

Hartmut B. Stegmann und Klaus Scheffler

(mitbearbeitet von Fritz Stöcker und Helga Bürk)

## ESR-Untersuchungen einer Modell-Phenoxazinsynthese

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 13. Juli 1967)

2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenol (**1**) kann durch verschiedene Agentien in das entsprechende Phenoxyl **1a** übergeführt werden. Dieses Radikal unterliegt weiteren Reaktionen, bei denen schließlich Phenoxazinsysteme entstehen. Der Reaktionsweg und die verschiedenen stabilen paramagnetischen Reaktionsprodukte werden untersucht.

*p*-Amino-phenoxyle zeichnen sich durch ungewöhnliche Stabilität aus, so daß einerseits bei Raumtemperatur stabile Lösungen sterisch ungehinderter Radikale<sup>1,2)</sup> ohne weiteres erhalten werden können und andererseits die entsprechenden dialkylierten Verbindungen<sup>3,4)</sup> bis 300° unveränderte ESR-Spektren zeigen.

*o*-Amino-phenoxyle hingegen sind sehr reaktionsfreudig. Ihr Nachweis ist erst nach Einführung von Alkylgruppen leicht möglich. Ley<sup>5)</sup> hat 1962 eine Synthese für 2-Amino-4.6-dialkyl-phenole angegeben, bei der ein Amin oder Ammoniak in Gegenwart von 3.5-Dialkyl-brenzcatechinen mit Luftsauerstoff behandelt wird. Die dabei entstehenden Aminophenole sind jedoch unter den angewandten Bedingungen nicht stabil; ihre ursprünglich farblosen Lösungen in den gebräuchlichen organischen Solventien, wie Alkoholen, Benzol, Petroläther, Pyridin etc., verfärben sich innerhalb weniger Stunden. Gleichzeitig läßt sich ESR-spektroskopisch steigender Paramagnetismus nachweisen.

### 2-Amino-4.6-dialkyl-phenoxyle

Bei der Einwirkung von Luftsauerstoff, Schwermetalloxiden, UV-Licht oder 4-tert.-Butyl-benzochinon-(1.2) auf Lösungen von 2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenol (**1**) entsteht zunächst in allen Fällen dasselbe Radikal, dessen ESR-Spektrum Abbild. 1 wiedergibt.

Die Hyperfeinstruktur dieses linienreichen Spektrums läßt sich durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit einem <sup>14</sup>N-Kern,  $a_N = 3.85$  G, zwei Protonenpaaren von  $a_H = 3.85$  G bzw. 1.40 G und neun tert.-Butylprotonen interpretieren. Die

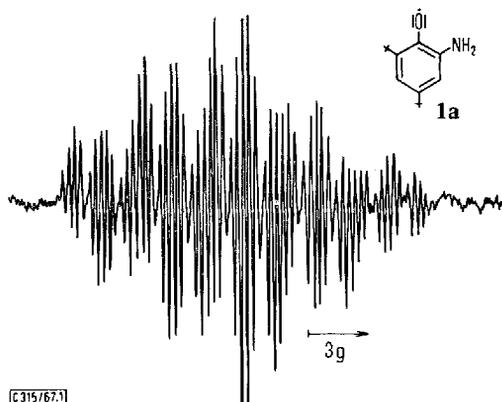
1) H. B. Stegmann und K. Scheffler, Z. Naturforsch. **19b**, 537 (1964).

2) P. J. Zandstra und E. M. Evleth, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2664 (1964).

3) K. Scheffler und H. B. Stegmann, Tetrahedron Letters [London] **40**, 3035 (1964).

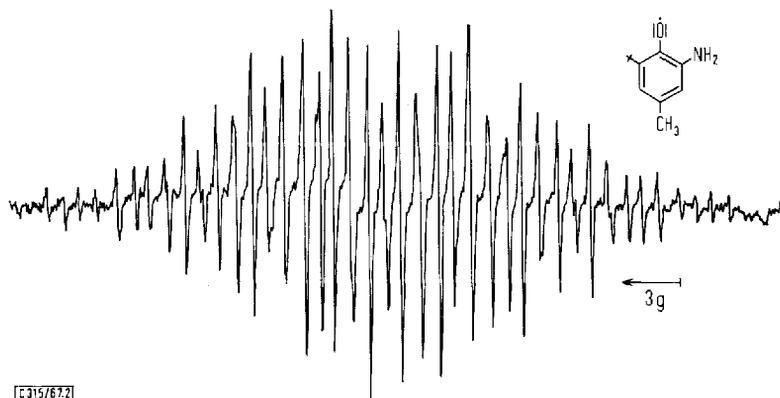
4) K. Scheffler und H. B. Stegmann, Z. physik. Chem. **44**, 23 (1965).

