

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KATIONENSTRUKTUR EINIGER DIAMIN-N-OXYDE VON ANOMAL STARKER BASIZITÄT

NEUE BEISPIELE SEHR STARKER UND SYMMETRISCHER WASSERSTOFFBINDUNGEN

P. BARANOWSKI, J. SKOLIK und M. WIEWIÓROWSKI

Lehrstuhl für Organische Chemie der Adam Mickiewicz Universität,
Poznań, Grunwaldzka 6, Polen

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie und Lehrstuhl für Warenkunde der
Okonomischen Hochschule, Poznań

(Received 31 May 1964)

Zusammenfassung—Die abgeschwächte Basizität des Piperazins im Verhältnis zum Piperidin und des Triäthylenodiamins im Verhältnis zum Chinuclidin kann durch die Wirkung des induktiven Effektes (-I) sowie durch die unmittelbare elektrostatische Wechselwirkung der nahe liegenden Dipole N⁻—C⁺ erklärt werden. Die vorliegende Arbeit behandelt Verbindungen, deren Gerüst aus zwei Chinolizidin-Systemen aufgebaut ist, wobei der N₍₁₎ . . . N₍₁₆₎-Abstand dem N . . . N-Abstand beim Piperazin ähnlich ist. Bei diesen Chinolizidin-Derivaten sind jedoch die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome "quasi cis" zueinander angeordnet, was zu einer Summierung der Wirkungsvektoren der beiden N⁻—C⁺-Dipole führt und eine Stärkung der Basizität dieser Verbindungen im Verhältnis zu einem isolierten Chinolizidin-System zur Folge hat. Eine noch grösse Basizitätserhöhung kann man bei den Mono-N-oxyden der untersuchten Verbindungen beobachten. Dieses Phänomen ist durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbindung in den Monokationen dieser Basen bedingt, welche die spektralen Merkmale einer symmetrischen Wasserstoffbindung besitzt, obwohl sie zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom gebildet wird. Die weitere Protonisierung der Monokationen verläuft schwierig, es sei denn dass die sterischen Verhältnisse die Bildung eines Sesquikations mit einer symmetrischen Wasserstoffbindung zwischen zwei Monokationen gestatten. Ausserdem wird in der darliegenden Arbeit an Hand der IR Spektren die Struktur von zwei polymorphen Formen des Lupanin-N-oxydkations besprochen.

EINFÜHRUNG

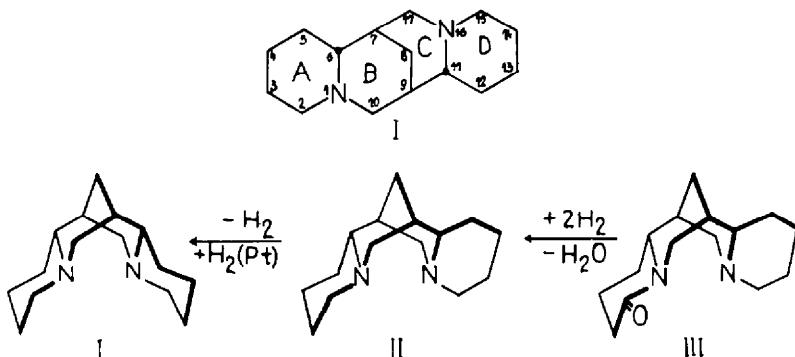
Die Alkaloide der Spartein-Gruppe besitzen ein Stickstoff-Kohlenstoffgerüst, welches aus zwei in 1,3-Position kondensierten Chinolizidin-Systemen aufgebaut ist. Wie die Röntgen-Strukturanalyse des α -Isospartein-Hydrats (I) zeigte, liegen bei diesem Alkaloid zwei *trans*-Chinolizidin-Systeme mit Sesselkonformation der einzelnen Sechsringe vor, wobei der N₍₁₎ . . . N₍₁₆₎-Abstand 3 Å beträgt.¹

Ein sehr ähnlicher N₍₁₎ . . . N₍₁₆₎-Abstand ist auch beim Spartein (II) und seinem Monolaktam dem Lupanin (III) anzunehmen, da beide Verbindungen quantitativ in I überführt werden können, ohne dass dabei das Gerüst gesprengt werden muss.²

Die nahe, starre und spezifische Anordnung der beiden Stickstoffatome im Molekül von I-III bewirkt eine Reihe anomaler Eigenschaften dieser Verbindungen.

¹ M. Przybylska and W. H. Barnes, *Acta Cryst.* 6, 377 (1953).

² N. J. Leonard, P. D. Thomas und V. W. Gash, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1552 (1955).



Diese kann man erkennen wenn man die Basizität von I und II mit derjenigen einfacher aliphatischer und alicyclischer Amine vergleicht. Die Betrachtung der pK_a -Werte der in Tabelle 1 angeführten Amine lässt erkennen, dass die Anwesenheit von zwei protophylen Zentren im Molekül, sowie die Verkürzung des Abstandes zwischen diesen Zentren bei energetisch ärmster Molekülkonformation, zu einer deutlichen Herabsetzung der $pK_a(1)$ - und $pK_a(2)$ -Werte bei den Diaminen führt. Dieses reguläre Verhalten ist vor allem durch eine innermolekulare Wechselwirkung der funktionellen Gruppen erklärbar.³

TABELLE 1. pK_a -WERTE EINIGER ALIPHATISCHER UND ALICYCLISCHER AMINE (3)

Verbindung	N . . . N -Abstand*/Å	$pK_a(2)$	$pK_a(1)$
Äthylamin	—	11·13	
Piperidin	—	10·67	
Chinuclidin	—	10·58	
1,2-Diaminoäthan	ca. 3·7	10·09	7·00
Piperazin	ca. 2·8	9·82	5·68
Triäthylenodiamin	ca. 2·5	8·12	4·18

* diese Abstände wurden an Dreiding-Molekельmodellen gemessen.

Bei I und II kann man ein Abweichen von der genannten Regelmässigkeit bemerken—obwohl der $N_{(1)} \dots N_{(16)}$ —Abstand hier den bei Molekkelmodellen der in Tabelle 1 angeführten Diamine gemessenen N . . . N—Abständen, ähnlich war. Verbindungen I und II besitzen höhere pK_{MCS}^* -Werte als Lupinin (IV), dessen Gerüst nur aus einem Chinolizidinsystem besteht (Tab. 2). Dieses scheinbar anomale Verhalten von I und II ist leicht erklärbar, wenn man die spezifische Struktur dieser Verbindungen berücksichtigt. Diese beruht auf der "cis-Orientierung" der zwei freien Elektronenpaare $N_{(1)}$ und $N_{(16)}$, was bei dem kleinen Abstand zwischen diesen Atomen und dem starren Aufbau des Molekülgerüstes die Voraussetzung zur erleichterten Anlagerung eines Protons bei Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vom Typ: $N_{(1)}^+—H \dots N_{(16)}$ führt. Dadurch erhalten die Monokationen der Basen I und II eine Stabilisierung, die man an den grossen pK_{MCS}^* -Werten

³ E. A. Braude und F. C. Nachod, *Determination of Organic Structure by Physical Methods* Abschn. 14. Academic Press, New York (1955)—dort nähere Literaturzitate; A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry* Bd. 1, S. 16–18. Academic Press, New York (1963)—dort nähere Literaturzitate.

