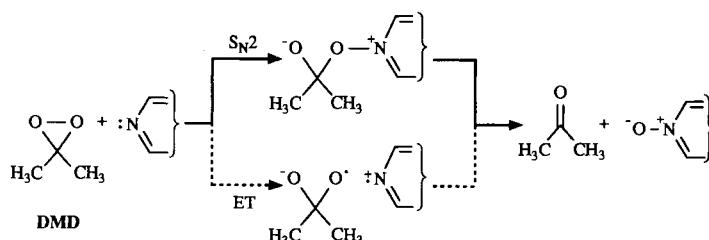


S_N2 -Reaktion versus Elektronentransfer bei der Sauerstoffübertragung von Dimethyldioxiran auf Stickstoff-Heteroarene**

Von Waldemar Adam* und Dieter Golsch

Dimethyldioxiran (DMD) erwies sich, besonders in Aceton^[1], als ein effektives, aber mildes Reagens zur Oxidation von π -Bindungen, Heteroatomen und sogar σ -Bindungen^[2]. Während die meisten dieser Sauerstoffübertragungen vermutlich über den direkten Angriff des Nucleophils auf die Dioxiran-Peroxidbindung (S_N2) verlaufen, wurden besonders bei Substraten mit niedrigen Oxidationspotentialen auch komplexere Elektronentransferprozesse gefunden (Schema 1)^[3].



Schema 1.

Wir haben nun die Beteiligung eines Elektronentransfers (ET) bei der Heteroatom-Oxidation von Stickstoff-Heteroarenen untersucht. Dazu wurde der Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten der DMD-Sauerstoffübertragungen mit denen der CH_3I -Methylierungen herangezogen. Das S_N2 -Verhalten von Methyliodid ist sehr genau bekannt, wobei sowohl elektronische als auch sterische Faktoren den Reaktionsverlauf in gewohnter Weise kontrollieren^[4]. Für die DMD-Oxidation des einsamen Elektronenpaares der Heteroarene scheint eindeutig ein S_N2 - und nicht ein ET-Mechanismus vorzuliegen.

Die Ergebnisse der verglichenen Reaktivitäten lassen sich am besten in einer Auftragung der $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ -Werte gegen die $\log k_{\text{rel}}(\text{MeI})$ -Werte veranschaulichen (Abb. 1), bei der sich

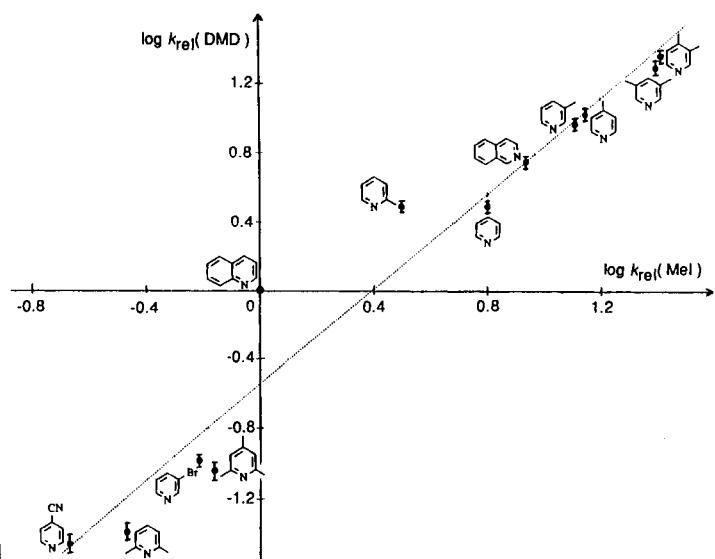


Abb. 1. Auftragung von $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ gegen $\log k_{\text{rel}}(\text{MeI})$; die Werte stammen aus Tabelle 1.

eine sehr gute Gerade ($y = -0.54 + 1.38 x$) mit einem Korrelationskoeffizienten $r = 0.977$ ergab. Zu diesem Zweck wurden Aceton-Lösungen von DMD (ca. 0.1 M)^[1] nach unserer modifizierten Methode^[5] hergestellt, die sich gegenüber früheren Syntheseverfahren^[1, 6] als praktischer erwies. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ (Tabelle 1) wurden mit Konkurrenzexperimenten und Chinolin als Referenzsubstrat bestimmt. Die Konstanten $k_{\text{rel}}(\text{MeI})$ (Tabelle 1) wurden aus Literaturdaten ermittelt (es wurden von unterschiedlichen Bedingungen extrapoliert und auf Chinolin als Referenzsubstrat normalisiert).

