

AMINYLOXIDE—XVIII.¹

ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER TAUTOMERIE BEIM "HYDROLYSEPRODUKT DES PORPHYREXIDS"

H. G. AURICH* und J. TRÖSKEN²

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

(Received in Germany 25 October 1973; Received in the UK for publication 22 January 1974)

Abstract—The hydrolysis of porphyraxine **2a** yields **3a** and not **1a**, as was shown by means of the ¹⁵N-labelled compound **2c**. Analysis of the ESR spectra of radicals **4** derived from **3** shows that in dimethylsulfoxide these radicals exist in the tautomeric form *B* whereas in dioxan they exist in form *A*. The stabilization of form *B* in dimethylsulfoxide is shown to be due to a specific effect of the solvent.

Wir haben in der voranstehenden Arbeit mit Hilfe der ESR-Spektroskopie gezeigt, dass das Porphyrexid (**5**) in Dioxan in zwei tautomeren Formen vorliegt.¹ In diesem Zusammenhang interessierte uns wegen seiner strukturellen Aehnlichkeit das Radikal **4**, das sich von **3**, dem Hydrolyseprodukt des Porphyraxins **2**, ableiten lässt.

Die Hydrolyse des Porphyraxins

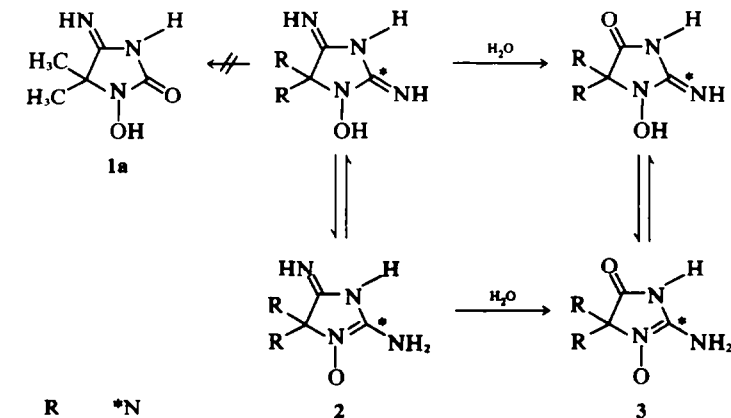
Piloty³ erhielt sowohl bei der alkalischen als auch bei der sauren Hydrolyse des Porphyraxins (**2a**) ein Produkt, dem er die Struktur **1a** zuschrieb. Die Hydrolyse des in 2-Stellung ¹⁵N-markierten Porphyraxins **2c** ergab jedoch ein Produkt, das noch das Stickstoffisotop ¹⁵N enthält, wie die massenspektrometrische Untersuchung zeigte. Damit ist sicher, dass dem Hydrolyseprodukt tatsächlich die Struktur **3** zukommt. Ob allerdings das Porphyraxin und sein Hydrolyseprodukt in der Iminohydroxylamin-Form oder entsprechend dem 2 - Amino - 5,5 - dimethyl - 1 - pyrrolin - 1 - oxid⁴ in der

Aminonitron-Form vorliegen, haben wir nicht weiter untersucht.

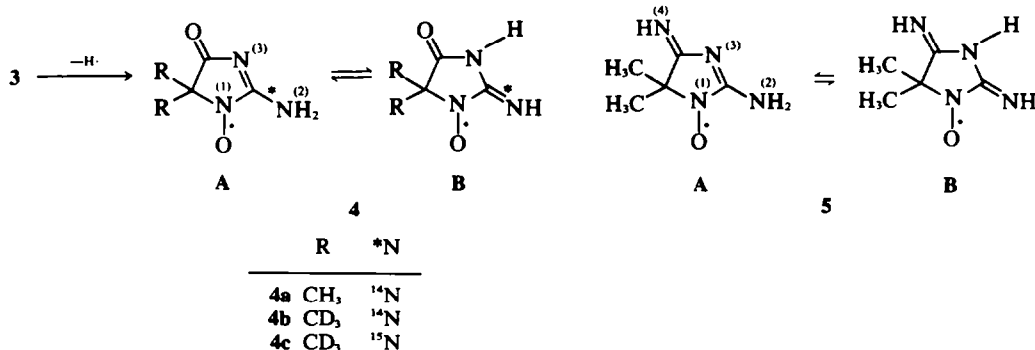
ESR-spektroskopische Untersuchung der Oxidationsprodukte von **3**

