

Franz Alfred Neugebauer und Hans Fischer

Aminyle, 4¹⁾

Zur thermischen Zersetzung *p*-substituierter Tetraarylhydrazine

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Jahnstraße 29
(Eingegangen am 10. Dezember 1970)

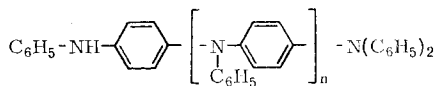
Abhängig von der Art des *p*-Substituenten werden bei der thermischen Zersetzung *p*-substituierter Tetraarylhydrazine Diarylamin, *o*-Semidin, *m*-Semidin, Dihydrophenazin und Produkte höheren Molekulargewichts gebildet.

Aminyls, 4¹⁾

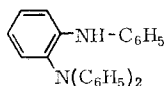
The Thermal Decomposition of *p*-Substituted Tetraarylhydrazines

Depending on the nature of the *p*-substituent, the thermal decomposition of *p*-substituted tetraarylhydrazines yields diarylamin, *o*-semidine, *m*-semidine, dihydrophenazine, as well as products of higher molecular weight.

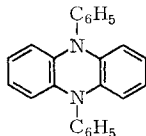
Nach den grundlegenden Arbeiten von *Wieland*^{2,3)} über Tetraarylhydrazine disproportionieren Diarylaminyle im neutralen Medium in Diarylamine und Dihydrophenazine. Nach neuen eingehenden Untersuchungen von *Musso*⁴⁾ und *Welzel*⁵⁾ ergibt die thermische Zersetzung des Tetraphenylhydrazins Diphenylamin, Dimere ($n = 0$; 9%), Oligomere und Polymere des Diphenylaminyls vom *p*-Semidin-Typ **1** und sehr geringe Mengen des *o*-Semidins **2** (0.7%), aber kein 5.10-Diphenyl-5.10-dihydro-phenazin (**3**).



1



2



3

¹⁾ Aminyle, 3: *F. A. Neugebauer und S. Bamberger*, *Angew. Chem.* **83**, 48 (1971).

²⁾ *H. Wieland und A. H. Lecher*, *Liebigs Ann. Chem.* **392**, 156 (1912); *H. Wieland*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 4260 (1907).

³⁾ Zusammenfassend dargestellt in *A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson*, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, S. 111, Academic Press, London 1968.

⁴⁾ *H. Musso*, *Chem. Ber.* **92**, 2881 (1959).

⁵⁾ *P. Welzel*, *Chem. Ber.* **103**, 1318 (1970).

Da *o*-Semidin-Dimere *p*-substituierter Diarylaminyale, die als Zwischenstufen bei der Bildung der Dihydrophenazine angenommen werden, bisher nicht isoliert worden sind, und der diskutierte Reaktionsverlauf der thermischen Disproportionierung *p*-substituierter Tetraarylhydrazine weitgehend auf Annahmen beruht, haben wir die thermische Zersetzung von fünf *p*-substituierten Tetraarylhydrazinen (4–8) untersucht.

Ergebnisse

Tetrakis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (4)

Dieses Hydrazin, durch Oxydation von Bis-[4-nitro-phenyl]-amin (9) mit Chromtrioxid in siedendem Eisessig erhältlich, gibt beim Erhitzen in *p*-Xylol nahezu quantitativ (94%) das Ausgangsamin 9. In einem wasserstofffreien Lösungsmittel (Tetrachloräthylen) wird dagegen bis 150° keine Reaktion beobachtet; erst um 200° setzt die thermische Zersetzung ein, bei der ebenfalls in hoher Ausbeute (85%) das Amin 9 gebildet wird.

Das Hydrazin 4 dissoziiert beim Erhitzen über 140° in Bis-[4-nitro-phenyl]-aminyle, die als starke Wasserstoffabstrahenden entweder das Solvens (*p*-Xylol) oder in wasserstofffreien Solventien sich selbst, bzw. die entstandenen Zersetzungsprodukte dehydrieren.

