

AMINYLOXIDE (NITROXIDE) XXIX. ¹

DIE DARSTELLUNG ¹⁷O-MARKIERTER BICYCLISCHER AMINYLOXIDE.

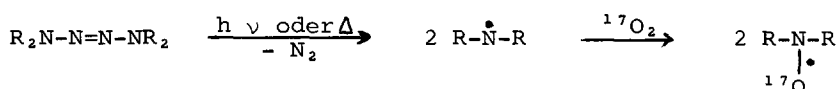
EIN BEITRAG ZUR FRAGE DER GEOMETRIE DER AMINYLOXIDGRUPPE.

Hans Günter Aurich * und Hartmut Czepluch ²

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg

(Received in Germany 20 January 1978; received in UK for publication 13 February 1978)

Die thermische oder photolytische Zersetzung von Tetrazenen in Gegenwart von Sauerstoffgas, das mit dem Isotop ¹⁷O angereichert ist, stellt eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung ¹⁷O-markierter Aminyloxide dar ³.



Nach dieser Methode haben wir jetzt durch Belichtung mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HBO 500) unter Verwendung von partiell markiertem Sauerstoff (¹⁷O-Gehalt 10 %) die ¹⁷O-markierten Aminyloxide 1-3 direkt im ESR-Rohr erzeugt und anschließend ESR-spektroskopisch vermessen. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Kopplungskonstanten von 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyloxid 4 angegeben.



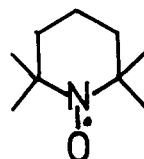
1



2



3



4

a^N	18.4	19.6	21.1	15.4
a^{17O}	19.8	19.8	20.3	18.9 ^{3b}

Tab. 1 Kopplungskonstanten der Aminyloxide 1-4 in Toluol (in Gauss)

Für 1 wächst mit steigender Lösungsmittelpolarität a^N von 18.15 G (Cyclohexan) bis 19.15 G (Methanol) kontinuierlich an, während a^O von 20,1G(Cyclohexan) auf 18.7G(Methanol) stetig abfällt. 3 wurde unseres Wissens überhaupt erstmals dargestellt, bisher war nur ein Benzoderivat bekannt ⁴.

Die entsprechenden Tetrazene wurden durch Oxidation der N-Aminoverbindungen von 9-Azabicyclo[3.3.1]nonan ⁵, 8-Aza-bicyclo[3.2.1]octan ⁵ und 7-Azabicyclo[2.2.1]heptan ⁶ mit Jod dargestellt ^{3a}.

Die Geometrie der Aminyloxidgruppen

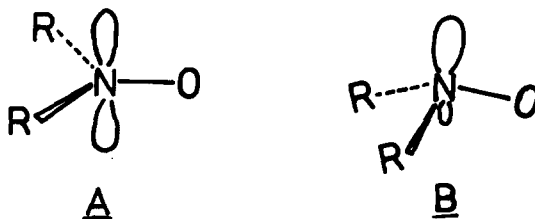
Die Ermittlung von a^O für 1 - 3 ist von besonderem Interesse, weil dadurch Rückschlüsse auf die Geometrie der Aminyloxidgruppe in Lösung möglich werden. Während sich die Geometrie im kristallinen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse der Radikale eindeutig klären läßt ⁷, ist die Frage, ob in Lösung das Sauerstoff- und das Stickstoffatom und die beiden Kohlenstoffatome der Substituenten in einer Ebene liegen (A) oder pyramidal angeordnet sind (B), besonders im Falle der Dialkylaminyloxide noch kontrovers ⁸. Für Aminyloxide mit erweitertem Delokalisierungsbereich (z.B. N-arylsubstituierte Aminyloxide) scheint dagegen eine planare Struktur A der Aminyloxidgruppe weitgehend akzeptiert zu werden ^{8c}.

Wie wir kürzlich fanden ^{3b}, läßt sich die Spindichtevertelung in einer Reihe von Aminyloxiden sehr unterschiedlicher Struktur in erster Näherung durch die vereinfachten Beziehungen (1) und (2) mit den angegebenen Q-Parametern ermitteln. (Dialkyl-, Alkylaryl- und Diarylaminyloxide, Amidinyloxide, Imidazolinyln-N-oxide und N.N-dioxide ¹, Vinylaminyloxide ⁹ und Sulfonylaminyloxide ¹⁰)

$$a^N = Q_{NN}^N \cdot \varrho^N \quad Q_{NN}^N = 33.1 \text{ G} \quad (1)$$

$$a^O = Q_{OO}^O \cdot \varrho^O \quad Q_{OO}^O = 35.3 \text{ G} \quad (2)$$

Die Anwendung dieser Beziehungen ergab sowohl bei acyclischen Dialkylaminyloxiden wie Di-tert-butylaminyloxid als auch bei cyclischen Dialkylaminyloxiden mit Fünf- oder Sechsringstruktur jeweils eine Gesamtspindichte von 1 ($\sum \varrho^N + \varrho^O = 0,99 - 1,01$) ^{3b}. Wir haben aus der allgemeinen Anwendbarkeit dieser vereinfachten Beziehungen den Schluß gezogen, daß in allen diesen Radikalen die Aminyloxidgruppe die gleiche Geometrie besitzen müßte, d.h. sie müßte planar oder zumindest nahezu planar sein (A).