Trotz der Tatsache, daß die $k_{\text{rel}}(\text{MeI})$ -Werte aus verschiedenen Quellen stammen und extrapoliert werden müssen, ist ihr Zusammenhang mit den $k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ -Daten recht gut, insbesondere wenn man sich die unterschiedlichen Strukturtypen vor Augen führt, die in dieser Korrelation verwendet wurden. Diese Ergebnisse sprechen eindeutig für einen S_N2 -Mechanismus.

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten für den Sauerstofftransfer von DMD [$k_{\text{rel}}(\text{DMD})$] und die Methylierung mit CH_3I [$k_{\text{rel}}(\text{MeI})$], pK_a -Werte und Ionisationspotentiale $E_{\text{ip}}(\text{adiab.})$ und $E_{\text{ip}}(\text{N:})$ für Heteroarene und ihre N -Oxide [$E_{\text{ip}}(\text{NO})$], alle in eV.

Nr.	Substrat	$k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ [a]	$k_{\text{rel}}(\text{MeI})$ [b]	pK_a [c]	$E_{\text{ip}}(\text{adiab.})$ [d]	$E_{\text{ip}}(\text{N:})$ [e]	$E_{\text{ip}}(\text{NO})$ [f]
1	4-Pyridincarbonitril	0.0352 ± 0.0035	0.214 [7 b]	1.48 [8 a]	10.40	10.30 [10 a]	8.95
2	2,6-Lutidin	0.0415 ± 0.0042	0.340 [7 d]	6.77 [7 d]	8.85	9.30 [10 b]	—
3	2,4,6-Collidin	0.0923 ± 0.0092	0.693 [7 d]	7.48 [7 d]	8.90	9.20 [10 a]	—
4	3-Brompyridin	0.104 ± 0.0050	0.613 [7 b]	2.84 [7 d]	9.75	—	—
5	Chinolin	1.00	1.00 [7 a]	4.93 [8 b]	8.64	9.20 [10 c]	8.00
6	Pyridin	3.12 ± 0.12	6.33 [7 a, d]	5.17 [7 d]	9.33	9.60 [10 a]	8.78
7	2-Picolin	3.12 ± 0.12	2.99 [7 c]	5.97 [7 d]	9.02	9.50 [10 a]	8.21
8	Isochinolin	5.59 ± 0.28	8.63 [7 a, b]	5.46 [8 b]	8.53	9.40 [10 c]	7.98
9	3-Picolin	9.34 ± 0.47	12.9 [7 b, c]	5.68 [7 d]	8.93	9.49 [10 d]	8.20
10	4-Picolin	10.6 ± 0.53	13.7 [7 b, c]	6.02 [7 d]	9.03	9.50 [10 a]	8.12
11	3,5-Lutidin	19.7 ± 1.2	25.0 [7 b]	6.14 [7 d]	9.25	9.52 [10 a]	—
12	3,4-Lutidin	23.0 ± 1.4	26.6 [7 b]	6.52 [7 d]	9.15	9.46 [10 a]	—

[a] Bestimmung mit Konkurrenzexperimenten mit Chinolin als Standard. [b] Bezogen auf Chinolin ($k = 0.800 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$). [c] Bei 20°C in H_2O . [d] Adiabatische Ionisation des π -Elektronensystems; alle in Lit. [9 b] außer Nr. 1 (Lit. [9 a]). [e] Ionisation des einsamen Elektronenpaars; alle in Lit. [9 b] außer Nr. 1 (Lit. [9 a]). [f] Ionisationspotential des entsprechenden N -Oxids.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. D. Golsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg
Telefax: Int +931/888-4606

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

chanismus des Sauerstofftransfers auf das Stickstoffatom dieser Heteroarene.

Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Nucleophilie und dem pK_a der Stickstoffbasen existiert, wurden die $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ -Werte auch gegen die pK_a -Werte der Heteroarene (Tabelle 1) aufgetragen. Dies erschien uns besonders

attraktiv, da für die verwendeten Stickstoffbasen pK_a -Daten verfügbar sind, die unter einheitlichen experimentellen Bedingungen ermittelt wurden. Eine solche Auftragung gab jedoch eine wesentlich schlechtere Korrelation ($r = 0.398$). Im nachhinein ist das nicht sehr überraschend, weil die pK_a -Werte nicht die sterischen Faktoren widerspiegeln, die aus der Methyl- oder Benzosubstitution in der Nähe zum Stickstoffatom herrühren, die aber den Sauerstofftransfer vom Dioxiran behindern können. Schließt man solche sterisch gehinderten Substrate aus (Tabelle 1, Nummern 2, 3, 5, 7), erhält man wiederum eine exzellente Korrelation ($y = -2.47 + 0.59 x$; $r = 0.994$). Folglich liegt der Grund, warum die Auftragung $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ gegen $\log k_{\text{rel}}(\text{MeI})$ für alle zwölf Substrate viel besser korreliert ($r = 0.997$) als diejenige für die $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ gegen pK_a ($r = 0.398$) darin, daß der Sauerstofftransfer mit DMD ähnlichen sterischen Faktoren unterliegt wie die Methylierung mit CH_3I . Berechnet man außerdem eine Gerade für die $\log k_{\text{rel}}$ -Werte von DMD gegen die von MeI im Falle der acht sterisch ungehinderten Pyridine, erhält man die bei weitem beste Korrelation ($y = -0.59 + 1.38 x$; $r = 0.999$).

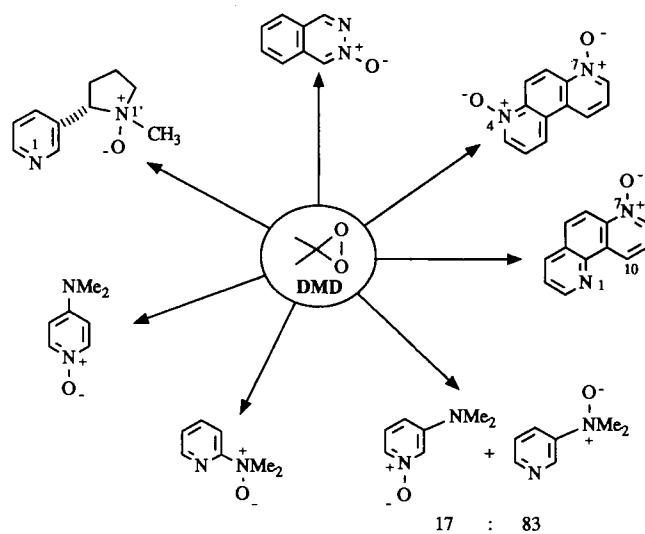
Wie gut ist aber die Korrelation der relativen Geschwindigkeitskonstanten von DMD mit den Ionisationspotentialen dieser Heteroarene? Die Auftragung von $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ gegen die adiabatischen Ionisationspotentiale $E_{\text{IP}}(\text{adiab.})$, d.h. die Energie der Ionisierung des π -Elektronensystems der Heteroarene, war selbst für die acht sterisch ungehinderten Pyridine unbefriedigend ($r = 0.830$). Alle zwölf Pyridine zusammen ergaben wiederum eine noch viel schlechtere Korrelation ($r = -0.399$).

Wenn für die Oxidation von Stickstoff-Heteroarenen durch DMD ein Elektronentransfer verantwortlich wäre, dann sollte man die Ionisationspotentiale auswählen, die sich auf die Entfernung eines Elektrons vom einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms [$E_{\text{IP}}(\text{N}:)$] beziehen. Auch die Auftragung von $\log k_{\text{rel}}(\text{DMD})$ gegen $E_{\text{IP}}(\text{N}:)$ ergab eine äußerst schlechte Korrelation ($r = -0.213$). Folglich bestätigen diese Reaktivitätsdaten, daß die Oxidation von Stickstoff-Heteroarenen mit Dimethyldioxiran nach einem S_N2 - und nicht nach einem ET-Mechanismus verläuft. Sowohl die Methylierung mit Methyliodid als auch der Sauerstofftransfer von DMD unterliegen elektronischen und sterischen Faktoren am Heteroaren.