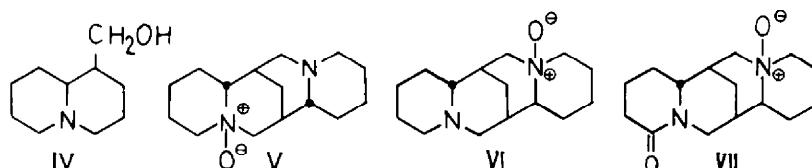
erkennen kann (Tab. 2). Die Basizität von $N_{(16)}$ ist bei III im Verhältnis zu einem isolierten Chinolizidin-Ring z.B. beim Lupinin (IV) um ungef. 0·7 pK_{MCS}^* -Einheiten reduziert, was sich durch eine elektrostatische Feldwirkung der dipolaren Laktamgruppe erklären lässt.⁴

TABELLE 2. pK_{MCS}^* -WERTE EINIGER CHINOLIZIDIN-DERIVATE UND IHRER N-OXYDE (4)

Verbindung	$pK_{MCS}^*(2)$	$pK_{MCS}^*(1)$	ΔpK_{MCS}^*
Lupinin (IV)	8·25		
Spartein (II)	10·26	3·05	7·21
α -Isospartein (I)	11·26	2·61	8·65
Lupanin (III)	7·47		
α -Isospartein-N-oxyd (V)	12·27	2·48	9·79
Spartein- $N_{(16)}$ -oxyd (VI)	11·94	2·56	9·39
Lupanin-N-oxyd (VII)	5·91		

* Das Symbol pK_{MCS}^* bezeichnet die scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem: Methylcellosolve-Wasser (80 gew.-Teile/20 gew.-Teile).

Bei unseren bisherigen Untersuchungen über die Struktur und Eigenschaften des α -Isospartein-N-oxyds (V), Spartein $_{(16)}$ -oxyds (VI) und des Lupanin-N-oxyds (VII) wurden einige interessante Beobachtungen gemacht, die durch die kurze $N_{(1)} \dots N_{(16)}$ -Entfernung und die spezifische Anordnung dieser Atome im Molekelerüst bedingt sind. Bekanntlich ist der Übergang von tertiärem Amin zu dem entsprechenden N-Oxyd mit einer Basizitätsverminderung von ungef. 1·5 pK_a Einheiten verbunden.⁵



Das Gleiche kann man beim Übergang von III zu VII feststellen. Völlig entgegengesetzt verhalten sich jedoch V und VI, die viel stärkere Basen sind als ihre Ausgangsamine (Tab. 2). Den unerwarteten Basizitätsanstieg von V und VI kann man so wie im Falle von I und II—nähmlich durch die zusätzliche Stabilität, welche die Monokationen nach Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken erhalten erklären. Eine eingangs unternommene Analyse der IR Spektren der genannten N-Oxyd-Salze liess vermuten, dass wir hier mit sehr starken—vielleicht symmetrischen—Wasserstoffbindungen zu tun haben.⁶

In der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse sämtlicher Versuche zur Strukturaufklärung von V und VI—unter Anwendung der empirischen IR Spektroskopie—zusammengestellt werden. Dabei werden ausschliesslich die IR Spektren der Perchlorate diskutiert, wobei wir außer den Spektren der Monoperchlorate des α -Isospartein-N-oxyds (VIII) und des Spartein- $N_{(16)}$ -oxyds (IX) auch die Spektren des α -Isospartein-N-oxyd-diperchlorats (X) und des Spartein- $N_{(16)}$ -oxyd-sesquiperchlorats (XI) betrachten werden. Bemerkenswert ist, dass die Überführung der

⁴ M. Wiewiórowski und J. Skolik, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* **11**, 69 (1963).

⁵ E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds* Vol. IA, p. 414. Elsevier, Amsterdam (1951).

⁶ M. Wiewiórowski und P. Baranowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim.* **10**, 537 (1962).

Monoperchlorate (VIII und IX) in das entsprechende Diperchlorat (X) bzw. Sesquiperchlorat (XI) nur schwer durchführbar ist und dass es bisher nicht gelungen ist ein Sesquiperchlorat des α -Isospartein-N-oxyd bzw. ein Diperchlorat des Spartein-N-oxyd zu erhalten. Bei dem Versuch das Salz (X) aus Wasser umzukristallisieren erhielten wir quantitativ das Monoperchlorat, dagegen konnte das Salz (XI) aus Wasser kristallisiert werden. Anfangs wurde angenommen, dass das Lupanin-N-oxyd (XII) eine vorteilhafte Modellsubstanz für die Interpretation der IR Spektren von VIII–XI sein wird. Es zeigte sich jedoch, dass das Lupanin-N-oxyd als Kation sehr stark assoziiert ist und deshalb eignet sich das Spektrum von XII nicht die Lage der "freien" $\nu\text{NO}^+ - \text{H}$ -Bande festzustellen. Bei dieser Gelegenheit konnte jedoch bemerkt werden, dass XII in zwei verschiedenen polymorphen Formen auftreten kann, deren IR Spektren so grundsätzlich verschieden sind, dass es angebracht war diese der vorliegenden Arbeit anzuschliessen. Die Methoden zur Darstellung und einige Eigenschaften der Salze sind im experimentiellen Teil der Arbeit angegeben. Die IR Spektren (Abb. 1–8) wurden für die Kaliumbromid-Presslinge aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass zwischen allen diesen Spektren und den entsprechenden Nujol-Spektren kein bedeutender Unterschied besteht. Es wurden auch für alle untersuchten Substanzen die IR Spektren von Lösungen, wobei Dimethylsulfoxid-Chloroform (1:6; v/v) und für VIII und IX auch Chloroform zur Anwendung kam, angefertigt. Bei der Interpretation wurden ebenfalls die IR Spektren der deuterierten Salze zur Hilfe genommen.

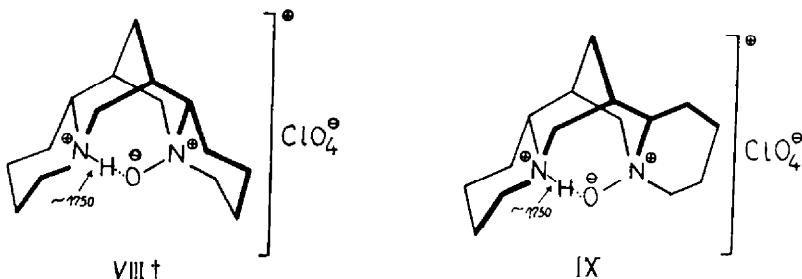
BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

α -Isospartein-N-oxyd-monoperchlorat (VIII) und Spartein-N₍₁₆₎-oxyd-monoperchlorat (IX). Diese Salze weisen intramolekulare Wasserstoffbrücken vom Typ: $\text{N}_{(1)}^{\oplus} - \text{H} \dots \text{O}^{\ominus} - \text{N}_{(16)}^{\oplus}$ auf.⁶ Das im Molekül der Ausgangsamine (I und II) anwesende stark protonophile Zentrum wird nach Einführung eines Sauerstoffatoms noch gestärkt, da bei den N-Oxyden der Abstand zwischen den Wasserstoffbrücken-Akzeptoren viel kleiner ist als bei den entsprechenden Ausgangsaminen. Der an Dreiding-Modellen gemessene Abstand zwischen dem N-Oxyd-Sauerstoff und dem gegenüberliegenden Stickstoffatom beträgt 1·5 Å und ist somit annähernd gleich der Länge der kovalenten Bindung N—O und ist um ungef. 1·4 Å kleiner als die Summe der van der Waalschen-Radien der Sauerstoff- und Stickstoffatome.⁷

