

Aminyloxide, $\text{XV}^{1)}$

Lösungsmittelabhängigkeit der ESR-Spektren von Azomethin-aminyloxiden

Hans Günter Aurich*, Wolfgang Dersch und Helmut Forster

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,
D-3550 Marburg (Lahn), Lahnberge

Eingegangen am 7. Mai 1973

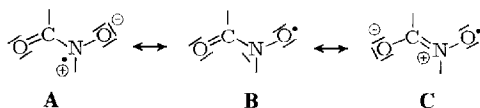
In einer Reihe von aprotischen und protischen Lösungsmitteln haben wir für die Aminyloxide **1**–**4** und **6**–**8** eine Korrelation zwischen a_{NO}^{N} und den E_T -Werten gefunden. In Dimethylformamid, Acetonitril und den Alkoholen mit Ausnahme von *tert*-Butylalkohol läßt das ESR-Spektrum von **5** eine zweite Radikalspezies erkennen. Dieser zweiten Spezies, die in Methanol fast ausschließlich vorliegt, schreiben wir eine *syn*-Anordnung von Azomethin- und Aminyloxidgruppe zu (*Z*-Konformation), während für die in den weniger polaren Lösungsmitteln auftretende Radikalspezies die *E*-Konformation angenommen wird.

Aminyl Oxides, $\text{XV}^{1)}$

Solvent Dependence of the E.S.R. Spectra of Azomethine Aminyl Oxides

In aprotic and protic solvents a correlation was found between a_{NO}^{N} and E_T -values for the aminyl oxides **1**–**4** and **6**–**8**. The e.s.r. spectrum of **5** shows a second radical species in dimethylformamide, acetonitrile, and the alcohols with exception of *tert*-butyl alcohol. In this second species, which is present almost exclusively in methanol, the azomethine and aminyl oxide group are believed to be *syn* oriented (*Z*-conformation), while the *E*-conformation is ascribed to the species existing in the less polar solvents.

Bei der Untersuchung der ESR-Spektren von Acylaminylloxiden in verschiedenen Lösungsmitteln²⁾ hatten wir für aprotische Lösungsmittel eine gute Korrelation zwischen den Stickstoffkopplungskonstanten a^{N} und den E_T -Werten als empirischem Lösungsmittelparameter³⁾ gefunden. Dagegen waren für protische Lösungsmittel unerwartet kleine Werte für a^{N} beobachtet worden. Wir hatten das auf eine Beeinflussung der Spindichte-Verteilung durch bevorzugte Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zum Carbonyl-Sauerstoff zurückgeführt. (Verschiebung der Spindichte-Verteilung zu den Grenzformeln **B/C** hin.)

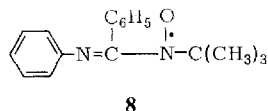
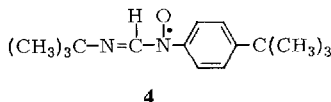
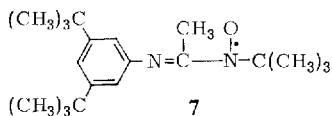
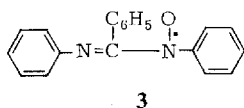
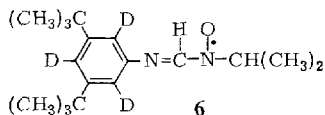
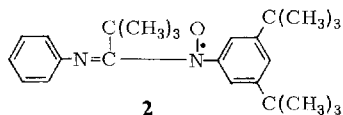
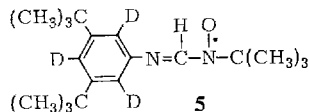
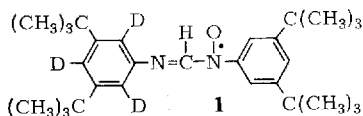


¹⁾ XIV. Mittell.: H. G. Aurich, A. Lotz und W. Weiss, Chem. Ber. 106, 2845 (1973), vorstehend.

