

AMINYLOXIDE (NITROXIDE) XXVIII ¹⁾

ERMITTLUNG DER SPINDICHTEVERTEILUNG IN IMIDAZOLINYL-N-OXIDEN UND

IMIDAZOLINYL-N.N'-DIOXIDEN MIT HILFE VON ¹⁷O-MARKIERUNG

Hans Günter Aurich ^{x)}, Hartmut Czepluch ²⁾ und Klaus Hahn

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Lahnberge,

D-3550 Marburg/Lahn, Germany

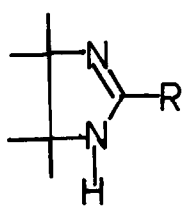
(Received in Germany 16 September 1977; received in UK for publication 17 October 1977)

Mit Hilfe von ¹⁷O-Markierungen und unter Anwendung der vereinfachten Beziehungen (1) und (2) mit den angeführten Q-Parametern konnten wir kürzlich erstmals experimentell gesicherte Aussagen über die Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit erweitertem Delokalisierungsbereich machen ³⁾.

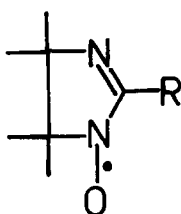
$$(1) \quad a^O = Q_{OO}^O \cdot g^O \quad Q_{OO}^O = 35,3 \text{ G}$$

$$(2) \quad a^N = Q_{NN}^N \cdot g^N \quad Q_{NN}^N = 33,1 \text{ G}$$

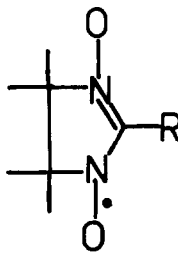
Wir haben diese Untersuchungen auf die von Ullman ⁴⁾ dargestellten Imidazolinyln-N-oxide 2 und Imidazolinyln-N.N'-dioxide 3 ausgedehnt, weil uns insbesondere die Spindichteverteilung in den Amidinyln-N.N'-dioxiden (Nitronyl-nitroxiden) 3, die ein symmetrisches 5-Zentren-7- π -Elektronen-System repräsentieren, von Interesse erschien.



1



2



3

a: R = C₆H₅

b: R = H

c: R = CH₃

Zu diesem Zwecke wurden aus 1a die ¹⁷O-markierten Radikale 2a und 3a erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht. 1a wurde analog zu G. Forssell ⁵⁾ aus 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan und Thiobenzamid dargestellt.

Löst man 10 mg des Imidazolins 1a in etwa 1 ml eines Gemisches aus Toluol und

Di-tert-butylperoxid (2:1), kondensiert etwa 4 ml mit dem Isotop ^{17}O angereichertes Sauerstoffgas (10 % ^{17}O -Gehalt) in das ESR-Röhrchen und bestrahlt anschließend mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (HBO500), so läßt sich nach dem Entgasen ESR-spektroskopisch das partiell ^{17}O -markierte 2a nachweisen. Eine Weiteroxidation zu 3a ließ sich unter diesen Bedingungen nicht durchführen.

Benutzt man dagegen ein Gemisch aus Cumol und Di-tert-butylperoxid (2:1) als Lösungsmittel und bestrahlt bei tiefer Temperatur in eingefrorenem Zustand, so entsteht partiell ^{17}O -markiertes 3a. Eine ^{17}O -Markierung der Radikale 2c bzw. 3c gelang auf diesem Wege nicht.

Die folgenden Kopplungskonstanten wurden ermittelt:

$$\begin{array}{lll} \underline{2a}: a^{\text{O}} = 18,1 & a_{(\text{NO})}^{\text{N}} = 9,15 & a^{\text{N}} = 4,25 \text{ G} \\ \underline{3a}: a^{\text{O}} = 12,1 & a^{\text{N}} = 7,3 \text{ G} & \end{array}$$

Mit Hilfe der Beziehungen (1) und (2) wurden damit die Spindichten der Radikale 2a und 3a bestimmt (Tabelle 1 und 2). Für die Ermittlung von ρ_4^{N} am Iminostickstoff von 2 wurde wie bei den acyclischen Amidinyl-N-oxiden $^3) \rho_{\text{NN}}^{\text{N}} = 15,3 \text{ G}$ verwandt. Tabelle 2 enthält außerdem für 3a die von Kreilick $^6)$ bestimmten Spindichten im Phenylkern. Addiert man die experimentellen Spindichten von 3a und setzt für die fehlenden Werte an den verbrückenden C-Atomen des Imidazolinringes ρ_3^{C} und des Phenylringes ρ_3^{C} , die theoretisch berechneten Werte $\rho_3^{\text{C}} = -0,105$ und $\rho_3^{\text{C}} = 0,007$ ein, so ergibt sich als Gesamtspindichte $\sum \rho = 0,992$. Damit wird gezeigt, daß die vereinfachten Beziehungen (1) und (2) mit den angegebenen Q-Parametern sich auch zur Ermittlung der Spindichteverteilung in Amidinyl-N.N'-dioxiden (Nitronyl-nitroxiden) anwenden lassen.

Dagegen kann ρ_3^{C} für die Radikale 2b und c sowie 3b und c leicht gefunden werden ($a_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -27 \cdot \rho_3^{\text{C}}$ $^7)$ bzw. $a_{\text{C-CH}_3}^{\text{H}} = 28 \cdot \rho_3^{\text{C}}$ $^8)$). Durch Summierung der Spindichten aller Positionen läßt sich in diesen Fällen ρ^{O} aus der Differenz zur Gesamtspindichte $\sum \rho = 1$ ermitteln. Die so erhaltenen Werte ρ^{O} für 2b und c bzw. 3b und c stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten für 2a bzw. 3a überein. Daraus läßt sich schließen, daß in den Radikalen 2 und 3 der jeweilige Substituent R die Spindichteverteilung praktisch kaum beeinflußt.

