

OTTO NEUNHOEFFER und PETER HEITMANN

Über freie Radikale mit Betain-Grenzstrukturen¹⁾

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 29. Oktober 1962)

Geeignet substituierte *p*-Hydroxy-triphenylamine geben bei der Dehydrierung Radikale, die gegen Sauerstoff unempfindlich sind. Hiervon ist das 4-[Bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-amino]-2.6-di-*tert*-butyl-phenoxy-(1) besonders stabil. Sein hohes Dipolmoment läßt darauf schließen, daß Betain-Grenzstrukturen wesentlich an seinem mesomeren Grundzustand beteiligt sind. Durch Oxydation lassen sich die Radikale in die entsprechenden Chinonimmoniumsalze überführen.

Bei einigen Stickstoffradikalen wird in der Literatur eine gewisse Anteiligkeit zwitterionischer Grenzstrukturen diskutiert. Jedoch dürfte deren Gewicht in den erwähnten Fällen nur gering sein, da der kationische Charakter des betrachteten Stickstoffatoms in der Struktur dieser Verbindungen nicht begründet ist. Beispielsweise kann man bei dem von ST. GOLDSCHMIDT und K. RENN²⁾ beschriebenen α,α -Diphenyl- β -pikryl-hydrazyl Grenzstrukturen formulieren, bei denen die Hydrazinstickstoffatome entweder eine positive oder eine negative Ladung tragen. Auch Grenzstrukturen, ausgehend von einer *aci*-Nitroform mit negativer Ladung am Sauerstoff und der positiven Ladung an einem der beiden Hydrazinstickstoffatome, können diskutiert werden³⁾. Jedoch ist eine strukturelle Gegebenheit für einen stark basischen Charakter eines der beiden Hydrazinstickstoffatome nicht vorhanden. Auch bei den von H. WIELAND und M. OFFENBÄCHER⁴⁾ gefundenen radikalischen Dehydrierungsprodukten der *N,N*-Diaryl-hydroxylamine wird man zwar der polaren Grenzstruktur mit der negativen Ladung am Sauerstoff und dem einsamen Elektron und der positiven Ladung am Stickstoff beträchtliches Gewicht beilegen müssen, jedoch ist auch hier ein ausgesprochen kationischer Charakter des Stickstoffs durch die Struktur nicht bedingt. EU. MÜLLER und Mitarbb.⁵⁾ diskutieren für die Phenoxy-Radikale eine Anteiligkeit zwitterionischer Formen mit positiver Ladung an einem Kohlenstoffatom. Das Elektronenspinresonanzspektrum ergibt in diesen Fällen aber erwartungsgemäß, daß den polaren Strukturen nur ein geringes Gewicht zukommt.

Eine Begünstigung der polaren Struktur erwarteten wir bei den Dehydrierungsprodukten von *p*-Hydroxy-triarylaminen, da deren zentrales Stickstoffatom hierbei bis zu einem gewissen Grad den Charakter einer stark basischen und damit zum Ladungsausgleich besonders geeigneten Quartärbase annimmt. Die Möglichkeit, sehr stabile Radikalsalze aus *p*-substituierten Triarylaminen darzustellen, hatten wir

1) Aus der Dissertat. von P. HEITMANN, Berlin 1962.

2) Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 628 [1922].

3) Vgl. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 457, 482, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

4) Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2111 [1914].

5) Chem. Ber. 91, 2682 [1958].

in einer früheren Untersuchung⁶⁾ nachgewiesen. Bei den im folgenden beschriebenen Verbindungen sollte es sich um Radikale handeln, bei denen zwitterionische Grenzstrukturen vom Ammeniumphenolat-Typ mit einer Ladungstrennung über mehrere Atome hinweg ganz wesentlich anteilig werden. Grundsätzlich sollte hierbei die Frage geklärt werden, inwieweit der Aufwand für die Ladungstrennung durch den Energiegewinn der Mesomerie gedeckt werden kann. Um Substanzen von einer gewissen Stabilität zu erhalten, war das Ziel der ersten Synthese das 4-Hydroxy-4'-4''-bis-dimethylamino-triphenylamin (I), denn bei den früheren Untersuchungen von Triarylammenium- und Diarylammenium-Radikalen⁶⁾ war die Erhöhung der Stabilität durch Substitution mit der Dimethylamino-Gruppe deutlich hervorgetreten.

