

ESR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS PARAMAGNETISCHER ZWISCHENPRODUKTE BEI DER AMINOXIDATION

Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und Klaus Hieke

Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 9 October 1972; received in UK for publication 16 October 1972)

Bei der Oxidation substituierter Phenole mit Schwermetalloxiden oder alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-III-Lösung lassen sich ohne weiteres ESR-spektroskopisch die zunächst entstehenden Aroxye nachweisen. Der Nachweis paramagnetischer Oxidationsprodukte entsprechender primärer Amine gelang allerdings nur in Ausnahmefällen (1) (2) (3). Jedoch ist allgemein auf Grund der isolierbaren stabilen Reaktionsprodukte (4), Azobenzol und Phenazin, ein Radikalmechanismus für die Oxidation bei Phenylaminen naheliegend.

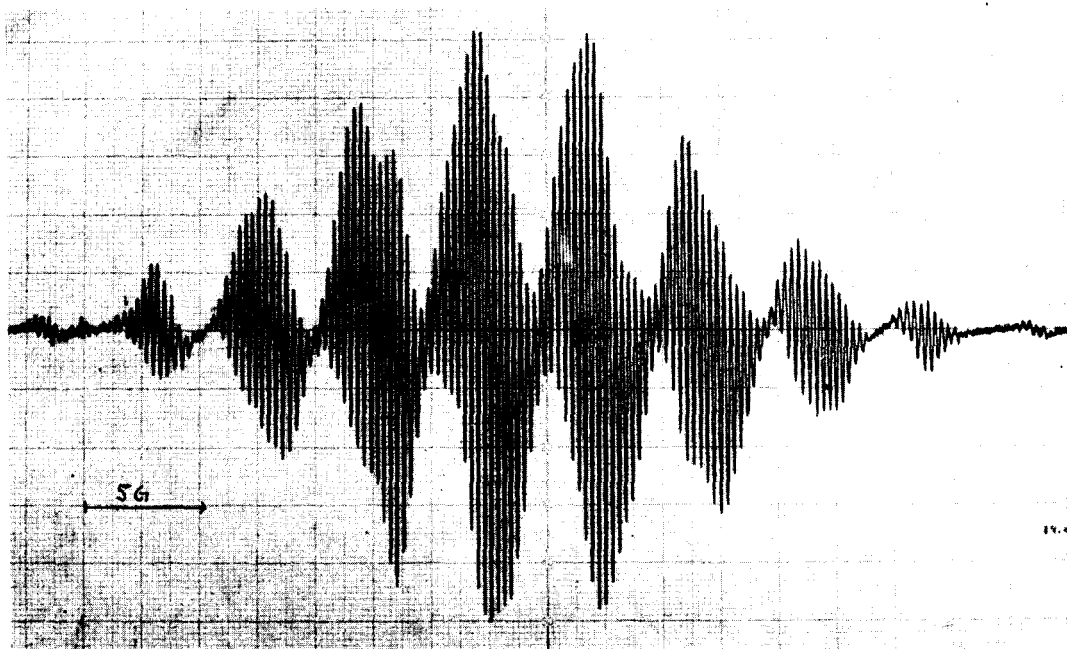
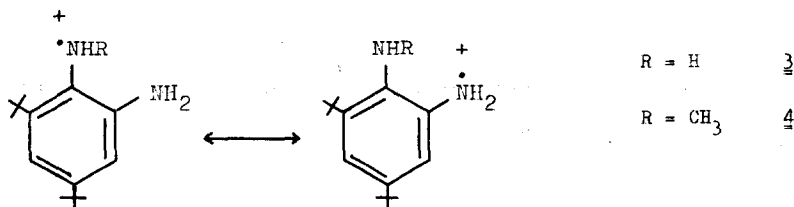


Abb. 1 ESR-Spektrum des 4,6-Di-tert.-butyl-1,2-diamino-benzol-dihydrochlorids nach Oxidation mit Blei-(IV)-oxid in Äthanol

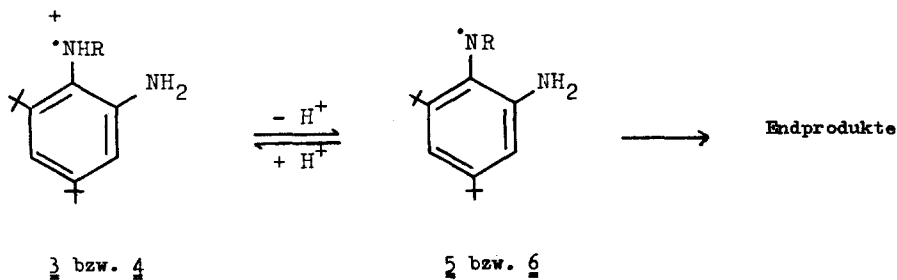
Nach Einwirkung von Luftsauerstoff oder Schwermetalloxiden auf die äthanolischen Lösungen der Dihydrochloride von 4,6-Di-tert.-butyl-1,2-diamino-benzol 1 oder 4,6-Di-tert.-butyl-1-methylamino-2-amino-benzol 2 lassen sich ESR-spektroskopisch ohne weiteres Radikale nachweisen. Allerdings sind die beobachteten Hyperfeinstrukturen (HFS) außerordentlich linienreich (Abb. 1), sodaß eine Interpretation nicht ohne weiteres möglich ist.