Tetrakis-[4-brom-phenyl]-hydrazin (5)

Die thermische Zersetzung von 5 in Dimethylformamid ergibt überwiegend das Amin 10 und das Dihydrophenazin 14. Das Aminyl-Dimere vom *o*-Semidin-Typ 2, die Zwischenstufe bei der Bildung von 14, hat sich aus der Reaktionsmischung nicht isolieren lassen. Es ist möglich, daß es während der Aufarbeitung zu 14 dehydriert wird.

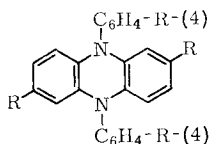
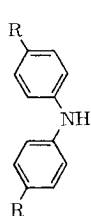
Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-hydrazin (6)

Die thermische Zersetzung von 6, erhältlich durch Oxydation von Bis-[4-chlor-phenyl]-amin (11) mit Kaliumpermanganat in Aceton, ergibt analog zu 5 überwiegend das Amin 11 und das Dihydrophenazin 15.

Tetra-*p*-tolyl-hydrazin (7)

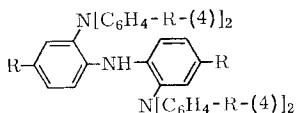
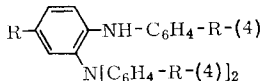
Beim Erhitzen von 7 in Dimethylformamid entsteht eine komplexe Mischung, aus der wir vier Verbindungen isoliert und identifiziert haben, nämlich Di-*p*-tolyl-amin (12), das *o*-Semidin-Dimere 18, das Dihydrophenazin 16 und das Trimere 20. Zusammengekommen entsprechen die isolierten Produkte 58% des eingesetzten Hydrazins. Die Verbindungen 12 und 16 sind bereits von *Wieland*²⁾ aus einem solchen Reaktionsansatz isoliert worden. Die Struktur des *o*-Semidins 18, das in erheblicher Menge (21%) als Sirup anfällt und in Acetanhydrid ein kristallisiertes *N*-Acetylderivat bildet, folgt aus der Umwandlung in das Dihydrophenazin 16. Beim Erhitzen mit Tetraphenylhydrazin in Dimethylformamid wird 18 durch die entstehenden Diphenylaminylradikale zu 16 dehydriert. FeCl₃ in Ameisensäure oxydiert 18 zum rotbraunen Dihydrophenazin-Radikalkation 23, das als FeCl₄-Salz in schwarzen Kristallen ausfällt. In Gegenwart von Platin wird 23 durch Wasserstoff sofort zu 16 reduziert.

	R	Reaktionsbedingungen
	4 NO ₂	<i>p</i> -Xylol, 138°, 90 Min.
	5 Br	DMF, 110°, 20 Min.
	6 Cl	DMF, 110°, 30 Min.
	7 CH ₃	DMF, 110°, 15 Min.
	8 OCH ₃	Benzol, 80°, 20 Min.



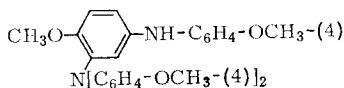
	R	
9	NO ₂	94%
10	Br	46%
11	Cl	51%
12	CH ₃	30%
13	OCH ₃	10%

	R	
14	Br	33%
15	Cl	37%
16	CH ₃	4%
17	OCH ₃	5.5%

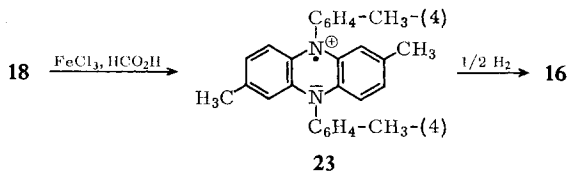


	R	
18	CH ₃	21%
19	OCH ₃	5%

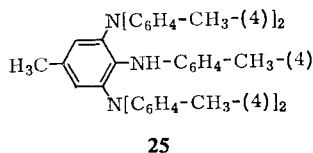
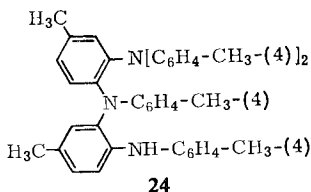
	R	
20	CH ₃	3%
21	OCH ₃	3%



22 13%



Das isolierte Trimere ist offensichtlich das Reaktionsprodukt der Umsetzung des Dimeren 18 mit Di-*p*-tolyl-aminyl. Neben der Struktur 20 müssen auch die Strukturen 24 und 25 diskutiert werden.