Bei der Oxidation von **3a** in wässriger Lösung erhielt Piloty³ ein farbiges Produkt, das sich nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung zersetzte. Es gelang uns, das aus **3a** entstandene Radikal **4a**, für das in Analogie zum Porphyrexid zwei tautomere Formen möglich sind, ESR-spektroskopisch zu vermessen. Wir oxidierten **3a** zunächst in wässriger Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(III), behandelten dann sofort mit Dimethylsulfoxid oder Dioxan und entfernten anschliessend das Wasser aus dem organischen Lösungsmittel durch Trocknen mit Natriumsulfat.

Nur in den beiden Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid und Dioxan erhielten wir gut aufgelöste, sehr linienreiche ESR-Spektren, die allerdings stark voneinander verschieden sind. In anderen



R	*N
a	CH ₃ , ¹⁴ N
b	CD ₃ , ¹⁴ N
c	CD ₃ , ¹⁵ N



Lösungsmitteln wurden dagegen, soweit das Radikal überhaupt löslich ist, Spektren mit sehr breiten Linien erhalten, in denen zum Teil das Vorliegen zweier Radikale angedeutet ist.

Die Analyse der Spektren von **4a** gelingt mit Hilfe der isotop-markierten Radikale **4b** und **4c** (Kopplungskonstanten Tabeller 1 und 2). Die

Tabelle 1. Kopplungskonstanten von **4** und **5** in Dimethylsulfoxid (in Gauss)

	$a_{N^1}^N$	$a_{N^2}^N$	$a_{N^3}^N$	a_2^H	$a_{CH_3}^H$
4a	11.0	1.16	0.60	2.30	0.20 (CH ₃)
4b	10.95	1.20	0.60	2.37	—
4c	11.00	1.65 ^a	0.7	2.25	—
5¹	10.4	1.7	^b	3.2	^b

^a Dublettaufspaltung durch ¹⁵N (I = ½); $a^{15N}/a^{14N} = 1.38$ theor. 1.40

^b Nicht aufgelöst

Durch die Einführung des ¹⁵N-Isotops in die 2-Position wird in beiden Fällen eine eindeutige Zuordnung der Stickstoffkopplungskonstanten möglich. Aus der Grösse der Kopplungskonstanten für N² und N³ und dem für Iminogruppen typischen Verhältnis $a^H/a_{(Imino)}^N \approx 2^5$ für das Spektrum in Dimethylsulfoxid folgt, dass dem in Dimethylsulfoxid vorliegenden Tautomeren die Struktur **B** mit der semi-cyclischen Iminogruppe, dem in Dioxan auftretenden Tautomeren die Struktur **A** mit der endocyclischen Iminogruppe zukommt.

Beim Vergleich der Kopplungskonstanten der Radikale **4** mit denen des Porphyrexid **5¹** fällt auf, dass im Tautomeren **B** die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Iminogruppe etwas verringert ist. Auch im Tautomeren **A** zeigt **4** für den Imino-Stickstoff in 3-Stellung eine etwas kleinere Kopplungskonstante als das Porphyrexid **5**. Im Gegensatz zum Porphyrexid koppelt hier auch der Amino-Stickstoff in 2-Stellung.

Tabelle 2. Kopplungskonstanten von **4** und dem Tautomeren **A** von **5** in Dioxan (in Gauss)

	$a_{N^1}^N$	$a_{N^2}^N$	$a_{N^3}^N$	a_2^H	$a_{sonstige}$
4a	8.66	0.60	1.56	0.65 u. 0.35 ^b	0.20 (CH ₃)
4b	8.67	0.60	1.60	0.65 u. 0.35 ^b	—
4c	8.69	0.85 ^a	1.55	0.65 u. 0.45 ^b	—
5¹ A	8.7	^c	2.1	0.7 u. 0.45 ^b	0.7 (N ⁴) 1.5 (H ⁴)