5) K. Ley, Angew. Chem. **74**, 871 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 591 (1962).



Abbild. 1. ESR-Spektrum des 2-Amino-4,6-di-tert.-butyl-phenoxy (1a) in Äthanol

Zuordnung der Protonenpaare gelingt durch Deuterierung der Aminogruppe, während eine Entscheidung, ob die zum Sauerstoff *o*- oder *p*-ständige tert.-Butylgruppe für die experimentell gefundene Aufspaltung von 0,33 G verantwortlich ist, nicht ohne weiteres getroffen werden kann.



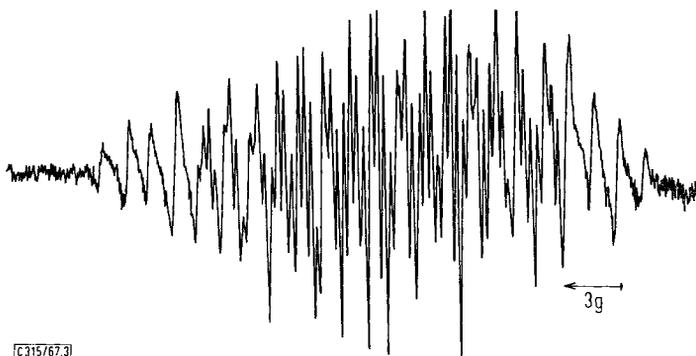
Abbild. 2. ESR-Spektrum von 2-Amino-4-methyl-6-tert.-butyl-phenoxy in Äthanol

Oxydation von 2-Amino-4-methyl-6-tert.-butyl-phenol mit den oben beschriebenen Agentien liefert das in Abbild. 2 wiedergegebene Spektrum.

Die aus dem ESR-Signal ermittelten Kopplungen für den Stickstoff und die Aminoprotonen sind denen von 1a sehr ähnlich, während jetzt die kleine Aufspaltung der tert.-Butylprotonen nicht mehr auftritt. Die bei 1a gefundene Hyperfeinstruktur mit  $a_{\text{H}} = 0,33$  G ist also der zum Sauerstoff *p*-ständigen tert.-Butylgruppe zuzuordnen. Dafür ist nun ein Quartett an der Hyperfeinstruktur beteiligt, das der *p*-ständigen Methylgruppe zugeordnet werden muß. Darüber hinaus zeigt das Spektrum, daß die beiden Protonen in 3,5-Stellung nicht äquivalent sind, ein Ergebnis, das zu erwarten ist und im Falle von 1a offenbar auf Grund der zahlreichen Komponenten nicht erkannt werden kann.

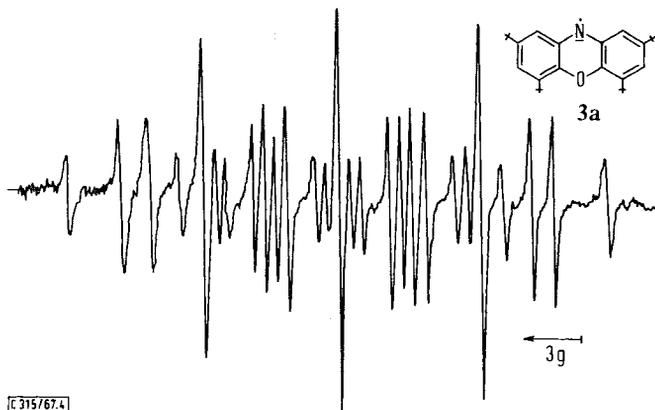
## Phenoxazinyle

Im ESR-Spektrum von **1a** in verschiedenen Lösungsmitteln treten bei Raumtemperatur nach einigen Tagen, bei etwa 100° innerhalb weniger Minuten markante Änderungen auf. Außer einer Zunahme an Hyperfeinstrukturkomponenten ist vor allem ein Anwachsen der Gesamtaufspaltung zu beobachten.