²⁾ H. G. Aurich und J. Trösken, Liebigs Ann. Chem. 745, 159 (1971).

³⁾ Ch. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968/69).

Da auch das 2-Imino-5,5-dimethyl-1-pyrrolyl-1-oxid ein ganz ähnliches Verhalten zeigt⁴⁾, haben wir die ESR-Spektren verschiedener Azomethin-aminylloxid-Typen⁵⁾ in einer Reihe von aprotischen und protischen Lösungsmitteln vermessen. Zu diesem Zwecke wurden die Radikale **1**–**8** ausgewählt.



In allen Fällen wird ein deutlicher Einfluß des Lösungsmittels auf die Kopplungskonstante des Aminylloxidstickstoffs a_{NO}^{N} sichtbar. Für das Radikal **5** findet man allerdings in den stärker polaren Lösungsmitteln Dimethylformamid, Acetonitril und den Alkoholen mit Ausnahme von *tert*-Butylalkohol keine einheitlichen Spektren mehr. In diesen Lösungsmitteln tritt eine zweite Radikalspezies auf. Infolge von Überlagerungen der Linien ist eine genaue Ausmessung der Spektren dann nicht mehr möglich. Die Spektren des **5** entsprechenden, nicht-deuterierten Radikals sind in diesen Lösungsmitteln so komplex, daß sie überhaupt nicht mehr analysiert werden können. Wir haben aus diesem Grunde das deuterierte Radikal **5** mit seinem vereinfachten ESR-Spektrum für unsere Untersuchungen herangezogen.

Alle anderen Radikale lassen dagegen in den untersuchten Lösungsmitteln nur eine einzige Radikalspezies erkennen, der Habitus ihrer ESR-Spektren wird durch die Variation des Lösungsmittels kaum beeinflusst.

⁴⁾ J. Trösken, Dissertation, Univ. Marburg 1972.

⁵⁾ ^{5a)} H. G. Aurich, Chem. Ber. **101**, 1761 (1968). — ^{5b)} H. G. Aurich und F. Baer, ebenda **101**, 1770 (1968). — ^{5c)} H. G. Aurich, H. Forster, A. Lotz und W. Weiss, ebenda **106**, 2832 (1973).

Beziehung zwischen E_T -Werten und a_{NO}^{N}

Die in den aprotischen Lösungsmitteln I–XII und in den protischen Lösungsmitteln XIII–XVIII ermittelten Kopplungskonstanten a_{NO}^{N} für den Aminyloxidstickstoff sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Für die Radikale 1–4 und 6–8 findet man einen kontinuierlichen Anstieg von a_{NO}^{N} mit steigender Lösungsmittelpolarität in den aprotischen Lösungsmitteln. In den Lösungsmitteln I–XII besteht eine gute Korrelation mit den E_T -Werten (siehe Tab. 2, Spalte 1). Mit Ausnahme von 1 ($r = 0.869$) liegen die Korrelationskoeffizienten zwischen 0.93 und 0.96. Bezieht man dagegen die Alkohole XIII–XVIII mit in die Auswertungen ein, so wird der Korrelationskoeffizient in den meisten Fällen etwas schlechter (Tab. 2, Spalte 2). (Betrachtet man nur die protischen Lösungsmittel, so ist eine Korrelation mit den E_T -Werten überhaupt nicht mehr festzustellen.) Außerdem fällt auf, daß die Steigung der Regressionsgeraden dann flacher wird. Die in Abb. 1 dargestellte Beziehung zwischen a_{NO}^{N} und E_T für 6 läßt deutlich erkennen, daß in den stärker polaren Alkoholen a_{NO}^{N} kleiner ist als man es nach dem Verhalten in den aprotischen Lösungsmitteln erwarten würde. Allerdings ist dieser Effekt, der mit einer bevorzugten Wasserstoffbrücken-Bindung am Azomethinstickstoff und einer damit verbundenen Spindichteverschiebung in Richtung auf die Grenzformeln E/F erklärt werden könnte, im Gegensatz zu den beiden Acylaminyl-oxiden nur sehr wenig ausgeprägt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei den anderen Radikalen.

