

OTTO NEUNHOEFFER und ADOLF SITTE¹⁾

Von Indoanilinen abgeleitete Radikale

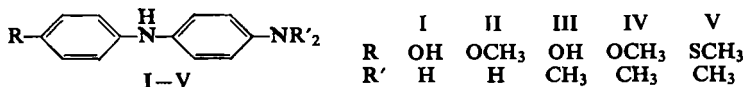
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 14. November 1961)

Die Oxydation der Dihydroverbindungen von Indoanilinen und ihren Derivaten führt über eine in einigen Fällen isolierbare, radikalische Zwischenstufe. Differenzen bei der chemischen und physikalischen Indizierung des Radikalcharakters derselben lassen sich mit der Bildung von π -Komplexen deuten. Pikrinsäure als Anion führt zur Auflösung dieser aus zwei Radikalkationen bestehenden π -Komplexe.

Radikationen vom Semichinontyp stehen im Redox-Gleichgewicht mit Hydrochinon- und Chinonform. Falls es gelingt, das Radikation als schwerlösliches Salz abzuscheiden, kann unter Umständen die radikalische Oxydationsstufe, auch wenn sie im Gleichgewicht nur in geringer Menge vorhanden ist, rein isoliert werden. O. NEUNHOEFFER und P. HEITMANN²⁾ hatten zu diesem Zweck die Methode der Oxydation von Leukoverbindungen mit Silberperchlorat, die von E. WEITZ und H. SCHWECHTEN³⁾ angegeben und auch von R. I. WALTER⁴⁾ angewandt wurde, so verfeinert, daß die Isolierung der Radikale auch in schwierigen Fällen möglich wurde. Bei dem Radikal des Bindschedlerschen Grüns streuten jedoch bisweilen die gemessenen Werte des radikalischen Anteils in kaum erklärbarer Weise. Wir dehnten daher unsere Untersuchungen auf Indoaniline aus, was insbesondere auch im Hinblick auf die Blaukomponente in der Farbphotographie von Interesse war.

Unsere Ausgangsverbindungen waren *p*-Amino-*p'*-hydroxy-diphenylamin (I), dessen Methylderivate II, III, IV und das Schwefelanalogue V.



I wurde nach F. ULLMANN und K. JÜNGEL⁵⁾ dargestellt, II analog mit *p*-Anisidin anstelle von *p*-Amino-phenol. III gewann man durch Reduktion von Phenolblau, das durch gemeinschaftliche Oxydation von Phenol und *p*-Amino-dimethylanilin erhalten worden war⁶⁾. IV entstand durch Kondensation von *p*-Acetamino-dimethylanilin mit *p*-Jod-anisol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferjodid⁷⁾; die Vorschrift wurde in einigen Punkten ergänzt. Die Synthese des unbekanntes V gelang analog der von IV mit *p*-Jod-thioanisol.

Zur Oxydation wurde jeweils die Lösung der Leukoverbindung in absol. Aceton mit 0.2*n* acetonischer Silberperchloratlösung versetzt. In jedem Fall färbte sich die

1) Aus der Diplomarbeit A. SITTE, Berlin 1961.

2) Chem. Ber. 92, 245 [1959].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2307 [1926]; 60, 1023 [1927].

4) J. Amer. chem. Soc. 77, 5999 [1955].

5) Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1077 [1909].

6) R. GNEHM, J. prakt. Chem. 69, 161 [1904]; L. F. FIESER und H. T. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. 61, 376 [1939]; P. W. VITTUM und G. H. BROWN, ebenda 68, 2235 [1946].

7) H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1321 [1920].

Lösung sofort, und es fiel die dem zugesetzten Silbersalz äquivalente Silbermenge aus. Bei genauer Beobachtung konnte eine stufenweise Farbänderung festgestellt werden, beispielsweise:

| Amin | Molverhältnis Amin:AgClO ₄ | |
|------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| | 1: ≤ 1 | 1:2 |
| I | rotviolett | tiefblau |
| II | violettblau | blauviolett (intensivere Färbung) |
| III | blau | blau (intensivere Färbung) |