Abbild. 3. ESR-Spektrum der Oxydationsprodukte des 2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenoxylys in Äthanol

Die Unsymmetrie der Aufspaltung (s. Abbild. 3) spricht dafür, daß mehr als ein Radikal für dieses Spektrum verantwortlich zu machen ist. Durch Chromatographie an alkalischem Aluminiumoxid gelingt es, aus dem Reaktionsgemisch zwei stabile Radikale zu isolieren. Die erste weinrote Fraktion zeigt die in Abbild. 4 wieder-gegebene Hyperfeinstruktur.

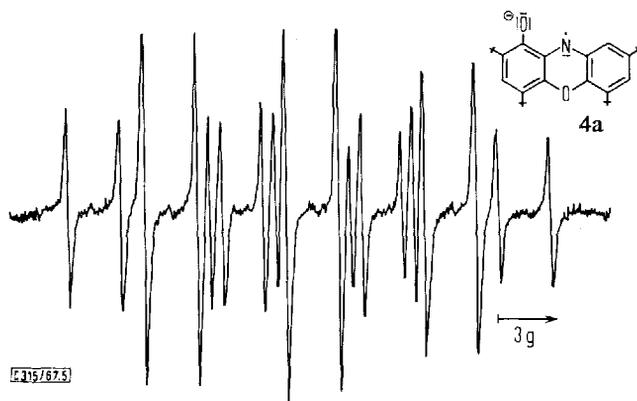


Abbild. 4. ESR-Spektrum des 2.4.6.8-Tetra-tert.-butyl-phenoxyazinyls (**3a**) in Benzol

Die Interpretation dieses Signals gelingt bei Annahme einer Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem Stickstoffkern und zwei verschiedenen Protonenpaaren (s. Tab. S. 270). Das Radikal ist außerordentlich stabil, selbst nach mehrstündigem Kochen

unter Rückfluß in Gegenwart von Luftsauerstoff ist keine Abnahme der ESR-Intensität nachzuweisen, so daß **3a** ohne weiteres durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden kann. Die rotbraunen Kristalle schmelzen bei 188–190° und zeigen sowohl in fester Form als auch in organischen Solventien starken Paramagnetismus. Auf Grund der IR-Untersuchungen, der Massenspektren und der Elementaranalyse ordnen wir dem Radikal die in Abbild. 4 angegebene Struktur **3a** zu. Auch das ESR-Spektrum läßt sich mit dieser Konstitution vereinbaren. Hinsichtlich des Stickstoffkopplungsparameters werden unsere Ergebnisse durch die Untersuchungen von *Heineken, Bruin* und *Bruin*<sup>6)</sup> gestützt, die für eine Reihe von ähnlichen Radikalen etwa den gleichen Wert für  $a_{14N}$  fanden. Allerdings war es den Autoren nicht möglich, vollständig aufgelöste Spektren zu erhalten und somit eine definierte Protonen-Hyperfeinstruktur aufzufinden. Im Massenspektrum von **3a** tritt neben dem Molekülpeak bei 406 auch noch eine recht intensive Linie bei 407 auf, nach reduktiver Acetylierung beträgt das experimentelle Mol.-Gewicht 449. Dieser Befund deutet auf eine leichte Protonierbarkeit des Radikals **3a** hin. Tatsächlich läßt sich auch ESR-spektroskopisch eine starke Abhängigkeit der Hyperfeinstruktur vom Lösungsmittel und pH-Wert nachweisen. Wird z. B. eine neutrale Lösung des Radikals mit wenig Trifluoressigsäure versetzt, so ändert sich das Bild erheblich. Die neue Hyperfeinstruktur kommt einmal durch Änderung der ursprünglich vorhandenen Kopplungsparameter zustande. Darüber hinaus ist aber in saurer Lösung noch ein zusätzlicher Wasserstoffkern an der Hyperfeinstruktur von **3b** beteiligt, dessen Aufspaltung im Betrag der Stickstoffkopplung entspricht, so daß die Protonierung offenbar am N-Atom stattfindet. Sie ist vollständig reversibel; nach Neutralisation kann das Ausgangsspektrum zurückerhalten werden.

