

Photoelektronenspektren und Konformationsverhalten von 1,3,4-Oxadiazolidinen

Maria Förterer und Paul Rademacher*

Fachbereich Chemie der Universität Essen-GHS,
Universitätsstr. 5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 2. April 1979

Die PE-Spektren der 1,3,4-Oxadiazolidine **1**–**5** wurden hinsichtlich der in der Gasphase vorliegenden Konformeren ausgewertet. Das Aufspaltungsmuster der *n*-Ionisationsbanden legt für die *N,N'*-disubstituierten Verbindungen **1**–**4** diaxiale und für das Tetramethylderivat **5** tetraäquatoriale Substituentenlagen nahe, wobei der Fünfring die Halbsesselkonformation besitzt.

Photoelectron Spectra and Conformations of 1,3,4-Oxadiazolidines

The PE spectra of the 1,3,4-oxadiazolidines **1**–**5** have been interpreted with regard to gas phase conformations. From the *n*-ionization potentials diaxial conformations have been identified for the *N,N'*-disubstituted compounds **1**–**4**, and a tetraequatorial form was found for the tetramethyl derivative **5**. The five-membered ring of **1**–**5** adopts the halfchair conformation.

Die Photoelektronenspektroskopie ist hervorragend zur Konformationsanalyse von Verbindungen mit vicinalen einsamen Elektronenpaaren geeignet^{1,2)} und wurde bereits erfolgreich auf aliphatische Fünfring-Heterocyklen wie Pyrazolidine^{3,4)}, Isoxazolidine⁵⁾, Thiazolidine⁶⁾ sowie Di- und Trioxolane^{7–9)} und -thiolane¹⁰⁾ angewendet. Wir berichten hier über unsere Untersuchungen an den 1,3,4-Oxadiazolidinen **1**–**5**.

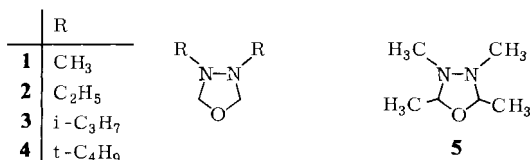
Ergebnisse

Die PE-Spektren von **1**–**5** zeigen im vorderen Bereich drei Ionisationsbanden, die den beiden einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome, *n*(N), und dem *n_r*(O) des Sauerstoffatoms entstammen. Die gemessenen Ionisationspotentiale sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tab.: Vertikale Ionisationspotentiale I_v (eV), Bandenaufspaltungen Δ (eV) und Torsionswinkel φ , ϕ und δ (°) der 1,3,4-Oxadiazolidine **1**–**5**

	$I_v(n_-)$	$I_v(n_+)$	$I_v(n_O)$	$\Delta^a)$	$\varphi^b)$	$\phi^b)$	$\delta^b)$
1	9.05	9.46	10.04	0.41	75	45	165
2	8.78	9.32	9.91	0.54	72	48	168
3	8.55	9.20	9.86	0.65	69	51	171
4	8.22	9.03	9.73	0.81	64	56	176
5	10.10	8.37	9.38	-1.73	136	16	104

^{a)} $\Delta = I_v(n_+) - I_v(n_-)$. – ^{b)} Berechnet nach Gl. (1), (2) bzw. (3).



Nach den bisherigen Struktur-Befunden für ähnliche Verbindungen (s. unten) ist anzunehmen, daß der 1,3,4-Oxadiazolidin-Ring in der Halbsesselform mit C_2 -Symmetrie vorliegt. Das $n_\pi(O)$ -Orbital gehört dann zur Symmetrierrasse B, und die Linearkombinationen der beiden $n(N)$ -Orbitale