Im Gegensatz zum Dimeren **18** bleibt das isolierte Trimer in Acetanhydrid unverändert. Diese Nichtacetylierbarkeit des Trimeren läßt sich durch die sterische Abschirmung des sekundären Stickstoffes in **20** oder **25** erklären. Die IR-Spektren des Di-*p*-tolyl-amins (νNH 3425/cm), des Dimeren **18** (νNH 3400/cm) und des Trimeren (νNH 3380/cm) in CCl_4 ($<10^{-2}m$) ergeben eine zunehmende Verschiebung der νNH zu niedrigeren Wellenzahlen und zeigen eine intramolekulare Wasserstoffbrücke im Dimeren und Trimeren an. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine intramolekulare $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke, wie sie für *o*-Phenylendiamin nachgewiesen⁶⁾ und auch beim *o*-Semidin **2** gefunden⁵⁾ worden ist. Das NMR-Spektrum des Trimeren ergibt in CCl_4 und auch in Benzol- d_6 bei 2.26 und 2.18 ppm zwei Methylsignale im Verhältnis 2 : 1, die nicht weiter aufspalten. Allein **20** besitzt nur zwei Arten von Methylprotonen im Verhältnis 12 : 6. Im aromatischen Bereich liegen bei 7.11 und 7.19 ppm die Linien eines Dubletts, das 2 Protonen entspricht. Durch Einstrahlung bei 6.76 ppm fällt das Dublett zu einem Singulett zusammen. Wir ordnen dieses Dublett dem Proton in *m*-Stellung zur Methylgruppe im dreifach substituierten Ring zu. Dieses Strukturelement ist nur in **20** und **24** vorhanden. Die Ergebnisse sichern die Struktur **20** für das isolierte Trimer.

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (**8**)

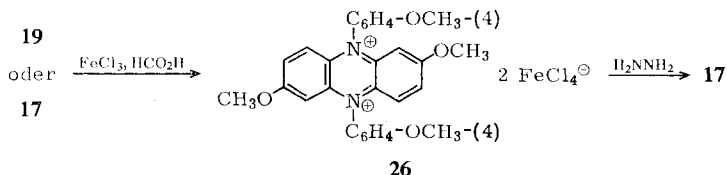
Die thermische Zersetzung von **8** in Benzol ergibt ein komplexes Gemisch überwiegend hochmolekularer Amine, aus dem wir fünf Verbindungen isoliert und identifiziert haben, nämlich das Bis-[4-methoxy-phenyl]-amin (**13**), das *o*-Semidin-Dimere **19**, das *m*-Semidin-Dimere **22**, das Trimere **21** und das Dihydrophenazin **17**. Zusammen repräsentieren sie 36.5% des eingesetzten Hydrazins.

Die beiden nicht kristallisierenden Dimeren **19** und **22** werden in Acetanhydrid leicht acetyliert. **19** ergibt ein *N*-Acetylderivat vom Schmp. 134–135°, **22** ein *N*-Acetylderivat vom Schmp. 197–198°. Das Dimere **19** läßt sich in das Dihydrophenazin **17** umwandeln. FeCl_3 in Ameisensäure oxydiert **19** zum grünen Phenazindium-Dikation **26**, das als FeCl_4 -Salz in schwarzen Kristallen ausfällt und ebenfalls durch Oxydation des Dihydrophenazins **17** erhalten werden kann. Hydrazin reduziert **26** zum Dihydrophenazin **17**. Das grüne Dikation **26** hat bereits *Wieland*⁷⁾ bei der Oxydation von **17** beobachtet.

Das zweite Dimere kann nach den IR- und NMR-Spektren (1 NH, 12 OCH_3 -Protonen im Verhältnis 2 : 1 : 1 und 15 aromatische Protonen) nur das Dimere **22** mit der C–N-Verknüpfung in *m*-Stellung zum sekundären Stickstoff sein. Das iso-

6) P. J. Krueger, *Canad. J. Chem.* **40**, 2300 (1962).