Tab. 1: Spindichtevertelung in den Imidazolinyl-N-oxiden 2

	ρ^O	ρ^N	ρ^N	ρ^C
<u>2a</u> exp.	0,513	0,276	0,278	-
ber.	0,488	0,268	0,262	- 0,016
<u>2b</u> exp. a)	(0,502) ^{b)}	0,266	0,288	- 0,056
<u>2c</u> exp. a)	(0,536) ^{b)}	0,279	0,255	- 0,070

a) ermittelt mit den Kopplungskonstanten aus 9)

b) ermittelt mit Hilfe der Bedingung $\sum \rho = 1$

Tab. 2: Spindichtevertelung in den Imidazolinyl-N.N'-dioxiden 3

	ρ^O	ρ^N	ρ^C	ρ^{C^1, C_6H_5}	$\rho_{O-C_6H_5}$	$\rho_{m-C_6H_5}$	$\rho_{p-C_6H_5}$
<u>3a</u> exp.	0,342	0,220	-	-	- 0,0165 ⁶⁾	0,0065 ⁶⁾	- 0,0141 ⁶⁾
ber.	0,331	0,245	- 0,105	0,007	- 0,019	0,001	- 0,017
<u>3b</u> exp. a)	(0,344) ^{b)}	0,219	- 0,127				
<u>3c</u> exp. a)	(0,335) ^{b)}	0,224	- 0,118				

a) ermittelt mit den Kopplungskonstanten aus 10)

b) siehe Tab. 1 b)

Für die Spindichteberechnungen von 2a und 3a nach der Methode von McLachlan ¹¹⁾ wurden für $\alpha_x = \alpha_c + h_x \beta_{cc}$ und $\beta_{xy} = k_{xy} \beta_{cc}$ die folgenden Parameter verwandt:

$$\underline{2a}: \lambda = 1,2 \quad h_O^1 = 1,2 \quad h_N^2 = 1,4 \quad h_N^4 = 0,4 \quad k_{NO}^{1,2} = 1,6 \quad k_{N-C}^{2,3} = 1,0 \quad k_{C=N}^{3,4} = 1,3$$

$$k_{C-C}^{3,3'} = 1,0$$

$$\underline{3a}: \lambda = 1,2 \quad h_O^1 = 1,2 \quad h_N^2 = 1,6 \quad k_{NO}^{1,2} = 1,6 \quad k_{N-C}^{2,3} = 1,1 \quad k_{C-C}^{3,3'} = 1,0$$

Diese Parameter sind allgemein zur Spindichteberechnung auf die verschiedensten Aminyloxid-Typen anwendbar ¹⁾, lediglich für 3a mußte h_N auf 1,6 erhöht werden, was wohl auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Aminyloxidgruppen und die damit verbundene Erhöhung des Coulomb-Potentials an den Stickstoffatomen zurückzuführen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in den Imidazolinyloxiden 2 die Spindichte am Sauerstoffatom etwas über 0,5 beträgt, während sie an den beiden Stickstoffatomen zwischen 0,25 und 0,3 liegt. In den um ein Sauerstoffatom erweiterten Radikalen 3 ist ρ^N mit 0,22 für die beiden Stickstoffatome ziemlich genau halb so groß wie für Dialkyl-aminylloxide ($\rho^N \approx 0,45$ ³⁾).

ρ^O ist dagegen mit Werten zwischen 0,33 und 0,345 größer als die Hälfte des Wertes der Dialkylaminylloxide ($\rho^O \approx 0,55$ ³⁾), was durch die negative Spindichte $\rho^C \approx -0,1$ am mittleren C-Atom bedingt ist. Eine ganz analoge Spindichteverteilung mit leicht verringertem ρ^N und geringfügig erhöhtem ρ^O läßt sich auch für die erst kürzlich beschriebenen 1,3-Diazacyclohexen-1-yl-1-N,N'-dioxide ¹²⁾ ableiten.

D'Anna ¹³⁾ hatte vor längerer Zeit für die Imidazolinyldioxide 3 ρ^N zu 0,3 bestimmt und daraus $\rho^O = 0,13$ abgeleitet. Diese Ergebnisse stehen nicht in Einklang mit den unsrigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) Aminylloxide XXVII: H.G. Aurich, E. Deuschle und I. Lotz, J. Chem. Research 1977, im Druck
- 2) Teil der Dissertation H. Czepluch, Marburg, in Vorbereitung
- 3) H.G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss, Tetrahedron 33, 969 (1977)
- 4) E.F. Ullman, J.H. Osiecki, D.G.B. Boocock und R. Darcy, J. Am. Chem. Soc. 94, 7049 (1972) und frühere Arbeiten.
- 5) G. Forssel, Ber. Deut. Chem. Ges. 25, 2132 (1892)
- 6) J.W. Neely, G.F. Hatch und R.W. Kreilick, J. Am. Chem. Soc. 96, 652 (1974)
- 7) H.M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 764 (1956); L.C. Snyder und T. Amos, J. Chem. Phys. 42, 3670 (1965)
- 8) A.D. McLachlan, Mol. Phys. 1, 233 (1958)
- 9) E.F. Ullman, L. Call und J.H. Osiecki, J. Org. Chem. 35, 3623 (1970)
- 10) D.G.B. Boocock, R. Darcy und E.F. Ullman, J. Am. Chem. Soc. 90, 5945 (1968)
- 11) A.D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960)
- 12) S. Ni Ghriofa, R. Darcy und M. Conlon, JCS Perkin I 1977, 651
- 13) J.A. D'Anna und J.H. Wharton, J. Chem. Phys. 53, 4047 (1970)