

Lothar Dulog<sup>1)</sup> und Günther Baum<sup>2)</sup>

Chemische Reaktivität von stabilen freien Radikalen, I

## Darstellung und Eigenschaften eines stabilen Diphenylamin-Radikals

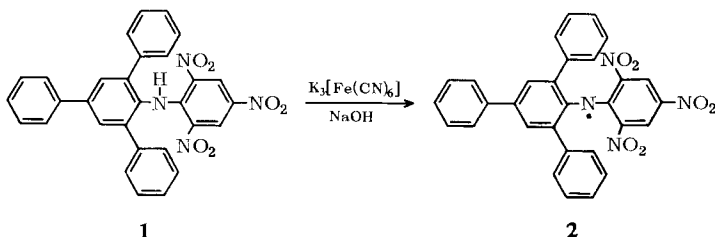
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 4. November 1968)

Aus 2.4.6-Triphenyl-anilin und Pikrylchlorid wird 2'.4'.6'-Trinitro-2.4.6-triphenyl-diphenylamin dargestellt, das mittels alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung in das beständige 2'.4'.6'-Trinitro-2.4.6-triphenyl-diphenylamin-Radikal übergeführt wird. Dieses liegt nach dem ESR-Spektrum auch in festem Zustand als Radikal vor. Seine purpurfarbenen benzolischen Lösungen gehorchen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Das ESR-Spektrum zeigt das charakteristische 3-Linienspektrum eines Stickstoffradikals, aber keine Hyperfeinstruktur. Das Radikal reagiert mit Hydrochinon, Hydroperoxiden und Kohlenwasserstoffen mit reaktiven CH-Bindungen, es inhibiert die radikalische Polymerisation von Acrylnitril und Styrol, und es kann jodometrisch bestimmt werden.

Bei der Untersuchung stabiler freier Radikale als Radikalfänger bei Autoxydationsreaktionen<sup>3)</sup> haben wir ein neues Stickstoffradikal (**2**) hergestellt, dessen Synthese und Eigenschaften hier beschrieben werden.

2.4.6-Triphenyl-anilin und Pikrylchlorid reagieren in glatter Reaktion zu 2'.4'.6'-Trinitro-2.4.6-triphenyl-diphenylamin (**1**), das aus Eisessig in leuchtend roten Kristallen auskristallisiert und dessen Reinheit dünnschichtchromatographisch überprüft wurde. Das Amin **1** wird in Benzol durch Silberoxid oder Bleidioxid nur langsam und unvollständig oxydiert. Die Darstellung des Radikals gelingt am besten durch Oxydation einer benzolischen Lösung von **1** mit überschüssiger wäßriger, alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung. Reaktionszeiten von mehr als 10 Min. bringen keine Ausbeutesteigerung.

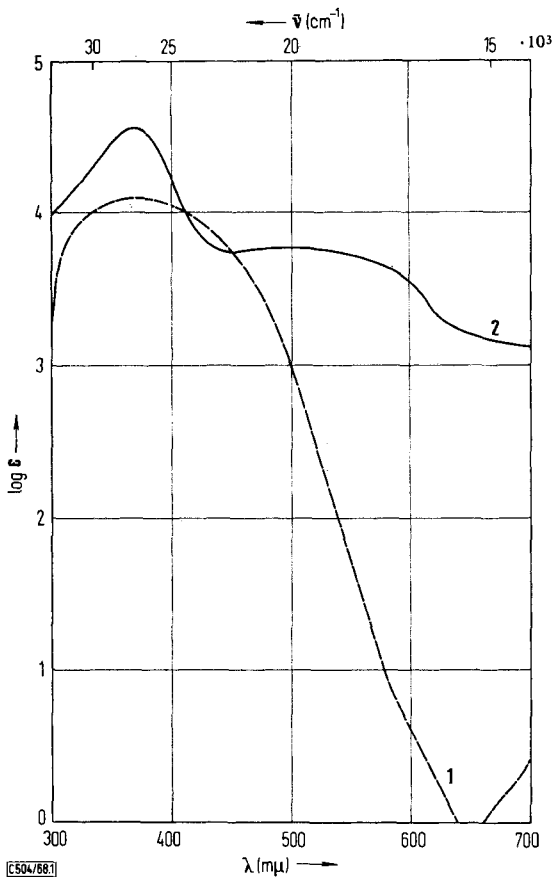


<sup>1)</sup> Anschrift: Texaco Belgium N. V., European Research Center, Gent, Belgien.

