

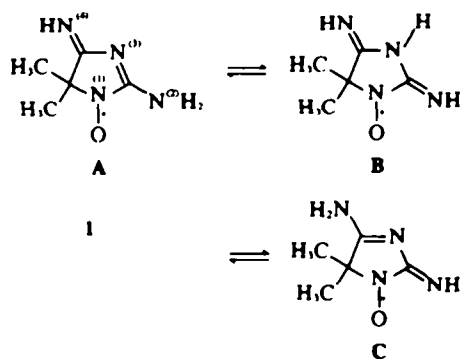
# AMINYLOXIDE—XVII.<sup>1</sup> ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR DES PORPHYREXIDS II<sup>2</sup>. DIE TAUTOMERIE DES PORPHYREXIDS IN DIOXAN

H. G. AURICH\* und J. TRÖSKEN<sup>1</sup>  
 Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

(Received in Germany 25 October 1973; Received in the UK for publication 18 February 1974)

**Abstract**—The ESR spectra of the isotopically labelled porphyraxides 4 and 5 in dioxan are analysed. The spectrum of the unlabelled porphyraxide 1 is interpreted on the basis of the coupling constants determined from 4 and 5. 1 exists in dioxan solution as a mixture of the tautomeric species A and B, B being the predominating form.

Für das Porphyraxid 1 werden die drei tautomeren Formen A–C diskutiert<sup>4</sup>

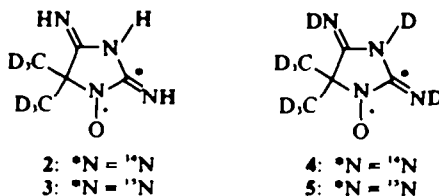


Wir hatten insbesondere durch Einbau des Stickstoffisotops <sup>15</sup>N in die 2-Position anhand der nur mässig gut aufgelösten ESR-Spektren in Dimethylsulfoxid zeigen können, dass in diesem Lösungsmittel das Porphyraxid in der tautomeren Form B vorliegt.<sup>2</sup> Im Lösungsmittel Dioxan erhielten wir ein sehr viel besser aufgelöstes, aber auch wesentlich komplizierteres ESR-Spektrum, dessen Analyse uns schliesslich mit Hilfe von isotopmarkierten Porphyraxiden gelang.

Das ESR-Spektrum von 1 in Dioxan (Abb 1) stimmt in seiner Grundstruktur angenähert mit dem in Dimethylsulfoxid überein. Jede der drei Liniengruppen ist ihrerseits wieder in fünf Gruppen im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:1 aufgespalten, was sich auf die Kopplung mit einem Proton und einem Stickstoff-Kern ( $a^H \approx 2a^N$ ) zurückführen lässt. Im Gegensatz zum Spektrum in Dimethylsulfoxid beobachtet man jedoch eine weitere Feinaufspaltung jeder dieser Liniengruppen und ausserdem im Bereich zwischen den drei

Hauptgruppen das Auftreten von Linien, die ganz offensichtlich auf eine zweite radikalische Spezies zurückzuführen sind.

Für die Analyse des ESR-Spektrums haben wir die isotopmarkierten Porphyraxide 2–5 herangezogen.



Das Spektrum von 2 ist gegenüber dem von 1 kaum vereinfacht. Demzufolge tragen die Methylenprotonen von 1 nicht direkt zur Aufspaltung des Spektrums bei, sondern wirken nur linienverbreiternd. Ein Vergleich der Spektren von 2 und 3 zeigt, dass durch den Einbau des <sup>15</sup>N-Isotops nur der Bereich zwischen den drei Hauptgruppen, der durch die zweite Komponente verursacht wird, nicht verändert wird. Während ein Austausch der drei aciden Wasserstoffe von 1 gegen Deuterium nur ein Spektrum mit sehr breiten Linien ergibt, was ganz offensichtlich wieder auf Linienverbreiterung durch die Methylenprotonen zurückzuführen ist, erhält man für die [D<sub>3</sub>]-Porphyraxide 4 und 5 sehr gut aufgelöste und leicht zu analysierende Spektren (Abb 2). In beiden Spektren sind Linien der zweiten Komponente zwischen den Hauptgruppen deutlich zu erkennen.

