

PHOTOSENSIBILISIERTE OXYGENIERUNG VON AMINEN.

MECHANISMUS DER REAKTION VON SINGULETT-SAUERSTOFF MIT AMINEN.

K. Gollnick und J. H. E. Lindner

Institut für Organische Chemie der Universität München,

D 8 München 2, Karlstrasse 23

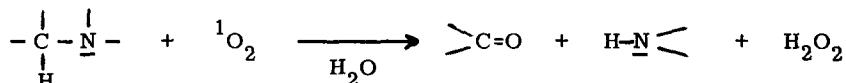
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,

D 433 Mülheim-Ruhr, Stiftstrasse 34 - 36, Germany

(Received in Germany 26 March 1973; received in UK for publication 13 April 1973)

Reaktionen von Singulett-Sauerstoff, $^1\Delta_g \text{O}_2$, mit Aminen vom Typ $\begin{array}{c} | \\ -\text{C} - \text{N} - \\ | \\ \text{H} \end{array}$

in Lösung führen zu Carbonyl-Verbindungen, Aminen (bzw. Ammoniak) und H_2O_2 nach dem Schema

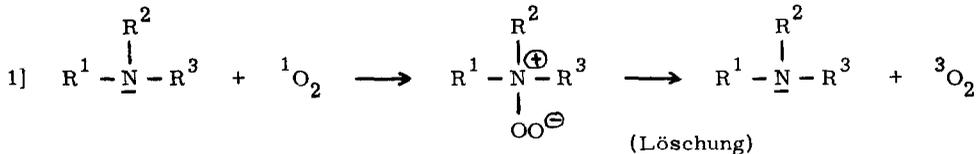


wie an einer Reihe von primären, sekundären und tertiären Aminen ¹⁻³⁾ (und Alkaloiden ⁴⁾) nachgewiesen worden ist.

Die Löschung von Singulett-Sauerstoff durch Amine wurde 1958 zum ersten Mal von Schenck und Gollnick am Beispiel des Nikotins nachgewiesen ^{5,6)}; inzwischen sind weitere Amine als Löscher für ${}^1\text{O}_2$ gefunden worden, unter denen die inerten Amine Diazabicyclooctan (DABCO) ⁷⁾ und Hexamethylentetramin ⁸⁾ besonders interessant sind: in ihrem Löschvermögen gegenüber ${}^1\text{O}_2$ verhalten sie sich etwa wie 50 : 1, vermutlich wegen des höheren Ionisierungspotentials des Hexamethylentetramins (DABCO: IP = 7,23 eV ⁹⁾, Hexamethylentetramin: IP = 8,26 eV ¹⁰⁾). Das keinen Wasserstoff am C_α tragende t-Butylamin lässt sich ebenfalls nicht mit ${}^1\text{O}_2$ zu Produkten umsetzen ^{2,3)}, wirkt aber als Löscher für Singulett-Sauerstoff ⁸⁾; ebenso verhält sich 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ¹¹⁾. Quartäre Ammoniumsalze lassen sich mit ${}^1\text{O}_2$ weder umsetzen ^{2,3)} noch sind sie als Löscher wirksam ⁸⁾. Wie Nikotin ⁶⁾ verhalten sich auch Äthyl-diisopropylamin ⁸⁾, Benzylamine ⁸⁾, Triäthylamin ¹²⁾ und

vermutlich auch N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin¹¹⁾: sie wirken sowohl als Löscher für $^1\text{O}_2$ als auch als $^1\text{O}_2$ -Akzeptoren.

Singulett-Sauerstoff ist eine elektrophile Spezies^{3,13,14)}; seine Reaktion, vor allem seine Löschung ist mit p-Methoxybenzylamin effektiver als mit dem unsubstituierten Benzylamin⁸⁾. Soweit wir sehen, erfolgt die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Aminen parallel zu den Ionisierungspotentialen der Amine, wie dies von Ogryzlo und Tang¹⁵⁾ früher für die Löschreaktion gefunden wurde. Alle Befunde deuten nun darauf hin, dass Löschung und Reaktion über dasselbe Zwischenprodukt verlaufen, welches wir als ein durch Addition von $^1\text{O}_2$ an den Amin-Stickstoff entstehendes Zwitterion beschreiben:

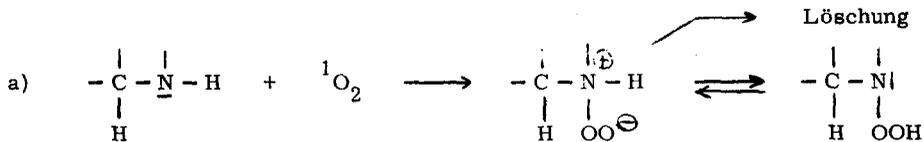


Ausschliessliche Singulett-Sauerstoff-Löschung tritt ein mit Aminen

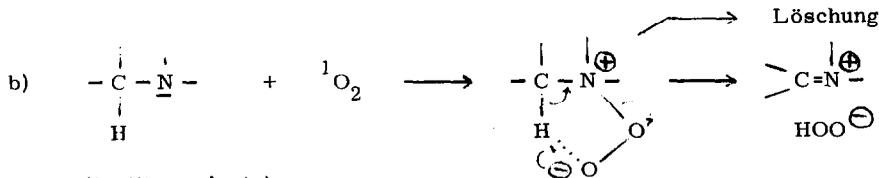
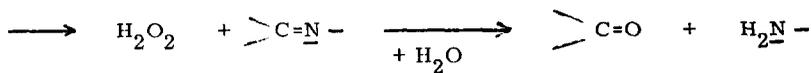
a) ohne H an C_α (wie t-Butylamin)