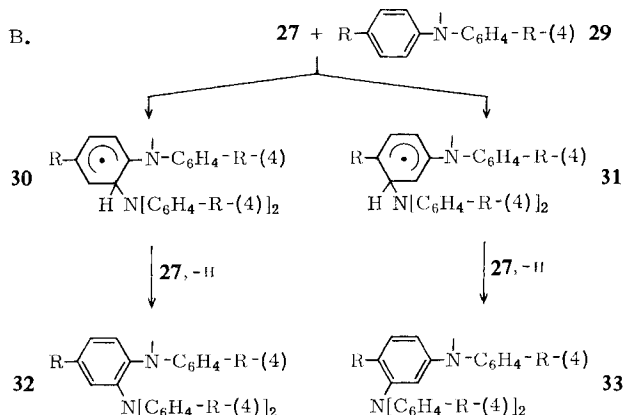
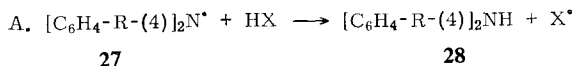
7) H. Wieland, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 3497 (1908).



lierte Trimere **21** wird wie das Trimere **20** der Tolyreihe in Acetanhydrid nicht acetyliert. Das NMR-Spektrum des Trimeren ergibt in CCl_4 und in Dimethylsulfoxid- d_6 bei 3.69 und 3.61 ppm nur zwei Methoxylsignale im Verhältnis 2 : 1 und im aromatischen Bereich bei 7.20 und 7.11 ppm die Linien eines Dubletts, die zwei Protonen entsprechen. In Analogie zum Trimeren **20** nehmen wir für das isolierte Trimere der Anisylreihe die Struktur **21** an.

Diskussion

Alle identifizierten Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung *p*-substituierter Tetraarylhydrazine lassen sich auf zwei Grundreaktionen der Diarylaminyle **27** zurückführen, auf A, die Wasserstoffabstraktion, und B, die radikalische Substitution, die elektrophil erfolgt.



Jede Wasserstoff enthaltende Verbindung im Reaktionssystem kann der Wasserstoffdonator HX in der Reaktion A sein, z. B. das Solvens. In den untersuchten thermischen Zersetzungen (Hydrazin **4** ausgenommen) abstrahieren die Diarylaminyle **27** Wasserstoff überwiegend vom Diarylamin (NH), von Aminyl-Oligomeren (NH) und Reaktionszwischenstufen der Art **30** (CH). Die Substitution des Substrats **29** (Diarylamin, Tetraarylhydrazin, Diarylaminyl) durch das Diarylaminyl **27** wird durch die Elektronendonatoreigenschaft des Restes R in **29** gesteuert. Die thermische Zersetzung von **5** und **6** (R = Br, Cl) gibt nur Substitutionsprodukte, die durch Eintritt des Diarylaminyls **27** in *o*-Stellung zum Aminorest in **29** entstanden sind

(29→30→32). Im Falle $R = OCH_3$ ist die Elektronendonatoreigenschaft des Methoxyl- und Aminorestes in **29** vergleichbar, und die Ringpositionen in *o*-Stellung, sowohl zum Methoxyl- als auch zum Aminorest, sind gleichermaßen nucleophil. Dementsprechend ergibt die thermische Zersetzung von **8** ungefähr gleiche Mengen der Substitutionsprodukte **32** und **33**. Die in der thermischen Zersetzung gebildeten Dihydrophenazine entstehen, wie bereits formuliert^{2,3}), durch Dehydrierung des Dimeren **32** zum Aminyl, das durch intramolekulare Substitution zum Dihydrophenazin cyclisiert.

In der thermischen Zersetzung des Hydrazins **4** ($R = NO_2$) dominiert die Wasserstoffabstraktions-Reaktion A der Diarylaminye. Die hohen Dihydrophenazinausbeuten bei der thermischen Zersetzung von **5** und **6** ($R = Br, Cl$) zeigen, daß A schneller erfolgt als die Substitution B. Das Dimere **32** wird durch das Aminyl **27** nicht substituiert, sondern zum Dimerenaminyl dehydriert, das dann zum Dihydrophenazin cyclisiert. Die Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung von **7** und **8** ($R = CH_3, OCH_3$) werden überwiegend durch die Substitutionsreaktion B bestimmt.