Über die Darstellung von I berichteten wir früher anlässlich der Schilderung eines neuen Verfahrens zur Synthese von Triarylaminen⁷⁾.

Schüttelt man die ätherische Lösung von I mit Bleidioxid oder frisch gefälltem Silberoxyd, so färbt sie sich sofort blau. Mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz war die Bildung eines freien Radikals in der frischen Lösung nachweisbar. Schon innerhalb weniger Minuten verblaßt die Farbe jedoch, wobei das Resonanzsignal entsprechend schwächer wird. In Chloroform entsteht ebenfalls eine blaue, in Nitrobenzol eine grüne Färbung, die intensiver und etwas beständiger sind als die in Benzol. Offensichtlich wird die Intensität der Färbung und die Stabilität der gebildeten Verbindung vergrößert, wenn das Lösungsmittel die polare Grenzstruktur des gelösten Radikals begünstigt. Eine Isolierung des Radikals war aber auch in diesen Fällen nicht möglich. Die Analysen der aus der Chloroformlösung isolierten Folgeprodukte stimmen in ihren Werten für C, H und N vollständig mit den Werten des Radikals überein. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben einen Wert, der in der Nähe eines Dimerisationsproduktes liegt. Jedoch gelang die Isolierung eines einheitlichen Umsetzungsproduktes nicht. Wir nehmen an, daß im Sinne der Ergebnisse, die R. PUMMERER und seine Schule⁸⁾ sowie ST. GOLDSCHMIDT, E. SCHULZ und H. BERNARD⁹⁾ bei der Dehydrierung von Phenolen gefunden haben, eine Dimerisierung des primär gebildeten Radikals in *o*-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe stattfindet. Dieses Umsetzungsprodukt ist seinerseits natürlich wieder Dehydrierungsreaktionen zugänglich, wodurch sich erklärt, daß die Isolierung einer einheitlichen Substanz nicht gelang.

CL. D. COOK und Mitarbb.¹⁰⁾ sowie EU. MÜLLER und seine Schule¹¹⁾ konnten zeigen, daß die Dimerisierung von Phenoxy-Radikalen wirksam unterbunden wird, wenn die zum Sauerstoffatom *o*- und *p*-ständigen Wasserstoffatome durch tert.-Butylgruppen substituiert sind. Wir stellten daher aus 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol und Lithiumbis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amid in der beschriebenen Weise⁷⁾ das 4-Hydroxy-4'-4''-bis-dimethylamino-3,5-di-tert.-butyl-triphenylamin (II) dar. Dieses ist wesentlich

6) O. NEUNHOEFFER und P. HEITMANN, Chem. Ber. **92**, 245 [1959].

7) O. NEUNHOEFFER und P. HEITMANN, Chem. Ber. **94**, 2511 [1961].

8) Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1472, 2957 [1914]; **52**, 1403, 1414 [1919]; **59**, 2162 [1926]; **61**, 1102 [1928].

9) Liebigs Ann. Chem. **478**, 1 [1930].

10) J. Amer. chem. Soc. **75**, 6242 [1953]; J. org. Chemistry **18**, 261 [1953].

