

### GEHINDERTE ROTATION VON AMINOGRUPPEN

K. Scheffler\*, M. Ratzinger, H. B. Stegmann, S. Hieke und P. Schuler

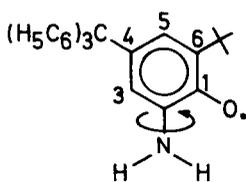
Institut für Organische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18

D-7400 Tübingen 1

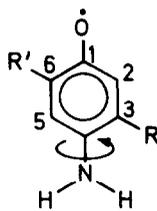
(Received in Germany 17 February 1978; received in UK for publication 21 March 1978)

Vor längerer Zeit berichteten wir über die ESR-spektroskopischen Daten des p-Amino-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy (1). Dabei zeichnete sich der Kopplungsparameter der Aminoprotonen durch eine ungewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit von ca. 10 mG/Grad aus. Dieser Effekt wurde als Torsionsschwingung der Aminogruppe interpretiert (2). Inzwischen liegen Daten von weiteren p- und o-Aminophenoxylen (3) sowie von Aminylen (4) vor, die im wesentlichen das gleiche Verhalten zeigen und eine gehinderte Rotation der Aminogruppen wahrscheinlich machen.

Durch die ESR-Untersuchung geeigneter Aminophenoxy (Tab. 1) ist es uns jetzt gelungen, die gehinderte Rotation der Aminogruppe auch experimentell eindeutig nachzuweisen. Bei den skizzierten Verbindungen sind bei freier Rotation der Aminogruppe für beide Aminoprotonen gleiche Kopplungsparameter zu erwarten. Liegt jedoch eine gehinderte Rotation vor, bei der die Lebensdauer der Rotationsisomeren lang im Sinne der ESR-Zeitskala ist, so sollten infolge der unterschiedlichen Umgebung der beiden Aminoprotonen grundsätzlich unterschiedliche Kopplungen zu vermessen sein.



I



II

Ähnliche Untersuchungen wurden in letzter Zeit an Methylamin-Kationradikalen durchgeführt (5).

Diese Erwartungen wurden tatsächlich durch das Experiment bestätigt (6). Abb. 1 zeigt das vermessene und mit den Kopplungsparametern der Tab. 1 simulierte ESR-Spektrum von I. Die bei Raumtemperatur vermessenen Kopplungsdifferenzen von ca. 300 mG lassen auf eine Lebensdauer einer Konformation von  $\tau \geq 0,5 \mu\text{sec}$  schließen. Weiterhin ist durch diesen Befund entsprechend einer  $sp^2$ - oder angenäherten  $sp^3$ -Konfiguration des Stickstoffs eine coplanare bzw. quasi-coplanare Anordnung der Aminogruppe zum Phenoxyring als energetisch günstigste Form bewiesen, denn nur

