

¹⁵N-¹⁵N-Kopplungskonstante und Rotationsbarriere von Nitrosaminen**

Von Heinz Bandmann, Peter Heymanns, Carola Siem und Paul Rademacher*

Die Spin-Spin-Kopplungskonstante ¹J kennzeichnet die Elektronenverteilung in einzelnen Bindungen im Molekül^[1]. Während z. B. bei ¹³C-H- und ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten wegen des Überwiegens des Fermi-Kontaktterms einfache Beziehungen zwischen ¹J und der Elektronenanordnung in der betreffenden Bindung bestehen^[2], ist ein solcher Zusammenhang bei NN-Bindungen wegen der hier nicht mehr vernachlässigbaren Orbital- und Dipolterme sowie unterschiedlicher Einflüsse der einsamen Elektronenpaare^[3] bisher noch weitgehend unklar. Wir fanden nun, daß in Nitrosaminen^[4] lineare Korrelationen zwischen der ¹⁵N-¹⁵N-Kopplungskonstante und dem π-Bindungsgrad der NN-Bindung sowie berechneten Werten für die Barriere der inneren Rotation ΔH* bestehen.

Es wurden die Verbindungen 1-6 untersucht, in denen die NO-Gruppe ¹⁵N-markiert (99%) ist; die Aminogruppe enthält ¹⁵N in natürlicher Häufigkeit^[5]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die δ-Werte stimmen bei 1, 4 und 5 innerhalb der Meßgenauigkeit mit den von Gouesnard und Martin^[7] an unmarkierten Verbindungen gemessenen überein; für 6 finden wir jedoch größere Abweichungen^[7]. Nach theoretischen Untersuchungen^[8] ist ¹J negativ. Für 1-Phenylpyrazol, dessen NN-Bindung derjenigen von Nitrosaminen ähnelt, wurde ¹J_{NN} = -12.91 Hz gefunden^[9]. Wir bestimmten Absolutwerte.

Die NN-Bindung von Nitrosaminen hat gemäß den mesomeren Grenzstrukturen R₂N=N=O und R₂N⁺=N=O⁻ partiellen Doppelbindungscharakter. Als Maß für diesen wird die Rotationsbarriere der NN-Bindung genommen,

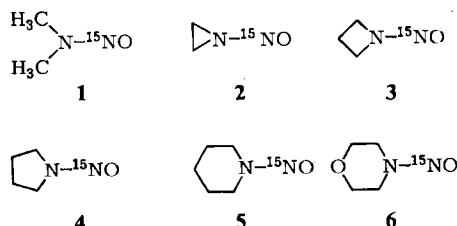


Tabelle 1. ¹⁵N-NMR-Untersuchung von 1-6; Bedingungen und Ergebnisse [a].

Verbindung	Solvens	Konz. [Gew.-%]	δ(N ¹) [b]	δ(N ²) [b]	¹ J(¹⁵ N- ¹⁵ N) [c] [Hz]
1	[D ₆]Aceton	68	231.5	535.4	19.0
2	Diethylether	4	199.6	660.7	25.2
3	[D ₆]Aceton	62	230.3	540.3	20.0
4	CDCl ₃	35	256.4	534.2	18.8
5	CDCl ₃	45	246.7	531.8	20.1
6	CDCl ₃	38	238.1	533.8	20.5

[a] Varian XL 200-Spektrometer bei 20.28 MHz. Meßtemperatur bei 2 -40°C, sonst 23°C. INEPT-Pulsfolge (R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350). [b] Bezogen auf NH₃ (l) bei 25°C. Externer Standard: Nitromethan; Umrechnungsfaktor +380.23 Hz [6]. N¹ = Amino-, N² = Nitroso-N-Atom. [c] Meßgenauigkeit bei 1 und 4 ±0.2 Hz, sonst ±0.6 Hz.