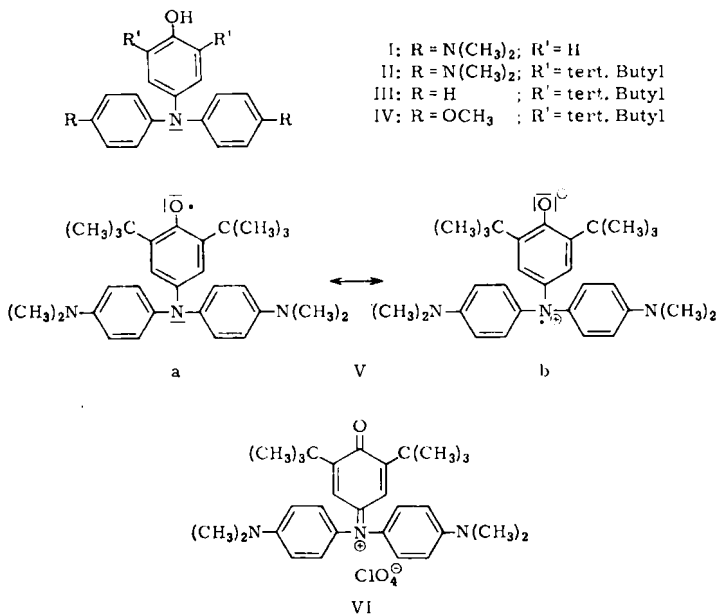
11) Chem. Ber. **87**, 922 [1954].

stärker autoxydabel als I und kann daher nur unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen rein erhalten werden. Nach der paramagnetischen Elektronenresonanz enthalten sowohl die durch Autoxydation angefärbten festen Präparate als auch die entsprechenden Lösungen beträchtliche Mengen eines freien Radikals.

Zur Reindarstellung dieses Radikals (V) dehydriert man die ätherische Lösung von II mit einem geringen Überschuß an frisch gefälltem Silberoxyd. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren beim Einengen kaffeebraune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194–196° (Zers.) aus.

Bei der Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz von V wird ein Signal erhalten, das hinsichtlich seiner Intensität mit dem vom Diphenyl-pikryl-hydrazyl herrührenden vergleichbar ist. Sowohl die Analysendaten als auch das in Benzol ermittelte Molekulargewicht sprechen eindeutig dafür, daß es sich hierbei um das 4-[Bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-amino]-2.6-di-*tert*-butyl-phenoxy(1) handelt. Daß bei der Dehydrierung tatsächlich das Wasserstoffatom der phenolischen Hydroxygruppe entfernt wurde, geht aus der Tatsache hervor, daß im IR-Spektrum von V die bei II gut ausgeprägte OH-Bande fehlt.

Bequemer und auch in besserer Ausbeute (fast 80%) erhält man das Radikal V, wenn man II nicht mit Silberoxyd, sondern mit *p*-Benzochinon dehydriert, wobei man zweckmäßig in Aceton arbeitet, in dem das Radikal viel schwerer löslich ist als die Ausgangssubstanz und daher ausfällt. Daß es sich bei der Bildung des Radikals um



ein reversibles Redoxsystem handelt, geht daraus hervor, daß man durch einen reichlichen Überschuß von Hydrochinon V auch wieder in II zurückverwandeln kann. Auch Raney-Nickel überführt V in äthanolischer Lösung wieder in II, in diesem Fall

rein und in guter Ausbeute isolierbar. Hydrazobenzol reduziert V ebenfalls zu II. Diese Reaktion eignet sich vorzüglich zur quantitativen Bestimmung des Radikalgehaltes in Lösungen von V, wobei das intensiv farbige Radikal selbst als Indikator dient. Man beobachtet einen Farbumschlag von Blaugrün nach einem blassen Orangegelb, der Farbe des gebildeten Azobenzols. Bei einer derartigen Titration des nach dem Chinonverfahren hergestellten V ergab sich der Radikalgehalt zu fast 100%.

Überraschend ist die Stabilität von V. Beim Aufbewahren an der Luft sinkt der Schmp. zwar langsam ab; bei einem 2 Monate alten Präparat beispielsweise etwa um 10–20°. Ein Präparat, das, unter Stickstoff abgeschmolzen, aufbewahrt worden war, hatte seinen Schmp. nicht geändert. Nach dreistündigem Durchleiten von Sauerstoff durch eine benzolische Lösung zeigte die Titration einen unveränderten Radikalgehalt an. Hierin unterscheidet sich unser Radikal deutlich vom 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy(1), das mit Sauerstoff leicht unter Bildung eines chinoliden Peroxyds reagiert. Die Radikallösungen werden beim Schütteln mit wäbrigem Alkali nicht verändert, wohl aber unter dem Einfluß von Säuren. Die Säurezersetzung führt zur hydrolytischen Abspaltung von 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4), verläuft also ähnlich wie bei Chinoniminen. Wie weiter unten gezeigt wird, begünstigt Säureeinwirkung die Disproportionierung des Radikals, wodurch es zur Ausbildung der leicht hydrolysierbaren Chinonimmoniumverbindung kommt.