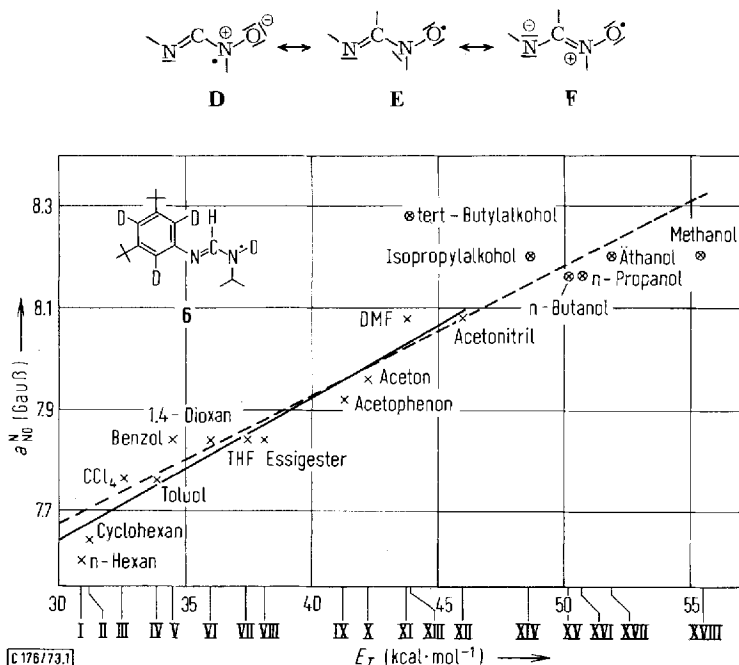


Abb. 1. Korrelation zwischen Kopplungskonstanten a_{NO}^{N} und E_T -Werten für N^2 -(3,5-Di-*tert*-butyl-[2,4,6- D_3]phenyl)- N^1 -isopropylformamidinyl- N^1 -oxid (6)

Tab. 1. Kopplungskonstanten a_{NO}^{N} der Aminyloxide 1–8 in aprotischen (I–XII) und protischen Lösungsmitteln (XIII–XVIII)

Lösungsmittel	$E_T^{(3)}$ (kcal/mol)	DK ³⁾	1	2	3	4	5	6	7	8
n-Hexan (I)	30.9	1.9	7.30	10.16	9.75	8.00	8.00	7.60	8.90	8.65
Cyclohexan (II)	31.2	2.0	7.30	10.12	9.78	7.96	7.96	7.64	8.90	8.56
Tetrachlorkohlenstoff (III)	32.5	2.2	7.48	10.32	9.82	8.16	8.20	7.76	9.08	8.78
Toluol (IV)	33.9	2.4	7.48	10.32	9.90	8.24	8.12	7.76	—	8.80
Benzol (V)	34.5	2.3	7.51	10.40	9.90	8.29	8.24	7.84	9.10	8.90
1,4-Dioxan (VI)	36.0	2.2	7.66	10.44	10.06	—	8.24	7.84	9.25	9.00
Tetrahydrofuran (VII)	37.4	7.4	7.60	10.40	10.02	8.32	8.20	7.84	9.15	8.86
Essigsäure-äthylester (VIII)	38.1	6.0	—	10.43	10.10	8.34	8.20	7.84	9.20	8.90
Acetophenon (IX)	41.3	17.4	—	10.56	10.10	8.40	8.24	7.92	—	—
Aceton (X)	42.2	20.7	7.65	10.52	10.10	8.56	8.30	7.96	9.28	9.04
Dimethylformamid (XI)	43.8	36.7	7.66	10.60	10.22	8.48	^{a)}	8.08	—	9.12
Acetonitril (XII)	46.0	37.5	7.72	10.64	10.18	8.66	^{a)}	8.08	9.46	9.28
tert-Butylalkohol (XIII)	43.9	12.2	7.92	10.66	10.22	8.60	8.80	8.28	9.58	9.21
Isopropylalkohol (XIV)	48.6	18.3	7.80	10.66	10.28	8.48	^{a)}	8.20	9.50	9.28
n-Butanol (XV)	50.2	17.1	7.73	10.62	10.26	8.44	^{a)}	8.16	9.41	9.20
n-Propanol (XVI)	50.7	20.1	—	10.64	10.26	8.48	^{a)}	8.16	—	9.26
Äthanol (XVII)	51.9	24.3	7.76	10.64	10.28	—	^{a)}	8.20	9.44	9.28
Methanol (XVIII)	55.5	32.6	7.79	10.68	10.30	—	8.0–8.1	8.20	9.57	9.40