Deshalb muss auch die Umwandlung von I und II in V und VI zu einer gewissen Erweiterung des $\text{N}_{(1)} \dots \text{N}_{(16)}$ Abstandes führen, welche jedoch wegen des starren Aufbaus des Molekülgerüstes nicht besonders gross sein kann, was wiederum zur Ausbildung sehr starker intramolekulärer Wasserstoffbrücken bei den Monokationen (VIII und IX) führt. Die Ergebnisse der Spektroskopischen Untersuchungen bestätigen völlig die an Hand der Betrachtungen der Molekельmodelle gemachten Annahmen. Aus den auf Abb. 1 und 2 dargestellten IR Spektren ist ersichtlich, dass die $\nu\text{N}^{\oplus} - \text{H}$ -Bande wahrscheinlich bei 1750 cm⁻¹ liegt. Sie ist also um 1350 cm⁻¹ langwellig verschoben, (für nichtassoziierte $\text{N}^{\oplus} - \text{H}$ -Gruppen liegt sie bei ungef. 3100 cm⁻¹).⁸ Eine dermassen starke Verschiebung von $\nu\text{N}^{\oplus} - \text{H}$, sowie die gleichzeitige Anwesenheit eines

⁷ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* p. 260. Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).

⁸ E. A. V. Ebsworth und N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* 13, 261 (1959).



Komplexe negativer Banden auf einer besonders intensiven "background-absorption" im Gebiete von $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ weist auf die Anwesenheit einer sehr starken Wasserstoffbrücke hin, welche ähnliche Merkmale wie die symmetrischen Wasserstoffbindungen besitzt.⁹

Der Austausch des Protons in Deuterium ist bei beiden Monoperchloraten (VIII und IX) erschwert und bewirkt kleine Intensitätsänderungen der breiten Bande bei ca. 1750 cm^{-1} und deutliche Positionsveränderungen innerhalb des negativen Bandenkomplexes (Abb. 1 und 2). Die IR Spektren von VIII und IX in festem Zustand sind sehr den Spektren der Substanzen in Chlf.-Lösung sowie in DMSO-Chlf.-Lösung ähnlich. Daraufhin kann angenommen werden, dass durch die starke intramolekulare Wasserstoffbindung bei VIII und IX eine Assoziation zwischen den Kationen bzw. zwischen Kation und Lösungsmittelmolekül—sogar dem des stark polaren DMSO—verhindert ist. Aus den pK_{MCS}^* -Werten (Tab. 2) ist ersichtlich, dass VIII eine schwächere Base ist als IX. Trotzdem weisen beide Verbindungen die gleiche $\nu\text{N}^\ominus\text{---H}\dots\text{O}$ -Bandenlage auf. Man kann also annehmen, dass der Unterschied der pK_{MCS}^* -Werte nicht ausschliesslich durch eine unterschiedliche Stärke der intramolekularen Wasserstoffbindungen hervorgerufen wird, sondern auch durch einen sterischen Faktor. Seine Wirkung kommt besonders bei der weiteren Protonisierung der Monokationen (VIII und IX) zur Geltung, da VIII bei Perchlorsäureüberschuss in das Diperchlorat (X) übergeht, wobei IX jedoch unter den gleichen Bedingungen nur ein Sesquiperchlorat gibt XI. An den entsprechenden Moleküllmodellen ist leicht zu erkennen, dass der Zugang zu den nukleophylen Zentren bei IX sterisch weit weniger behindert ist als bei VIII.

α -Isospartein-N-oxyd-diperchlorat (X). Die Anlagerung eines Protons an das Sauerstoffatom von VIII vermindert sehr stark die Energie der intramolekularen Wasserstoffbrücke, was sich durch eine hypsochrome Verschiebung der $\nu\text{N}^\oplus\text{---H}$ -Bande von ca. 1750 cm^{-1} bei VIII bis ca. 2630 cm^{-1} bei X bemerkbar macht (Abb. 3). Das Salz (X) kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser, welches wahrscheinlich ähnlich wie bei dem α -Isospartein-hydrat angeordnet ist.¹ Aus dem IR Spektrum von X (Abb. 3) ist ersichtlich, dass die Banden $\nu\text{N}^\ominus\text{---H}$ (2630 cm^{-1}), $\nu\text{N}^\oplus\text{---O---H}$ (3110 cm^{-1}) und $\nu\text{H---O---H}$ (3440 cm^{-1}) nach dem Deuterieren um die normalen Isotopenfaktoren ($1\cdot31$; $1\cdot33$; $1\cdot31$) verschoben werden. Am Leichtesten geschieht dieses mit der bei 3110 cm^{-1} liegenden Bande und am schwersten mit der Bande bei 2630 cm^{-1} . Die geringe Wasserstoff-Deuterium-Auswechselung beim Kristallwasser ist wahrscheinlich durch eine sehr starke Reversibilität dieses Prozesses,

† Die Ziffern bei allen weiteren Strukturformeln geben in Wellenzahlen die Lage der entsprechenden Absorptionsbanden an.

• W. Kutzelnigg und R. Mecke, *Chem. Ber.* **94**, 1706 (1961).

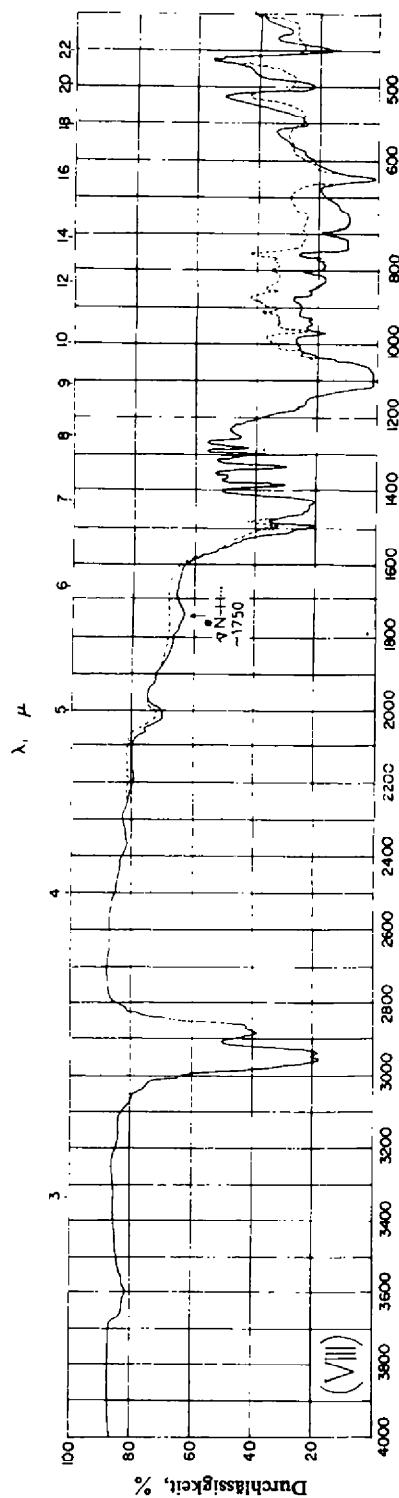


Abb. 1. IR Spektren der Substanzen in festem Zustand in KBr. Die gestrichelte Linie gibt die Absorption nach Deuterierung des Salzes an.
 α -Isopartein-N-oxyl-monoperchlorat (VIII) vor und nach Deuterierung.