Die beiden *p*-ständigen Dimethylaminogruppen tragen zweifellos zu der ungewöhnlichen Stabilität des Radikals V bei. Jedoch beobachtet man auch bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-triphenylamins (III) mit Silberoxyd eine Rotviolett färbung, die auf die Bildung eines Radikals schließen läßt. Die Farbe der Lösung blieb in Abwesenheit von Silber über Wochen erhalten, was auf eine beträchtliche Beständigkeit des Radikals schließen läßt. Die Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz ergab ein sehr starkes Signal. Die Titration mit Hydrazobenzol zeigte bei frisch bereiteten Lösungen 80% des theoretisch zu erwartenden Radikalgehaltes. Eine Isolierung des Radikals in kristallisierter Form gelang jedoch auch bei wiederholten Versuchen nicht. Dehydrierung mit *p*-Benzochinon kam bei III ebenfalls nicht in Frage, da die ungünstige Lage des Redoxpotentials hier einen großen Chinonüberschuß erfordert hätte und die Löslichkeitsverhältnisse eine einfache Abtrennung des Radikals wie bei V nicht ermöglichten. Ähnlich verhielt sich das 4-Hydroxy-4',4''-dimethoxy-3.5-di-tert.-butyl-triphenylamin (IV). Nach der Dehydrierung mit Silberoxyd in ätherischer Lösung ließen sich durch Titration mit Hydrazobenzol 96% der theoretisch zu erwartenden Radikalmenge nachweisen. Dennoch gelang es auch hier nicht, aus den ebenfalls wochenlang haltbaren, blauen Lösungen das Radikal in kristallisierter Form rein abzuscheiden.

Für die Charakterisierung des Radikals V wesentlich sind die beiden Grenzstrukturen a und b. A entspricht der Phenoxystruktur mit dem ungepaarten Elektron am Sauerstoff, während die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome intakt sind. In b trägt das Sauerstoffatom eine negative Ladung, während sich an dem zentralen Stickstoffatom ein ungepaartes Elektron und damit eine positive Ladung befindet. Außerdem lassen sich noch zahlreiche weitere unpolare und polare, aber weniger gewichtige Grenzstrukturen konstruieren.

Eine ungefähre Vorstellung über die Anteiligkeit der Struktur a am mesomeren Grundzustand des Radikals V vermittelt das Dipolmoment. Bei Annahme einer vollständigen Ladungstrennung entsprechend Formulierung a wäre ein Dipolmoment in der Größenordnung von $\mu = e_0 \cdot l = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ esE} \cdot 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 27.4 \text{ D}$ zu erwarten. Der aus *DK*-Messungen von benzolischen Lösungen gewonnene Wert beträgt $\mu_V = 8.7 \text{ D}$ (Zum Vergleich: $\mu_{II} = 2.9 \text{ D}$). Der Vergleich des berechneten μ -Wertes mit dem tatsächlich gefundenen beweist, daß die unpolaren Grenzstrukturen am mesomeren Grundzustand von V überwiegen, er zeigt aber auch, daß der Anteil der Betain-Strukturen (wohl vor allem von b) mit größenordnungsmäßig 30% recht erheblich ist und die Eigenschaften des Radikals wesentlich beeinflussen muß.

Dementsprechend zeigt V beim Lösen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität eine deutliche Solvatochromie. Tetrachlorkohlenstoff löst mit grüner, n-Heptan, Benzol, Äther, Anisol und Chloroform mit bläulich grüner, Aceton mit grünstichig blauer und Methanol mit rein blauer Farbe. Die Absorptionskurven der Lösungen in n-Heptan, Aceton und Methanol zeigen in der angegebenen Reihenfolge in Beziehung auf die längstwellige Absorptionsbande ein Maximum bei 650, 680 und 690 m μ ¹²⁾. Dem Gang der bathochromen Verschiebung entspricht auch das Ansteigen der molekularen Extinktion von 6000 über 8300 auf 14000. Aus dem Gang beider Werte ist auf eine positive Solvatochromie zu schließen. Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit dem Resultat der *DK*-Messungen. Die Ladungstrennung für die Betainstruktur bedeutet also einen beträchtlichen Energieaufwand.