Die zweite Fraktion des durch Chromatographie aus **1a** erhältlichen paramagnetischen Gemisches ist tiefblau und ebenfalls gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert stabil. Ihre ESR-Hyperfeinstruktur spricht für eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 3 unterschiedlichen Protonen und einem Stickstoffkern (s. Tab. S. 270).



Abbild. 5. ESR-Spektrum des 2.4.6.8-Tetra-tert.-butyl-phenoxazon-(1)-semichinons (**4a**) in Äthanol

<sup>6)</sup> F. W. Heineken, M. Bruin und F. Bruin, J. chem. Physics **37**, 1479 (1962).

Durch mehrtägiges Kochen dieser Lösungen in Gegenwart von Luftsauerstoff läßt sich das Radikal schließlich überoxydieren, ohne daß eine wesentliche Farbänderung beobachtet wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben nur noch ganz schwach paramagnetische tief dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 208°. Im IR-Spektrum tritt bei  $6.2 \mu$  eine starke Absorption auf, die auf eine chinoid Struktur hinweist. Im Einklang damit kann aus **4c** durch Reduktion z.B. mit Glucose im alkalischen Medium leicht das Radikal **4a** zurückerhalten werden. Auf Grund dieser Ergebnisse und der Massen- und NMR-Spektren sowie der Elementaranalyse ordnen wir **4c** eine Phenoxazonstruktur zu. Auch in diesem Fall zeigen die Massenspektren einen  $M+1$ -Peak, was auf leichte Protonierbarkeit auch von **4c** hinweist. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie konnte ebenfalls die Protonierung von **4a** zu **4b** nachgewiesen werden.

Für die *o*-chinoid Formulierung von **4c** sprechen einerseits die Absorptionen bei 570, 346, 288  $m\mu$  in *n*-Hexan, die sich von den bei *p*-chinoiden Phenoxazonen<sup>7)</sup> ermittelten Werten erheblich unterscheiden, und andererseits die chemische Reaktivität. Wird **4c** mit Reduktionsmitteln, wie  $Zn/H^+$ ;  $Na_2S_2O_4/OH^-$ ;  $Pt/H_2$  etc. behandelt, so entfärben sich die ursprünglich blauen Lösungen sehr rasch, bei Abtrennung des Reduktionsmittels findet jedoch außerordentlich schnell Rückoxydation statt. Dies kann einerseits durch zunehmende Blaufärbung und andererseits auch ESR-spektroskopisch verfolgt werden. Offenbar ist das 1-Hydroxy-2.4.6.8-tetra-tert.-butylphenoxazin so oxydationsempfindlich, daß seine Isolierung nicht ohne weiteres möglich ist. Nimmt man die Reduktion von **4c** mit  $Zn$ /Acetanhydrid vor, so ist eine sauerstoffunempfindliche Substanz erhältlich, die leicht als *N*-Acetyl-1-acetoxy-2.4.6.8-tetra-tert.-butylphenoxazin zu identifizieren ist. Aus dieser Diacetylverbindung läßt sich schon bei Raumtemperatur durch Auflösen in äthanolischem Kaliumhydroxid das Radikal **4a** zurückgewinnen.

Die Leichtigkeit, mit der zwei Acetylreste in das Molekül eingeführt und wieder abgespalten werden können, ist eine weitere Stütze für unsere Formulierung, in der sich der Sauerstoff in Position 1 befindet. Im Falle einer *p*-chinoiden Struktur würden in den beiden *o*-Stellungen zum Sauerstoff tert.-Butylgruppen stehen, die eine außerordentliche sterische Hinderung bedeuten. Nach unseren Erfahrungen bei entsprechenden Phenolen sind Reaktionen an derartigen OH-Gruppen unter den vorliegenden Bedingungen nicht möglich.

Auf Grund der Stellung des Sauerstoffatoms ist nun auch eine Zuordnung der Protonen-Hyperfeinstruktur in den Radikalen **3a**, **3b** bzw. **4a** und **4b** möglich. In **3a** waren innerhalb der Linienbreiten 2 verschiedene Protonenpaare an der Hyperfeinstruktur beteiligt, die sich in ihren Kopplungsparametern um etwa 1.4 G unterscheiden.