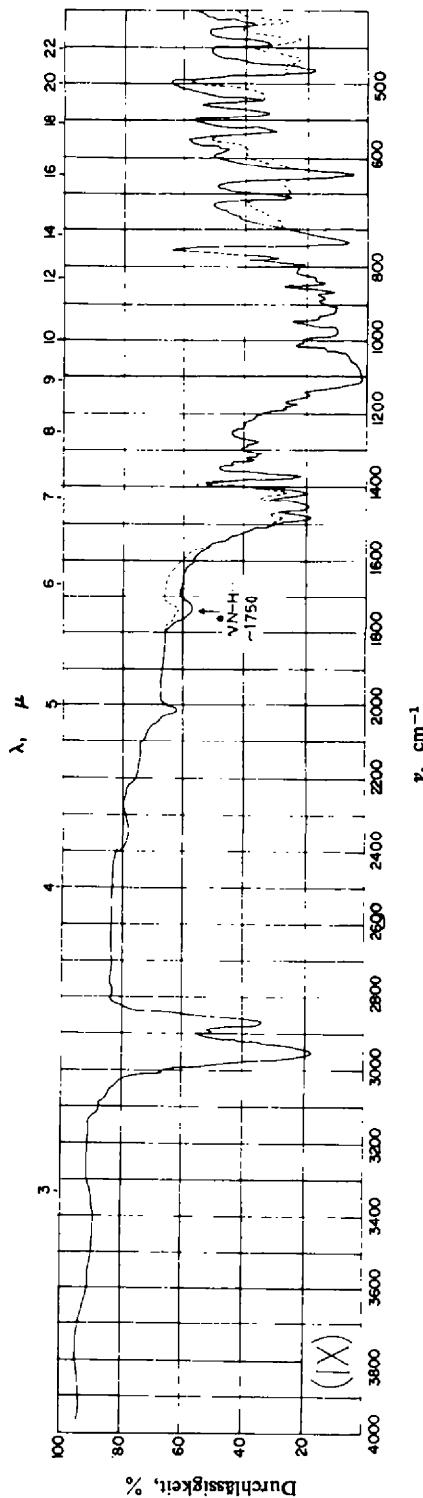


Abb. 2. IR Spektren der Substanzen in festem Zustand in KBr. Die gestrichelte Linie gibt die Absorption nach Deuterierung des Salzes an.
Spartein-N(10)-oxyl-monoperchlorat (IX) vor und nach Deuterierung.

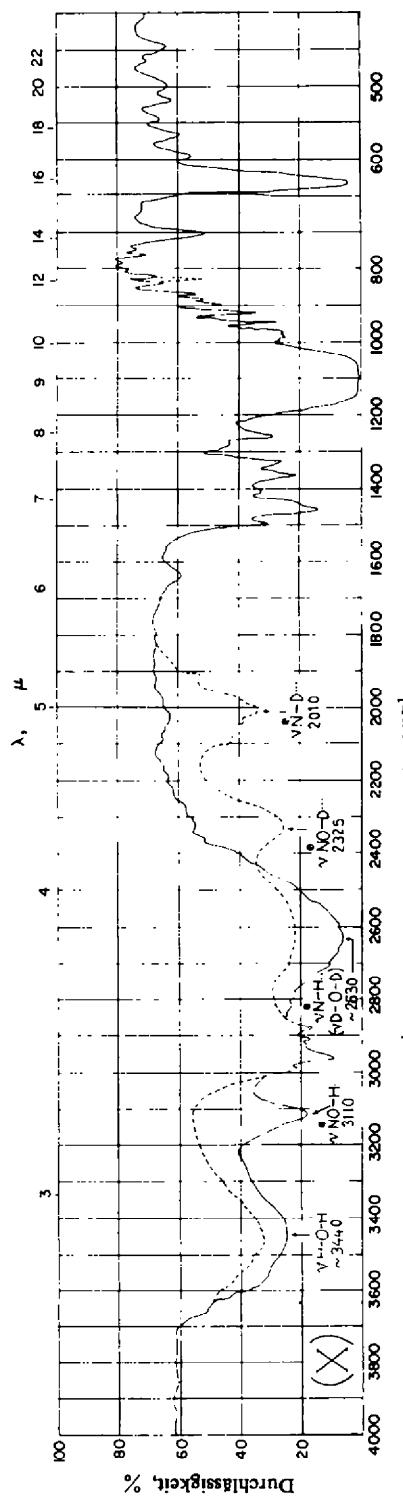


ABB. 3. IR Spektren der Substanzen in festem Zustand in KBr. Die gestrichelte Linie gibt die Absorption nach Deuterierung des Salzes an.
 α -Isopartein-N-oxyl-dipchlorat (X) vor und nach Deuterierung.

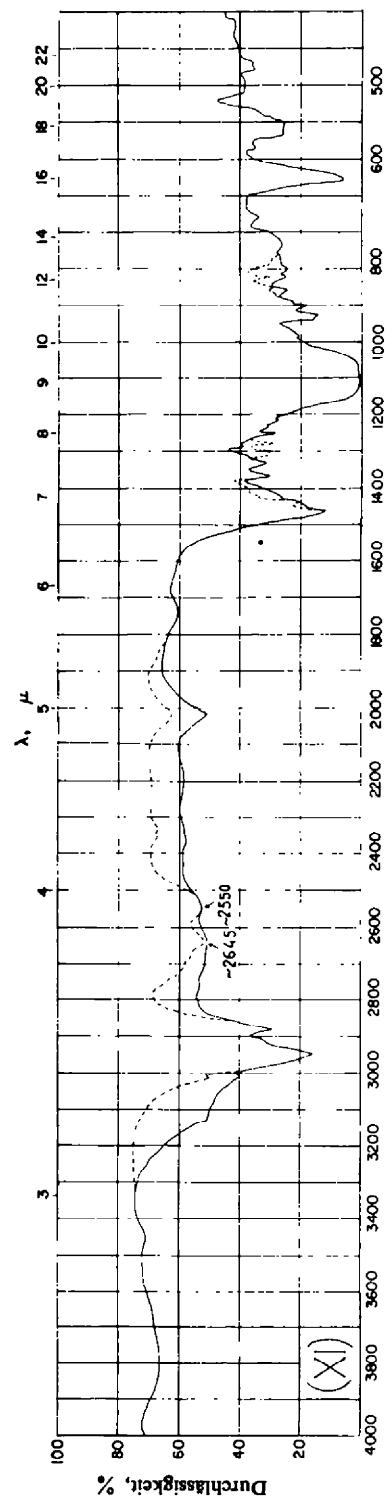
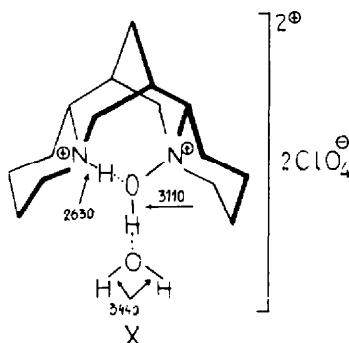
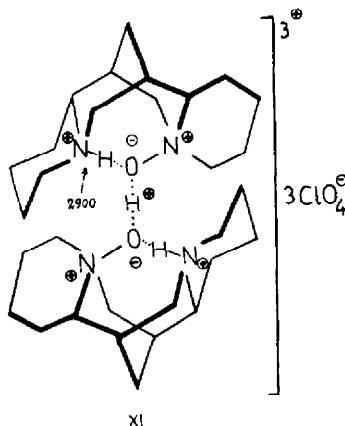


ABB. 4. IR Spektren der Substanzen in festem Zustand in KBr. Die gestrichelte Linie gibt die Absorption nach Deuterierung des Salzes an.
Spartein-N(16)-oxyd-sesquichlorate (X) vor und nach Deuterierung.