[*] Prof. Dr. P. Rademacher, Dipl.-Ing. H. Bandmann, P. Heymanns, C. Siem

Institut für Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule Universitätsstraße 5, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

die sich durch dynamische NMR-Spektroskopie bestimmen läßt^[7,10]. Der Anteil der polaren mesomeren Grenzform am elektronischen Grundzustand des Moleküls richtet sich nach dem Donorcharakter der Aminogruppe. Bei den Verbindungen 1-6 ist dafür in erster Linie die Ringgröße entscheidend^[11]. Wenn die ¹⁵N-¹⁵N-Kopplungskonstante von der Elektronenverteilung in der NN-Bindung abhängig ist, sollte ein Zusammenhang zwischen ¹J und dem π-Bindungsgrad sowie der Rotationsbarriere und eventuell auch mit anderen Strukturparametern wie der NN-Bindungslänge bestehen. Eine Korrelation der ¹⁵N-¹⁵N-Kopplungskonstanten mit Strukturparametern ist jedoch nicht möglich, da bisher nur die Struktur von 1 bestimmt wurde^[12]. Zwischen ¹J und nach dem MNDO-Verfahren berechneten NN-Bindungslängen ist keine Korrelation erkennbar.

Eine lineare Beziehung gemäß Gleichung (a) mit einem Bestimmtheitsmaß r²=0.91 besteht zwischen ¹J und dem π-Bindungsgrad p der NN-Bindung^[13]. Und eine ausgezeichnete Korrelation (r²=0.97) erhält man mit Gleichung (b) für ¹J und die Aktivierungsenthalpie ΔH* der Rotation um die NN-Bindung^[13]. Da die experimentellen Werte von ΔH*^[7,10] für 2 und 6 nicht bekannt sind und bei 1, 4 und 5 innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen übereinstimmen, verwendeten wir für die Beziehung (b) die nach dem MNDO-Verfahren berechneten ΔH*-Werte^[14,15].

$$p = 0.020 \cdot {}^1J + 0.91 \quad (a)$$

$$\Delta H^* = 1.44 \cdot {}^1J + 39.4 \text{ [kcal/mol]} \quad (b)$$

Die ¹⁵N-¹⁵N-Kopplungskonstante kann folglich bei Nitrosaminen ebenso wie die Rotationsbarriere als ein Maß für den NN-Doppelbindungsgrad verwendet werden. Dies dürfte insbesondere bei thermolabilen Verbindungen wie 2^[16] von Vorteil sein, die für dynamische NMR-Untersuchungen ungeeignet sind. Außerdem ist hiermit eine weitere Möglichkeit zum Studium dieser im Hinblick auf ihre krebserzeugende Wirkung^[17] wichtigen Substanzklasse gegeben. Ob die Beziehungen (a) und (b) nur für Nitrosamine oder allgemein gelten, bleibt zu klären.

Eingegangen am 21. November 1983, in veränderter Fassung am 16. März 1984 [Z 626]

- [1] Siehe z. B. D. F. Ewing, *Nucl. Magn. Reson.* 10 (1981) 74.
- [2] W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 92 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899.
- [3] J. M. Schulman, J. Ruggio, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2045; J. M. Schulman, W. S. Lee, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 142.
- [4] ¹⁵N-¹⁵N-Kopplungskonstanten von Nitrosaminen wurden bisher nur für Diphenylnitrosamin (22 Hz) und für Dibenzylnitrosamin (19.0 Hz) veröffentlicht: T. Axenrod, P. Mangiaracina, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1655; S. Bulusu, J. R. Autera, T. Axenrod, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 602.
- [5] 1 und 3-6 wurden nach dem für 1 beschriebenen Verfahren hergestellt: P. Rademacher, W. Lüttke, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 715. 2 wurde bei -40°C in wasserfreiem Ether aus Aziridin und [¹⁵N]Amylnitrit unter Zugabe einer stöchiometrischen Menge Chlorwasserstoff synthetisiert.
- [6] G. C. Levy, R. L. Lichter: *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York 1979; G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard: *¹⁵N-NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin 1981.
- [7] J. P. Gouesnard, G. J. Martin, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 263.
- [8] T. Khin, G. A. Webb, *J. Magn. Reson.* 33 (1979) 159.
- [9] T. Berkhoudt, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 323.
- [10] J.-P. Anselme: *N-Nitrosamines*, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1979, zit. Lit.
- [11] Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen von Enaminen mit cyclischen Aminogruppen ergaben, daß der Pyrrolidiningring den größten Donorcharakter hat: K. Müller, F. Previdoli, H. Desilvestro, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2497.
- [12] P. Rademacher, R. Stelevik, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 660; B. Krebs, J. Mandt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1130; A. Guarnieri, R. Nicolaisen, *Z. Naturforsch.* A 34 (1979) 620.
- [13] In Gl. (a) und (b) ist das negative Vorzeichen von ¹J zu beachten.
- [14] K. Kirste, P. Rademacher, *J. Mol. Struct.* 73 (1981) 171.