In **4a** sind für die Protonen-Hyperfeinstruktur 3 unterschiedliche Wasserstoffkerne verantwortlich, wobei allerdings zwei sehr ähnlich sind, während der dritte wiederum im Betrag etwa um 1.4 G kleiner ist. Somit kann man schließen, daß offenbar für die kleineren Aufspaltungen die zum Stickstoff *o*-ständigen Protonen verantwortlich zu machen sind, während die Wasserstoffkerne in 3- und 7-Stellung den größeren

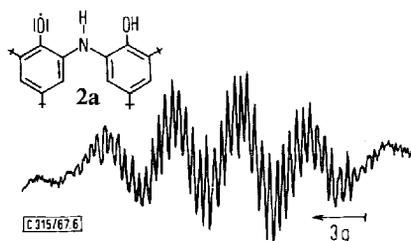
<sup>7)</sup> H. Musso und H.-G. Matthies, Chem. Ber. **90**, 1814 (1957).

Kopplungsparameter aufweisen. Diese Zuordnung steht auch mit den an den Radikalen **3b** und **4b** experimentell ermittelten Werten im Einklang, denn sicherlich wird die Spindichte in Nachbarschaft zum positiv geladenen Stickstoff stärker beeinflusst als in den weiter entfernten *p*-Stellungen, dementsprechend zeigen die kleineren Kopplungen eine stärkere Änderung als die großen.

Die Möglichkeit, daß es sich bei den Radikalen **3a**, **3b**, **4a** und **4b** um *N*-Oxide handelt, schließen neben den chemischen Befunden auch die für *N*-Oxide zu kleinen experimentell ermittelten *g*-Faktoren aus (s. Tab. S. 270). Durch Überlagerung der Spektren von **1a**, **4a** und **3a** läßt sich schließlich das Misch-Spektrum der Abbild. 3 gewinnen.

