

FRANZ A. NEUGEBAUER und PETER H. H. FISCHER *)

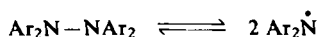
Zur Dissoziation der Tetraarylhydrazine

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 12. September 1964)

Durch ESR-Spektren und optische Spektren läßt sich die Dissoziation von Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-hydrazin und Tetrakis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin bei Raumtemperatur und von Tetrakis-*p*-tolyl-hydrazin bei erhöhter Temperatur in die entsprechenden Diarylstickstoff-Radikale feststellen. Dagegen konnte eine Dissoziation von Tetraphenyl-, Tetrakis-*[p*-fluor-phenyl]- und Tetrakis-*[p*-brom-phenyl]-hydrazin bis 90° weder mit der Elektronenresonanz noch im optischen Spektrum nachgewiesen werden.

Nach den grundlegenden Arbeiten von H. WIELAND¹⁾ stehen die Stickstoff-Analoga der Hexaaryläthane, die Tetraarylhydrazine, mit Diarylstickstoff-Radikalen in einem Dissoziationsgleichgewicht:



Obwohl chemische Reaktionen (mit NO, Triphenylmethyl, usw.) die Existenz dieser zweiwertigen Stickstoffradikale unter bestimmten Bedingungen sichern, gibt es über deren physikalische Eigenschaften nur wenige und widersprechende Angaben.

R. HOSKINS²⁾ erhielt beim Erhitzen von Tetraphenylhydrazin in Toluol bis 90° kein ESR-Spektrum, das sich dem Diphenylstickstoff zuordnen läßt, sondern ein 5-Linienspektrum, das dem Tetraphenylhydrazinium-Radikal zugehört. Für Tetraphenylhydrazin in Anisol fand V. FRANZEN³⁾ eine Absorptionsbande bei 460 m μ , die er dem Diphenylstickstoff zuschrieb, und aus deren Temperaturabhängigkeit (20 bis 72°) er die Dissoziationsenergie zu 23.5 kcal/Mol bestimmte. M. R. DAS⁴⁾ erhielt beim Erhitzen von Tetraphenylhydrazin in Xylol auf 90° ein 3-Linien-ESR-Spektrum, das er dem Diphenylstickstoff zuordnete. Auffallenderweise blieb aber das ESR-Spektrum beim Abkühlen erhalten. Lösungen von Diphenylamin in Di-tert.-butylperoxyd lieferten ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum, das J. PANNELL⁵⁾ dem Diphenylstickstoff zuordnete. Tiefgrüne Lösungen von Tetrakis-*[p*-fluor-phenyl]-hydrazin in Benzol sind nach Messungen mit der magnetischen Waage von BENINGTON⁶⁾ bei 20° zu 5–8% in Bis-*[p*-fluor-phenyl]-stickstoff-Radikale dissoziiert.

Zur genaueren Untersuchung der optischen und paramagnetischen Eigenschaften haben wir 6 Tetraarylhydrazine nach der Methode von H. WIELAND und S. GAMBAR-

*) National Research Council Postdoctoral Fellow. Jetzige Adresse: Dept. of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B. C. Canada.

1) H. WIELAND und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **381**, 200, 217 [1911]; **392**, 156, 169 [1912]; **401**, 233 [1913]; Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2600 [1912]; **48**, 1078 [1915].

2) J. chem. Physics **25**, 788 [1956].

3) Liebigs Ann. Chem. **604**, 251 [1957].

4) M. R. DAS, A. V. PATANKAR und B. VENKATARAMAN, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **53**, 273 [1961].

5) Molecular Physics **5**, 291 [1962].

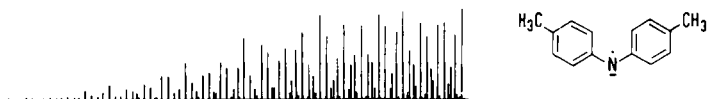
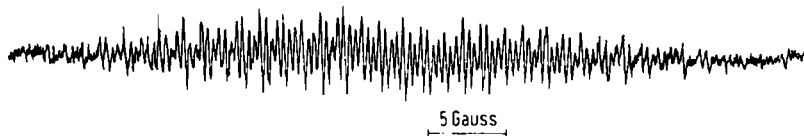
6) F. BENINGTON, E. N. SHOOP und R. H. POIRIER, J. org. Chemistry **18**, 1506 [1953].

JAN⁷⁾ durch Oxydation von Diarylaminen mit KMnO_4 in Aceton dargestellt. Diese Methode liefert, im Gegensatz zur Oxydation mit PbO_2 , mit guten Ausbeuten sofort farblose und diarylstickstoffoxyd-freie Hydrazine.