<sup>2)</sup> Anschrift: Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen.

<sup>3)</sup> L. Dulog, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **19**, 158 (1965).

Das Radikal **2** bildet violette, metallisch glänzende Kristalle, die beim Zerreiben ein braunes Pulver geben. Nach der Analyse kristallisiert es mit einem Mol Benzol; in gutem Vakuum wird bei über 50° das Benzol aus dem Komplex vollständig abgegeben, ohne daß die Radikaleigenschaft beeinträchtigt wird. Verdünnte Lösungen des Radikals **2** in Benzol, Chloroform u.ä. Lösungsmitteln erscheinen purpur. Die Abbild. zeigt die Elektronenspektren des Radikals **2** und des Amins **1**.



Elektronenspektren in Benzol von **1** (---) und **2** (—)

Das Radikal **2** besitzt im sichtbaren Spektralbereich keine charakteristische Absorptionsbande, sondern zeigt eine breite Absorption über den gesamten Bereich. Die Absorptionsbande bei 370  $\mu\mu$  hat nichts mit der Radikaleigenschaft zu tun, da auch das Amin **1** an dieser Stelle etwa gleich stark absorbiert.

Für benzolische Lösungen des Radikals **2** ist bis zu Konzentrationen von  $1.6 \cdot 10^{-3}$  Mol/l das Lambert-Beersche Gesetz gültig; das Radikal liegt also vollständig dissoziiert vor. Zur photometrischen Bestimmung von **2** ist die Wellenlänge 600  $\mu\mu$  geeignet, da der Unterschied der molaren Extinktionskoeffizienten von Radikal **2** und Amin **1** hinreichend groß ist:  $\epsilon_{1 \text{ Benzol}} (600 \mu\mu) = 4$ ,  $\epsilon_{2 \text{ Benzol}} (600 \mu\mu) = 3580$ .

Feste Proben des Radikals **2** geben ein ESR-Spektrum mit einer Linienbreite von 2 Oerstedt. Beim Vergleich einer Probe von **2** mit Diphenylpicrylhydrazyl (Benzolkomplex) war kein Unterschied in den  $g$ -Werten festzustellen. Äquivalente Mengen beider Radikale gaben etwa gleiche Intensitäten, d. h. etwa gleiche Form, Höhe und Breite des Signals. Aus dieser Abschätzung schließen wir, daß auch **2** im festen Zustand weitgehend als Radikal vorliegt<sup>4)</sup>. Sorgfältig entgaste, verdünnte benzolische Lösungen des Radikals **2** ( $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  molar) zeigen nur das für Stickstoffradikale charakteristische 3-Linienspektrum und keine Hyperfeinstruktur. Die benzolische Lösung des Radikals **2** reagiert mit Hydrochinon unter Gelbfärbung. Für eine quantitative Bestimmung ist diese Umsetzung aber nicht geeignet, da die Farbänderung visuell schlecht zu erkennen ist. Das Radikal reagiert auch mit tert.-Butylhydroperoxid und anderen Hydroperoxiden unter Gelbfärbung der Lösung; diese Reaktion setzt aber nicht unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktanten ein,

Für die Untersuchung der Inhibierung von Autoxydationsreaktionen, bei denen Hydroperoxide oder Persäuren als Reaktionsprodukte auftreten, ist **2** daher nicht geeignet. Kohlenstoffradikale werden quantitativ von **2** abgefangen, wie es die vollständige Inhibierung der mit  $\alpha,\alpha'$ -Azo-[isobuttersäure-nitril] initiierten Polymerisation von Acrylnitril und Styrol in Gegenwart eines Überschusses von **2** zeigt. Wenn aus der Initiatormenge mehr Cyanisopropyl-Radikale gebildet werden können, als Inhibitorradikale **2** vorhanden sind, so wird erst nach einer ausgeprägten Inhibitionszeit eine Polymerisation beobachtet<sup>5)</sup>: bei Acrylnitril durch Trübung der Reaktionslösung durch das im Monomeren unlösliche Polyacrylnitril, bei Styrol durch das Ausfällen von Polystyrol beim Eingießen der Reaktionslösung in Methanol.