a) Wegen der Überlagerung der Spektren der beiden Radikal-Spezies (5a, b) nicht mehr bestimmbar.

Tab. 2. Korrelation zwischen a_{NO}^{N} und E_T -Werten

	aprotische Lösungsmittel I—XII a_{NO}^{N}		Lösungsmittel I—XVIII a_{NO}^{N}	
1	$0.0240 \cdot E_T + 6.652$	0.869	$0.0186 \cdot E_T + 6.857$	0.836
2	$0.0307 \cdot E_T + 9.259$	0.954	$0.0210 \cdot E_T + 9.613$	0.915
3	$0.0296 \cdot E_T + 8.890$	0.942	$0.0225 \cdot E_T + 9.149$	0.941
4	$0.0390 \cdot E_T + 6.850$	0.952	$0.0249 \cdot E_T + 7.356$	0.831 ^{a)}
5	keine Korrelation			
6	$0.0284 \cdot E_T + 6.787$	0.959	$0.0253 \cdot E_T + 6.912$	0.925
7	$0.0330 \cdot E_T + 7.940$	0.936	$0.0254 \cdot E_T + 8.222$	0.901
8	$0.0375 \cdot E_T + 7.513$	0.931	$0.0297 \cdot E_T + 7.795$	0.948

a) Für die Lösungsmittel I—XVI.

Die Kopplungskonstanten des Azomethinstickstoffs werden im Unterschied zu a_{NO}^{N} durch das Lösungsmittel praktisch nicht beeinflusst. So variieren innerhalb der Lösungsmittelskala von n-Hexan bis zu den Alkoholen z.B. die Werte $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ für **6** zwischen 3.84 und 3.96 Gauß.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Verhalten des Aminyloxids **5**

Die Analyse des ESR-Spektrums von **5** in den verschiedenen Lösungsmitteln läßt folgende Aussage zu: In den meisten aprotischen Lösungsmitteln und in dem am wenigsten polaren protischen Lösungsmittel, dem *tert*-Butylalkohol, liegt nur eine Radikalspezies vor (**5a**) (siehe Abb. 2). Eine Korrelation zwischen a_{NO}^{N} und E_T existiert aber in diesem Falle nicht. In den stark polaren aprotischen Lösungsmitteln Dimethylformamid und Acetonitril tritt daneben eine zweite Radikalspezies auf (**5b**). Auch in der Reihe der Alkohole wird mit zunehmender Polarität ein wachsender Anteil an **5b** sichtbar, in Methanol liegt fast ausschließlich **5b** vor. So war es wenigstens in diesem Lösungsmittel möglich, die Kopplungskonstanten von **5b** mit einiger Genauigkeit zu bestimmen.