Eine Abweichung von der Planarität (B) würde bedeuten, daß dem p_z -Orbital am Stickstoffatom s-Anteile beigemischt werden, wodurch a^N deutlich erhöht werden müßte ^{4,11}, so daß (1) und (2) nicht mehr anwendbar sind. Bei einer formalen Anwendung von (1) und (2) würden sich folgende Gesamtspindichten ergeben

$$\underline{1}: \sum \rho = 1.115, \quad \underline{2}: \sum \rho = 1.155 \text{ und } \underline{3}: \sum \rho = 1.210$$

Damit ist klar, daß die Beziehungen (1) und (2) auf die Radikale 1 - 3 nicht anwendbar sind ¹². Die Erhöhung von a^N in 1 - 3 im Vergleich zu anderen Dialkylaminyloxiden ist also nicht auf eine - allerdings ohnehin wenig wahrscheinliche - Veränderung der Spindichteverteilung innerhalb der Aminyloxidgruppe zurückzuführen, sondern auf eine pyramidale Anordnung des Sauerstoff- und Stickstoffatoms und der beiden Brückenkopfkohlenstoffatome. Damit wird auch unsere Anschauung gestützt, daß die Anwendbarkeit der Beziehungen (1) und (2) ($\sum \rho = 1.0$) ein Kriterium für das Vorliegen einer planaren oder nahezu planaren Aminyloxidgruppe (A) ist. Auch ein pyramidaler Bau bei sehr geringer Aktivierungsenergie für die Inversion am Stickstoffatom ^{8c} dürfte nicht mit diesem Ergebnis vereinbar sein.

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

Literatur

- 1) XXVIII. Mitteilung: H.G. Aurich, H. Czepluch und K. Hahn, Tetrahedron Letters 1977, 4373
- 2) Teil der Dissertation H. Czepluch, Marburg, in Vorbereitung
- 3) a) J.R. Roberts und K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 95, 3228 (1973)
b) H.G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss, Tetrahedron 33, 969 (1977)
- 4) J. Morishima, K. Yoshikawa, K. Bekki, M. Kohno und K. Arita, J. Am. Chem. Soc. 95, 5815 (1973)
- 5) Sandoz Ltd. Neth. Appl. 6 500 007 (1965)
s. Chem. Abstr. 64, P 2066a (1966)
- 6) P.B. Dervan und T. Uyehara, J.C.S. Chem. Comm. 12, 469 (1976)
Wir danken Prof. Dr. P.B. Dervan für die Uebersendung einer detaillierten Arbeitsvorschrift.
- 7) Uebersicht über Röntgenstrukturdaten von Aminyloxiden: R.N. Shibaeva, Zh. Strukt. Khim. 16, 330 (1975), J. Struct. Chem. USSR (Engl. Transl.) 16, 318 (1975)

- 8) Zur Diskussion dieser Frage siehe z.B.:
- a) H. Hayat und B.L. Silver, J. Phys. Chem. 77, 72 (1973)
 - b) A.H. Cohen und B.M. Hoffman, J. Phys. Chem. 78, 1313 (1974)
 - c) A. Rassat und P. Rey, Tetrahedron 29, 1599 (1973)
 - d) Y. Ellinger, R. Subra, A. Rassat, J. Donady und G. Berthier, J. Am. Chem. Soc. 97, 476 (1975)
 - e) T.D. Davis, R.E. Christoffersen und G.M. Maggiora, J. Am. Chem. Soc. 97, 1347 (1975)
- 9) H.G. Aurich und K. Hahn, unveröffentlichte Versuche
- 10) H.G. Aurich und H. Czepluch, unveröffentlichte Versuche
- 11) a) E.G. Janzen, Topics in Stereochemistry Vol. 6, S. 177 ff, Editors N.L. Allinger und E.L. Eliel, Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto
- b) V. Malatesta und K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 95, 6404 (1973)
- 12) Das trifft auch für das tert-Butyl-methoxyaminyloxid $a^N = 29,75$ G, $a^O = 18,75$ G zu.
- H.G. Aurich und H. Czepluch, unveröffentlichte Versuche.