Das Radikal **2** ist in festem Zustand über viele Tage beständig. Benzolische Lösungen zeigen dagegen schon innerhalb eines Tages eine Abnahme des Radikalgehaltes, erkennbar an der Farbänderung der Lösung von Purpur nach Braun. Das Radikal **2** läßt sich in Eisessig mit Jodid quantitativ zum Amin **1** reduzieren. Diese glatte Umsetzung kann zur Bestimmung des Radikalgehaltes benutzt werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, Herrn Professor Dr. L. Horner für die Benutzung des ESR-Gerätes und Herrn Dr. J. Dörjes für die Aufnahme der ESR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer M4QII, die ESR-Spektren mit dem Gerät der Allgemeinen Elektrizitäts Gesellschaft, Typ 20X, aufgenommen. Dünnschichtchromatographie von **1** und den Ausgangssubstanzen auf Kieselgel (254 der Fa. Merck).

<sup>4)</sup> Vgl. dazu M. Bersohn und J. C. Baird, An introduction to electron paramagnetic resonance, S. 73, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam 1966.

<sup>5)</sup> Vgl. C. Walling, Free radicals in solution, S. 161, John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1967.

Tab. 1.  $R_F$ -Werte bei der Dünnschichtchromatographie

Substanz	$R_F$ -Wert mit	
	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$
2'.4'.6'-Trinitro-2.4.6-triphenyl-diphenylamin	0.77	0.04
2.4.6-Triphenyl-anilin	0.72	0.15
Pikrylchlorid	0.65	0.00

2'.4'.6'-Trinitro-2.4.6-triphenyl-diphenylamin (**1**): Eine Lösung von 6.4 g (0.02 Mol) 2.4.6-Triphenyl-anilin<sup>6)</sup> in 12 ccm Chloroform wird mit einer Lösung von 5.0 g (0.02 Mol) Pikrylchlorid<sup>7)</sup> in 10 ccm Chloroform vereinigt, wobei sofort eine tiefrote Färbung zu beobachten ist; dann gibt man 3.0 g (36 mMol) fein pulverisiertes Natriumcarbonat zu und erhitzt über Nacht unter Rückfluß. Abgeschiedene Krusten werden in höchstens 30 ccm warmem Chloroform gelöst, nach dem Filtrieren wird der anorganische Rückstand nochmals mit 10 ccm warmem Chloroform digeriert. Die warme Chloroformlösung wird langsam mit dem doppelten Volumen (120 ccm) warmen Äthanol versetzt, die Mischung nach dem Abkühlen noch mehrere Std. bei Raumtemperatur zur vollständigen Kristallisation aufbewahrt. Rohausb. 7.5 g (70%), Schmp. 198°. Aus Eisessig (13 ccm pro g Rohprodukt) kommen 6.5 g (61%), Schmp. 202°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$  (532.5) Ber. C 67.67 N 10.52 Gef. C 67.5 N 10.4