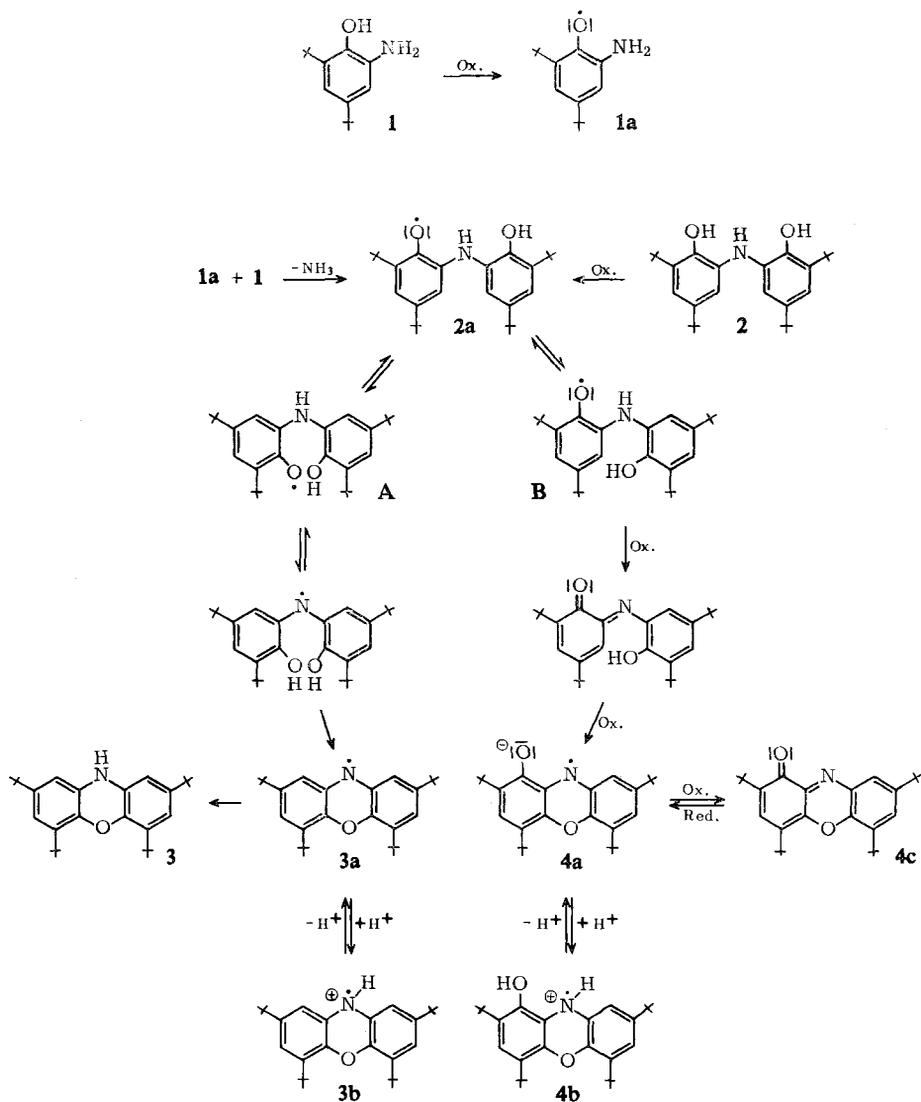
### Reaktionsablauf

Die Frage, auf welchem Wege die Phenoxazinradikale aus dem 2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenol (**1**) entstehen, läßt sich aus den vorliegenden Untersuchungen im großen und ganzen übersehen. Der erste Reaktionsschritt besteht in der Überführung des Phenols **1** in das Radikal **1a**, denn selbst tagelanges Erhitzen von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln unter Ausschluß oxydierender Agentien führt zu keinerlei Veränderung des Ausgangsproduktes. Dem Radikal **1a** stehen zwei Reaktionspartner zur Verfügung: es kann entweder dimerisieren oder mit noch nicht umgesetztem Ausgangsphenol reagieren. Mit dem ersten Weg wäre ein Verlust des Paramagnetismus verbunden. Quantitative ESR-Untersuchungen haben aber gezeigt, daß während der Reaktion die Intensität der erhaltenen Signale vergleichbar bleibt. Mithin wird die zweite Phase in einer Reaktion zwischen **1** und **1a** bestehen, und zwar so, daß durch eine Kondensation Ammoniak abgespalten wird und das Anilino-phenoxy **2a** entsteht. Das Ammoniak läßt sich leicht in der über der Lösung befindlichen Gasphase nachweisen. Daß es sich bei **2a** wirklich um ein Zwischenprodukt handelt, konnten wir durch Synthese des Bis-[1-hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-phenyl]-amins (**2**) und Überführung in das Radikal **2a** nachweisen (Abbild. 6).



Abbild. 6. ESR-Spektrum des 2-[1-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-anilino]-4.6-di-tert.-butyl-phenoxy (**2a**) in Benzol

**2a** ist außerordentlich instabil und geht je nach den angewandten Bedingungen sehr leicht in **3a** bzw. **4a** über. Die Oxydation von **2** im sauren Medium — z. B. in Äthanol unter Zusatz von Essig- oder Citronensäure — führt zu **3a**, während im basischen Milieu — z. B. wäßrige, mit einem Boraxpuffer versetzte äthanolische



Lösung oder Pyridin -- **4a** entsteht. Diese Abhängigkeit vom pH der Lösung legt den Gedanken nahe, auch die Gesamtreaktion in Lösungen verschiedener Acidität ablaufen zu lassen. Völlig analog entsteht aus **1** im sauren Medium ausschließlich **3a**, während in basischen Lösungen ausschließlich **4a** ESR-spektroskopisch nachweisbar ist. Somit ist dadurch eine Möglichkeit gegeben, die beiden Radikale getrennt zu synthetisieren. Auf welchem Weg vom Radikal **2a** der Ringschluß zu den Phenoxazinen erfolgt, ist noch nicht in allen Einzelheiten erklärt. Sicherlich kann jedoch die Weiterreaktion aus zwei verschiedenen Konformeren **A** und **B** erfolgen. Aus **A** bzw. seiner tautomeren Form läßt sich dann der Ringschluß zu **3a** durch Wasserabspaltung