^a Dublettaufspaltung durch ¹⁵N (I = ½); $a^{15N}/a^{14N} = 1.42$ theor. 1.40

^b Je 1H

^c Keine Aufspaltung

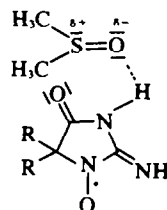
Spektren von **4b** und **4c** in Dimethylsulfoxid und in Dioxan sind gegenüber denen von **4a** ganz entscheidend vereinfacht, woraus hervorgeht, dass in **4a**, anders als beim Porphyrexid, die Protonen der beiden Methylgruppen mit zur Aufspaltung beitragen. Ausserdem zeigt sich, dass hier keine Gemische von Tautomeren vorliegen, sondern ganz offensichtlich in Dimethylsulfoxid ausschliesslich das eine, in Dioxan dagegen das andere Tautomere auftritt.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Struktur der Radikale **4–6**

Das Auftreten der beiden Tautomeren **A** und **B** ist auf einen ganz spezifischen Lösungsmittelleffekt zurückzuführen. Tatsächlich gelingt es nämlich, durch Zusatz von nur etwa 1% Dimethylsulfoxid zur Lösung von **4b** in Dioxan praktisch ausschliesslich das Tautomere **B** zu erhalten, wobei nur $a_{N^1}^N$ auf 10.3 G verringert wird, während alle anderen Kopplungskonstanten von **4b** unverändert bleiben. (Die

Verringerung von a_N^N gegenüber dem Wert in reinem Dimethylsulfoxid dürfte auf die normale Abnahme beim Uebergang von einem polaren zu einem weniger polaren Lösungsmittel zurückzuführen sein.) Auch bei Zusatz von etwa 1% Triäthylamin tritt der gleiche Effekt auf ($a_N^N = 10.2$ G), in diesem Falle ist jedoch im Spektrum von **4b** neben **B** noch eine geringe Menge des Tautomeren **A** zu erkennen. Umgekehrt beeinflusst der Zusatz von 1% Dioxan zur Lösung des Radikals in Dimethylsulfoxid das Spektrum von **4b** nicht.

Wir ziehen aus diesen Ergebnissen den Schluss, dass ohne eine spezifische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel das Tautomere **A**, das in Dioxan vorliegt, die energetisch günstigere der beiden Formen ist. Zweifellos ist jedoch **B** mit dem stärker aciden Proton der bessere Wasserstoffbrückendonator. Zusatz eines guten Wasserstoffbrückenacceptors, wie Triäthylamin oder Dimethylsulfoxid, begünstigt daher **B** entscheidend, wobei im Falle von Dimethylsulfoxid eine besonders günstige Orientierung des Lösungsmittelmoleküls diesen Effekt noch verstärken könnte.



Ganz offensichtlich ist für diesen Wechsel in der Stabilität der beiden Tautomeren von **4** die Carbonylgruppe verantwortlich. Das Porphyrexid **5** selbst liegt dagegen schon in Dioxan überwiegend in Form des Tautomeren **B** mit exocyclischer Iminogruppe vor, beim Uebergang zum Lösungsmittel Dimethylsulfoxid sinkt dann lediglich der Anteil des Tautomeren **A** mit endocyclischer Iminogruppe bis auf einen sehr kleinen Rest weiter ab.

EXPERIMENTELLER TEIL

Aufnahme und Simulation der ESR-Spektren erfolgte wie unter.¹

Die Hydrolyse der Porphyreline **2a-c** wurde nach,³ allerdings mit wesentlich kleineren Ansätzen, durchgeführt. Man kocht eine Lösung von 125 mg **2** (mit Kristallalkohol) und 200 mg Ba(OH)₂ in 1 ml H₂O 3 h unter Rückfluss, fällt das Barium mit verd. H₂SO₄ quantitativ als BaSO₄ aus, zentrifugiert ab und dampft die Lösung ein. Nach Umkristallisieren aus Aethanol wurden erhalten:

1 - Hydroxy - 2 - imino - 5,5 - dimethyl - 4 - imidazolidon (**3a**)³ aus **2a** mit 63% Ausb.

1 - Hydroxy - 2 - imino - 5,5 - di([D₃]methyl) - 4 - imidazolidon (**3b**) aus **2b**³ mit 68% Ausb. MS (70 eV): $m/e = 149$ (M⁺).