2.4.6-Trinitro-2'.4'.6'-triphenyl-diphenylamin-Radikal (**2**): 1.5 g **1** in 20 ccm Benzol (p.a.) werden mit einer filtrierten Lösung von 11 g Kaliumhexacyanoferrat(III) in 30 ccm 2n NaOH 10 Min. im Schütteltrichter geschüttelt; anschließend wird 8 mal mit Wasser ausgewaschen, wobei auf gutes Absitzen zu achten ist. Nach Filtrieren durch ein Faltenfilter wird mit 8 ccm Benzol (p.a.) nachgespült, die benzolische Lösung mit etwas frisch geglühtem Natriumsulfat etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. getrocknet, durch ein Faltenfilter filtriert und mit 4 ccm Benzol (p.a.) nachgewaschen. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren langsam 30 ccm Äthanol; die kurz darauf einsetzende Kristallisation wird über Nacht bei  $-17^\circ$  zu Ende geführt. Nach dem Absaugen wird mit 20 ccm einer kalten Mischung Benzol (p.a.)/Äthanol (rein) (1:1) gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. bei  $50^\circ$  beträgt die Ausb. 1.3 g (87%). Schmp.  $139^\circ$  (Zers.). Der Radikalgehalt beträgt mehr als 96%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_6$  (531.5) Ber. C 67.79 H 3.60 N 10.54 Gef. C 67.75 H 3.57 N 10.31

Wird das Produkt bei Raumtemperatur im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  und Paraffinschnitzeln getrocknet, so wird der Benzolkomplex des Radikals erhalten.

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (609.6) Ber. C 70.93 H 4.12 N 9.19 Gef. C 70.48 H 4.10 N 9.83

Bestimmung des Radikalgehaltes: Etwa 0.1 g des Radikals **2** (0.2 mMol) werden in 5 ccm Benzol (p.a.) gelöst, mit wenig Trockeneis die Luft verdrängt und 10 ccm einer Lösung von 0.1 g Natriumjodid in 10 ccm Eisessig zugegeben (ebenfalls unter Zufügen von Trockeneis hergestellt); die Mischung bleibt 10 Min. bedeckt im Dunkeln stehen, dann wird mit dest. Wasser verdünnt, bis Schichtentrennung eintritt. Mit Hilfe einer Platinelektrode und eines Kalomelhalbelementes (Einstabmeßkette) und eines mV-Meters wird bei der Titration mit  $n/20$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und einer 10-ccm-(Kolben-)Bürette der Äquivalenzpunkt bestimmt. Die Spannung am Äquivalenzpunkt beträgt  $-190$  mV.

<sup>6)</sup> K. Dimroth, G. Bräuninger und G. Neubauer, Chem. Ber. **90**, 1634 (1957).

<sup>7)</sup> R. Boyer, E. V. Spencer und G. F. Wright, Canad. J. Res., Sect. B. **24**, 200 (1946); s. a. C. A. **41**, 108 (1947) und G. Hilgetag (Herausg.), Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 3. Aufl., S. 324, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1964.

*Zur Reduktion von 2 mit NaJ:* Die benzolischen Lösungen vieler quantitativer Radikalbestimmungen wurden gesammelt, neutralgewaschen, eingedampft und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert; das Produkt ist mit 1 identisch.

*Versuche zur inhibierten Polymerisation:* Acrylnitril wurde durch zweimalige Destillation unter Stickstoff gereinigt, Styrol durch Behandeln mit 2n NaOH vom Stabilisator befreit und nach dem Waschen und Trocknen (CaCl<sub>2</sub>) durch zweimalige Vak.-Destillation gereinigt. Benzolische Lösungen von 2 und  $\alpha,\alpha'$ -Azo-[isobuttersäure-nitril] (AIBN) (zweimal umkristallisiert aus Äther) wurden in kleine Glasampullen gebracht, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, 2 ccm Acrylnitril bzw. Styrol zugegeben, die Lösungen entgast, die Ampullen zugeschmolzen und in einem Thermostaten verschieden lange Zeiten auf 50° gehalten.

Tab. 2. Prüfung der Inhibitorwirkung von 2 in je 2 ccm Acrylnitril bzw. Styrol in Gegenwart von  $\alpha,\alpha'$ -Azo-[isobuttersäure-nitril] (AIBN)

AIBN	Inhibitor 2	Polymerisation
3.2 mg (0.019 mMol)	12.2 mg (0.02 mMol)	keine
1.6 mg (0.009 mMol)	12.2 mg (0.02 mMol)	nach Inhibitionszeit

[504/68]