Tab. 3. Kopplungskonstanten der beiden Radikalspezies **5a** und **b**

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{\text{Azom.}}^{\text{H}}$	
5a	8.24	3.52	1.45	in Benzol
	8.7 ± 0.1	3.55	1.55	in <i>tert</i> -Butylalkohol
5b	8.1 ± 0.1	3.8—3.9	1.05	in Methanol

Wie ein Vergleich der Kopplungskonstanten von **5a** und **b** (Tab. 3) unter Berücksichtigung der Lösungsmittelpolarität zeigt, findet in **5b** eine stärkere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons von der Aminyloxidgruppe in die Azomethingruppe statt als in **5a**. Auch die Elektronenspektren im sichtbaren Bereich illustrieren das

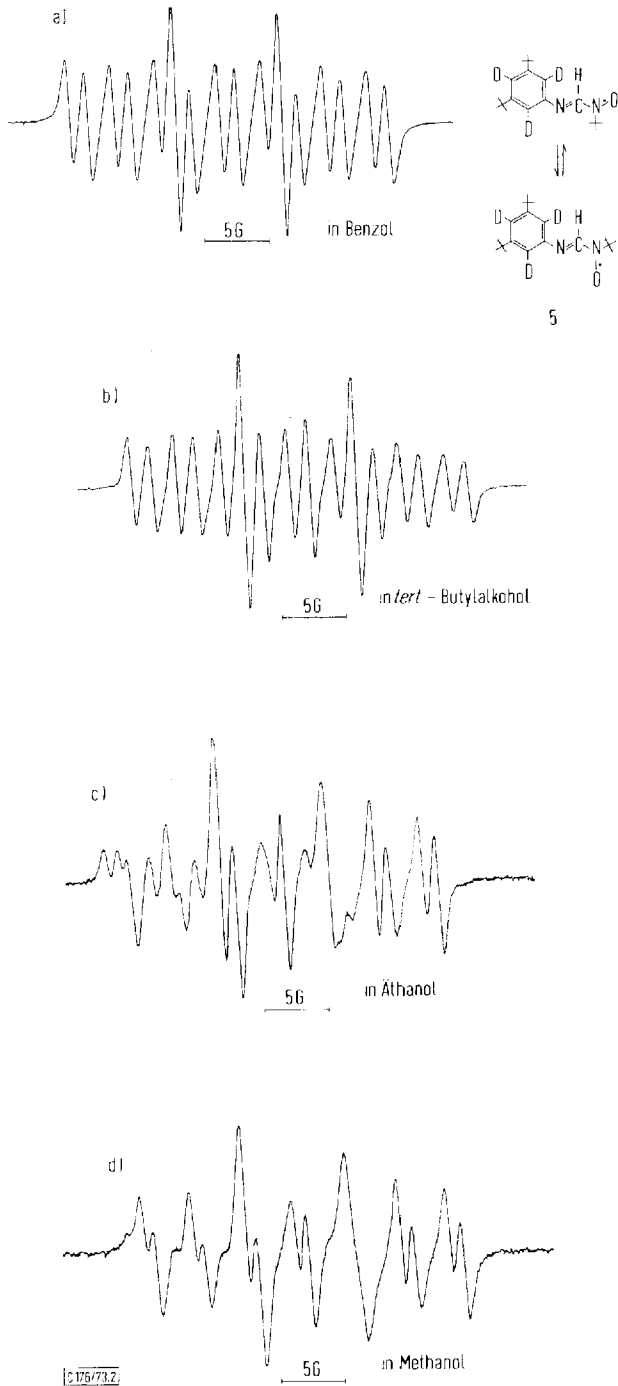


Abb. 2. ESR-Spektren von **5** in Benzol (a), *tert*-Butylalkohol (b), Äthanol (c) und Methanol (d)

besondere Verhalten von **5**. Während für das Aminyloxid **6**, das als einheitliches Radikal vorliegt, beim Übergang von Cyclohexan zu Methanol nur eine geringfügige Verschiebung der Absorptionsmaxima nach größeren Wellenlängen gefunden wird, ergibt das Radikal **5** in Cyclohexan und Methanol entsprechend der unterschiedlichen Struktur von **5a** und **b** verschiedene Spektren (Tab. 4).