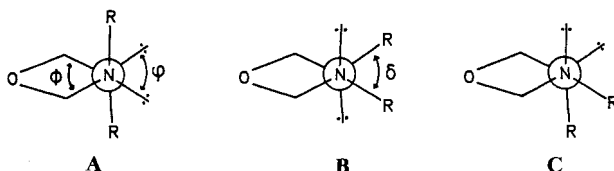
$$n_+ = (n(N_1) + n(N_2))/\sqrt{2} \text{ und}$$

$$n_- = (n(N_1) - n(N_2))/\sqrt{2}$$

besitzen A- bzw. B-Symmetrie. Die Wechselwirkung zwischen $n(N_1)$ und $n(N_2)$ und damit die Aufspaltung Δ von n_+ und n_- läßt sich nach der Beziehung (1) mit dem Torsionswinkel $\varphi = \angle \text{--N--N--}$: korrelieren²⁾.

$$\Delta = 2.20 \cos \varphi - 0.15 \text{ (eV)} \quad (1)$$

Nach NMR-Untersuchungen von *Katritzky* et al.^{11,12)} können die Substituenten R der Stickstoffatome entweder diaxial (Konformation A) oder diäquatorial (Konformation B) angeordnet sein. Der *cis*-Form C entsprechende äquatorial-axiale Konformere dürften wesentlich instabiler sein.



Näherungswerte des Ringtorsionswinkels $\phi = \angle \text{C--N--N--C}$ und des Interplanarwinkels zwischen dem Substituenten $\delta = \angle \text{R--N--N--R}$ ergeben sich nach Gl. (2) und (3).

$$\phi \approx 120^\circ - \varphi \text{ (A) bzw. } \varphi - 120^\circ \text{ (B)} \quad (2)$$

$$\delta \approx 240^\circ - \varphi \quad (3)$$

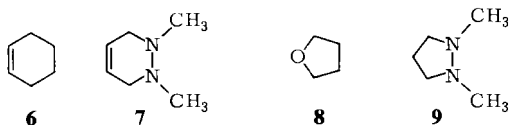
Da n_- und $n_\pi(O)$ gleiche Symmetrie besitzen, ist bei der Ermittlung von φ aus Δ nach Gl. (1) der Einfluß der Wechselwirkung dieser beiden Orbitale zu berücksichtigen. Allerdings sollten diese Effekte wesentlich kleiner als die direkte Wechselwirkung zwischen $n(N_1)$ und $n(N_2)$ sein.

3,4-Dimethyl-1,3,4-oxadiazolidin (1)

Die in der Tabelle angegebene Zuordnung¹³⁾ der Ionisationspotentiale zu den drei n -Orbitalen läßt sich am Beispiel von 1 wie folgt begründen:

Wie ein Vergleich der π -Ionisationspotentiale von Cyclohexen¹⁴⁾ (6) und 1,2-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin⁴⁾ (7) zeigt, bewirkt eine allylische 1,2-Dimethylhydrazin-

gruppe eine Stabilisierung von 0.35 eV. Ausgehend von Tetrahydrofuran (**8**) ($n_{\pi}(\text{O}) = 9.57 \text{ eV}$)¹⁵⁾ ist daher für **1** ein $n(\text{O})$ -Ionisationspotential von ca. 9.9 eV zu erwarten und dementsprechend die bei 10.04 eV gefundene Bande diesem Orbital zuzuordnen. Damit verbleiben die Banden 9.05 und 9.46 eV für die beiden $n(\text{N})$ -Orbitale. Aus der Aufspaltung $\Delta = 0.41 \text{ eV}$ ergibt sich nach (1) ein Wert von 75° für φ , der sehr gut zur Konformation **A** paßt.



1,2-Dimethylpyrazolidin (**9**) bildet in der Gasphase ein 1:3-Gemisch aus **A** und **B** mit $\varphi = 67$ bzw. 160° ⁴⁾. Die Absenkung des Bandenschwerpunktes der beiden $n(\text{N})$ -Ionisationsbanden von **1** (9.26 eV) gegenüber demjenigen des A-Konformeren von **9** (8.70 eV) um 0.56 eV ist auf die induktive Stabilisierung durch den allylischen Sauerstoff zurückzuführen.