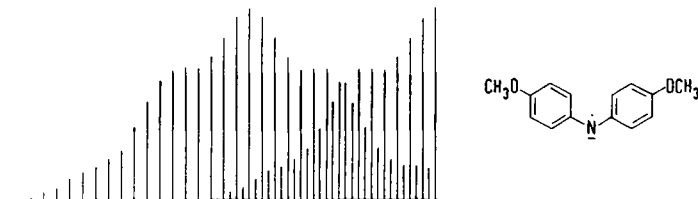
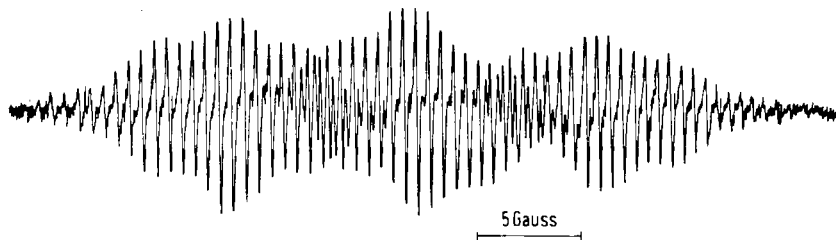
ERGEBNISSE

Tetraphenylhydrazin, Tetrakis-*[p*-fluor-phenyl]- und Tetrakis-*[p*-brom-phenyl]-hydrazin geben in Benzol, Xylol, Anisol, Diphenyläther u. a. auch beim Erhitzen bis 90° kein ESR-Signal. Alle Lösungsmittel müssen streng peroxydfrei sein, da man sonst die ESR-Spektren der entsprechenden Diarylstickstoffoxyde erhält⁸⁾.

Tetrakis-*p*-tolyl-hydrazin in Xylol zeigt bei Raumtemperatur kein ESR-Signal. Bei $40-50^\circ$ erscheint ein schwaches ESR-Spektrum, das sich bei weiterem Erhitzen bis auf 90° verstärkt und dann, wie Abbild. 1 zeigt, gut aufgelöst erhalten wird. Beim



Abbild. 1. ESR-Spektrum des Bis-*p*-tolyl-stickstoff-Radikals in Xylol bei 90° und seine theoretische Rekonstruktion

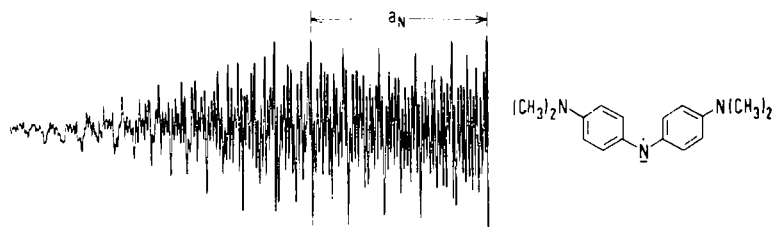


Abbild. 2. ESR-Spektrum des Bis-*p*-methoxy-phenyl-stickstoff-Radikals in Xylol und seine theoretische Rekonstruktion

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1501 [1906].

⁸⁾ P. H. H. FISCHER und F. A. NEUGEBAUER, Z. Naturforsch. **a**, im Druck.

Abkühlen verschwindet das ESR-Signal wieder vollständig, ein Vorgang, der sich mehrmals wiederholen läßt. Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-hydrazin liefert schon bei Raumtemperatur ein aufgelöstes ESR-Spektrum (Abbild. 2), dessen Intensität auch reversibel temperaturabhängig ist. Das stark dissoziierende Tetrakis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin liefert bei Raumtemperatur das ESR-Spektrum der Abbild. 3. Wegen der raschen Zersetzung des Radikals war eine bessere Auflösung nicht zu erhalten.



Abbild. 3. ESR-Spektrum (halbiert) des Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-stickstoff-Radikals