Die Spektren von 4 und 5 unterscheiden sich hauptsächlich durch die durch das <sup>15</sup>N-Isotop in 5 verursachte. Dublettaufspaltung von 2.3 G der Hauptkomponente gegenüber der Triplettaufspaltung von 1.7 G in der Hauptkomponente von 4. Damit ist eindeutig bewiesen, dass auch in Dioxan

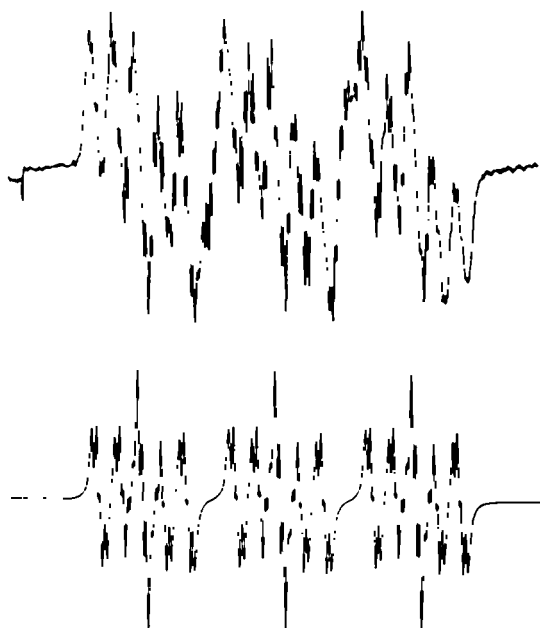
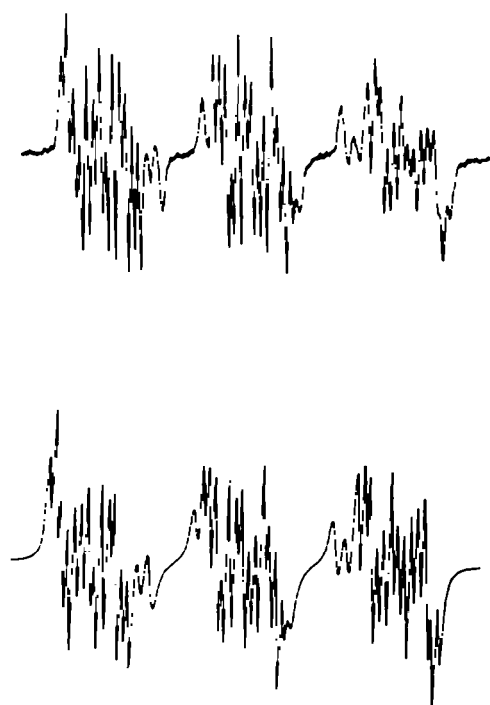
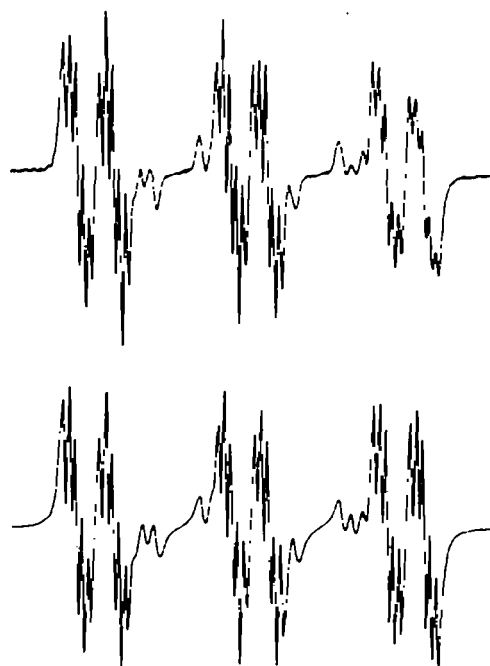


Abb. 1 ESR-Spektrum von Porphyraxid (1) in Dioxan mit einer theoretischen Rekonstruktion für die Hauptkomponente



(a)



(b)

das Porphyraxid überwiegend als Tautomeres mit semicyclischer Iminogruppe in 2-Stellung (*B* oder *C*) vorliegt. (Eine Entscheidung zugunsten der Struktur *B* lässt sich erst aus der Analyse des Spektrums von **1** treffen.—s.u.) Die besonders im Spektrum von **5** leicht zu erkennende kleinste Aufspaltung im ungefähren Verhältnis 1:2:3:2:1 wird durch zwei Kerne mit dem Kernspin  $I = 1$ , die etwa gleich stark koppeln, hervorgerufen ( $a_{N_1}^N$  und  $a_2^D$ —siehe Tabelle).