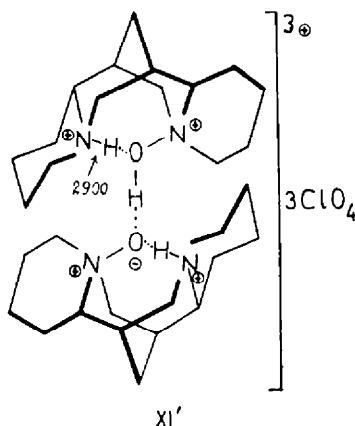
während der Herstellung der KBr-Presslinge und der Anfertigung der Spektren, bedingt. Bei dem IR Spektrum des deuterierten Salzes (X) kann man in dem Gebiete $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ keine deutlichen Veränderungen feststellen. In dem IR Spektrum von X fehlen die negativen Banden und die starke "background-absorption" die so charakteristisch für VIII war (Vergleiche Abb. 1 und 3). Das IR Spektrum von X in DMSO-Chlf. ist dagegen dem von VIII sehr ähnlich. Daraus ist ersichtlich, dass in diesem Lösungsmittelsystem—ähnlich wie in Wasser—die Dikationen-Struktur zerstört wird und in die stabilere Monokationen-Struktur übergeht.

Spartein-N₍₁₆₎-oxyd-sesquiperchlorat (XI). Die IR Spektren des Diperchlorats (X) und des Sesquiperchlorats (XI) unterscheiden sich sehr erheblich voneinander. Man kann annehmen, dass in dem letzten Falle eine symmetrische, intermolekulare Wasserstoffbindung neben zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken vorliegt—etwa so wie es in folgendem Schema dargestellt wird: XI. Man kann annehmen, dass die



Wasserstoffbindung: $\text{N}^{\oplus}\text{---H} \dots \text{O}^{\ominus}\text{---N}^{\ominus}$ bei XI schwächer ist als bei X, da $\nu\text{N}^{\oplus}\text{---H}$ (XI) bei ca. 2900 cm^{-1} und $\nu\text{N}^{\oplus}\text{---H}$ (X) bei ca. 2630 cm^{-1} liegt (Abb. 4). Die Bildung des dimeren Kations (XI) ist wahrscheinlich mit einer Vergrößerung des $\text{N}_{(1)} \dots \text{N}_{(16)}$ -Abstandes verbunden—vor allem scheint sich die Entfernung zwischen $\text{N}_{(1)}$ und N-Oxyd-Sauerstoff zu vergrößern, was besonders leicht bei *cis*-Chinolizidin-Systemen möglich ist. Das IR Spektrum von deuteriertem XI zeigt eine Verminderung der Bandenbreite im Gebiete $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. Die genaue Lage der Bande $\nu\text{N}^{\oplus}\text{---D} \dots \text{O}$

lässt sich jedoch nicht feststellen, da die IR Spektren von XI vor und nach dem Deuterieren zwischen 2800–400 cm⁻¹ eine starke "background-absorption" aufweisen und auch deutliche negative Banden im Gebiete 1000–400 cm⁻¹ besitzen (Abb. 4). Auf dieser Grundlage kann auf die Anwesenheit einer symmetrischen intermolekularen Wasserstoffbindung geschlossen werden. Die Abstammung der breiten Bande zwischen 2645 und 2550 cm⁻¹, welche im Spektrum der deuterierten (XI) erscheint, konnte bisher nicht fastgestellt werden. Es ist möglich, dass außer der oben angegebenen Struktur (XI) im Kristallgitter des Salzes noch eine andere Art des Sesquikations vorhanden ist: XI'. Diese Frage kann jedoch allein an Hand der angefertigten IR Spektren



nicht gelöst werden, ebenso wie es nicht möglich ist die genaue Lage der $\nu N^{\oplus} O—H \dots O$ -Bande festzustellen.

Das Lösungsspektrum von XI in DMSO-Chlf. verliert ähnlich wie es bei X der Fall war—seine individuellen Merkmale und ist mit dem IR Spektrum von IX identisch. Das zeugt wiederum davon, dass das dimere Sesquikation in dem angewandten Lösungsmittel in das stabilere Monokation übergegangen ist.

Lupanin-N-oxyd-perchlorat (XII a–b). Dieses Salz kristallisiert in zwei verschiedenen Formen, deren IR Spektren sich grundsätzlich voneinander unterscheiden (Abb. 5 und 7). Beide Modifikationen fallen leicht aus wässriger Lösung aus, ebenfalls aus absol. Äthanol bzw. Methanol sind sie erhältlich. Es liess sich nicht bestimmen, welche der beiden Formen stabil und welche metastabil ist, da der Versuch Änderungen der Kristallographischen Form durch langandauernde Erwärmung hervorzurufen, bei beiden Formen negativ verlief. Die Elementaranalyse wies auf eine identische Zusammensetzung und die Abwesenheit von Kristallwasser bei beiden Modifikationen hin. Beide Formen können durch eine entsprechend gelenkte Kristallisation ineinander verwandelt werden. Bei beiden Modifikationen ist die Hydroxyammonium-Gruppe assoziiert, da bei XIIa $\nu N^{\oplus} O—H \dots$ bei 3090 cm⁻¹ liegt und bei XIIb bei 3260, 3175 und 2610 cm⁻¹ angeordnet ist (Abb. 5 und 7). Wie man an den entsprechenden Modellen erkennen kann ist die Anwesenheit einer intramolekularen Wasserstoffbindung auszuschliessen, obwohl der Abstand zwischen dem N-Oxyd-Sauerstoff und dem Carbonyl-Sauerstoff nur ca. 2·8 Å beträgt. Die Lage dieser beiden Atome würde nähmlich eine stark gewinkelte Wasserstoffbindung benötigen (der Winkel würde ca. 60° betragen). Trotzdem kann jedoch angenommen werden,