b) mit H an C_α , aber ohne Möglichkeit zur Ausbildung einer C=N-Doppelbindung wie in DABCO oder Hexamethylentetramin.

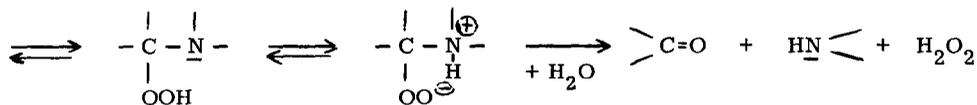
2] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyl und/oder H}$



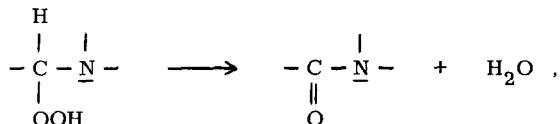
(primäres oder sekundäres Amin)



(tertiäres Amin)



wobei ein tertiäres Amin, welches zwei Wasserstoff-Atome am C_α trägt, auch zum Amid abreagieren kann,



wie es verschiedentlich gefunden wurde ^{16, 17)}.

Quartäre Ammoniumsalze können nach diesem Mechanismus Singulett-Sauerstoff weder löschen noch mit ihm reagieren; Aminosäuren, die in der Betain-Form vorliegen, sollten daher der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff nicht zugänglich sein.

Für die Ausbildung eines Zwitterions bei der Oxygenierung von Sulfiden zu Sulf-oxiden mittels $^1\text{O}_2$ haben Foote und Peters ¹⁸⁾ kürzlich Hinweise erhalten. Wir halten den Angriff von elektrophilem Singulett-Sauerstoff auf ein elektronenreiches Zentrum wie $-\overset{|}{\text{N}}|$ oder $>\text{S}<$ unter Ausbildung eines Zwitterions bzw. auf ein Anion wie N_3^\ominus ^{19, 20)} oder ein Alkoholat-Ion ^{21, 22)} unter Ausbildung eines Addukt-Anions $\text{N}_3\text{O}_2^\ominus$ ²⁰⁾ bzw. RO_3^\ominus ²²⁾ für ein allgemeines Reaktionsprinzip des Singulett-Sauerstoffs, worüber wir in Kürze berichten werden.

Literaturverzeichnis

- 1) G. O. Schenck, *Angew. Chem.* 69, 579 (1957).
- 2) G. O. Schenck und D. Zunft, unveröff.; D. Zunft, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1958.
- 3) K. Gollnick, *Adv. Photochem.* 6, 1 (1968).
- 4) J. H. E. Lindner, H. J. Kuhn und K. Gollnick, *Tetrahedron Letters* 1972, 1705, und dort zit. Literatur.
- 5) Singulett-Sauerstoff wurde noch als das kinetisch äquivalente Sensibilisator-Sauerstoff-Addukt beschrieben.
- 6) G. O. Schenck und K. Gollnick, *J. Chim. Physique* 55, 892 (1958).

- 7) C. Ouannes und T. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6527 (1968).
- 8) K. Gollnick und J. H. E. Lindner, unveröff.; J. H. E. Lindner, aus der anzufertigenden Dissertation.
- 9) P. Bischoff, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Tetrahedron Letters* 1969, 4025.
- 10) M. J. S. Dewar und S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* 50, 654 (1969).
- 11) D. Bellus, H. Lind und J. F. Wyatt, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1199.
- 12) W. F. Smith, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 186 (1972).
- 13) C. S. Foote und R. W. Denny, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5162 (1971).
- 14) K. Gollnick und F. N. Kotsonis, unveröff.; F. N. Kotsonis, M. S. Thesis, University of Arizona, 1969.
- 15) E. A. Ogryzlo und C. W. Tang, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5034 (1970).
- 16) M. H. Fisch, J. C. Gramain und J. A. Oleson, *J. C. S. Chem. Commun.* 1970, 13; 1971, 663.
- 17) F. Khuong-Huu und D. Herlem, *Tetrahedron Letters* 1970, 3649.
- 18) C. S. Foote und J. W. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3795 (1971).
- 19) K. Gollnick, D. Haisch und G. Schade, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1747 (1972).
- 20) K. Gollnick und G. Schade, *Tetrahedron Letters*, im Druck.
- 21) G. O. Schenck und C. H. Krauch, unveröff.; C. H. Krauch, Diss. Univ. Göttingen 1960.
- 22) K. Gollnick, *Tetrahedron Letters*, im Druck.