Die Linien der zweiten Komponente sind zwar im Spektrum von **5** noch weniger verdeckt als im

Tabelle. Kopplungskonstanten der beiden Tautomeren *A* und *B* von Porphyraxid **1** und den isotop-markierten Porphyraxiden **4** und **5**

<i>B</i>	$a_{N_1}^N$	$a_{N_2}^N$	$a_{N_3}^N$	$a_1^H$	$a_2^H$
<b>4</b>	9.7	1.7	0.35	0.45*	•
<b>5</b>	9.7	2.3*	0.35	0.45*	•
<b>1</b>	10.0	1.7	0.30	3.0	0.4
<i>A</i>	$a_{N_1}^N$	$a_{N_2}^N$	$a_{N_3}^N$	$a_1^H$	$a_2^H$
<b>4/5</b>	8.7	2.2	0.7	•	•
<b>1</b>	8.7	2.1	0.7	0.7 (1H) 0.45 (1H)	1.5

\* Triplettaufspaltung durch D ( $I = 1$ )  $a^D/a^H = 0.15$ , theor. 0.1535

• Nicht mehr aufgelöst

\* Dublettaufspaltung durch  $^{15}N$  ( $I = \frac{1}{2}$ )  $a^{15N}/a^{14N} = 1.35$ , theor. 1.40

Abb. 2 ESR-Spektren von **4** und **5** mit ihren theoretischen Rekonstruktionen

Spektrum von 4, sie erfahren aber durch die  $^{15}\text{N}$ -Substitution grundsätzlich keine Veränderung, so dass dieser Komponente die Struktur des Tautomeren mit endocyclischer  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung zwischen der 2- und 3-Position (A) zugeschrieben werden muss. Aus dem Linienabstand lässt sich für A sowohl die grösste als auch die kleinste Kopplungskonstante leicht bestimmen. Weil für dieses Tautomere des [D<sub>5</sub>]-Porphyraxids nur Kopplungen von Stickstoffkernen zu erwarten sind, das Stickstoffatom in 2-Stellung aber nicht koppelt, ist nur noch die Kopplungskonstante eines Stickstoffatoms unbekannt. Diese lässt sich aus dem Abstand der beiden Linien, die die mittlere Liniengruppe begrenzen, mit Hilfe der Beziehung  $d = \Sigma a \cdot 2 \cdot I$  ( $d$  = Abstand,  $I$  = Kernspin) ermitteln.

Mit den so gefundenen Werten für die beiden Tautomeren (Tabelle), einer Verschiebung des Zentrums der Komponente A nach niedrigerem Feld relativ zum Zentrum der Komponente B um 0.12 G für 4 und 0.15 G für 5 und einem relativen Intensitätsverhältnis  $B : A = 7 : 3$  für 4 und  $9 : 2$  für 5 lassen sich die Spektren in befriedigender Weise rekonstruieren (Abb 2).

Die Analyse der Spektren von 4 und 5 ermöglicht nun auch die Interpretation des Spektrums des nicht-markierten Porphyraxids 1 in Dioxan. Aus den Spektren von 1 und 2 lässt sich für die Hauptkomponente noch eine zusätzliche Protonenkopplung von 0.4 G ermitteln, die in sinnvoller Weise nur dem Proton in 3-Stellung des Tautomeren B zugeordnet werden kann. Damit dürfte die Struktur der beiden in Dioxan vorliegenden Tautomeren des Porphyraxids gesichert sein.

Für das Tautomere A erhält man eine gute Übereinstimmung für den nicht überlagerten Bereich zwischen den drei Hauptgruppen besonders der Spektren von 2 und 3 mit der theoretischen Rekonstruktion, wenn man zusätzliche Kopplungen mit Werten von 1.5, 0.7 und 0.45 G für je ein Proton annimmt. Aufgrund des für Iminogruppen charakteristischen Verhältnisses  $a^H/a^N \approx 2^2$  ordnen wir die grosse Kopplungskonstante dem Iminoproton in 4-Stellung und die beiden restlichen Kopplungskonstanten den Aminoprotonen in 2-Stellung zu. Vergleichbare Werte findet man auch für die Aminoprotonen in 2-Stellung beim Hydrolyseprodukt des Porphyraxides.<sup>3</sup> In den Spektren von 4 und 5 fällt neben der bei Aminyloxiden häufig auftretenden Linienverbreiterung bei höherem Feld (verursacht durch Anisotropie des g-Faktors<sup>6</sup>) besonders eine Verbreiterung der ersten Linien bei niedrigerem Feld auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass in die Beziehung für die Linienbreite  $1/T_2 = K \cdot M_1^2 + L \cdot M_1 + (1/T_2)_0$  ( $(1/T_2)_0$  = Linienbreite der Komponenten mit  $M_1 = 0$ , K und L sind Konstanten) die Kernspinquantenzahlen  $M_1$  eingehen. Das erste Glied dieser Gleichung führt daher relativ zur Mitte zu einer symmetrischen, das zweite dagegen zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Linien.

