

ESR-SPEKTRUM DES PHENOXAZINYLS UND DES PHENOXAZINYL-N-OXIDS

Klaus Scheffler und Hartmut B. Stegmann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 6 May 1968; received in UK for publication 16 May 1968)

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Autoxydation des 2-Amino-4,6-di-tert.-butyl-phenols konnten wir zeigen, daß als Endprodukte Phenoxazinsysteme entstehen¹. Zum Vergleich der an unseren Radikalen ermittelten Kopplungsparameter haben wir durch Oxydation mit Schwermetalloxiden oder Luftsauerstoff in Äthanol das Phenoxazinradikal I dargestellt. Die außerordentlich linienreiche HFS (vgl. Abbild. 1) läßt sich durch magnetische Kopplung des freien Elektrons mit einem Stickstoffkern und 4 unterschiedlichen Protonenpaaren $a_{H_1}^{(2)} = 3.97$; $a_{H_2}^{(2)} = 2.88$; $a_{H_3}^{(2)} = 0.97$; $a_{H_4}^{(2)} = 0.65$ interpretieren.

Die beiden großen Protonenkopplungen können auf Grund der Untersuchungen an den substituierten Verbindungen¹ den zum Stickstoff p- und o-ständigen Wasserstoffkernen zugeordnet werden, so daß die beiden kleinen Aufspaltungen (0.97 und 0.65 G) auf die m-Positionen zurückgeführt werden müssen.

Darüber hinaus kann auf Grund des zur Zeit vorliegenden experimentellen Materials keine eindeutige Korrelation zwischen den Kopplungen und den einzelnen Protonenpaaren aufgestellt werden.

Theoretisch konnten Normann und Mitarbb.³ jedoch für die analoge Schwefelverbindung, das Thiazinylradikal II^{2,4,5}, eine eindeutige Zuordnung angeben. Da in den beiden Systemen die Kopplungen an den vergleichbaren bekannten Stellen recht ähnlich sind (s.Tab. 1), erscheint es gerechtfertigt, die Zuordnung auch für die einzelnen Positionen entsprechend vorzunehmen.

Mit dieser Interpretation befinden sich auch die am 2, 4, 7, 9-Tetra-tert.-butyl-phenoxazinyl III, einem stabilen Radikal, das sich in Substanz isolieren läßt, gemessenen Kopplungsparameter in guter Übereinstimmung. Die aufgefundene HFS läßt sich ohne weiteres durch die Aufspaltungen eines Stickstoffkerns, zweier unterschiedlicher Protonen und einem Protonenpaar erklären. Allerdings sind in diesem Fall die einzelnen HFS-Komponenten relativ breit,

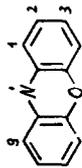
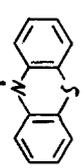
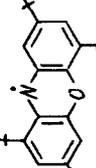
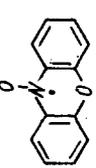
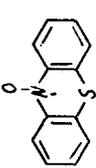
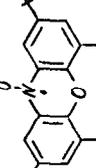
H ca. 0,5 G, was offenbar auf die tert.-Butylgruppen in 7- und 9-Stellung, also in Positionen, in denen im Phenoxazinylsystem relativ hohe Spindichten vorhanden sind, zurückzuführen ist. Da die Beträge der freien π -Dichten jedoch an diesen Stellen unterschiedlich sind, dürften auch die zu erwartenden tert.-Butylprotonenkopplungen verschieden sein. Infolgedessen ist es praktisch nicht möglich, diese γ -Protonenaufspaltungen aufzulösen, so daß sie lediglich zur Verbreiterung der einzelnen Linien beitragen. Auf Grund der großen Linienbreiten erscheinen auch die beiden Protonen in 6- und 8-Stellung äquivalent. Ihr mittelbarer Kopplungsparameter von 0,84 G entspricht recht genau dem Mittelwert der am unsubstituierten Phenoxazinyl vermessenen Werte, so daß die Zuordnung der Aufspaltungen damit in Einklang steht.

