

Lothar Dulog¹⁾ und Günther Baum²⁾

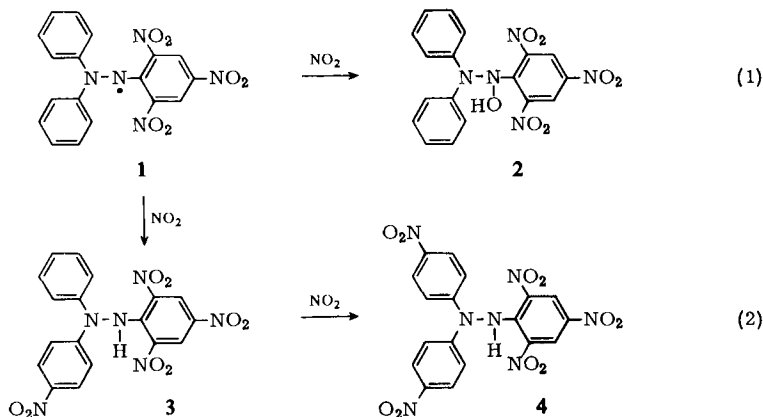
Chemische Reaktivität von stabilen freien Radikalen, II³⁾

Notiz zur Bildung von 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-pikryl-hydrazin aus Diphenylpikrylhydrazyl

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 19. November 1969)

2-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-pikryl-hydrazin (**2**) wurde zuerst von *Goldschmidt* und *Renn*⁴⁾ beschrieben und angeblich durch Einleiten von Stickstoffdioxid in eine benzolische Lösung von 1.1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl (DPPH) (**1**) bei Raumtemperatur erhalten.



Während *Poirier*, *Kahler* und *Bennington*⁵⁾ an Hand der IR- und UV-Spektren die Beobachtungen von *Goldschmidt* und *Renn*⁴⁾ bestätigten, haben *Weil*, *Sane* und *Kinkade*⁶⁾ bei der Umsetzung von DPPH mit NO_2 eine Nitrierung zu **3** bzw. bei einem Überschuß von NO_2 zu **4** nachgewiesen.

Von anderer Seite wurde die Identität von **2** mit 9-[2.4.6-Trinitro-anilino]-carbazol („Carbazylhydrazin“⁶⁾) (**5**) in Betracht gezogen⁷⁾.

DPPH reagiert bereits bei Raumtemperatur in Benzol mit Hydroperoxiden^{8,9)}. Bei der Säulenchromatographie der Reaktionsprodukte von DPPH und tert.-Butylhydroperoxid

1) Anschrift: Texaco Belgium N. V., European Research Center, Gent, Belgien.

2) Anschrift: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen.

3) I. Mittel.: *L. Dulog* und *G. Baum*, Chem. Ber. **102**, 1626 (1969).

4) *S. Goldschmidt* und *K. Renn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 628 (1922).

5) *R. H. Poirier*, *E. J. Kahler* und *F. Bennington*, J. org. Chemistry **17**, 1437 (1952).

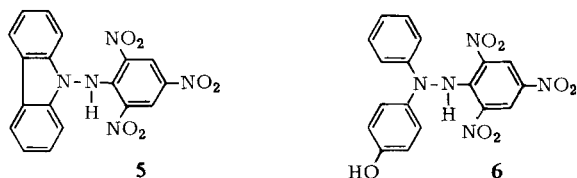
6) *J. A. Weil*, *K. V. Sane* und *J. M. Kinkade jr.*, J. physic. Chem. **65**, 710 (1961).

7) *G. Berthet*, Arch. des Sci. **9**, 92 (1956).

8) Vgl. *A. R. Forrester*, *J. M. Hay* und *R. H. Thomson*, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 154, Academic Press, London and New York 1968.

9) *L. Dulog*, Chimia [Aarau, Schweiz] **19**, 158 (1965).