Wird das Signal des 4,6-Di-tert.-butyl-1,2-diamino-benzol-dihydrochlorids 1 unter Anwendung einer großen Modulationsamplitude ca. 0,5 G registriert, so besteht die Hyperfeinstruktur nur noch aus 10 breiten Komponenten, die auf die magnetische Wechselwirkung des freien Elektrons mit zwei ^{14}N -Kernen und 5 Protonen zurückgeführt werden können. Die Kopplungskonstanten sind innerhalb der Linienbreite von 0,5 G gleich und betragen etwa 5 G. Durch Messungen in Deuteroäthanol konnte nachgewiesen werden, daß 4 Wasserstoffkerne ausgetauscht werden können, sodaß die 10 HFS-Komponenten zwei Stickstoffkernen, vier Aminoprotonen und einem Wasserstoffkern, der direkt an den aromatischen Kern gebunden ist, zugeordnet werden können. Bei den Ringprotonen dürfte es sich in Analogie zu den o-Aminoaroxylen (5) und den o-Semichinonen (6) um den in 5-Stellung gebundenen Kern handeln. Die weitere Aufspaltung dieser 10 Hauptkomponenten des Spektrums, wie sie Abb. 1 zeigt, ist eine Folge der zusätzlichen Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den 9 Wasserstoffkernen einer tert.-Butylgruppe und des in 3-Stellung gebundenen Ringprotons. Analog lassen sich auch die von Radikal 4 erhaltenen Signale interpretieren. Systematische Untersuchungen zur vollständigen Aufklärung der Hyperfeinstruktur sind im Gange. Die vorliegenden Ergebnisse lassen jedoch vermuten, daß es sich bei den aufgefundenen paramagnetischen Oxidationsprodukten um Aminiumradikale folgenden Typs handelt:



Für das Vorliegen von Radikalkationen, die als "o-Würster'sche Salze" aufgefaßt werden können, spricht auch die Tatsache, daß nach Oxidation der hydrochloridfreien 1,2-Phenylendiamine 1 und 2 im stationären System keine paramagnetischen Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, sodaß offenbar die Lebensdauer der Kationenradikale erheblich größer ist als die der entsprechenden Aminyle.

Unabhängig, ob die 1,2-Phenylendiamine 1 und 2 oder ihre Dihydrochloride oxidiert werden, lassen sich als stabile diamagnetische Endprodukte Tetra-tert.-butyl-phenazin und Diamino-tetra-tert.-butyl-azobenzol als Hauptprodukte isolieren, sodaß in beiden Fällen eine identische Zwischenstufe durchlaufen wird. Da das Vorliegen von Kationenradikalen 3 und 4 in neutraler alkoholischer Lösung wenig wahrscheinlich ist, dürfte es sich hierbei um die Aminyle 5 oder 6 handeln. Sie können ebenfalls aus den Ionen 3 bzw. 4 durch Dissoziation entstehen.



Die Entscheidung, ob dem Primärprodukt der Aminoxidation die Struktur 3 bzw. 4 oder 5 bzw. 6 zuzuordnen ist, läßt sich aus den bis jetzt vorliegenden Daten nicht treffen. Auf Grund der Deutung unserer Untersuchungen ist jedoch sichergestellt, daß die stationäre Konzentration der Aminyle 5 bzw. 6, auch in neutraler alkoholischer Lösung, so klein ist, daß sie ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann. Hierfür spricht auch die aus den HFS-Parametern von 3 bzw. 4 zu entnehmende Tatsache, daß die Protonierungsreaktion im Sinne der ESR-Zeitskala langsam verläuft.

- 1) E. Müller, A. Rieker und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 92 (1961).
- 2) G. Cauquis und M. Genies, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 265, 1340 - Série C (1967).
- 3) W. Fox und W. Waters, J. Chem. Soc. 1964, 6010.
- 4) R. K. Haynes und F. R. Hewgill, J. Chem. Soc. Perkin I 1972, 396; 1972, 408; 1972, 813.
- 5) H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Birk, Chem. Ber. 101, 262 (1968).
- 6) R. Hoskins, J. Chem. Phys. 23, 1975 (1955).
E. Müller, F. Günther, K. Scheffler, P. Ziemeck und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 688, 134 (1965).