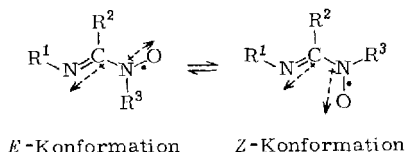
Tab. 4. Absorptionsmaxima (λ_{\max}) der Aminyloxide **5** und **6** im sichtbaren Bereich^{a)} (in nm)

in n-Hexan			in Methanol		
5a	595.3		5b	655.0	
	543.0			582.5	
	507.8			~540.0	
6	597.0		6	~605.0	
	546.2			556.8	
	509.2			~510.0	

^{a)} Eine Angabe der Extinktionskoeffizienten ist nicht möglich, da die Radikale in Lösung durch Oxidation der entsprechenden Nitronen erzeugt wurden und nicht sicher ist, ob die Oxidation hundertprozentig erfolgt.

Die relative Anordnung von Azomethin- und Aminyloxidgruppe (*E*- und *Z*-Konformation)

Das einheitliche Verhalten der Radikale **1–4** und **6–8**, von denen ja besonders **6** und **7** dem Aminyloxid **5** strukturell sehr ähnlich sind, dient uns als Grundlage für die Diskussion der Besonderheiten von **5**. Bei den Azomethin-aminyloxiden mit annähernd koplanarer Azomethin- und Aminyloxidgruppe^{5b,5c)}, was eine *syn*-Anordnung von R^1 und R^2 an der Azomethingruppe voraussetzt, gibt es zwei grundsätzlich mögliche Konformationen.



Für die Frage, welche der beiden Konformationen die energetisch günstigere ist, sind zwei Faktoren wichtig: a) die sterischen Wechselwirkungen von R^2 und N einerseits mit R^3 und O andererseits, b) die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Azomethin- und Aminyloxidgruppe. Infolge der Dipol-Dipol-Abstoßung in der *Z*-Konformation wird durch diesen Effekt in jedem Falle die *E*-Konformation begünstigt. Die sterischen Behinderungen in der *Z*-Konformation von **7** ($R^1 = \text{Aryl}$, $R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) und **8** ($R^1 = \text{Aryl}$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) führen zu einer weiteren Bevorzugung der *E*-Konformation bei diesen beiden Radikalen, so daß für **7** und **8** mit Sicherheit die *E*-Konformation abgeleitet werden kann. Für das Radikal **6** ($R^1 = \text{Aryl}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) sollte die sterische Wechselwirkung in den beiden Konformationen nicht sehr unterschiedlich sein, so daß hier die Dipol-Dipol-Wechselwirkung den Ausschlag zugunsten der *E*-Konformation gibt.