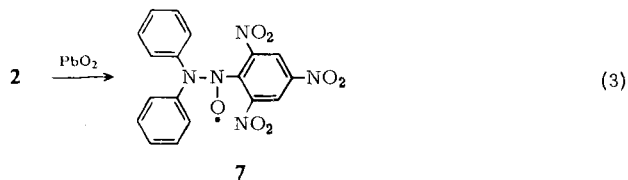
trennten wir nach der ersten braunen Zone eine dunkelrote ab. Die darin enthaltene Substanz wurde mehrmals chromatographiert, bis dünnschichtchromatographisch keine Verunreinigungen mehr nachweisbar waren. Aus Äthanol/Chloroform (3:1) erhielten wir rotbraune Kristalle vom Schmp. 139–144°. Die Elementaranalyse stimmt auf ein Hydroxy-diphenyl-pikrylhydrazin. Die OH-Gruppe kann sowohl an dem N-Atom der ursprünglichen Radikalstelle des DPPH (2) als auch an einem Phenylring stehen (6).



Den sichersten Hinweis, daß die isolierte Verbindung ein *N*-Hydroxy-hydrazin ist, liefert die reduktive Spaltung: Mit Zink und Salzsäure entsteht nur Diphenylamin, aber kein *p*-Hydroxy-diphenylamin. Der isolierten Verbindung kommt demnach die Struktur 2 zu. Eine Untersuchung der IR-Absorption im Gebiet der OH- und NH-Valenzschwingungen erlaubte keine eindeutige Unterscheidung zwischen 2 und 6.

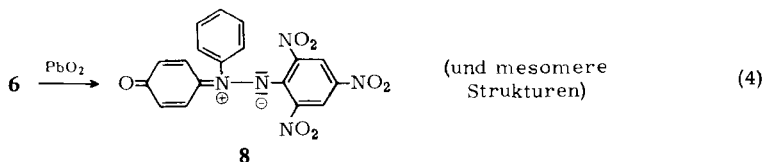
Die isolierte Verbindung zeigt ähnliche Eigenschaften wie das *p*-Nitro-diphenylpikrylhydrazin⁶⁾ (3). Das IR-Spektrum stimmt mit dem von 3 fast überein, lediglich eine Bande geringerer Intensität bei 12.60 μ und eine Schulter bei 9.1 μ einer Bande bei 8.95 μ fehlen im Spektrum von 3; eine Bande bei 14.4 μ im Spektrum der isolierten Verbindung erscheint im Spektrum von 3 nach 14.6 μ verschoben. Die Elektronenspektren von 2 und 3 sind ebenfalls sehr ähnlich.

Die isolierte Verbindung reagiert mit Bleidioxid zu einem tieferfarbigen, violetten stabilen Radikal 7 (1.1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazin-2-oxyl). Ebenso wurde 3 zu einem stabilen Radikal oxidiert^{10,11)}. Die Elektronenspektren beider Radikale sind sehr ähnlich.



Auch die ESR-Spektren beider Radikale zeigen keine wesentlichen Unterschiede, Spektrum siehe in I. c.^{6,11)}.

Die Bildung eines stabilen freien Radikals aus der isolierten Verbindung macht die Struktur des *N*-Hydroxy-hydrazins (2) weiter wahrscheinlich,⁸⁾ denn bei der Oxydation



¹⁰⁾ M. M. Chen, A. F. D'Adamo, jr. und R. I. Walter, J. org. Chemistry **26**, 2721 (1961).

¹¹⁾ M. M. Chen, K. V. Sane, R. I. Walter und J. A. Weil, J. physic. Chem. **65**, 710 (1961).

von **6** wäre eher mit der Bildung einer chinoiden Verbindung, z. B. des Betains **8** (oder dessen Folgeprodukten), zu rechnen als mit der Bildung eines stabilen freien Radikals.

Die isolierte Verbindung (**2**) und das Tetranitro-Derivat **3** unterscheiden sich jedoch in ihren Elementaranalysen und in ihren R_F -Werten bei der Dünnschichtchromatographie (s. Versuchsteil). Die isolierte Verbindung ist also nicht mit **3** identisch. Die Bildung eines Nitro-Derivates **3** bei der Umsetzung von DPPH und Hydroperoxiden ist auch kaum vorstellbar. **3** liefert bei der reduktiven Spaltung mit Zink und Salzsäure kein Diphenylamin.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe und Herrn Prof. Dr. G. Klages für die Erlaubnis zur Benutzung des ESR-Gerätes.

Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer M4QII, die IR-Spektren mit dem Gerät der Firma E. Leitz GmbH, Wetzlar, aufgenommen. Die ESR-Spektren wurden mit einem am Institut für Angewandte Physik der Universität Mainz entwickelten Gerät für das X-Band aufgenommen.

1.1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl (**1**) (DPPH) wurde nach *Goldschmidt* und *Renn*⁴⁾ dargestellt und der erhaltene Chloroformkomplex durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (2:1) in den Benzolkomplex^{5,12)} vom Schmp. 137° übergeführt.

tert.-Butylhydroperoxid der Elektrochemischen Werke München wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine 50-cm-Kolonnen gereinigt, Sdp.₁₃ 34.5°, n_D^{20} 1.4010.

Benzol (Merck, thiophenfrei) wurde über Natrium-Kalium-Legierung getrocknet, über eine 80-cm-Kolonnen destilliert, dann 3–4 Stdn. über DPPH unter Rückfluß gekocht und nochmals destilliert. In dem so behandelten Benzol ist DPPH sehr beständig.

2-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-pikryl-hydrazin (**2**): DPPH (**1**) und *tert.-Butylhydroperoxid* werden im Molverhältnis 2:1 in Benzol unter Luft (Sauerstoffausschluß hat keinen Effekt auf die Reaktion) zusammengegeben und bei Raumtemp. 24 Stdn. stehengelassen. Bei verdünnten Lösungen (10^{-3} bis 10^{-4} m an DPPH) ändert sich die Farbe von violett nach gelb, bei konzentrierten Lösungen von violett nach rotbraun. Anschließend werden die Lösungen i. Vak. eingedampft und mit Chloroform über basisches Aluminiumoxid (Guilini) chromatographiert. Die der ersten breiten braunen Zone unmittelbar folgende dunkelrote Zone wird abgetrennt und enthält etwa 10 Gew.-% der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte. Durch mehrmaliges Chromatographieren erhält man eine dünnschichtchromatographisch reine Substanz. 2.0 g DPPH (**1**) geben 0.17 g **2** (10%). Aus Äthanol/Chloroform (3:1) rotbraune Kristalle vom Schmp. 139–144° (Zers.).

$C_{18}H_{13}N_5O_7$ (411.3) Ber. C 52.69 N 17.03 Gef. C 52.70 N 16.83

1.1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazin-2-oxyl (**7**): 0.10 g **2** in 20 ccm gereinigtem Benzol, 0.1 g getrocknetes Natriumsulfat und 1 g *Bleioxid* werden 2–3 Stdn. geschüttelt. Nach dem Absitzen wird abfiltriert und das Radikal durch Eindampfen der Lösung i. Vak. isoliert; violette Kristalle, Ausb. 75 mg (75%).

$C_{18}H_{12}N_5O_7$ (410.3) Ber. C 52.57 N 17.07 Gef. C 52.65 N 16.98

Reduktive Spaltung von 2: Eine äthanolische Lösung des *Hydrazins* wird mit einem Überschuß an Zink und halbkonz. Salzsäure gekocht. Dann wird filtriert, verdünnt, ausgeäthert und chromatographisch untersucht. 0.10 g **2** geben 18 mg *Diphenylamin* (43%).

¹²⁾ J. A. Lyons und W. F. Watson, J. Polymer Sci. **18**, 141 (1955).

R_F -Werte bei der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel G (nach *Stahl*, Merck)

Substanz	Laufmittel	R_F
2-Hydroxy-1.1-diphenyl- 2-pikryl-hydrazin (2)	Chloroform/Hexan (10 : 1) (v/v)	0.43
1-Phenyl-1-[<i>p</i> -nitro-phenyl]- 2-pikryl-hydrazin (3)	Chloroform/Hexan (10 : 1) (v/v)	0.18
Diphenylamin	Chloroform/Eisessig (50 : 4) (v/v)	0.74
<i>p</i> -Hydroxy-diphenylamin ¹³⁾	Chloroform/Eisessig (50 : 4) (v/v)	0.47

¹³⁾ G. Keller, Liebigs Ann. Chem. **418**, 265 (1919).