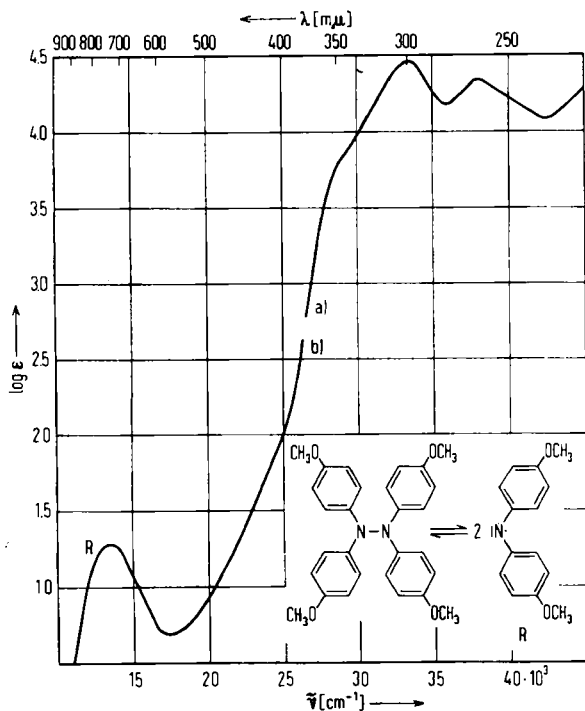
Tab. 1 gibt die Ergebnisse wieder. Die mittels Protonenresonanz gemessenen *g*-Faktoren sind auf ± 0.0001 , die Kopplungskonstanten auf ± 0.01 Gauß genau.

Tab. 1. *g*-Faktoren und Kopplungskonstanten (in Gauß) der Diarylstickstoff-Radikale; Lösungsmittel Xylol

Aryl	<i>g</i>	<i>a_N</i>	<i>a_o-H</i>	<i>a_m-H</i>	<i>a_p-CH₃</i>	<i>a_p-OCH₃</i>
<i>p</i> -Tolyl	2.0032	8.74	3.61	1.44	4.70	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	2.0034	8.49	3.47	1.18		0.59
<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl	2.0031	7.86	—	—		

Tetraphenyl-, Tetrakis-*[p*-fluor-phenyl]- und Tetrakis-*[p*-brom-phenyl]-hydrazin liefern bei Raumtemperatur farblose Lösungen, die sich über 100° durch Zersetzung braun bis grün färben. Auch Tetrakis-*p*-tolyl-hydrazin löst sich in der Kälte farblos, zeigt aber beim Erhitzen auf 100° eine gelbliche Tönung, die alsbald in Braun übergeht. Im optischen Spektrum zeigt sich bei ca. 735 m μ eine sehr schwache, reversibel temperaturabhängige Bande, die wir dem Bis-*p*-tolyl-stickstoff-Radikal zuschreiben. Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-hydrazin löst sich bereits bei Raumtemperatur mit leicht gelb-olivgrüner Farbe, die mit steigender Temperatur zunimmt, aber gleichzeitig durch Zersetzungsprodukte verändert wird. Das optische Spektrum (Abbild. 4) zeigt eine schwache, reversibel temperaturabhängige Absorption bei 740 m μ . Das stark dissoziierende Tetrakis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin löst sich schon bei Raumtemperatur mit tief gelb-olivgrüner Farbe⁹⁾ und besitzt 2 reversibel temperaturabhängige Banden bei 784 und 380 m μ . Bei hoher Verdünnung ergibt sich für reinen Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-stickstoff die Kurve A in Abbild. 5. Die Tab. 2 und 3 fassen die Absorptionsmaxima der Diarylstickstoff-Radikale und der Tetraarylhidrazine in Benzol bzw. Dioxan zusammen.

⁹⁾ Literaturangaben über die Farbe von Diarylstickstoff-Radikalen reichen von gelb bis tiefgrün. Alte, grüngefärbte Tetraarylhidrazinlösungen erwiesen sich als diamagnetisch.



Abbild. 4. Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-hydrazin im Gleichgewicht mit Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-stickstoff; $c = 2.76 \cdot 10^{-4}$ [Mol/l] bei 25°; Kurve a) in Dioxan, Kurve b) in Benzol

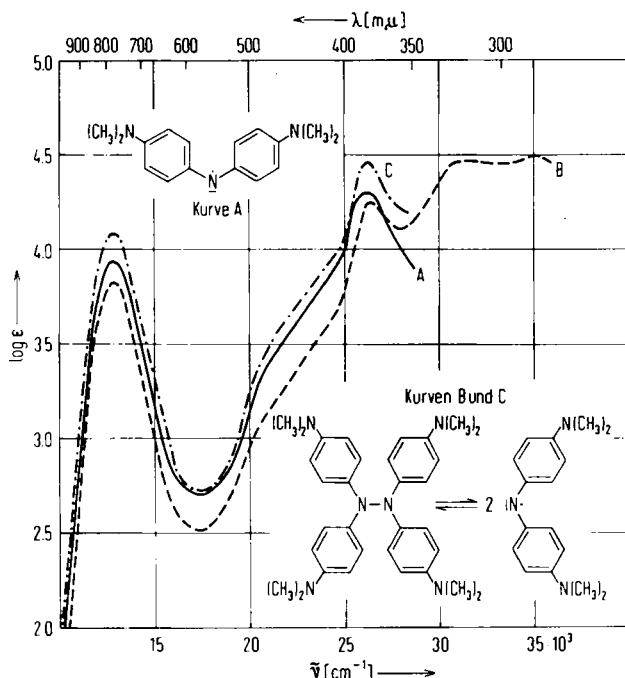
Tab. 2. Absorptionsmaxima der Diarylstickstoff-Radikale in Benzol; ϵ -Werte ber. auf $(\text{Ar})_2\dot{\text{N}}$