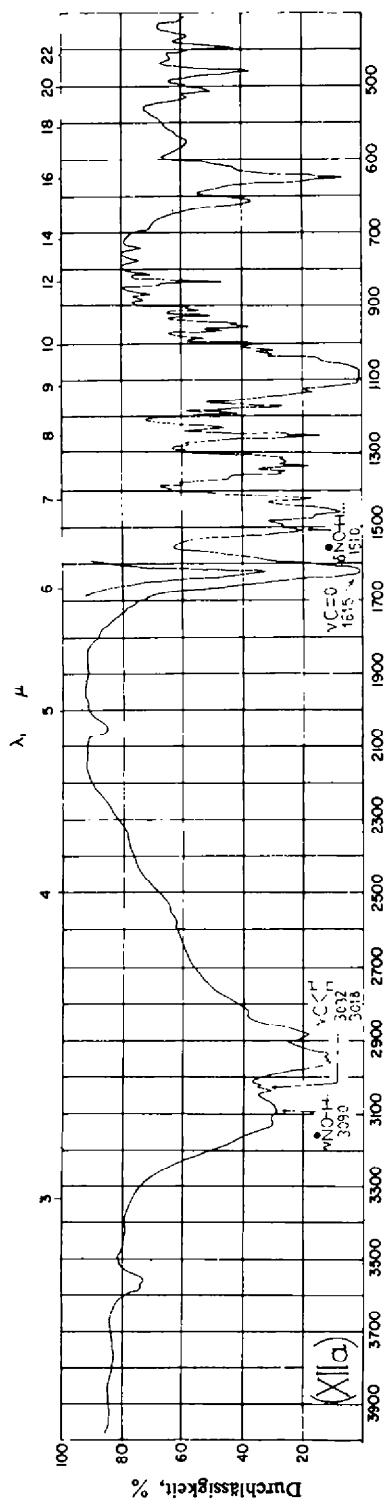


ABB. 5. IR Spektrum der Substanz in festem Zustand in KBr. d-Lupanin-N-oxyl-perchlorat, Polymorph "A" (XIIa).

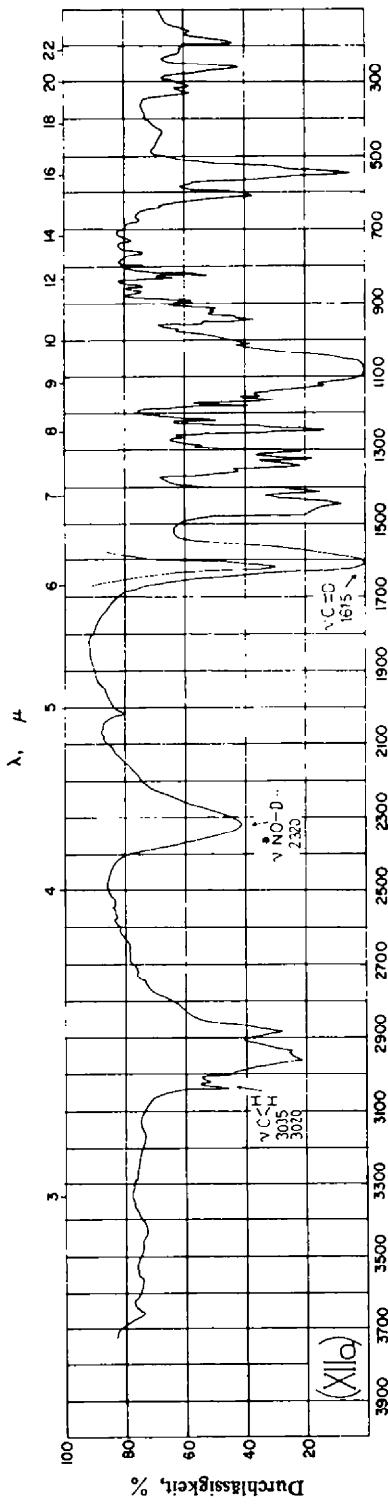


ABB. 6. IR Spektrum der Substanz in festem Zustand in KBr. d-Lupanin-N-oxyl-perchlorat, Polymorph "A" (XIIa) nach Deuterierung.

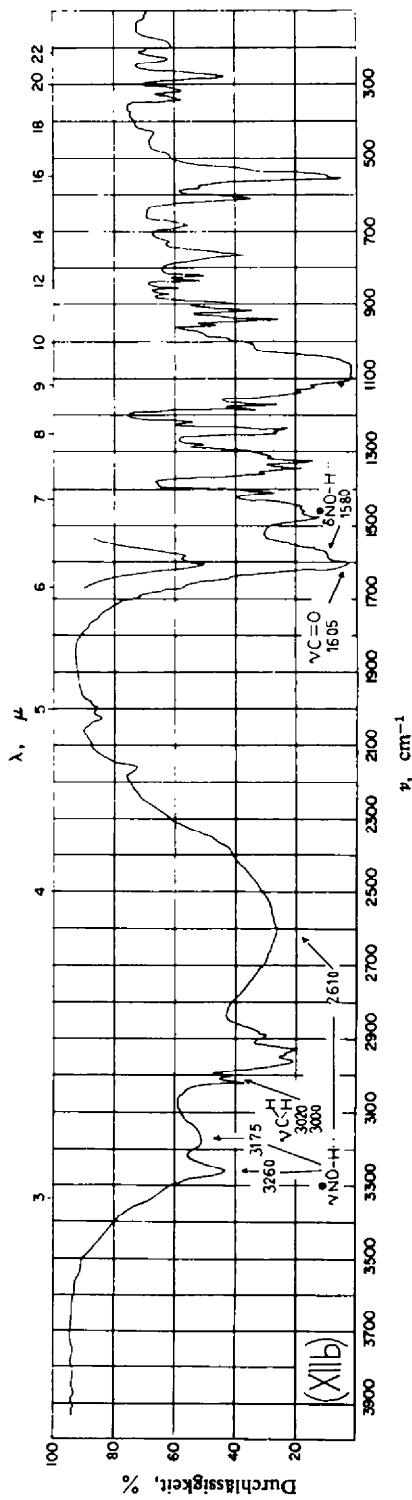


ABB. 7. IR Spektrum der Substanz in festem Zustand in KBr. d-Lupanin-N-oxypyrochlorat, Polymorph "B" (XIIb).

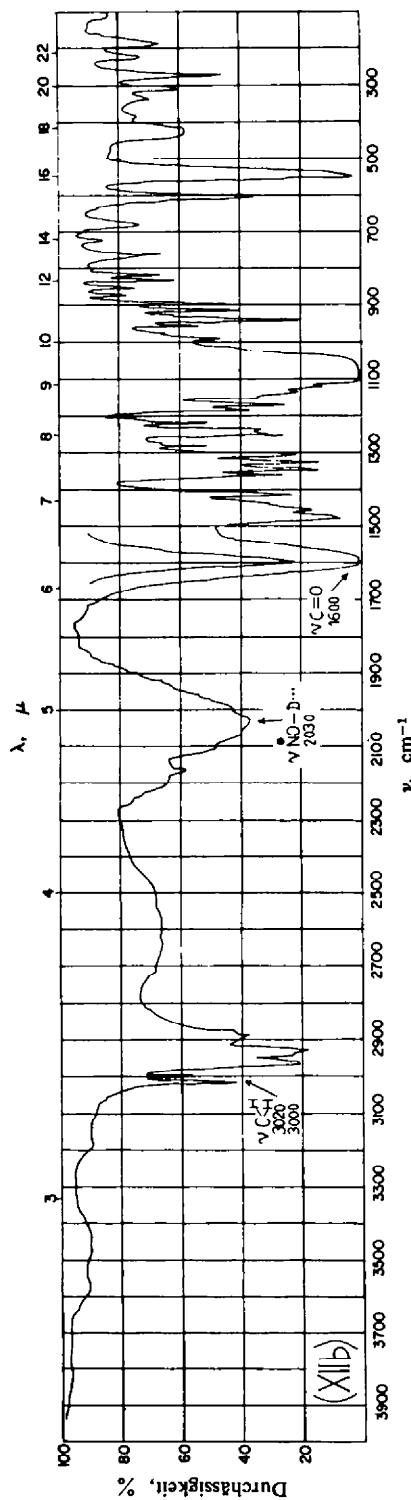
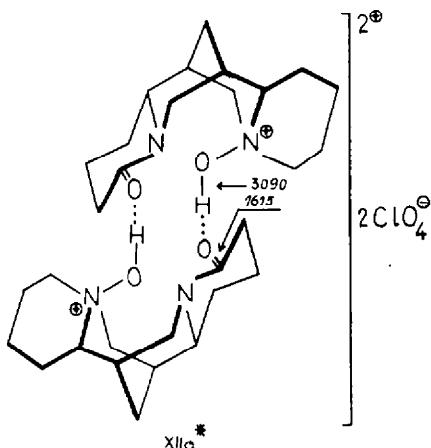