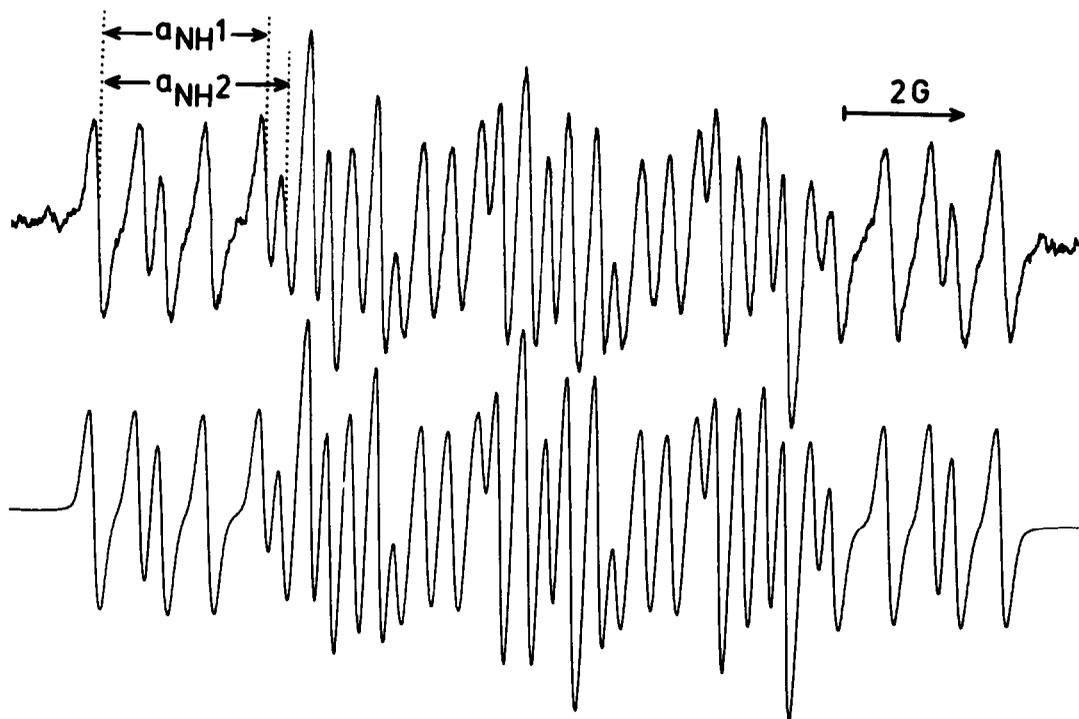


Abb. 1 a) ESR-Spektrum von I in Mesitylen bei Raumtemperatur  
 b) Simuliertes Spektrum mit Parametern der Tab. 1

Tab. 1 Kopplungen [Gauss] der vermessenen Aminophenoxyle bei Raumtemperatur

R'	R	$a_N$	$a_{NH2}$	$a_{NH1}$	$\Delta a$	$a_{H2}$	$a_{H3}$	$a_{H5}$	$a_{H6}$	Lösungs- mittel
H	<chem>Cc1ccc(O)cc1</chem>	4,85	5,15	4,95	0,2	3,25	0,5 <sup>*)</sup>	1,3	2,95	Äthanol
H	<chem>Cc1ccc(O)c(C)c1</chem>	4,87	4,98	4,77	0,21	3,19	-	1,34	3,16	"
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,35	4,62	4,47	0,15	2,97	0,875 <sup>*)</sup>	0,72	3,15 <sup>*)</sup>	"
<chem>Cc1ccc(O)c(C)c1</chem>	<chem>Cc1ccc(O)c(C)c1</chem>	4,5	4,6	4,4	0,20	3,2	0,65 <sup>*)</sup>	0,75	1,85 <sup>*)</sup>	"
I		3,56	3,08	2,78	0,30	-	0,75	1,12	-	Mesitylen

<sup>\*)</sup> Alkylprotonen-Hyperfeinstruktur

diese zeichnet sich durch eine unterschiedliche Umgebung der beiden Aminoprotonen aus. Der Energiegewinn durch diese Einebnung ist offenbar durch die Erweiterung der Mesomerie des freien Elektrons in die Aminogruppe hinein bedingt. Somit kann im wesentlichen diese Delokalisationsenergie für die Deutung der Rotationsbarriere herangezogen werden.

Genauere Untersuchungen von I zeigen, daß auch die Kopplungsdifferenz  $\Delta a$  selbst temperaturabhängig ist (Abb. 2). Sie wächst mit steigender Temperatur, durchläuft bei 100°C ein Maximum von etwa 440 mG, um dann bei weiterer Temperaturerhöhung schnell abzunehmen, bis sie bei einer Linienbreite von ca. 200 mG nicht mehr auflösbar ist. Diese Abnahme der Kopplungsdifferenz läßt sich zwanglos durch die bei höheren Temperaturen beschleunigte Rotation der Aminogruppe verstehen, da durch die einsetzende Mittelung der unterschiedlichen Umgebungen die Inäquivalenz der Aminoprotonen aufgehoben wird.

Das Ansteigen der Kopplungsdifferenz, d.h. die erst bei höheren Temperaturen

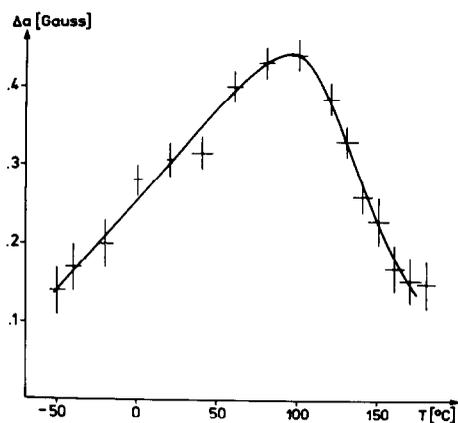


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der Kopplungsdifferenzen der Aminoprotonen  $\Delta a$  bei I in Mesitylen