Diese Effekte treten in noch viel stärkerem Masse im Spektrum von 1 auf, ausserdem erfolgt noch eine weitere Verbreiterung der Linien durch die nicht mehr aufgelöste Kopplung der Methylprotonen. Dadurch ist es nicht mehr möglich, das Gesamtspektrum des Porphyraxids (1) in befriedigender Weise zu rekonstruieren. Unsere Analyse konnte jedoch durch Rekonstruktion von Teilbereichen weitgehend abgesichert werden.

Bei der Untersuchung der [D<sub>5</sub>]-Porphyraxide 4 und 5 in Dimethylsulfoxid fanden wir eine ähnlich gute Auflösung der ESR-Spektren wie in Dioxan, während in allen Spektren von Porphyraxiden, deren acide Protonen nicht gegen Deuteronen ausgetauscht sind, in Dimethylsulfoxid eine sehr viel schlechtere Auflösung erhalten wird als in Dioxan.<sup>2</sup> Man muss daher annehmen, dass die breiten Linien in Dimethylsulfoxid und den meisten anderen Lösungsmitteln durch einen schnellen Protonentransfer verursacht werden und die gute Auflösung in Dioxan darauf zurückzuführen ist, dass dieser Protonentransfer durch eine spezifische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel entsprechend verlangsamt wird. Ausserdem zeigen die Spektren von 4 und 5 in Dimethylsulfoxid, dass hier die tautomere Form A nur in sehr geringer Menge auftritt. Die ihr entsprechenden Linien sind gerade nur angedeutet, im Gegensatz zum Spektrum in Dioxan.

#### EXPERIMENTELLER TEIL.

Die ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometer E9 der Fa. Varian aufgenommen. Ihre Simulation erfolgte mit dem Spectro-System 100 der Fa. Varian, im one-line Betrieb mit dem Gerät E 9.

Porphyraxid (1) wurde nach Piloty<sup>8</sup> dargestellt. 1 - Hydroxy - 2,4 - diimino - 5,5 - di((D<sub>5</sub>)methyl)imidazolidin<sup>9</sup> bzw. 1 - Hydroxy - 2 - ((<sup>15</sup>N)imino - 4 - imino - 5,5 - di((D<sub>5</sub>)methyl)imidazolidin<sup>9</sup> wurden mit zwei Tropfen einer gesättigten Lösung von  $\text{K}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  in 2n NaOH zum 2,4 - Diimino - 5,5 - di((D<sub>5</sub>)methyl)imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (2) bzw. 2 - ((<sup>15</sup>N)imino - 4 - imino - 5,5 - di((D<sub>5</sub>)methyl)imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (3) oxidiert, dann wurden 5 ml Dioxan zugesetzt, von ausgefallenen anorganischen Produkten wurde abgetrennt und über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

2,4 - Di((D<sub>5</sub>)imino) - 5,5 - di((D<sub>5</sub>)methyl) - [3 - D]imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (4) und 2 - ((<sup>15</sup>N,D)imino - 4 - ((D<sub>5</sub>)imino) - 5,5 - di((D<sub>5</sub>)methyl) - [3 - D]imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (5): Lösungen von 2 bzw. 3 in Dioxan wurden mit D<sub>2</sub>O (etwa 5% der Menge an Dioxan) behandelt, anschliessend wurde über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und wie üblich entgast. Sämtliche Glasoberflächen wurden vorher mit D<sub>2</sub>O behandelt, um einen Rücktausch des Deuteriums mit dem Wasserfilm der Oberfläche zu vermeiden. Lösungen von 4 und 5 in DMSO wurden analog bereitet.

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

## LITERATUR

- <sup>1</sup>XVI. Mitteil.: H. G. Aurich und J. Trösken, *Chem. Ber.* **106**, 3483 (1973)
- <sup>2</sup>Porphyrexid I: H. G. Aurich und J. Trösken, *Ibid.* **105**, 1216 (1972)
- <sup>3</sup>Teil der Dissertation J. Trösken, Univ. Marburg 1972, Auszugsweise vorgetragen: Euchem-Konferenz über organische Radikale 1972 in Elmau
- <sup>4</sup>K. H. Hausser, *Z. Naturforsch.* **14A**, 425 (1959); <sup>5</sup>A. R. Forrester, G. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, S. 214, Academic Press, London und New York 1968
- <sup>6</sup>H. G. Aurich und J. Trösken, *Tetrahedron*, **30**, 2519 (1974)
- <sup>7</sup>R. Briere, H. Lemaire und A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3273** (1965)
- <sup>8</sup>K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, S. 82, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg und New York 1970
- <sup>9</sup>O. Piloty und B. Graf Schwerin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 1870 (1901)