- [15] Nach dem MNDO-Verfahren wurden bei vollständiger Geometrieoptimierung für 4, 5 und 6 die ΔH° -Werte 12.56, 11.13 bzw. 9.20 kcal/mol erhalten; übrige Werte [14]. Die berechneten ΔH° -Werte sind zwar wesentlich kleiner als die experimentellen, strukturelle Effekte werden jedoch qualitativ richtig erfaßt.
- [16] W. Rundel, E. Müller, *Chem. Ber.* 96 (1963) 2528.
- [17] Siehe z. B. G. Eisenbrand: *N-Nitrosverbindungen in Nahrung und Umwelt*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1981.

Mischkristalle mit dem diamagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ und dem paramagnetischen Komplex $[\text{Mo}_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{5-}$

Von Achim Müller*, Werner Eltzner, Rainer Jostes, Hartmut Bögge, Ekkehard Diemann, Jürgen Schimanski und Heiko Lueken

Paramagnetische Mehrkern- und besonders Zweikern-Komplexe der schweren Übergangsmetalle (4d- und 5d-Elemente) sind selten. Wir konnten jetzt eine Verbindung isolieren, die die isostrukturellen Anionen $[(\text{Mo}^{\text{III/IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{5-}$ **1a** (paramagnetisch) und $[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ **1b** (diamagnetisch)^[1] nebeneinander in einem Mischkristall enthält.

Aus einer wäßrigen Lösung von $[(\text{Mo}^{\text{III}})_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{6-}$ **2**^[2], in die Sauerstoff eingeleitet wurde, läßt sich eine schwarzviolette Mischkristall-Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_{4+x}[(\text{Mo}^{\text{III/IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]_x[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{SO}_2)(\text{S}_2)(\text{CN})_8]_{1-x} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.3$) **1** isolieren^[3]. **1** wurde magnetochemisch und spektroskopisch (ESCA, ESR, IR, UV/VIS/NIR) sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[4] charakterisiert.

Im Kristall befinden sich die Komplexe **1a** und **1b** auf zwei kristallographisch unabhängigen Positionen A und B (Abb. 1). Die Strukturen von **1a** und **1b** unterscheiden sich nur wenig; in beiden ist jedes Molybdänatom angenähert pentagonal-bipyramidal von vier CN^- und drei Schwefel-Atomen der verbrückenden Liganden SO_2^{2-} ^[11] und S_2^{2-} umgeben^[5]. Für die Lagen A und B beobachtet man allerdings deutlich verschiedene Mo—Mo-Abstände (279.0 bzw. 268.4 pm). Da für **1a** der größere Mo—Mo-Abstand zu erwarten ist, besetzt dieser Komplex offenbar bevorzugt die Position A; weil aber der Kristall nur etwa 30% an **1a** enthält, können zumindest bei A die geometrischen Parameter nicht ausschließlich von **1a** herrühren.

Durch ESCA-Messungen^[6] gelingt der Nachweis, daß in **1** gemischivalente Mo-Spezies nebeneinander vorliegen. Weiterhin geht aus der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums (Lösung von **1** in Wasser, Zusatz von Na_2SO_3 ^[7], Raumtemperatur) eindeutig hervor, daß in **1a** ein ungepaartes Elektron mit den Kernspins von zwei chemisch äquivalenten Mo-Atomen (^{95}Mo und ^{97}Mo mit $I=5/2$) wechselwirkt. Die ermittelten Parameter $\bar{g}=2.012$ und $A(^{95}\text{Mo})=19.2\text{ G}$ deuten auf eine starke Delokalisation des Elektrons hin (z. B. im Vergleich zu $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ ^[8]).