Nach Gl. (2) erhält man für den Ringtorsionswinkel ϕ von **1** einen Wert von 45° . Für den entsprechenden Winkel des Pyrazolidins wurden bei einer Strukturanalyse¹⁶⁾ $46 \pm 5^\circ$ gefunden. 1,2,4-Trioxolan (Ethylenozonid) besitzt einen O—O-Torsionswinkel von 50° ^{17, 18)} und 1,2,4-Trithiolan einen S—S-Torsionswinkel von ca. 40° ¹⁰⁾.

Daß bei **1** offensichtlich im Gegensatz zu **9** das Konformere **A** stabiler ist als **B**, dürfte auf elektrostatische Effekte (niedrigeres Dipolmoment) und eine Stabilisierung durch $n(\text{N})/\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ -Wechselwirkung¹⁹⁾ zurückzuführen sein. Letztere besitzt wegen der *anti*-Stellung der beteiligten Orbitale in **A** einen größeren Wert als in **B**.

3,4-Dialkyl-1,3,4-oxadiazolidine 2—4

Die *N,N'*-Dialkylverbindungen **2—4** zeigen mit der Substituentengröße kontinuierlich abfallende Ionisationspotentiale (Tabelle). Dabei ist der Effekt erwartungsgemäß bei den $n(\text{O})$ -Banden kleiner als bei den $n(\text{N})$ -Ionisationen. Die Aufspaltung Δ von n_+ und n_- nimmt ebenfalls mit der Größe von R zu, und nach Gl. (1) resultiert z. B. für **4** ein Torsionswinkel $\varphi = 64^\circ$, der um 11° kleiner ist als bei **1**. Die sich nach Gl. (3) ergebende Zunahme des Interplanarwinkels δ zwischen den Substituenten muß infolge zunehmender sterischer Abstoßung plausibel erscheinen. Für den Ringtorsionswinkel ϕ von **4** erhält man allerdings einen unrealistisch großen Wert (56°). Hier ist anzunehmen, daß Gl. (2) bei großen Substituenten wegen der sicherlich stärkeren Abweichungen der N-Atome von der idealen sp^3 -Konfiguration zu größeren Fehlern führt.

2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4-oxadiazolidin (**5**)

Das PE-Spektrum von **5** zeigt ein deutlich von **1—4** verschiedenes Aufspaltungsmuster der n -Ionisationsbanden, das auf eine andere Konformation hindeutet. Für den Übergang von **1** nach **5** ist infolge des destabilisierenden induktiven Effekts der beiden zusätzlichen Methylgruppen eine deutliche Anhebung aller n -Orbitale zu erwarten. Dementsprechend kann das dritte Ionisationspotential von **5**, das mit 10.10 eV etwas größer ist als bei **1** (10.04 eV), nicht dem $n_{\pi}(\text{O})$ -Orbital zugeordnet werden. Damit folgt die in der Tabelle

angegebene Zuordnung mit einer wesentlich größeren (negativen) Aufspaltung Δ von n_+ und n_- ²⁾. Daraus ergeben sich nach Gl. (1)–(3) Torsionswinkel $\varphi = 136^\circ$, $\phi = 16^\circ$ und $\delta = 104^\circ$, die für **5** die **B**-Form anzeigen. Bei der Ableitung dieser Winkel ist jedoch noch folgendes zu beachten:

In **B** stehen die beiden $n(\text{N})$ -Orbitale axial und können demnach wesentlich besser mit den vicinalen *anti*-axialen C–H-Bindungen sowie mit $n_n(\text{O})$ wechselwirken. Dies bedingt eine stärkere gegenseitige „Abstoßung“ von n_- und $n_n(\text{O})$ bei **B**, die infolge ihres geringeren Energieunterschiedes bei **5** noch verstärkt wird²⁰⁾. Der für **5** in der Tabelle angegebene Wert von Δ dürfte daher betragsmäßig den oberen Grenzwert der $n(\text{N}_1)/n(\text{N}_2)$ -Wechselwirkung darstellen. Dementsprechend dürften φ und ϕ tatsächlich noch kleinere Werte besitzen.

Modellstudien zeigen, daß die Methylgruppen an C-2 und C-5 ebenfalls äquatorial angeordnet sein müssen, da sonst starke sterische Wechselwirkungen zwischen benachbarten *cis*-ständigen Methylgruppen auftreten würden. Diese tetraäquatoriale Lage der Methylgruppen bedingt wahrscheinlich eine Einebnung des Fünfringes und damit die starke Abnahme von ϕ .