Ein anderes Kriterium zur Unterscheidung von S_N2 - und ET-Mechanismus ist der Vergleich der Regioselektivitäten bei der DMD-Oxidation und der MeI-Methylierung von Heteroarenen, die mehrere Stickstoffatome enthalten. Eine eindrucksvolle Auswahl der Regioselektivitäten ist in Schema 2 wiedergegeben. In Anbetracht der Tatsache, daß N -Oxide bedeutend niedrigere Ionisationspotentiale (etwa 1 eV Unterschied) haben als die entsprechenden N -Heteroarene (Tabelle 1), sollte im Falle eines Elektronentransfers der zweite Sauerstofftransfer sogar noch schneller sein als der erste. Daher würde man bei einem Überschuß von DMD erwarten, daß sowohl 1,7- als auch 4,7-Phenanthrolin die entsprechenden Dioxide ergeben. Tatsächlich wurden aber das 7-Monoxid des 1,7-Isomers und das 4,7-Dioxid des 4,7-Isomers erhalten. Analog ist mit Methyliodid die N,N' -Dimethylierung von 4,7-Phenanthrolin problemlos, während beim 1,7-Isomer zur N -Monomethylierung möglich ist^[11]. Das *peri*-Wasserstoffatom an C-10 behindert den Angriff der beiden Elektrophile MeI und DMD und macht eine S_N2 -Reaktion an N-1 somit unmöglich.

Noch überzeugender sind die Ergebnisse der DMD-Oxidationen der drei regioisomeren Dimethylaminopyridine (Schema 2). Das *para*-Isomer ergibt ausschließlich das korrespondierende Pyridin- N -oxid und das *ortho*-Isomer ausschließlich das Dimethylamino- N -oxid. Diese Selektivität entspricht jener der N -Methylierung mit MeI^[12]. Die Verhältnisse beim

meta-Isomer sind dagegen komplizierter: Während DMD eine Mischung von Pyridin- N -oxid und Dimethylamino- N -oxid (17:83) ergab (Schema 2), findet die N -Methylierung mit MeI ausschließlich am Pyridin-Stickstoffatom statt^[12], und Persäuren oxidieren bevorzugt den Dimethylamino-Stickstoff^[12]. Beim *meta*-Isomer besteht also ein deutlicher Unterschied zwischen diesen drei Elektrophilen, wobei DMD in seinem Reaktionsverhalten zwischen MeI bei der N -Methylierung und RCO_3H bei der N -Oxidation liegt. Vermutlich sind in diesem Fall sterische Faktoren für die Kontrolle des S_N2 -Angriffs verantwortlich. Am Beispiel des Nicotins konnten wir zeigen, daß auch elektronische Faktoren eine Rolle spielen (Schema 2). Alle drei Reagenzien greifen ausschließlich den Pyrrolidin-Stickstoff an^[13], wie man es für die höhere Nucleophilie dieses aliphatischen Stickstoffatoms auch erwarten würde.



Schema 2. Regioselektive Oxidationen zweizähniger Stickstoff-Heteroarene mit DMD.

Durch den Vergleich der relativen Geschwindigkeiten der DMD-Oxidation und der MeI-Methylierung von N -Heteroarenen wurde gezeigt, daß ein S_N2 - statt eines ET-Mechanismus bei der DMD-Oxidation vorliegt. Besonders offensichtlich wird dies durch die schlechte Korrelation zwischen den relativen Geschwindigkeitskonstanten des Sauerstofftransfers mit DMD und den Ionisationspotentialen $E_{\text{IP}}(\text{adiab.})$ und $E_{\text{IP}}(\text{N}:)$. Auch die Regioselektivitäten der DMD-Oxidation zweizähniger Stickstoff-Heteroarene stimmen mit einem S_N2 -Angriff auf die Peroxidbindung des Dioxirans überein, der von den üblichen sterischen und elektronischen Faktoren kontrolliert wird.