Bei I, II und III ließen sich durch Äther- oder Petrolätherzusatz zur Acetonlösung keine kristallinen Reaktionsprodukte gewinnen. Meistens wurden blaue, violette oder schwarze Schmierer erhalten. Bei III entstand zwar mit Petroläther zunächst eine kristalline, äußerst hygroskopische Fällung, die jedoch schon auf der Nutsche zu einer blauen Schmiere zerließ. Es erscheint möglich, daß sich bei I und III aus dem Radikalsalz ein Proton und das Anion abspaltet unter Bildung eines Radikalbetains. Diese neigen aber zur Verharzung; über diese Verbindungsklasse soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Die Bildung eines Radikalbetains ist bei IV nicht möglich. Nach Oxydation von IV mit 0.8 Äquivalent Silberperchlorat ließen sich durch Ätherzusatz aus der Acetonlösung blauviolette, glänzende Kristalle abscheiden. Die reduktometrische Titration einer Lösung derselben mit Titan(III)-Salz entsprach im Mittelwert einem Radikalgehalt von 96.5%. Für den radikalischen Zustand spricht auch, daß die blauviolette Lösung bei Zusatz einer benzolischen Hexaphenyläthanlösung entfärbt wurde. Beim Schütteln mit Luft trat unter Bildung von Tritylperoxyd die Färbung wieder auf. Die Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz⁸⁾ bewies zwar den Radikalcharakter, jedoch betrug er auf Grund der qualitativen Abschätzung nur wenige Prozent. Die Bestimmung der Suszeptibilität mit Hilfe der magnetischen Waage⁹⁾ ergab einen Radikalanteil von maximal 5%.

Die chemischen und die physikalischen Methoden schienen sich also zu widersprechen. Eine Erklärung bietet die Annahme eines leicht dissoziierenden Assoziationsproduktes, bei dem jeweils zwei ungepaarte Elektronen ihre Spinmomente kompensieren. Ein Hinweis in dieser Richtung ergab sich aus der Tatsache, daß verdünnte Lösungen ein stärkeres Resonanzsignal zeigten als konzentrierte.

Wir hielten es auf Grund unserer früheren Erfahrungen nicht für wahrscheinlich, daß sich ein zweifach positiv geladenes Hydrazinderivat bildet. Dagegen erschien uns die Bildung eines π -Komplexes, bei dem das eine Radikalmolekül als Elektronendonator und das andere als Elektronenacceptor wirkt, als durchaus möglich, da sich wegen der Gleichheit der Partner zusätzlich eine Resonanzstabilisierung ergeben müßte. Eine Störung einer derartigen Assoziation war bei der festen Substanz durch ein räumlich ausgedehntes Anion zu erwarten, das zu einem Kristallgitter führt, in dem eine Kompensation der Spinmomente der einzelnen Elektronen nicht möglich ist. Im festen Zustand und in der Lösung könnte sich eine Spaltung des ursprünglichen π -Komplexes dadurch ergeben, daß man ein Anion von Donator- oder

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. G. SCHOFFA und Herrn O. RISTAU, Inst. für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, daß sie uns die Messungen ermöglichten.

⁹⁾ Die Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Humboldt-Universität durchgeführt. Herrn Dr. HABERDITZEL und Mitarbb. möchten wir für ihre Hilfe danken.

Acceptoreigenschaften verwendet. Falls sich mit diesem ein neuer π -Komplex bildet, ist eine Kompensation der Spinnomente nicht mehr möglich. Das Perchlorat-Anion erfüllt keine dieser beiden Bedingungen, denn nach G. WENTZEL¹⁰⁾ unterscheidet sich sein Raumbedarf nicht wesentlich von dem des Chloridions und bei seiner ausgesprochen stabilen Elektronen-anordnung ist auch nicht mit Donator- oder Acceptoreigenschaften zu rechnen.

Für die Auswahl eines in diesem Hinblick geeigneten Anions fanden sich einige Hinweise in der Literatur. Das von H. WIELAND und E. WECKER¹¹⁾ dargestellte und von K. H. HAUSSER und H. KAINER¹²⁾ näher untersuchte Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-ammennium-Kation hat als Tetrachlorantimonat einen Radikalcharakter von ca. 77%. Die Autoren¹²⁾ machen auf Grund IR-spektroskopischer Messungen Aussagen über die Natur des assoziierten Anteils. Die Verschiebung der N—H-Bande nach längeren Wellen weist auf die Bildung einer Wasserstoffbrücke. Der Ersatz des Wasserstoffatoms am zentralen Stickstoffatom durch Methyl führt dementsprechend zu einer Steigerung des Radikalcharakters.

Wir fanden bei dem Radikalperchlorat von IV ebenfalls eine Verschiebung der N—H-Bande gegenüber IV. Weitere Hinweise über den Einfluß des Anions ergaben sich aus den zahlreichen Untersuchungen an Wursters Rot und verwandten Verbindungen. Hier läßt sich in einzelnen Fällen sowohl eine diamagnetische, wie eine paramagnetische Form isolieren. Bei Wursters Rot selbst, bei dem mit den üblichen Anionen nur die diamagnetische Form erhalten wird, fanden G. K. HUGHES und N. S. HUSH¹³⁾ ein paramagnetisches Cyanoferrat(II). Dies läßt sich unter der Voraussetzung, daß in den diamagnetischen Salzen π -Komplexe vorliegen, sowohl sterisch wie durch eine gewisse Donatoreigenschaft des Cyanoferrat(II)-Ions erklären.