auf tretende Inäquivalenz der Aminoprotonen läßt sich durch zwei Modelle erklären. Bei ebener Anordnung der Aminogruppe ( $N-sp^2$ ) wird beim o-Aminophenoxyl I für die Kopplung des dem Sauerstoff zugewandten Protons zusätzlich ein Hyperkonjugationsterm der Form  $\Delta a = B_{O..H}^H \rho_O \langle \cos^2 \vartheta_H \rangle$  wirksam. Bedeutung gewinnt diese Kopplung jedoch erst bei höheren Temperaturen, wenn das Aminoproton aus seiner Ruhelage, die sich in der Knotenebene des  $\rho_O$  befindet, herausschwingt.

Kompliziert wird dieses Modell durch eine prinzipiell zu berücksichtigende  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung des in Frage stehenden Protons mit der Spindichte am Sauerstoff  $\rho_O$ . Bei den p-Aminophenoxylen II befinden sich beide Aminoprotonen in Umgebungen mit praktisch gleichen Spindichten. Hier würde ein entsprechendes Modell, im Gegensatz zum experimentellen Befund (vgl. Tab. 1), zu wesentlich kleineren Differenzen der Kopplungsparameter führen.

Somit geben wir einer zweiten Deutung ein größeres Gewicht: Bei einer gewinkelten Anordnung der Aminogruppe (etwa N- $sp^3$ , vgl. Fig. a) könnte bei I eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff zu einer Unsymmetrie der Torsionsschwingung führen (s. Fig. b). Die Kopplungsdifferenz wäre damit durch die unterschiedlichen mittleren Torsionswinkel  $\vartheta_H$  der Aminoprotonen bzw. mit der unterschiedlichen Hyperkonjugationswechselwirkung dieser Protonen mit der Spindichte am bindenden Kohlenstoffatom  $\rho_C$  als  $\Delta a = B_{CNH}^H \rho_C (\langle \cos^2 \vartheta_{H2} \rangle - \langle \cos^2 \vartheta_{H1} \rangle)$  zu beschreiben. Auch hier kann sich die Wasserstoffbrücke erst bei erhöhten Temperaturen ausbilden, wenn das Proton in die  $sp^2$ -Wolke des Sauerstoffs, also in die Phenoxylebene eintaucht. Bei II würde die sterische Hinderung des einen Aminoprotons die Unsymmetrie der Torsionsschwingung bedingen (s. Fig. c) und zu einer Differenz der Kopplungsparameter führen.

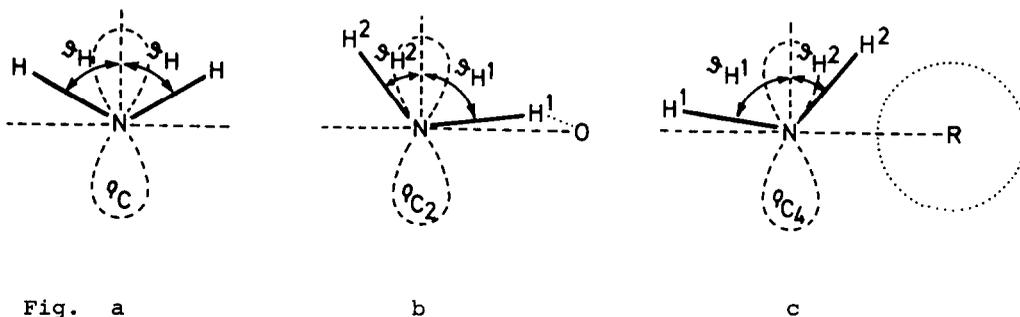


Fig. a

b

c

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

#### Literatur

- (1) K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Tetrahedron Lett.* **40**, 3035 (1964).
- (2) A. J. Stone und A. Carrington, *Trans. Far. Soc.* **61**, 2539 (1965).
- (3) bisher unveröffentlichte Ergebnisse
- (4) A. T. Bullock und C. B. Howard, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. II*, 1008 (1975).
- (5) F. Neugebauer, H. Fischer und A. Weger, *Chem. Ber.* **110**, 2802 (1977).
- (6) Eine kurze Erwähnung dieses Befunds findet sich in  
H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler,  
*J.Organometal.Chem.* **118**, 259 (1976).