Eingegangen am 19. Dezember 1992 [Z 5763]

- [1] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847–2853.
- [2] a) R. W. Murray in *Modern Models of Bonding and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH Publ., New York, **1988**, S. 311; b) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205–211; c) R. W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187–1201; d) R. Curci, *Adv. Oxygenated Processes*, **1990**, *2*, 1; e) W. Adam, R. Curci, L. Hadjiarapoglou, R. Mello in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, Chichester, England, **1992**, S. 221; f) W. Adam, L. Hadjiarapoglou, *Top. Curr. Chem.*, eingereicht.
- [3] a) R. W. Murray, M. K. Pillay, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3007–3011; b) R. Mello, F. Ciminale, F. Fiorentino, C. Fusco, T. Prencipe, R. Curci, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6097–6100; c) W. Adam, S. E. Bottle, R. Mello, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 771–773; d) W. Adam, G. Asensio, R. Curci, M. E. González-Núñez, R. Mello, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8345–8349.

- [4] P. B. D. De La Mare, B. E. Swedlund in *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, 1973, S. 407.
- [5] W. Adam, J. Bialas, L. Hadjiarapoglou, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2377.
- [6] a) W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutze, M. Schindler, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 2800–2803; b) W. Adam, L. Hadjiarapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* 1991, 124, 227–232.
- [7] a) J. Packer, J. Vaughan, E. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 905–907; b) A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.* 1964, 3596–3599; c) A. Dondoni, G. Modena, P. E. Todesco, *Gazz. Chim. Ital.* 1961, 91, 613–619; d) K. Clarke, K. Rothwell, *J. Chem. Soc.* 1960, 1885–1895.
- [8] a) I. R. Bellobono, M. A. Monetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 790–793; b) A. Albert, J. N. Phillips, *J. Chem. Soc.* 1956, 1294–1304.
- [9] a) Beilstein, *Handbook of Organic Chemistry, EV Bd. 22*, Springer, Heidelberg, 1990; b) *ibid. Bd. 20*, 1989.
- [10] a) B. G. Ramsey, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3314–3316; b) E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton, S. F. Tham, *Helv. Chim. Acta* 1972, 55, 289–301; c) F. Brogli, E. Heilbronner, T. Kobayashi, *ibid.* 1972, 55, 274–288; d) L. Klasinc, I. Kovak, M. Scholz, G. Kluge, *Croat. Chem. Acta* 1978, 51, 43–53.
- [11] S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 339–358.
- [12] R. Frampton, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1971, 749, 12–15.
- [13] a) J. D. Phillipson, S. S. Handa, *Phytochemistry* 1975, 14, 2683–2690; b) J. I. Seeman, J. F. Whidby, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 3824–3826.

Bromazid – Bestimmung der Molekülstruktur durch Elektronenbeugung in der Gasphase**

Von Magdalna Hargittai*, Inis C. Tornieporth-Oetting*, Thomas M. Klapötke*, Maria Kolonits und István Hargittai*

Die experimentelle Bestimmung der Molekülstruktur von Halogenaziden XN_3 ($X = F, Cl, Br, I$) ist äußerst schwierig, da alle XN_3 -Verbindungen hochexplosiv sind^[1–4]. Dennoch konnte man viele Azide strukturell charakterisieren: HN_3 ^[5] und FN_3 ^[6] durch Mikrowellen(MW)spektroskopie, F_3CN_3 durch eine kombinierte Elektronenbeugungs(ED)- und MW-Studie^[7], ClN_3 durch MW-Spektroskopie^[8], IN_3 durch Röntgenbeugung am Einkristall^[9] und schließlich H_3CN_3 durch ED^[10]. In jüngerer Zeit konnten viele Halogenazid-Strukturen durch quantenmechanische ab-initio-Rechnungen besser verstanden werden. Beispielsweise wurden für HN_3 ^[11], FN_3 ^[7, 11], ClN_3 ^[11], BrN_3 ^[11], IN_3 ^[9, 11] und $I_2N_3^+$ ^[12] ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau durchgeführt. Bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit lagen sowohl für BrN_3 , als auch für IN_3 keine Strukturdaten vor, die durch ein Gasphasenexperiment bestimmt wurden. Da für BrN_3 die zu erwartenden Strukturparameter mit hoher Präzision vorausgesagt werden konnten, war die experimentelle Bestimmung der Molekülstruktur eine interessante Herausforderung.

Das wesentliche Problem bestand darin, gasförmiges Bromazid herzustellen und direkt in das Elektronendiffraktometer

zu überführen. Schließlich wurde BrN_3 nach Reaktion (a) synthetisiert (siehe Experimentelles).