Die Umsetzung von IV mit Kalium-cyanoferrat(III) erwies sich wegen der ungünstigen Löslichkeitseigenschaften der Reaktionspartner als nicht durchführbar. Wir fanden im Silberpikrat eine acetonlösliche Substanz von geeigneten Löslichkeitseigenschaften, deren Anion sowohl den räumlichen Anforderungen genügt, als auch Acceptoreigenschaften hat. Die Radikalpikrate lassen sich durch Zusatz von Äther oder Petroläther zur Acetonlösung abscheiden. Die ersten Radikalpikrate hatten WERTZ und SCHWECHTEN³⁾ durch Oxydation von Aminen mit Blei(IV)-oxyd und Pikrinsäure erhalten. WALTER⁴⁾ oxydierte Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-amin mit Silberpikrat und Pikrinsäure. Wir benutzten erstmalig ausschließlich Silberpikrat in Aceton. Aus IV erhielt man bräunlichviolette Kristalle von der analytischen Zusammensetzung des Radikalpikrates. Bei Messungen mittels der magnetischen Waage wurde beim ersten Versuch ein Radikalgehalt von etwa 27% gefunden. Bei der Wiederholung stellten wir fest, daß sich das Radikalpikrat in der Acetonlösung, insbesondere in Gegenwart des ausgeschiedenen Silbers, verändert, wobei diamagnetische Verbindungen gebildet werden. Die feste Substanz ist dagegen längere Zeit beständig. Führt man die Oxydation und Ausfällung innerhalb einer Minute durch, so besitzt das Produkt etwa 96% Radikalgehalt. Damit ist bewiesen, daß Derivate von Indoanilinen monomolekulare Radikalsalze bilden können. Unsere Überlegungen über den Einfluß des Anions sind hierdurch bestätigt. Das IR-Spektrum eines derartigen Präparates zeigt eine stark verbreiterte N—H-Bande, jedoch keine ins Gewicht fallende Verschiebung.

¹⁰⁾ Naturwissenschaften 10, 465 [1922].

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 699 [1910].

¹²⁾ Chem. Ber. 86, 1563 [1953].

¹³⁾ J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 81, 48 [1947].

Die Oxydation von I und II mit Silberpikrat ergab keine günstigeren Ergebnisse als diejenige mit Silberperchlorat. Kristallisierte Oxydationsprodukte aus III waren nicht einheitlich. Offensichtlich sind die Lage des Gleichgewichts, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung oder die Löslicheitseigenschaften für die Isolierung des Radikals in diesem Fall ungünstig.

Die schwefelanalogue Verbindung V ergab mit Silberperchlorat ein Radikalperchlorat, das sich in blauvioletten glänzenden Kristallen abschied. Die Titration mit Titan(III)-Salz ergab den Wert der radikalischen Oxydationsstufe. Auch die Umsetzung mit Hexaphenyläthan verlief wie oben beschrieben. Die magnetischen Eigenschaften stimmten dagegen weitgehend mit denen der sauerstoffanalogen Verbindung überein. Die paramagnetische Elektronenresonanz zeigte nur ein schwaches Signal, und die magnetische Waage ergab keinen nachweisbaren Paramagnetismus. Die Umsetzung von V mit Silberpikrat führte dagegen zu einem grünen, kristallinen Produkt, das bei der Messung mit der magnetischen Waage einen radikalischen Anteil von etwa 77% zeigte. Der assoziationsverhindernde Einfluß des Pikrations war also auch hier wirksam.

Die Leukobase von α -Naphtholblau, die bisher noch nicht beschrieben war, ergibt bei der Oxydation mit Silberperchlorat kein Radikal, sondern nur Indophenolblau neben unverändertem Ausgangsprodukt. Neben einer besonders ungünstigen Lage des Gleichgewichtes dürfte die Löslichkeit der einzelnen Reaktionspartner hier mitsprechen. Störungen bei der Blaukomponente der Farbphotographie durch Radikalbildung sind daher unwahrscheinlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Acetyl-p-dimethylamino-p'-methoxy-diphenylamin: Bei der Darstellung des *p*-Dimethylamino-*p'*-methoxy-diphenylamins (IV) nach H. WIELAND⁷⁾ konnte durch die Verwendung von Schutzgas und kleine Dithionitzusätze zu den alkalischen Lösungen die Aufarbeitung vereinfacht und die Ausbeute verbessert werden. Daß die Kondensation des *N*-Acetyl-*p*-amino-dimethylanilins und des *p*-Jod-anisols primär ohne Abspaltung der Acetylgruppe verläuft, konnte durch die Isolierung der reinen Acetylverbindung von IV nachgewiesen werden. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 94–95°. Leicht lösl. in Methanol, Äthanol, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äther; mäßig lösl. in Petroläther. Mit Oxydationsmitteln tritt eine rotviolette Färbung auf.