(Auf jeden Fall ist in der *E*-Konformation die räumliche Behinderung zwischen Azomethinstickstoff und Isopropylgruppe kleiner als mit der *tert*-Butylgruppe in **5**. Die Kopplungskonstante des Methinprotons $a_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}^{\text{H}} = 2.1 \text{ G}$ zeigt an, daß die Isopropylgruppe die Konformation bevorzugt, in der dieses Proton in der Ebene der Aminyloxidgruppe liegt⁶⁾.) Im Aminyloxid **5** ($\text{R}^1 = \text{Aryl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) wird zwar vom sterischen Gesichtspunkt aus die *Z*-Konformation etwas begünstigt, weil es in der *E*-Konformation zur ungünstigeren Wechselwirkung der *tert*-Butylgruppe mit dem Azomethinstickstoff kommt. In den weniger polaren Lösungsmitteln hat aber offensichtlich die in umgekehrter Richtung wirkende Dipol-Dipol-Wechselwirkung den größeren, entscheidenden Einfluß, das Radikal existiert daher in diesen Lösungsmitteln in der *E*-Konformation **5a**. (Vgl. auch die Analogie der Elektronenspektren von **5** und **6** in *n*-Hexan.) Da mit steigender Polarität des Lösungsmittels die intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung abnimmt⁷⁾, werden in den stärker polaren Lösungsmitteln schließlich die sterischen Verhältnisse entscheidend. Man findet hier aber keine Parallelität mit den E_T -Werten, da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in erster Linie von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängig ist⁷⁾. So tritt in dem besonders polaren Methanol ($\text{DK} = 32.6$) das Radikal **5** fast ausschließlich in der *Z*-Konformation auf. Auch in Äthanol ($\text{DK} = 24.3$), Acetonitril ($\text{DK} = 37.5$) und Dimethylformamid ($\text{DK} = 36.7$) wird ein beträchtlicher Anteil des *Z*-Konformeren beobachtet, während in *tert*-Butylalkohol ($\text{DK} = 12.2$) praktisch ausschließlich das *E*-Konformere vorliegt. Wahrscheinlich kommt aber als weiterer stabilisierender Faktor für das *Z*-Konformere noch die bessere Möglichkeit zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke am Azomethinstickstoff hinzu, der ja in der *Z*-Konformation weniger abgeschirmt ist als in der *E*-Konformation. Auf diese Weise ließe sich nämlich erklären, daß in Methanol der Anteil an *Z*-Konformeren noch deutlich höher ist als in den aprotischen Lösungsmitteln Acetonitril und Dimethylformamid, die eine noch etwas größere Dielektrizitätskonstante als Methanol haben.

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

Experimenteller Teil

Die Aminyloxide **1**–**4**^{5a,b)} und **7**–**8**^{5c)} sind bereits beschrieben. Zur Darstellung von **5** und **6** wurde 3,5-Di-*tert*-butyl-[2,4,6- D_3]anilin^{5a)} in den *N*-(3,5-Di-*tert*-butyl-[2,4,6- D_3]phenyl)formimidsäure-äthylester übergeführt, welcher dann mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin bzw. Isopropylhydroxylamin umgesetzt wurde, wie für die nicht-deuterierte Verbindung beschrieben^{5a)}. Oxidation der so erhaltenen Nitrone ergab **5** bzw. **6**. Kopplungskonstanten von **6** (in Benzol): $a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 7.84 \text{ G}$; $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}} = 3.85 \text{ G}$; $a_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}^{\text{H}} = 2.1 \text{ G}$ (1H); $a_{\text{Azom.}}^{\text{H}} = 1.55 \text{ G}$.

⁶⁾ D. H. Geske, in Progress in Physical Organic Chemistry, Herausgeber A. Streitwieser jr. und R. W. Taft, Bd. 4, S. 125, und zwar S. 175 ff., Interscience Publishers, New York 1967.

⁷⁾ E. L. Eliel und E. C. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5487 (1969); R. J. Abraham, H. D. Banks, E. L. Eliel, O. Hofer und M. K. Kaloustian, ebenda **94**, 1913 (1972), in diesen Arbeiten finden sich weitere Literaturhinweise zu diesem Problem.

Lösungen der Radikale 1–8: Mit den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln wurden ca. 10^{-4} M Lösungen der entsprechenden Nitronen^{5a,6)} hergestellt. Sie wurden etwa 5 min mit PbO_2 geschüttelt, dann wurde filtriert, durch mehrmaliges Einfrieren (flüssiger Stickstoff), Evakuieren sowie Auftauen unter Vakuum vom Sauerstoff befreit und in ESR-Röhrchen eingeschmolzen. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt.

Die ESR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian V 4501/A aufgenommen. Eine erhöhte Genauigkeit bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten wurde durch die Verwendung eines Magnetfeldstabilisators erreicht, der im hiesigen Fachbereich von den Herren Dr. F. Bär und W. Sauer entwickelt worden war. Von jeder Probe wurden mehrere Messungen durchgeführt.

[176/73]