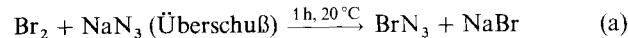


Abbildung 1 zeigt die experimentell erhaltenen Elektronenbeugungs-Intensitäten für die beiden verwendeten Kameraabstände. Die aus dem 50 cm-Experiment erhaltene Radialverteilung ist in Abbildung 2 dargestellt.

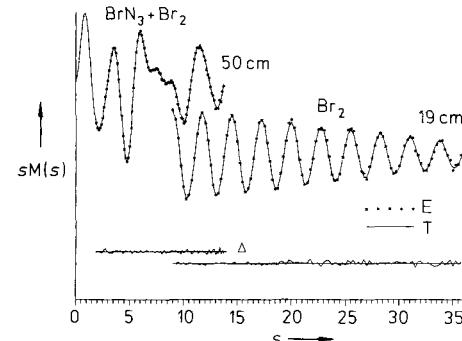


Abb. 1. Beugungsintensitäten, verursacht durch Elektronenbeugung am Molekularstrahl des gasförmigen Reaktionsprodukts der Umsetzung von Brom und Natriumazid. Bedingungen: 60 kV Beschleunigungsspannung, Probencontainer bei -78°C , Einlaßsystem bei Raumtemperatur. Die Daten, die mit einem Kameraabstand von 50 cm ermittelt wurden, konnten am besten durch ein Modell aus 73% BrN_3 und 27% Br_2 angenähert werden. Die Daten, die mit einem Kameraabstand von 19 cm gesammelt wurden, entsprechen reinem Brom. $M(s)$ = molekulare Intensität, $s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$.

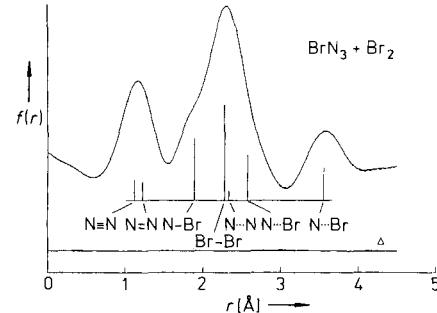


Abb. 2. Radialverteilung $f(r)$, die aus den Elektronenbeugungsintensitäten des Experiments mit 50 cm Kameraabstand ermittelt wurde (vgl. Abb. 1). Die Höhe der vertikalen Balken ist etwa dem relativen Anteil des Beitrags der inter-nuklearen Abstände r zur Elektronenbeugung proportional.

Beim Experiment, das mit einem Kameraabstand von 50 cm durchgeführt wurde, war genügend BrN_3 vorhanden, um die Struktur unter Voraussetzung einiger Parameter bestimmen zu können. Da die beiden N-N-Bindungen nicht unabhängig voneinander verfeinert werden konnten, wurde die Differenz beider N-N-Bindungslängen aus den Ergebnissen der MP2-MO-Berechnungen übernommen^[11]. Die Schwingungsamplituden wurden durch eine Normalkoordinatenanalyse berechnet. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Obwohl die experimentellen und die durch HF-MO-Rechnungen erhaltenen Strukturparameter gut übereinstimmen, erscheinen die durch MP2-Rechnung ermittelten Abstände geringfügig zu groß. Dieser Effekt tritt nicht unerwartet auf, da die Gleichgewichtsbindungslängen (die durch Rechnung erhalten wurden, r_c) immer kleiner als die experimentell ermittelten thermischen Durchschnittswerte sein sollten (r_g)^[13]. Die berechnete Differenz der beiden N-N-Bindungslängen ist wahrscheinlich wesentlich genauer bestimmt als die individuellen N-N-Abstände selbst. Das

[*] Prof. Dr. M. Hargittai, M. Kolonits
Structural Chemistry Research Group
of the Hungarian Academy of Sciences
Eötvös University, H-1431 Budapest, PO Box 117 (Ungarn)
Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12
Telefax: Int. +30/314-21 106
Prof. Dr. I. Hargittai
Institute of General and Analytical Chemistry,
Budapest Technical University
and Hungarian Academy of Sciences, H-1521 Budapest (Ungarn)

[**] Diese Arbeit wurde von der Hungarian National Scientific Research Foundation (OTKA, Nr. 2103), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/2-2), dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg: Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen) und dem Deutsch-Ungarischen Partnerschaftsabkommen (TU Berlin, TU Budapest) gefördert.