erklären, während aus **B** vermutlich über ein chinoides Zwischenprodukt das Hydroxyphenoxazin und aus diesem infolge seiner oben beschriebenen Oxydationsempfindlichkeit das Radikal **4a** entsteht. Quantitative ESR-Untersuchungen, die Aufschluß über die zur Synthese von **3a** und **4a** benötigten Oxydationsäquivalente geben könnten, sind im Gange. Allerdings werden derartige Messungen durch das außerordentlich linienreiche Spektrum von **1a** erschwert. Schließlich läßt sich **4a** auch direkt über die von Ley<sup>5)</sup> beschriebene *o*-Aminophenol-Synthese darstellen, wenn eine ammoniakalische äthanolische Lösung von 3,5-Di-*tert*-butyl-brenzcatechin mit Luftsauerstoff oxydiert wird. Über weitere Phenoxazinsynthesen, insbesondere über Versuche zur Ausdehnung dieser Modellreaktionen auf biologisch interessante Phenole, berichten wir in einer späteren Arbeit.

Herrn Professor Dr. Eugen Müller, Direktor des Chemischen Institutes der Universität Tübingen, danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und die Bereitstellung von Sachmitteln. Das ESR-Gerät wurde dem Direktor des Chemischen Institutes in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung von Chemikalien sind wir Herrn Dr. K. Ley, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Die ESR-Messungen wurden mit einem kommerziellen Varian-Gerät V 4502 mit 100 kHz Modulation und 12''-Magneten durchgeführt.

Die Interpretation der Spektren war in den meisten Fällen auf Grund ihrer übersichtlichen Struktur ohne weiteres eindeutig möglich, während die angegebene Deutung der komplizierten Spektren durch Vergleich mit Strichdiagrammen bestätigt wurde.

Die angeführten Kopplungsparameter wurden mit Hilfe des geeichten Vorschubs (Fieldial-Varian) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  ermittelt.

Die *g*-Faktoren wurden in einer Messung mit dem Doppelhohlraumresonator an den *g*-Faktor des 4-Butyloxy-2,6-di-*tert*-butyl-phenoxyls ( $g = 2.00459^8)$  angeschlossen.

Alle Proben wurden unmittelbar vor der Messung durch Einleiten von Reinststickstoff sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit und danach abgeschmolzen. Die experimentell ermittelten ESR-spektroskopischen Daten sind in einer Tab. zusammengestellt.

Die Aminophenole können sowohl durch das von Ley beschriebene Verfahren<sup>5)</sup> als auch durch Kupplung der Phenole mit Diazoniumverbindungen und nachfolgende Reduktion dargestellt werden.

### 2-Amino-4,6-di-*tert*-butyl-phenol (I):

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33  
 Gef. C 76.01 H 10.48 N 6.29  
 Mol.-Gew. 221 (massenspektrometr.)

### 2-Amino-4-methyl-6-*tert*-butyl-phenol:

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO (179.3) Ber. C 74.30 H 9.56 N 7.81  
 Gef. C 74.30 H 9.67 N 7.56  
 Mol.-Gew. 179 (massenspektrometr.)

<sup>8)</sup> K. Scheffler und H. B. Stegmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 864 (1963).

2.4.6.8-Tetra-*tert*-butyl-phenoazon-(1) (**4c**): 2.2 g (10.0 mMol) 2-Amino-4,6-di-*tert*-butyl-phenol (**1**) in 100 ccm Pyridin werden unter Durchleiten von Luft rückfließend erhitzt. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Lösung dunkelblau, und nach mehreren Std. lassen sich ESR-spektroskopisch die Signale von **4a** nachweisen. Nach etwa 30 Std. erreicht der Paramagnetismus sein Maximum, um dann langsam abzuklingen, so daß nach etwa 60 Std. die Lösung praktisch diamagnetisch ist. Nun wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der blaue Rückstand in Dichlormethan gelöst und auf eine Säule mit basischem Aluminiumoxid