Wir danken Herrn Dr. *W. Otting* für die Aufnahme der IR- und Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Tetrakis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (4): Zu 2.0 g *Bis-[4-nitro-phenyl]-amin (9)* in 150 ccm siedendem Eisessig (p.A.) wurden 3 ccm Wasser und anschließend 0.8 g *Chromtrioxid* in 5 Portionen innerhalb von 5 Min. zugesetzt. Nach wenigen Min. fiel das gelbe Hydrazin aus, das heiß abfiltriert und aus DMF/Methanol umkristallisiert wurde: 1.2 g gelbe Nadeln, Zers.-P. 228–229°.

$C_{24}H_{16}N_6O_8$ (516.4) Ber. C 55.82 H 3.12 N 16.28

Gef. C 55.59 H 3.45 N 16.35 Mol.-Gew. 516 (Massenspektrum)

Thermische Zersetzung von 4

a) 2.0 g **4** in 125 ccm *p*-Xylol wurden 90 Min. unter Rückfluß erhitzt und das ausgefallene *Bis-[4-nitro-phenyl]-amin (9)* nach dem Abkühlen abgesaugt: 1.8 g vom Schmp. 208–210°. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergab weitere 80 mg **9** und 150 mg öligen, gelben Rückstand, der nicht einheitlich war.

b) 2.0 g **4** + 50 ccm Tetrachloräthylen wurden im Bombenrohr 7 Stdn. auf 145° erhitzt: keine Reaktion.

c) 2.0 g **4** + 50 ccm Tetrachloräthylen wurden im Bombenrohr 1 Stde. auf 205° erhitzt und das ausgefallene **9** abgesaugt: 1.7 g vom Schmp. 207–209°. Das Filtrat wurde i. Vak. abgedampft. Der ölige, gelbe Rückstand war eine Mischung mehrerer Verbindungen (Platte), die nicht weiter aufgetrennt wurde.

Thermische Zersetzung von Tetrakis-[4-brom-phenyl]-hydrazin (5): 10 g **5** in 100 ccm DMF wurden 20 Min. auf 110° erhitzt. Die Mischung wurde i. Vak. abgedampft, und der Rückstand mit Äther versetzt. Das unlösliche kristalline Produkt ergab aus Pyridin 1.8 g gelbe Kristalle, *2,7-Dibrom-5.10-bis-[4-brom-phenyl]-5.10-dihydro-phenazin (14)*, vom Schmp. 335–336°.

$C_{24}H_{14}Br_4N_2$ (650.0) Ber. C 44.34 H 2.17 N 4.31 Gef. C 44.76 H 2.44 N 4.45

Das Ätherfiltrat wurde abgedampft und der Rückstand über Al_2O_3 (Brockmann) mit Cyclohexan chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten 0.8 g **14**. Nach wenigen Mischfraktionen folgte *Bis-[4-brom-phenyl]-amin (10)*, aus Äthanol 3.5 g vom Schmp. 107–108°. Nochmalige Chromatographie des Abdampfrückstandes der Mutterlauge und Mischfraktionen ergab 0.7 g **14** und 1.1 g **10**, insgesamt 3.3 g **14** und 4.6 g **10**.

Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-hydrazin (6): 18 g *Bis-[4-chlor-phenyl]-amin (11)* in 300 ccm Aceton wurden bei 10° unter Rühren mit 4.0 g $KMnO_4$ oxydiert. Nach 1 Stde. wurde das ausgefallene MnO_2 abfiltriert und das Filtrat i.Vak. abgedampft (Badtemperatur <30°). Der Rückstand ergab aus Benzol/Benzin 7.5 g farblose Kristalle vom Zers.-P. 149–151°.