ABB. 8. IR Spektrum der Substanz in festem Zustand in KBr. d-Lupanin-N-oxypyrochlorat, Polymorph "B" (XIIb) nach Deuterierung.

dass bei beiden Formen die Carbonylgruppe als Akzeptor einer Wasserstoffbindung fungiert, da die $\nu C=O$ -Bande im Verhältnis zu der $\nu C=O$ -Position bei der Lupaninbase oder dem nichtassoziierten α -Isolupanin-kation um ca. 40 cm^{-1} bathochrom verschoben ist.¹⁰ Für XIIa-b kann somit eine eventuelle intermolekulare Assoziation in Betracht gezogen werden (Dimer oder Polymer). Für eine der beiden Polymorphen kann man eine "symmetrische" dimere Struktur (XIIa) annehmen, welche durch folgendes Schema dargestellt ist: XIIa.

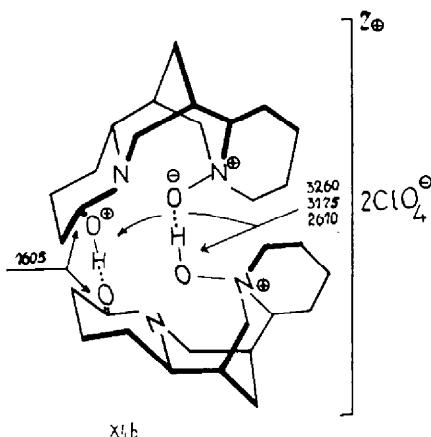


Der symmetrische Aufbau dieses Salzes wird durch die scharfe $\nu NO-H \dots O$ -Bande bei 3090 cm^{-1} und die singuläre Carbonylbande $\nu C=O$ bei 1615 cm^{-1} bestätigt. Nach Deuterieren wird die Bande 3090 cm^{-1} bis 2320 cm^{-1} verschoben (Isotopenfaktor 1.33) und gleichzeitig kann man ein Schwinden der Bande bei 1510 cm^{-1} ($\delta NO-H \dots$) beobachten (Abb. 5 und 6).

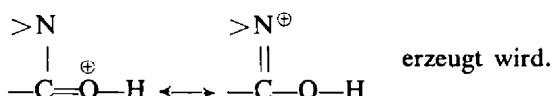
Auf grössere Schwierigkeiten stösst man bei der Strukturaufklärung des zweiten Polymorphen (XIIb). Das IR Spektrum zeigt mindestens drei, durch $NO-H$ -Schwingungen erzeugte Banden und eine weniger intensive, gespaltene "Carbonylbande". Nach der Deuterierung des Salzes erfolgt die erwartete Verschiebung aller $\nu NO-H$ -Banden, und die Aufspaltung der $\nu C=O$ -Bande verschwindet (Abb. 7 und 8). Die letztere Beobachtung zeugt davon, dass die Doppelbande bei ca. 1600 cm^{-1} nicht nur durch die $\nu C=O$ -Schwingungen, sondern auch durch die $\delta NO-H$ -Schwingungen hervorgerufen werden. Eine polymere Assoziation, die bei Anwesenheit von zwei Arten intermolekularer Wasserstoffbrücken denkbar wäre, könnte die erwähnten spektralen Eigenschaften von XIIb eventuell erklären. Die Hypothese einer dimeren Kationenstruktur von XIIb—so wie es bei XIIa der Fall war scheint jedoch besser begründet zu sein. Diese dimere Struktur wird durch folgendes Schema dargestellt: XIIb.

Die dimere Kationenstruktur scheint für beide Polymorphen auch durch folgende Tatsache gerechtfertigt zu sein: Die IR Spektren beider Verbindungen enthalten zwei scharfe Banden: 3032 und 3018 cm^{-1} bei XIIa und 3020 und 3000 cm^{-1} bei

¹⁰ O. E. Edwards, F. H. Clarke und B. Douglas, *Canad. J. Chem.* **32**, 235 (1954).



XIIb, die als $\nu C-H$ -Schwingungen gedeutet werden können weil sich diese Banden nach Deuterieren der Salze nicht verschieben. An den Modellen der zwei dimeren Strukturen kann man erkennen, dass eine derartige Assoziation eine starke Annäherung der Methylengruppen bei $C_{(12)}$ bzw. $C_{(15)}$ zur Folge hat. Nach den Angaben von de Vries und Ryason¹¹ kann angenommen werden, dass durch eine solche Annährung der Winkel zwischen den $C-H$ -Bindungen der nahe liegenden Methylengruppen gespreizt wird, was sich an einer hypsochromen Verschiebung der $\nu C-H$ -Banden bemerkbar macht. Dieser sterische Effekt verhindert beim Polymorphen "B" das Zustandekommen einer intermolekularen symmetrischen Wasserstoffbindung vom Typ: $\overset{\oplus}{C=O} \dots H \dots O=C$ -wie man sie etwa beim Azetamid-hemihydrochlorid¹² bemerken konnte. Deshalb ist auch im IR Spektrum von XIIb ausser der stark assoziierten Bande $\nu NO-H$ eine weniger assozierte Bande erkennbar, die wahrscheinlich durch die Gruppe



Die schwache Intensität und Breite der $\nu C=O$ -Bande bei XIIb scheint diese Ansicht zu bestätigen.

Beide Polymorphen (XIIa und XIIb) verlieren nach Lösung in DMSO-Chlf. ihre dimere Struktur, was man leicht an der Identität der entsprechenden IR Spektren und vor allem an der $\nu C=O$ -Bandenlage bei 1650 cm^{-1} erkennen kann. In diesem Lösungsmittelsystem erscheint die $\nu NO-H$ -Bande bei ca. 2400 cm^{-1} was davon zeugt, dass an Stelle der Assoziation zwischen den Kationen eine stärkere Assoziation zwischen Kation und DMSO-Moleküln getreten ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und auf dem Heiztischmikroskop nach Kofler bestimmt. Die IR Spektren wurden mit dem UR 10-Gerät der F-ma C. Zeiss (Jena) nach folgendem einheitlichen Messprogramm aufgenommen: Spaltbreitensteuerung-4, Registriergeschwindigkeit-50

¹¹ L. de Vries und P. R. Ryason, *J. Org. Chem.* **26**, 621 (1961).

¹² N. Albert und R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **29**, 1193 (1958).

