

EMPIRISCHE ABSCHÄTZUNG VON INVERSIONSBARRIEREN, III<sup>1)</sup>

DER EINFLUSS BENACHBARTER STICKSTOFFATOME AUF DIE INVERSIONSBARRIERE UND  
DIE NATUR DES BEOBSCHTETEN 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<sup>1)</sup>:

$$\Delta G_1^{\ddagger} = X \cdot Z = \Delta G_{\text{CH}_3}^{\ddagger} \cdot z_1$$

Wählt man als Bezugspunkt die N-MethylVerbindungen ( $z_{\text{CH}_3} = 1$ ), so erhält man für die N-Chlor- und die N-Alkoxy-Stickstoff-Verbindungen die Konstanten  $z_{\text{Cl}} = 1.28$  und  $z_{\text{OCH}_3} = 1.75$ . Tabelle 1 zeigt weitere Konstanten für andere Substituenten, mit deren Hilfe man Inversionsbarrieren voraussagen kann. Es sind dies die Konstanten für benachbarte Stickstoffatome  $z_{\text{NB}_2} = 1.45$ , für eine Tosylgruppe  $z_{\text{Tos}} = 0.57$ <sup>2)</sup> und für eine Phenylgruppe  $z_{\text{C}_6\text{H}_5} = 0.59$ . Die Übereinstimmung der Werte, die trotz mitunter verschiedener Lösungsmittel<sup>3)</sup> 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<sup>14)</sup> und N-Chlorpiperidin 12<sup>15)</sup> 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<sup>14)</sup>, während für die Spektren von 12 beide Deutungen möglich

Tabelle 1: Einige Inversionsbarrieren und Substituentenkonstanten der pyramidalen Inversion

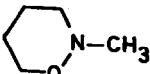
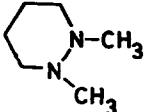
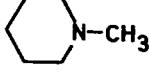
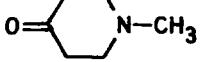
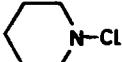
		Solvens	$\lg A$	$E_a$ [kcal/Mol]	$\Delta G^{\ddagger a})$ [kcal/mol] <sup>z</sup>	Literatur
<u>1</u>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16.3	23.4	18.6	5
<u>2</u>		C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>			27.3	6
<u>3</u>		CHFCl <sub>2</sub>			8.4	7
					1.43	
<u>4</u>		CHFCl <sub>2</sub>			12.0	8
<u>5</u>		ohne	11.0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

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

b) Berechnet aus den Literaturdaten für  $k$ .

sind<sup>15)</sup>. Aus den gemessenen Werten für die Verbindung 13 und 14, in denen Stickstoffinversion der gemessene Prozess ist<sup>16,17)</sup>, 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-Methylpiperidom-4 gemessenen Wert von 8.6 kcal/Mol<sup>7)</sup>. Für die Inversionsbarrieren in 12 ergibt sich (mit  $z_{C1} = 1.28$ )  $\Delta G^\ddagger = 10.1$  kcal/Mol für die Stickstoffinversion. Der gemessene Wert von 14.3 kcal/Mol<sup>15,18)</sup> 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.

	Solvans	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/Mol]	Literatur
<u>13</u>		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13.7
<u>14</u>		CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11.6
<u>11</u>		berechnet aus <u>13</u> berechnet aus <u>14</u>	7.8 8.0
<u>16</u>		CHFCl <sub>2</sub>	8.6
<u>12</u>		berechnet aus <u>11</u>	10.1

Nehmen wir ein anderes Beispiel aus der Literatur. Die z-Werte für  $SCl_3$ -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 Literatur<sup>19)</sup> 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 bekanntlich<sup>4)</sup> 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.Jautelat 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.Commun. 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.Osanyi, 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.Commun. 1968, 1403.
- 17) J.E.Anderson, J.Amer.chem.Soc. 91, 6374 (1969).
- 18) Auf  $\log A = 13$  umgerechneter<sup>1)</sup> Energiewert.
- 19) J.M.Lehn u.J.Wagner, Chem.Commun. 1968, 1298.