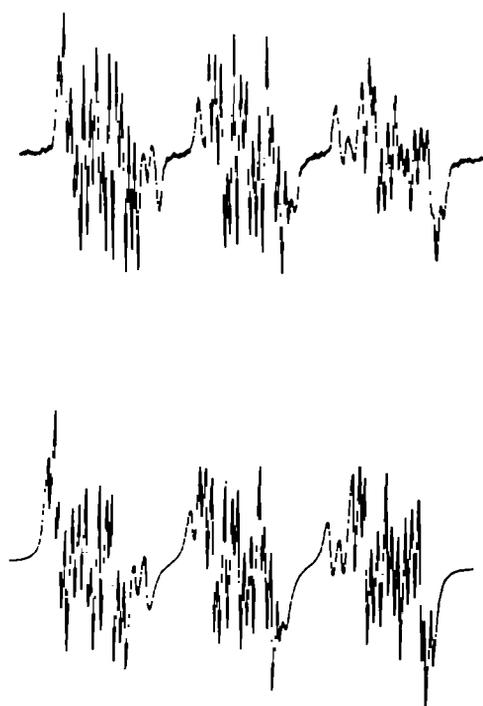
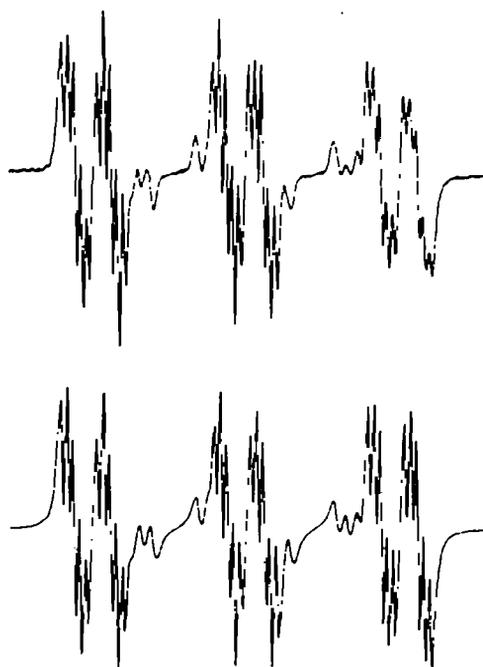


Abb. 1 ESR-Spektrum von Porphyraxid (1) in Dioxan mit einer theoretischen Rekonstruktion für die Hauptkomponente



(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
4	9.7	1.7	0.35	0.45*	•
5	9.7	2.3*	0.35	0.45*	•
1	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
4/5	8.7	2.2	0.7	•	•
1	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}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 [D₅]-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.³ In den Spektren von 4 und 5 fällt neben der bei Aminyloxiden häufig auftretenden Linienverbreiterung bei höherem Feld (verursacht durch Anisotropie des g-Faktors⁶) 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 [D₅]-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.² 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 Piloty⁸ dargestellt. 1 - Hydroxy - 2,4 - diimino - 5,5 - di([D₅]methyl)imidazolidin⁹ bzw. 1 - Hydroxy - 2 - ([¹⁵N]imino - 4 - imino - 5,5 - di([D₅]methyl)imidazolidin⁹ wurden mit zwei Tropfen einer gesättigten Lösung von $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ in 2n NaOH zum 2,4 - Diimino - 5,5 - di([D₅]methyl)imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (2) bzw. 2 - ([¹⁵N]imino - 4 - imino - 5,5 - di([D₅]methyl)imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (3) oxidiert, dann wurden 5 ml Dioxan zugesetzt, von ausgefallenen anorganischen Produkten wurde abgetrennt und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet.

2,4 - Di([D₅]imino) - 5,5 - di([D₅]methyl) - [3 - D]imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (4) und 2 - ([¹⁵N,D]imino - 4 - ([D₅]imino) - 5,5 - di([D₅]methyl) - [3 - D]imidazolidin - 1 - yl - 1 - oxid (5): Lösungen von 2 bzw. 3 in Dioxan wurden mit D₂O (etwa 5% der Menge an Dioxan) behandelt, anschliessend wurde über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und wie üblich entgast. Sämtliche Glasoberflächen wurden vorher mit D₂O 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

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