ESR-Daten der vermessenen Radikale

Struktur	Lösungsmittel	$a_1$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_7$	$a_9$	$a_N$	$a_{NH}$	g-Faktor
 <b>1a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	1.40	0.33	1.40	—	—	3.85	3.85	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	1.20	0.31	1.20	—	—	3.14	3.14	2.00400
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	0.88 <sup>a)</sup>	6.32	1.64	—	—	3.68	3.68	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	0.80 <sup>a)</sup>	7.93	1.29	—	—	2.43	2.75	2.00401
 <b>2a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	1.22	—	1.22	—	—	4.29	4.29	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	~1.1	~0.37	~1.1	—	—	~3.52	~3.52	b)
 <b>3a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2.61	3.99	—	—	3.99	2.61	7.69	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.80	4.08	—	—	4.08	2.80	7.54	—	2.00347
 <b>3b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	1.56	3.52	—	—	3.52	1.56	7.46	7.46	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	1.44	3.51	—	—	3.51	1.44	7.49	8.76	2.00323
 <b>4a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	3.56	—	—	3.89	2.49	7.37	—	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	3.81	—	—	4.17	2.63	7.67	—	2.00294
 <b>4b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	—	3.54	—	—	3.54	1.52	~7.95	~7.95	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	—	3.50	—	—	3.50	1.56	7.75	8.80	2.00319

<sup>a)</sup> Zuordnung in Analogie zu *o*-Semichinonen; vgl. E. Müller, F. Günther, K. Scheffler, P. Ziemek und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 688, 134 (1965).

<sup>b)</sup> *g*-Faktor konnte wegen Instabilität des Radikals nicht ermittelt werden.

gegeben. Nach einem geringen, gelbgefärbten Vorlauf folgt eine tiefblaue Fraktion. Diese wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Petroläther (50—70°) umkristallisiert. Die blauschwarzen Kristalle schmelzen bei 208°. Ausb. 1.20 g (57%).

C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>2</sub> (421.6) Ber. C 79.76 H 9.32 N 3.32

Gef. C 79.95 H 9.35 N 3.41 Mol.-Gew. 421 (massenspektrometr.)

Analog verlaufen auch die Oxydationen in anderen Lösungsmitteln, in denen allerdings der Anteil an Nebenprodukten, insbesondere **3a**, größer ist.

*2.4.6.8-Tetra-tert.-butyl-phenoxazinyl (3a)*: 2.2 g (10.0 mMol) **1** und 8.4 g (40.0 mMol) *Citronensäure* werden in 200 ccm Äthanol gelöst. Die Reaktionsmischung verfärbt sich alsbald über Blau nach Rot. ESR-Spektroskopisch lassen sich nach 24 Stdn. die Signale von **3a** leicht nachweisen. Nach weiteren 5 Tagen hat der Paramagnetismus sein Maximum erreicht. Nun gibt man 100 ccm Benzol zu und extrahiert mit Wasser die Citronensäure. Nach dem Abziehen der organischen Phase hinterbleiben braunrote Kristalle, die, auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkristallisiert, bei 188–190° schmelzen. Ausb. 0.90 g (44%) Radikal **3a**.

$C_{28}H_{40}NO$  (406.6) Ber. C 82.50 H 10.14 N 3.44

Gef. C 82.60 H 10.39 N 3.22 Mol.-Gew. 406 (massenspektrometr.)

**3a** läßt sich leicht, z. B. katalytisch, zu **3** reduzieren.

*Bis-[1-hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-phenyl]-amin (2)*: 2.2 g (10.0 mMol) **1** und 2.6 g (10.0 mMol) *1-Hydrochlorid* werden miteinander verrieben und in einen Schenkel eines Doppel-Schlenk-Rohrs mit Fritte gegeben. Danach wird mehrfach evakuiert, mit Reinststickstoff gespült und in ein Siliconbad von 200° eingetaucht. Nach 4 Stdn. entfernt man das Bad, setzt dem erkalten Ansatz 30 ccm sauerstofffreies Benzol zu, verschließt das Schlenk-Rohr unter Vak. und filtriert die benzolische Lösung in den bisher unbenutzten Schenkel vom Ammoniumchlorid ab. Nach Rückdestillation wird das Benzol entfernt und durch 20 ccm sauerstofffreien Petroläther (50–70°) ersetzt. Nun kristallisiert man im erneut abgeschmolzenen Schlenk-Rohr in der üblichen Weise so lang um, bis ein farbloses Produkt vom Schmp. 190–192° vorliegt. Ausb. 1.10 g (26%). An der Luft färbt sich die Verbindung blau.

$C_{28}H_{43}NO_2$  (425.6) Ber. C 79.01 H 10.18 N 3.29

Gef. C 79.44 H 10.15 N 3.18 Mol.-Gew. 425 (massenspektrometr.)

[315/67]