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **1** in wäßriger Lösung (Zusatz von Na_2SO_3 ^[7]) beweist die Anwesenheit von **1a** (980, 340 (sh), 305 nm) und **1b** (900, 550, 410 (sh), 340, 280 (sh), 230 nm)^[9] nebeneinander. Anhand der zeitabhängigen Messung der IR-Spektren einer wäßrigen Lö-

sung von **1**, in die O_2 eingeleitet wird, läßt sich die Umwandlung von **1a** ($\nu(\text{CN})$: 2103 cm^{-1}) in **1b** ($\nu(\text{CN})$: 2134 cm^{-1}) verfolgen; entsprechend verschwindet das ESR-Signal von **1a**.

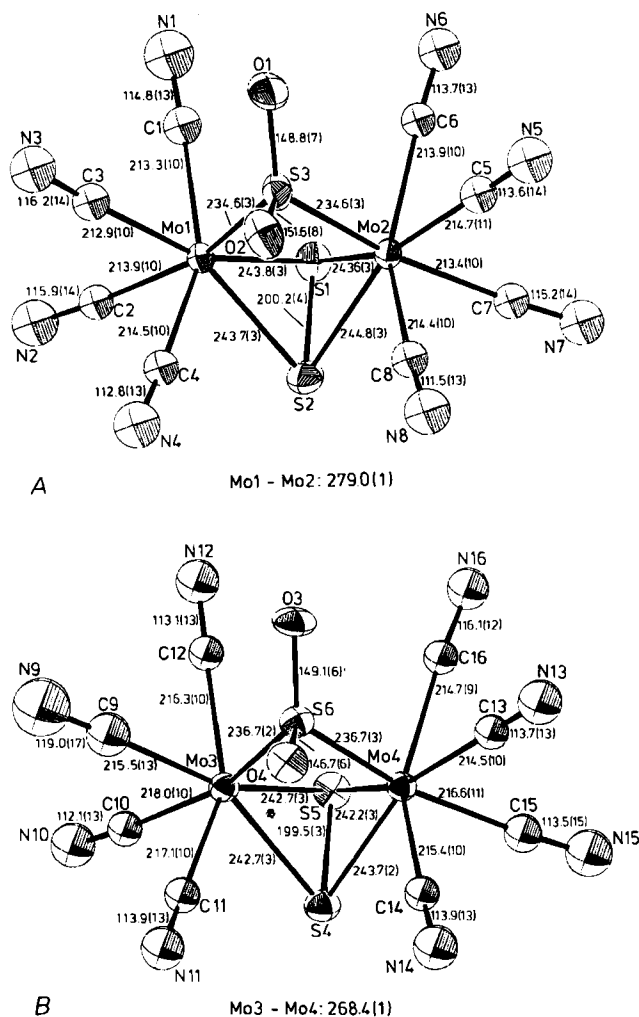
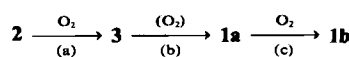


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der komplexen Anionen auf den Lagen A und B in der asymmetrischen Einheit der Kristalle von **1** [4]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50676, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Aus Suszeptibilitätsmessungen (Faraday-Methode) wurde der Anteil der paramagnetischen Zweikern-Einheit **1a** im Mischkristall zu 31% ermittelt^[10].

Eine SCCC-EH-MO-Rechnung an **1b** ergab, daß sich die Spezies am besten als $(\text{Mo}^{\text{IV}})_2/\text{SO}_2^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ -Komplex mit einer Metall-Metall-Doppelbindung (zwei besetzte MOs mit überwiegendem Mo-4d-Charakter, Konfiguration näherungsweise $\sigma^2\pi^2$) beschreiben läßt (formal ist die 18-Elektronen-Regel erfüllt). Das zusätzliche Elektron in **1a** besetzt ein schwach Mo-Mo-antibindendes MO ($\sim\delta^*$), was den größeren Atomabstand verständlich macht.

Bemerkenswert ist auch der Reaktionsweg, der zu **1** führt. Beim Einleiten von O_2 in eine Lösung von **2** entstehen nacheinander $[(\text{Mo}^{\text{IV}})_2(\text{S}_2)(\text{CN})_8]^{4-}$ **3**^[11], **1a** und **1b**:



[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. W. Eltzner, Dr. R. Jostes, Dr. H. Bögge, Dr. E. Diemann, J. Schimanski
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Prof. Dr. H. Lueken
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Paul-Ernst-Straße 4, D-3392 Clausthal-Zellerfeld