Es erschien uns möglich, daß die Behandlung von II mit einem Silbersalz, also unter gleichzeitiger Zufuhr eines Anions auch zu einer Radikalbildung nur unter Einbeziehung der Stickstoffatome ohne Angriff auf die phenolische Hydroxygruppe erfolgen könnte. Wir hatten früher bei der Darstellung des dem Bindschedlerschen Grün entsprechenden Radikals⁶⁾ einen derartigen Vorgang beobachtet. Mit Silberperchlorat in Aceton trat bei II eine kräftige Blaufärbung auf, aus der man auf die Bildung eines Radikals hätte schließen können. Allerdings entspricht der Radikalgehalt, nachgewiesen mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz, bei weitem nicht der eingesetzten Menge an Silberperchlorat. Das aus den Lösungen durch Fällen mit Äther in mäßiger Ausbeute erhaltene Produkt zeigte überhaupt keinen Paramagnetismus mehr. Es verbrauchte bei der reduktometrischen Titration doppelt soviel Hydrazobenzol, wie man für das Radikalsalz hätte erwarten müssen. Es mußte sich also um das Chinonimmoniumperchlorat VI handeln. Diese Annahme wurde durch die Analyse und das IR-Spektrum bestätigt. Im letzteren ist die Hydroxylbande nicht mehr nachzuweisen, dagegen tritt eine starke Carbonylbande auf. Das erwartete Stickstoffradikal-Ion disproportioniert offensichtlich außerordentlich leicht in die Ausgangssubstanz II und VI, wobei Perchlorsäure frei wird. Dementsprechend gelingt die Darstellung von VI auch viel besser, wenn man II erst mit Silberoxyd in V überführt und dann die Oxydation mit Silberperchlorat zu VI anschließt. Ähnlich wie bei den Radikalen ist bei den Chinonimmoniumsalzen die Verbindung mit den beiden

¹²⁾ Im Unterschied zu n-Heptan und Aceton besitzt die längstwellige Bande in Methanol eine starke asymmetrische Form mit dem Absorptionsmaximum bei 665 m μ . Der oben angegebene Wert von 690 m μ entspricht etwa dem Bandenschwerpunkt.

p-ständigen Dimethylaminogruppen am beständigsten, weniger beständig ist diejenige mit zwei *p*-ständigen Methoxygruppen (Farbe: rot) und am unbeständigsten diejenige mit den beiden unsubstituierten Benzolkernen (tief gelb).

Die Messungen der paramagnetischen Elektronenresonanz wurden im Biophysikalischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch durchgeführt. Für seine freundliche Unterstützung möchten wir Herrn Dr. H. G. THOM herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Hydroxy-4'.4''-bis-dimethylamino-3.5-di-tert.-butyl-triphenylamin (II): Zu einer aus 0.34 g (0.048 g-Atom) Lithium, 3.8 g (0.024 Mol) Brombenzol und 40 ccm absol. Äther unter Reinstickstoff hergestellten Phenyllithiumlösung gibt man unter Rühren 0.1 g Kupferjodid und dann 2.55 g (0.01 Mol) *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-amin*¹³⁾, gelöst in 30 ccm Dibutyläther. Dann setzt man 3.3 g *4-Jod-2.6-di-tert.-butyl-phenol*¹⁴⁾, gelöst in 15 ccm absol. Äther, zu, destilliert darauf den Äther und das Benzol ab und erhitzt 1 Stde. unter weiterem gutem Rühren am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten schüttelt man, jetzt erstmals unter Verzicht auf die Stickstoffatmosphäre, die Reaktionsmischung dreimal mit je 30 ccm 9*n* HCl aus, wäscht zweimal mit Wasser nach und verdünnt die salzsaure Lösung auf 500 ccm. Einen Niederschlag bringt man durch Erhitzen zum Zusammenballen, filtriert und neutralisiert die abgekühlte, auf etwa 1000 ccm verdünnte Lösung vorsichtig mit verd. Ammoniak. Kurz vor der Abscheidung von II setzt man etwas Natriumdithionit hinzu. Dann fällt man mit einem möglichst geringen Ammoniaküberschuß. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd im Vakuumexsikkator getrocknet. Rohausb. 3.2 g (70% d. Th.). Aus verd. Äthanol unter Zusatz von Dithionit 2.3 g (50% d. Th.) blaßgelbe, verfilzte Nadeln, die an der Luft schnell eine grünliche Färbung annehmen. Schmp. (im evakuierten Röhrchen) 168–169°¹⁵⁾. Leicht löslich in praktisch allen organischen Lösungsmitteln.