Frau M. Wildemann und Herrn W. Sonntag danken wir für die Aufnahme einiger PE-Spektren, Herrn R. Poppek für präparative Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen gedankt.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der PE-Spektren²¹⁾ diente ein Photoelektronenspektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer. Die sorgfältig getrockneten und entgasten Substanzen wurden bei Raumtemp. über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von 50–100 mTorr herrschte. Die Eichung der Spektren erfolgte mit einem Argon/Xenon-Gemisch als innerem Standard. Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.05 eV.

Sämtliche Substanzen wurden mit einem Gaschromatographen, Modell 920, der Firma Varian-Aerograph an Carbowax 20M mit 5% KOH bei Temperaturen um 20°C unterhalb ihres Siedepunktes gereinigt. Die bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurden anhand ihrer physikalischen Konstanten sowie ihrer IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Die Verbindungen **1**–**4** wurden durch Kondensation der entsprechenden 1,2-Dialkylhydrazine^{22, 23)} mit Formaldehyd erhalten^{12, 24)}, **5** durch Kondensation von 1,2-Dimethylhydrazin mit Acetaldehyd^{22, 25)}.

Literatur

- 1) S. F. Nelsen und J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2011 (1973).
- 2) P. Rademacher, Angew. Chem. **85**, 410 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 408 (1973); Chem. Ber. **108**, 1548 (1975).
- 3) S. F. Nelsen und J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6987 (1974).
- 4) P. Rademacher und H. Koopmann, Chem. Ber. **108**, 1557 (1975).
- 5) P. Rademacher und B. Freckmann, Tetrahedron Lett. **1978**, 841.
- 6) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo und J.-L. Larice, J. Chim. Phys. **74**, 1099 (1977).
- 7) Chr. Batic und W. Adam, Tetrahedron Lett. **1974**, 1467.
- 8) R. S. Braun und R. W. Marcinko, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5584 (1978); und dort zitierte Literatur.
- 9) P. Rademacher und W. Elling, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).
- 10) M.-F. Guimon, C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo, Tetrahedron Lett. **1975**, 441.

- ¹¹⁾ V. J. Baker, A. R. Katritzky, J.-P. Majoral, S. F. Nelsen und P. J. Hintz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 823.
- ¹²⁾ V. J. Baker, A. R. Katritzky und J.-P. Majoral, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1191.
- ¹³⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- ¹⁴⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).
- ¹⁵⁾ A. D. Bain, J. C. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler, J. Am. Chem. Soc. **95**, 291 (1973).
- ¹⁶⁾ H. Koopmann und P. Rademacher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁷⁾ A. Almendingen, P. Kolsaker, H. M. Seip und T. Willadsen, Acta Chem. Scand. **23**, 3398 (1969).
- ¹⁸⁾ C. W. Gilles und R. L. Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6336 (1972); U. Mazur und R. L. Kuczkowski, J. Mol. Spectroscop. **65**, 84 (1977).
- ¹⁹⁾ Siehe z. B. N. D. Epiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates und F. Bernardi, Structural Theory of Organic Chemistry, Topics in Current Chemistry, Bd. 70, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
- ²⁰⁾ R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971).
- ²¹⁾ Auf die Abbildung der Spektren wurde verzichtet; sie werden Interessenten gern zur Verfügung gestellt.
- ²²⁾ E. Müller in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/2, S. 1 ff., Thieme, Stuttgart 1967.
- ²³⁾ J. W. Timberlake und J. C. Stowell in S. Patai (Herausgeber), The chemistry of the hydrazo, azo, and azoxy groups, S. 69 ff., Wiley, London-New York-Sydney-Toronto 1975.
- ²⁴⁾ G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter und H. Böhlke, Chem. Ber. **99**, 1678 (1966).
- ²⁵⁾ B. Zwanenberg, W. E. Weening und J. Strating, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **83**, 877 (1964).

[112/79]