$C_{17}H_{20}N_2O_2$ (284.4) Ber. C 71.80 H 7.09 N 9.85 Gef. C 71.79 H 6.94 N 9.75

p-Dimethylamino-p'-methylmercapto-diphenylamin (V): 9.5 g *p*-Jod-thioanisol, 6 g *N*-Acetyl-*p*-amino-dimethylanilin, 2.7 g Kaliumcarbonat und ein inniges Gemisch von 0.1 g Jod, 0.2 g Kupfer(I)-jodid und 0.3 g Naturkupfer C werden in 40 ccm Tetralin 22 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben, nach dem Abkühlen das Wasser abgossen und der erstarrte, schmierige braune Rückstand auf Ton gestrichen. Man nimmt dann mit Äthanol auf, filtriert, verjagt das Äthanol und erhitzt den Rückstand 3 Stdn. mit 35 ccm konz. Salzsäure und 10 g Zinn(II)-chlorid unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Äther und Wasser versetzt. Die beim Durchschütteln ausfallende krümlige oder kristalline Substanz wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, rasch unterkühlt und dann in dithionithaltige, wäßrige Natronlauge eingegossen. Man saugt dann ab, wäscht mit dithionithaltigem Wasser, preßt auf Ton ab und trocknet im Exsikkator. Ausbeute an Rohprodukt 3.1 g (31.6% d. Th.). Aus Ligroin farblose bis blaßgrüne Kristalle, Schmp. 62–63°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{18}N_2S$ (258.4) Ber. C 69.72 H 7.02 N 10.84 Gef. C 69.68 H 7.00 N 10.80

p-Dimethylamino-*p*'-methoxy-diphenylammenium-perchlorat: 120 mg *IV* werden in 10 ccm absol. Aceton unter Rühren mit 2 ccm 0.2*n* Silberperchlorat versetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefblau. Nach einigen Minuten wird die dem Silberperchlorat äquivalente Silbermenge (47.2 mg) abfiltriert. Aus dem tiefblauen Filtrat wird mit absol. Äther das Reaktionsprodukt in blavioioletten, glänzenden Kristallen ausgefällt. Aussehen und Farbe hängen von den Fällungsbedingungen ab. Nach dem Abfiltrieren wird mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sehr leicht lösl. in Glykol-monoäthyläther und Dimethylformamid, leicht lösl. in Aceton, Äthanol, Methanol, Eisessig und Nitromethan (blau); mäßig lösl. in Wasser (violett) und Chloroform (türkis).

$C_{15}H_{18}ClN_2O_5$ (341.8) Ber. N 8.20 Gef. N 8.20

p-Dimethylamino-*p*'-methoxy-diphenylammenium-pikrat: Eine Lösung von 120 mg *IV* in 5 ccm Aceton wird unter Rühren mit einer Lösung von 75 mg Silberpikrat in 8 ccm Aceton versetzt. Man schüttelt 1 Min., filtriert das ausgeschiedene Silber aus der grünblauen Lösung ab und fällt mit Petroläther das Radikalpikrat als braunvioioletten, kristallinen Niederschlag aus. Schmp. unter Zers. in Abhängigkeit von der Art des Erhitzens zwischen 92 und 103°. Ausb. 78 mg (74% d. Th.).

$C_{21}H_{20}N_5O_8$ (470.4) Ber. C 53.62 H 4.29 N 14.89 Gef. C 53.38 H 4.34 N 14.74

p-Dimethylamino-*p*'-methylmercapto-diphenylammenium-perchlorat wird analog zur entsprechenden Sauerstoffverbindung erhalten. Ausb. 81% d. Th. Die braunvioioletten, kupferglänzenden Kristalle sind mäßig lösl. in Aceton, Äthylglykol, Nitromethan mit blauer Farbe, mit blaugrüner in Methanol, Äthanol, Eisessig, mit grüner in Nitrobenzol und Chloroform.

$C_{15}H_{18}ClN_2O_4S$ (357.8) Ber. N 7.83 Gef. N 7.74

p-Dimethylamino-*p*'-methylmercapto-diphenylammenium-pikrat wird mit 73-proz. Ausbeute analog zur entsprechenden Sauerstoffverbindung erhalten. Die grünen, glänzenden Kristalle lösen sich — deutlich schlechter als die Methoxyverbindung — in Eisessig mit grünblauer, in allen anderen Lösungsmitteln mit grüner Farbe.

$C_{21}H_{20}N_5O_7S$ (486.5) Ber. C 51.85 H 4.14 N 14.40 Gef. C 51.99 H 4.57 N 14.51