1 - Hydroxy - 2 - ([¹⁵N]imino) - 5,5 - di([D₃]methyl) - 4 - imidazolidon (**3c**) aus **2c**³ mit 70% Ausb. MS (70 eV): $m/e = 150$ (M⁺).

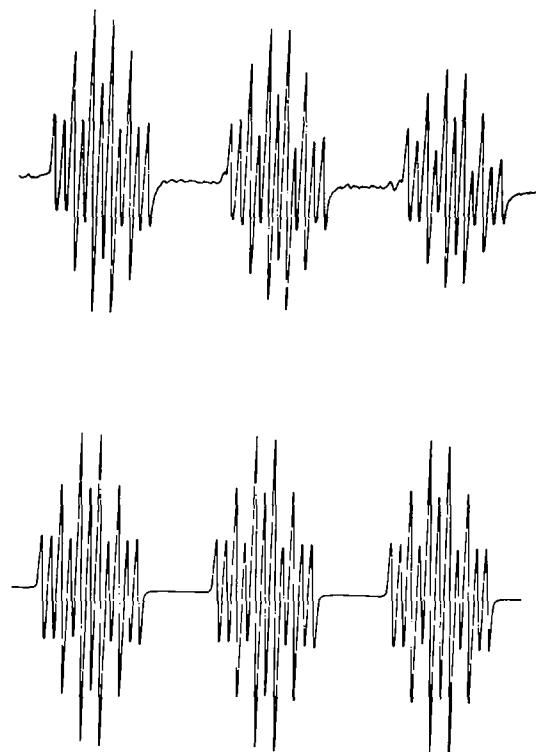


Abb 1. ESR-Spektrum von **4b** in Dimethylsulfoxid mit theoretischer Rekonstruktion.

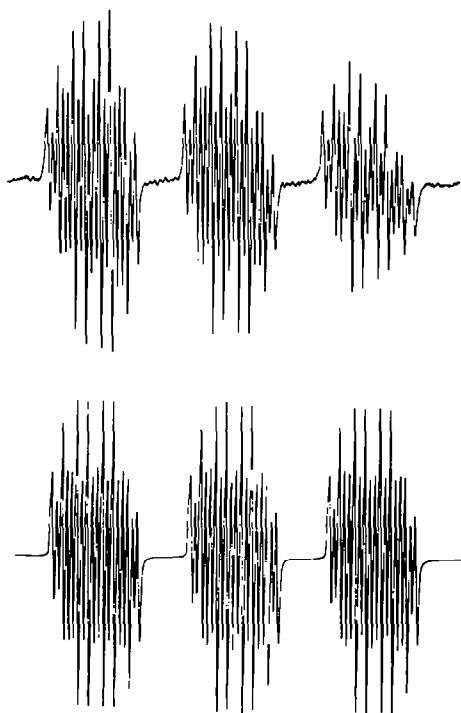


Abb 2. ESR-Spektrum von **4b** in Dioxan mit theoretischer Rekonstruktion.

Die Lösungen der Radikale **4** wurden durch Oxidation von **3** mit $K_3[Fe(CN)_6]$ wie unter¹ erhalten: 2-Imino-5,5-dimethyl-4-imidazolidon-1-yl-1-oxid (**4a**), 2-Imino-5,5-di([D₃]methyl)-4-imidazolidon-1-yl-1-oxid (**4b**), 2([¹³N]-Imino)-5,5-di([D₃]methyl)-4-imidazolidon-1-yl-1-oxid (**4c**).

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

LITERATUR

- ¹XVII. Mitt.: H. G. Aurich und J. Trösken, *Tetrahedron*, **30**, 2515 (1974)
²Teil der Dissertation J. Trösken, Univ. Marburg 1972. Auszugsweise vorgetragen: Euchem-Konferenz über organische Radikale 1972 in Elmau
³O. Piloty und W. Vogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 1283 (1903)
⁴A. R. Forrester und R. H. Thomson, *Spectrochim. Acta* **19**, 1481 (1963)
⁵H. G. Aurich und J. Trösken, *Chem. Ber.* **105**, 1216 (1972)