Aryl	λ_{max_2} (m μ)	λ_{max_1} (m μ)
<i>p</i> -Tolyl		ca. 735
<i>p</i> -Methoxy-phenyl		740
<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl	380 ($\epsilon = 20400$)	784 ($\epsilon = 8700$)

Tab. 3. Absorptionsmaxima der Tetraarylhydrazine in Dioxan; ϵ -Werte ber. auf $(\text{Ar})_2\text{N}-\text{N}(\text{Ar})_2$

Aryl	λ_{max_2} (m μ)	ϵ	λ_{max_1} (m μ)	ϵ
<i>p</i> -Fluor-phenyl	256	16 100	289	23 300
<i>p</i> -Brom-phenyl	257	23 500	294	31 100
Phenyl	258	15 500	294	20 500
<i>p</i> -Tolyl	264	21 200	299	28 900
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	264	22 000	300	29 200
<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl *)	285	> 30 500	318	> 29 000

*) In Benzol.



Abbild. 5. Kurve A: Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-stickstoff in Benzol, B und C: Tetrakis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin im Gleichgewicht mit Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-stickstoff in Benzol bei 25°.

Kurve B: $c = 2.15 \cdot 10^{-4}$, Kurve C: $c = 4.7 \cdot 10^{-5}$ [Mol/l].

Tetrakis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin in Benzol unter 10^{-5} [Mol/l] ist vollständig dissoziiert und liefert das Spektrum A mit doppelter Extinktion

DISKUSSION

Weder im optischen Spektrum noch mittels der Elektronenresonanz konnten wir eine Dissoziation von Tetraphenyl-, Tetrakis-[*p*-brom-phenyl]- und Tetrakis-[*p*-fluor-phenyl]-hydrazin in die entsprechenden Diarylstickstoff-Radikale unterhalb von 90° auffinden. Dies steht im Einklang mit den Angaben von H. WIELAND¹⁾; es bleibt offen, ob diese Radikale in Lösungen oberhalb von 90° vorübergehend auftreten. Die Dissoziation der anderen Tetraarylhydrazine nimmt mit der Natur der *p*-Substituenten in folgender, bereits von H. WIELAND angegebenen Reihe zu: $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Das zeigt, daß das Ausmaß der Dissoziation von der Elektronendonator-Fähigkeit des *p*-Substituenten bestimmt wird.

Alle drei ESR-Spektren zeigen eine große Dreieraufspaltung, die durch den Kern des zentralen N-Atoms verursacht wird. Die Intensität der drei stärksten Linien zeigt nicht genau das Verhältnis 1:1:1; dies beruht auf der nicht vernachlässigbaren Anisotropie des *g*-Faktors und Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung¹⁰⁾. Aus der Verminderung der Intensität der Stickstoffaufspaltung mit zunehmender Feldstärke läßt sich auf eine positive Spindichte am Stickstoffkern, die zu erwarten war, schließen.

¹⁰⁾ H. M. MCCONNELL, J. chem. Physics 25, 709 [1956] und andere.

Die weitere Aufspaltung kommt zustande durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit je 4 äquivalenten *o*- und *m*-Protonen sowie durch Kopplung mit den Kernmomenten der in den *p*-Substituenten enthaltenen Atome. Wie die Abbildungen 1 und 2 zeigen, stimmen die so theoretisch rekonstruierten Spektren mit den experimentell erhaltenen gut überein. Die Kopplungskonstanten der Diarylstickstoffe sowie ihre *g*-Faktoren differieren entscheidend von denen der entsprechenden Diarylstickstoffoxyde⁸⁾.

