Ringinversion entspricht.

Tabelle 2: Barrieren der Stickstoffinversion in 6-gliedrigen Heterocyclen.

		Solvens	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]	Literatur
<u>13</u>		CH_2Cl_2	13.7	16
<u>14</u>		CF_2Cl_2	11.6	17
<u>11</u>		berechnet aus <u>13</u> berechnet aus <u>14</u>	7.8 8.0	
<u>16</u>		$CHFC1_2$	8.6	7
<u>12</u>		berechnet aus <u>11</u>	10.1	

Nehmen wir ein anderes Beispiel aus der Literatur. Die z -Werte für $SCCl_3$ -Substituenten, die man aus Aziridin- und Azetidin-Derivaten erhält, ergeben keine Übereinstimmung. Daraus kann man schließen, daß mindestens in einer dieser Verbindungen die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren nicht durch Stickstoffinversion, sondern durch gehinderte Rotation um die N-S-Bindung bewirkt wird, wie es auch in der Literatur¹⁹⁾ berichtet wird.



Diese Beispiele sollen demonstrieren, wie man durch empirische Berechnung von Inversionsbarrieren die Natur von beobachteten Prozessen aufklären kann.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1) Mitteilungen I und II: H.Kessler u.D.Leibfritz, Tetrahedron Letters, voranstehend.
- 2) Mittelwert der beiden Werte in Tab.1. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung geben wir in einer vollständigen Arbeit.
- 3) Allerdings sollte die Polarität des Solvens in erster Näherung keinen Einfluß auf die Inversionsbarriere ausüben. Wir vermeiden jedoch protische Lösungsmittel, die bekanntlich⁴⁾ eine Erhöhung der Barriere bedingen.
- 4) J.B.Lambert, in Topics in Stereochem., edit.E.L.Eliel u.N.C.Allinger, im Druck.
- 5) M.Jantelat u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 91, 642 (1969).
- 6) A.Mannschreck u.W.Seitz, Angew.Chem. 91, 224 (1969).
- 7) J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Comm. 1970, 414.
- 8) J.E.Anderson u.J.M.Lehn, J.Amer.chem.Soc. 89, 81 (1967).
- 9) H.S.Gutowsky, Ann.N.Y.Acad.Sci. 70, 786 (1958).
- 10) F.A.L.Anet, R.D.Trepka u.D.J.Cram, J.Amer.chem.Soc. 89, 357 (1967).
- 11) J.B.Lambert, B.S.Packard u.W.L.Oliver, persönliche Mitteilung.
- 12) J.D.Andose, J.M.Lehn, K.Mislow u.J.Wagner, J.Amer.chem.Soc. 92, 4050 (1970).
- 13) F.A.L.Anet u.J.M.Osyany, J.Amer.chem.Soc. 89, 352 (1967).
- 14) J.B.Lambert u.R.G.Keske, J.Amer.chem.Soc. 88, 620 (1966); 89, 3761 (1967).
- 15) J.B.Lambert u.W.L.Oliver, Tetrahedron Letters 1968, 6187.
- 16) F.G.Riddell, J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Comm. 1968, 1403.
- 17) J.E.Anderson, J.Amer.chem.Soc. 91, 6374 (1969).
- 18) Auf $\log A = 13$ umgerechneter¹⁾ Energiewert.
- 19) J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Comm. 1968, 1298.