C₃₀H₄₁N₃O (459.7) Ber. C 78.39 H 8.99 N 9.14 Gef. C 78.44 H 8.92 N 8.91

4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-triphenylamin (III) bereitet man analog II unter Verwendung von 1.7 g *Diphenylamin* anstelle des *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-amins*. Zur Aufarbeitung setzt man noch 50 ccm Benzol zu und schüttelt mit 75 ccm 2*n* HCl durch. Die Base verbleibt in der organischen Phase. Sie wird aus verd. Äthanol unter Zusatz von etwas Natriumdithionit umkristallisiert. Schmp. 159°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausb. 2.5 g (67% d. Th.).

C₂₆H₃₁NO (373.5) Ber. C 83.60 H 8.37 N 3.75 Gef. C 83.28 H 8.16 N 3.85

4-Hydroxy-4'.4''-dimethoxy-3.5-di-tert.-butyl-triphenylamin (IV) wird analog III mit 2.3 g *Bis-[p-methoxy-phenyl]-amin*¹⁶⁾ unter Zusatz von 1 ccm Dimethylanilin zur Reaktionsmischung gewonnen. Farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure unter Zusatz von Natriumdithionit), Schmp. 135–136°. Ausb. 2.0 g (46% d. Th.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

C₂₈H₃₅NO₃ (433.6) Ber. C 77.56 H 8.14 N 3.23 Gef. C 77.50 H 8.09 N 3.02

¹³⁾ H. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1087 [1915].

¹⁴⁾ K. LEY, EU. MÜLLER, R. MAYER und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **91**, 2680 [1958].

¹⁵⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

¹⁶⁾ H. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3493 [1908].

4-[Bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-amino]-2,6-di-*tert*-butyl-phenoxy-(I) (V)

a) Aus II mittels Silberoxyd: 460 mg II in 75 ccm Äther werden 15 Min. mit 180 mg (150% d. Th.) frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Anschließend filtriert man die tief blaugrüne Lösung und engt auf 15 ccm ein. Dabei scheiden sich 275 mg (60% d. Th.) braune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194–196° (Zers.) aus. Wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Aceton, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform und Benzol. Zur Schmp.-Bestimmung wurde die Substanz in das auf 160° vorgeheizte Bad gebracht und dann die Badtemperatur um 3–4 Grad pro Min. gesteigert.

C₃₀H₄₀N₃O (458.7) Ber. C 78.56 H 8.79 N 9.16

Gef. C 78.76 H 8.87 N 9.25 Mol.-Gew. 440 (nach BECKMANN in Benzol)

b) Aus II mittels *p*-Benzochinon: Man versetzt eine Lösung von 460 mg II in 8 ccm Aceton mit 70 mg (130% d. Th.) *p*-Benzochinon in 2 ccm Aceton, saugt die erstarrte Masse ab und wäscht viermal mit je 2 ccm Aceton. Braune Nadeln, Schmp. 194–196° (Zers.), mit Probe nach a) keine Depression. Ausb. 360 mg (78% d. Th.). Bestimmung des Radikalgehaltes durch Titration mit Hydrazobenzol: 93.3 mg reinstes Hydrazobenzol wurden in 50 ccm sauerstoff-freiem Benzol gelöst. Die Titration mit dieser Lösung erfolgte unter Stickstoff. Der Farbumschlag von Grün nach Gelb ist nicht sehr scharf. Für 91.7 mg V in 20 ccm Benzol wurden 9.8 ccm *n*/50 Hydrazobenzollösung verbraucht, entsprechend einem Radikalgehalt von 98% d. Th.