Wie HOSKINS²⁾ haben auch wir kein ESR-Spektrum des Diphenylstickstoffs erhalten können. Das für Tetraphenylhydrazin in Xylol erhaltene 3-Linienspektrum⁴⁾ war nicht reversibel temperaturabhängig und besaß den *g*-Faktor 2.0055. Dasselbe Spektrum erhielt DAS⁴⁾ auch durch längeres Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur oder durch Einleiten von Sauerstoff. Entstehungsbedingungen, *g*-Faktor und Beständigkeit des Radikals weisen auf das Vorliegen von Diphenylstickstoffoxyd hin, für das wir⁸⁾ und andere¹¹⁾ den *g*-Faktor zu 2.0055 bestimmt haben. Das hochaufgelöste ESR-Spektrum, das von Diphenylamin in Di-tert.-butylperoxyd erhalten wurde⁵⁾, war bis 90° beständig und besaß die Kopplungskonstanten $a_N = 9.4$, $a_{o-H} = a_{p-H} = 1.81$ und $a_{m-H} = 0.74$ Gauß. Diese sind sehr ähnlich den von uns in Xylol⁸⁾ und von Y. DEGUCHI¹²⁾ in Äthanol gefundenen Kopplungskonstanten für Diphenylstickstoffoxyd und ordnen sich nicht in die Werte der Tab. 1 für Diarylstickstoffe ein. Deshalb halten wir das von PANNELL⁵⁾ gemessene Radikal ebenfalls für Diphenylstickstoffoxyd. Die von FRANZEN³⁾ dem Diphenylstickstoff zugeordnete temperaturabhängige Absorption bei 460 m μ ließ sich nicht erhalten. Auch können wir die paramagnetischen Messungen von BENINGTON⁶⁾ an Tetrakis-[*p*-fluor-phenyl]-hydrazin-Lösungen nicht bestätigen.

Herrn Prof. Dr. R. KUHN danken wir für sein reges, förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. K. H. HAUSSER für seine Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer V-4500 gemessen; das Magnetfeld des Varian 12-Zoll-Magneten wurde mittels eines Protonenresonanz-Magnetometers direkt bestimmt. Die optischen Spektren wurden mit dem Cary-Spektrometer Modell 14 aufgenommen.

In ein dünnwandiges Glasrohr mit Schliffansatz wurde die Substanz eingewogen, das Gefäß evakuiert und genügend peroxyd-, sauerstoff- und wasserfreies Xylol unter Ausschluß von Licht dazu destilliert, um 10^{-3} – 10^{-4} *m* Tetraarylhydrazin-Lösungen zu erhalten. Mit den i. Vak. abgeschmolzenen Glasröhrchen führten wir die ESR-Messungen unter Lichtausschluß durch.

Das Tetrakis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin erhielten wir nach H. WIELAND¹³⁾. Ein Präparat erreichte den Schmp. 89–91° (Zers.) und hielt sich im Dunkeln bei –20° i. Vak. länger als 4 Wochen unzersetzt. Die anderen Tetraarylhydrazine erhielten wir aus den Diarylaminen in Ausbeuten von 20–50% durch Oxydation mit der äquival. Menge Kaliumpermanganat in reinem Aceton nach H. WIELAND und S. GAMBARJAN⁷⁾.

¹¹⁾ K. MÖBIUS und F. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **18a**, 428 [1963].

¹²⁾ Bull. chem. Soc. Japan, **35**, 260 [1962].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1088 [1915].

Beispiel: Tetrakis-[p-fluor-phenyl]-hydrazin: 6.15 g (30.0 mMol) *Bis-[p-fluor-phenyl]-amin* und 10 g wasserfreies Natriumsulfat in 50 ccm reinem Aceton wurden auf 0° gekühlt, 1.58 g (10.0 mMol) *Kaliumpermanganat* in Aceton *gelöst* zugetropft und bei 0° wurde ca. 3 Stdn. weitergerührt, bis die Permanganatfarbe verschwand. Nach Absaugen dampften wir das Filtrat i. Vak. bei Raumtemperatur ein. Der nahezu farblose, kristallisierte Rückstand wurde in kaltem Benzol gelöst und mit Benzin gefällt: 3.4 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 129 -- 130° (Zers.).

$C_{24}H_{16}F_4N_2$ (408.4) Ber. C 70.58 H 3.95 N 6.86 Gef. C 70.58 H 4.25 N 7.08

Dargestellte Tetraarylhydrazine

Aryl	Oxydations- dauer	Schmp. (Zers.)	kalt umgelöst aus
Phenyl *)	2 Stdn.	141 – 142°	Benzol/Benzin
<i>p</i> -Tolyl	1 Stde.	143 – 144°	Dioxan/Methanol
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	—	93 – 94°	Benzol/Benzin
<i>p</i> -Brom-phenyl *)	12 Stdn.	144 – 145°	Dioxan/Methanol

*) Bei Beginn der Oxydation wurden 2 Tropfen 40-proz. Formaldehyd-Lösung zugesetzt.