Durch Oxydation von Phenoxazin mit tert.-Butylhydroperoxid läßt sich das Phenoxazinyl-N-oxid-Radikal IV darstellen. Seine HFS, vgl. Abbild. 2, ist durch die Kopplung des freien Elektrons mit einem Stickstoffkern, zwei relativ ähnlichen Protonenpaaren und 4 äquivalenten Wasserstoffkernen zu interpretieren. Die Zuordnung der aufgefundenen Kopplungen wird durch die Untersuchung der entsprechenden in den 2, 4, 6, 8-Stellungen mit tert.-Butylgruppen substituierten Verbindung VI, bei der jetzt die ursprünglich durch vier äquivalente Protonen mit $a_{\text{H}} = 0,47$ hervorgerufene Quintettaufspaltung nicht mehr vorhanden ist, wesentlich erleichtert.

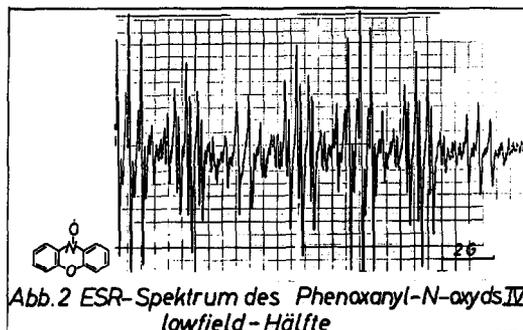
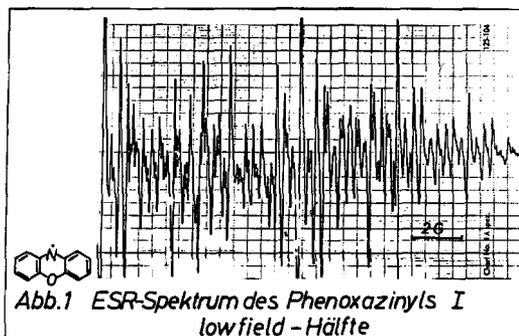
Die Entscheidung, welches der beiden Protonenpaare den Positionen 1, 9 bzw. 3, 7 im Phenoxazinring zuzuschreiben ist, ist aus den vorliegenden Messungen nicht unmittelbar zugänglich. Ebenfalls führt der Analogieschluß mit dem entsprechenden Phenothiazinyl-N-oxid V nicht zum Ziel, da sich hier die Kopplungen der o- und p-ständigen Protonen nicht unterscheiden⁵, so daß die Zuordnung der großen HFS-Parameter offen bleiben muß.

Davon abgesehen erfahren die früher entwickelten Vorstellungen über den Ablauf und die

Tabelle 1: ESR-Daten der vermessenen Radikale

Struktur	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₆	a ₇	a ₈	a ₉	a _N	g-Faktor	ΔH
 I	2.88	0.97	3.97	0.65	0.65	3.97	0.97	2.88	8.03	2.00342	70 mG
 II (5)	2.61	0.98	3.60	0.72	0.72	3.60	0.98	2.61	7.20	2.0053 (3)	
 III	2.73	-	3.80	-	0.84	-	0.84	-	7.36	2.00347	900 mG
 IV	2.30 ⁺	0.47	2.51 ⁺	0.47	0.47	2.51 ⁺	0.47	2.30 ⁺	9.56	2.00485	70 mG
 V (5)	2.27	0.58	2.27	0.58	0.58	2.27	0.58	2.27	9.63		
 VI	2.30 ⁺	-	2.60 ⁺	-	-	2.60 ⁺	-	2.30 ⁺	9.57	2.00458	260 mG

⁺) Zuordnung unsicher



Endprodukte der Autoxydationsreaktion der o-Aminophenole ¹ durch die mit diesen Untersuchungen ermittelten Ergebnisse eine weitere Stütze.

Für das unseren Arbeiten entgegengebrachte stete Interesse danken wir dem Direktor des Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. Eugen Müller.

Literatur:

- (1) H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber., 101, 262 (1968).
- (2) M. Bruin, F. Bruin und F. W. Heineken, J. org. Chemistry 29, 507 (1964).
- (3) B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman und B. T. Sutcliffe, Chem. Comm., 1966, 161.
- (4) H. J. Shine und E. E. Mach, J. org. Chemistry 30, 2130 (1965).
- (5) C. Jacksen und N. K. D. Patel, Tetrahedron Letters 1967, 2255.