$\text{cm}^{-1}/\text{min}$, Schreibdauer für Vollausschlag-32 sek, Wellenzahlmasstab-12 mm/100 cm^{-1} , Verstärker-5, Bandenbreite-2, Zeitkonstante-2. Folgende Prismen wurden angewandt: Im Wellenzahlbereich von 4000–1800 cm^{-1} —das LiF-Prisma, von 1800–700 cm^{-1} —das NaCl-Prisma und von 700–400 cm^{-1} —das KBr-Prisma. Die IR Spektren wurden für sämtliche untersuchte Substanzen in festem Zustand als KBr-Presslinge ($\sim 5 \mu \text{mol}$ Salz—300 mg KBr) und nach der Nujol-Technik gemessen. Außerdem wurden auch die IR Spektren der Lösungen der einzelnen Substanzen in DMSO-CH₂Cl (1:6; v/v) registriert. Bei den Salzen (VII und IX) kam noch zusätzlich Chloroform als Lösungsmittel zur Anwendung. Die Konzentration der Lösungen betrug 0.2 Mol/l, die Küvetten-Schichtdicke-0.1 mm.

α -Isospartein-N-oxyd-monoperchlorat (VIII).⁶ Schmp. 228° (Zers.). IR Spektrum s. Abb. 1 ($\nu\text{N}-\text{H} \dots 1750 \text{ cm}^{-1}$) (Gef: Cl, 10.14. Ber. für C₁₅H₂₆N₂O·HClO₄: Cl, 10.13%).

Spartein-N₍₁₈₎-oxyd-monoperchlorat (IX).⁶ Schmp. 142° (Zers.). IR Spektrum s. Abb. 2 ($\nu\text{N}-\text{H} \dots 1750 \text{ cm}^{-1}$) (Gef: Cl, 10.16. Ber. für C₁₅H₂₆N₂O·HClO₄: Cl, 10.13%).

α -Isospartein-N-oxyd-diperchlorat (X).⁶ Schmp. 254° (Zers.). IR Spektrum s. Abb. 3 ($\nu\text{N}^\oplus-\text{H} \dots 2630 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{N}^\oplus\text{O}-\text{H} \dots 3110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ca. 3440 cm^{-1}). (Gef: C 38.62; H 6.54; Cl 15.03; Ber. für C₁₅H₂₆N₂O₂·2HClO₄·H₂O: C 38.41; H 6.45; Cl 15.12%). Die Kristallisation von 100 mg X aus Wasser ergab 60 mg VIII.

Spartein-N₍₁₈₎-oxyd-sesquiperchlorat (XI).⁶ Schmp. 215° (Zers.). IR Spektrum s. Abb. 4 ($\nu\text{N}-\text{H} \dots$ ca 2900 cm^{-1}). (Gef: C, 45.18; H, 6.8; Cl, 13.34; Ber. für C₁₅H₂₆N₂O₂·3HClO₄: C, 44.93 H, 6.91 Cl, 13.3%).

Deuterierung der Salze VIII, IX, X und XI. Es wurde nach dem folgendem einheitlichen Verfahren gearbeitet: 20 mg des gegebenen Salzes wurden in 0.5 ml 98% D₂O gelöst, in einem 2 ml Probierglas eingeschmolzen und 72 Std. auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Röhrchen geöffnet und bei Unterdruck (10⁻² tor) über P₂O₅ getrocknet. Nach Aufnahme des IR Spektrums wurde das Salz unter den oben angeführten Bedingungen nochmals mit D₂O versetzt. Der Fortschritt der Proton-Deuteron Auswechselung wurde wiederum spektroskopisch geprüft. Die Absorptionsunterschiede der deuterierten Salze im Verhältnis zu den nichtdeuterierten Salzen sind auf den Abb. 1, 2, 3, 4 durch eine gestrichelte Linie vermerkt.

D-Lupanin-N-oxyd-perchlorat, Polymorph "A" (XIIa). D-Lupanin-N-oxyd-hydrat⁸ (80 mg) wurden in 2 ml Wasser gelöst und bis auf den pH-Wert 5 mit 30% HClO₄ versetzt. Nach zweimaliger Kristallisation aus Wasser wurden 65 mg Salz mit dem Schmp. 241° (Zers.) erhalten. IR Spektrum s. Abb. 5 ($\nu\text{N}^\oplus\text{O}-\text{H} \dots 3090 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O} 1615 \text{ cm}^{-1}$). (Gef: C, 48.92; H, 6.74. C₁₅H₂₄N₂O₂·HClO₄ Ber: C, 49.39; H, 6.90%).

D-Lupanin-N-oxyd-perchlorat, Polymorph "B" (XIIb). D-Lupanin-N-oxyd-hydrat⁸ (90 mg) wurden in 2 ml absol. Äthanol gelöst und mit 30% HClO₄ in absol. Äthanol bis zum pH-Wert 5 versetzt. Nach zweimaliger Kristallisation aus absol. Äthanol wurden 70 mg Salz vom Schmp. 234° (Zers.) erhalten. IR Spektrum s. Abb. 7 ($\nu\text{N}^\oplus\text{O}-\text{H} \dots 3260, 3175, 2610 \text{ cm}^{-1}$, $\nu\text{C}=\text{O} 1605 \text{ cm}^{-1}$). (Gef: C, 49.3; H, 6.62; C₁₅H₂₄N₂O₂·HClO₄ Ber: C, 49.39; H, 6.9%).

Untersuchung des Polymorphismus von (XII)

(a) 25 mg (XIIa) wurde aus absol. Äthanol umkristallisiert. Dabei wurde 18 mg Salz (XIIb) erhalten.

(b) 25 mg (XIIb) wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei 19 mg (XIIa) erhalten wurde.

(c) 26 mg (XIIa) wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit (XIIb) geimpft. Dabei wurde 20 mg (XIIb) erhalten.

(d) 21 mg (XIIb) wurde in absol. Äthanol gelöst und die Lösung mit XIIa geimpft. Es wurde 15 mg Salz (XIIa) erhalten.

(e) Kristalle von XIIa und XIIb wurden im Verhältnis 1:1 vermischt und im Mörser zerrieben. Der Schmp. der Mischung betrug 236–237°.

(f) Proben der Salze (XIIa) und XIIb wurden in der Trockenpistole bei Unterdruck (10⁻² tor) 24 Std. auf 80° erhitzt. Es wurde kein Massenverlust beobachtet—die IR Spektren derart vorbehandelter Salze zeigten keine Unterschiede im Vergleich mit den Spektren der nicht vorbehandelten Substanzen.

Darstellung des deuterierten Polymorphen "A" (XIIa). Verbindung XIIa (25 mg) wurde aus 1 ml D₂O kristallisiert. Nach 24 Std. wurde das Salz abfiltriert und bei Unterdruck (10⁻² tor) über P₂O₅

getrocknet. Es wurden dabei 18.5 mg erhalten. IR Spektrum s. Abb. 6 ($\nu N^{\oplus}O—D$ 2320 cm^{-1} , $\nu C=O$ 1615 cm^{-1}).

Darstellung des deuterierten Polymorphen "B" (XIIb). Verbindung XIIa (21 mg) wurde in 1 ml D_2O gelöst und die Lösung mit XIIb geimpft. Nach 24 Std. wurde das Salz abfiltriert und bei Unterdruck (10^{-2} tor) über P_2O_5 getrocknet. Es wurden 19 mg Salz erhalten. IR Spectrum s. Abb. 8 ($\nu N^{\oplus}O—D \dots 2030 \text{ cm}^{-1}$; $\nu C=O$ 1600 cm^{-1}).