Reduktion von V mit Raney-Nickel: 460 mg V wurden, in 15 ccm Äthanol gelöst, mit etwa 1 g frisch hergestelltem Raney-Nickel geschüttelt. Die nach kurzer Zeit fast farblos gewordene Lösung wurde schnell filtriert und mit Wasser unter Zusatz von wenig Dithionit versetzt. Nach dem Absaugen, gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Kaliumhydroxyd 310 mg fast farblose Nadeln, Schmp. 168–169°, im Gemisch mit II ohne Depression. Ausb. 310 mg (67% d. Th.).

Zersetzung von V mit Säuren: Eine Lösung von 230 mg V in 50 ccm Benzol wurde mit 30 ccm *n* HCl geschüttelt. Dabei verschwand die Radikalfarbe sofort. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Durch Sublimation wurden aus dem Rückstand gelbe Kristalle von 2,6-Di-*tert*-butyl-benzochinon-(1,4) vom Schmp. 67–68° erhalten; Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat: keine Depression. Im Säureauszug ließ sich Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin durch Oxydation zum Bindschedlerschen Grün und dessen charakteristische Farbreaktion nachweisen. Die restliche Lösung wurde vorsichtig (unter Zusatz von etwas Dithionit) alkalisiert und mit Benzol ausgeschüttelt. Auf Zusatz von *p*-Benzochinon erschien die für V typische blaugrüne Farbe, wodurch II nachgewiesen war.

N,N-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-2,6-di-*tert*-butyl-benzochinon-(1,4)-immonium-(4)-perchlorat (VI)

a) Aus II direkt mit Silberperchlorat: 230 mg II wurden in 10 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 1.25 ccm 0.2*n* AgClO₄ in Aceton versetzt. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Silbers schied der blauen Lösung langsam zugesetzter absol. Äther 120 mg kupferglänzende Kristalle ab. Schmp. nach mehrmaligem Umfällen aus Aceton mit Äther 208–209°. Löslich in Aceton, Methanol, Äthanol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

C₃₀H₄₀N₃O]ClO₄ (558.1) Ber. C 64.56 H 7.22 Cl 6.35 N 7.53

Gef. C 64.64 H 7.33 Cl 6.75 N 7.53

55.8 mg VI (gelöst in 10 ccm Aceton) verbrauchten bei der Titration mit einer *n*/50 Benzol-Hydrazobenzollösung 10.0 ccm (ber. 10.0 ccm). Der Umschlag erfolgte von Blau über Grün nach Orange.

b) *Aus V mit Silberperchlorat*: 460 mg II wurden in 50 ccm trockenem Aceton gelöst und während 15 Min. mit 180 mg frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Anschließend setzte man 5.5 ccm 0.2*n* AgClO₄ in Aceton hinzu. Ausb. 450 mg (80% d. Th.). Mischprobe mit dem Präparat nach a): keine Depression.

Ermittlung der Dipolmomente von II und V: Als DK-Meßinstrument diente das von den Wissenschaftlich-technischen Werkstätten Weilheim hergestellte Dipolmeter der Type DM 01 in Kombination mit der Meßzelle MFL 1/s. Die Meßtemperatur wurde bei 20° auf $\pm 0.1^\circ$ genau gehalten. Die Konzentrationen (Gewichtsbruch w) der benzolischen Meßlösungen lagen für II im Bereich $w = 0.16-0.48$, für V $w = 0.0023-0.0101$. Die Brechungsindices der Lösungen von II wurden mit einem Abbé-Refraktometer bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte wurden graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert, die Dipolmomente nach der bei F. MOLL und E. LIPPERT¹⁷⁾ angegebenen Formel berechnet.

¹⁷⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 853 [1954].