$C_{24}H_{16}Cl_4N_2$ (474.2) Ber. C 60.78 H 3.40 N 5.91 Gef. C 60.96 H 3.33 N 5.91

Thermische Zersetzung von 6: Die Lösung von 6.0 g **6** in 100 ccm DMF wurde 30 Min. auf 110° erhitzt und wie bei **5** aufgearbeitet: Aus Pyridin 2.2 g gelbe Nadeln, *2,7-Dichlor-5,10-bis-[4-chlor-phenyl]-5,10-dihydro-phenazin (15)*, vom Schmp. 304–305° und aus Methanol 3.1 g *Bis-[4-chlor-phenyl]-amin (11)* vom Schmp. 76–77°.

$C_{24}H_{14}Cl_4N_2$ (472.2) Ber. C 61.04 H 2.99 N 5.93 Gef. C 60.62 H 2.86 N 5.92

Thermische Zersetzung von Tetra-p-tolyl-hydrazin (7): 10 g **7** in 100 ccm DMF wurden 15 Min. auf 110° erhitzt, i.Vak. abgedampft und der Rückstand in Ligroin aufgenommen. Beim Stehenlassen bei 0° fielen 0.4 g hellgelbe Kristalle aus, *2,7-Dimethyl-5,10-di-p-tolyl-5,10-dihydro-phenazin (16)* vom Schmp. 268–270°, aus Benzol/Benzin Schmp. 275° (Lit.: 269°²⁾).

$C_{28}H_{26}N_2$ (390.5) Ber. C 86.11 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.16 H 6.93 N 7.39

Das Ligroinfiltrat wurde i.Vak. abgedampft, und der Rückstand über Al_2O_3 (Brockmann) mit Ligroin chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten 2 nicht getrennte Verbindungen (nach Plattenchromatographie). Die Fraktionen wurden zusammengefaßt und i.Vak. abgedampft: Rückstand a, 2.9 g. Die folgenden Fraktionen enthielten *Di-p-tolyl-amin (12)*, das mit Cyclohexan vollständig von der Säule eluiert wurde; aus Methanol 3.0 g **12** vom Schmp. 79–80°.

Der Rückstand a wurde nochmals über Al_2O_3 (Brockmann) mit Ligroin chromatographiert. Der Abdampfrückstand der ersten Fraktionen ergab aus Aceton/Methanol 0.3 g farblose Kristalle, *Bis-[4-methyl-2-(di-p-tolyl-amino)-phenyl]-amin (20)*, vom Schmp. 167–168°.

$C_{42}H_{41}N_3$ (587.8) Ber. C 85.82 H 7.03 N 7.15

Gef. C 85.67 H 6.77 N 7.00 Mol.-Gew. 587 (Massenspektrum)

UV (Dioxan): λ_{max} 291 nm ($lg \epsilon$ 4.68).

Die folgenden Fraktionen ergaben die zweite Verbindung, die als farbloser Sirup anfiel und bei 10^{-3} Torr destilliert wurde: Siedebereich 185–193°. 2.1 g *p-Tolyl-[4-methyl-2-(di-p-tolyl-amino)-phenyl]-amin (18)*.

$C_{28}H_{28}N_2$ (392.5) Ber. C 85.67 H 7.19 N 7.14

Gef. C 85.80 H 7.01 N 7.41 Mol.-Gew. 392 (Massenspektrum)

UV (Dioxan): λ_{max} 297 nm ($lg \epsilon$ 4.46).

Acetylierung von 18: 0.5 g **18** in 20 ccm *Acetanhydrid* wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die abgekühlte Lösung unter Rühren mit Eiswasser zersetzt und das ausgefallene farblose Kristallisat abgesaugt. Aus Äthanol 0.35 g *N-Acetylderivat* von **18** mit Schmp. 158–159°.

$C_{30}H_{30}N_2O$ (434.6) Ber. C 82.91 H 6.96 N 6.45 Gef. C 82.92 H 6.91 N 6.86

Umsetzung von 18 mit Tetraphenylhydrazin: 1.0 g **18** und 3.0 g *Tetraphenylhydrazin* in 100 ccm DMF wurden 15 Min. auf 110° erhitzt, i.Vak. abgedampft, der Rückstand mit 10 ccm Äther versetzt, und nach 1 Stde. die ausgefallenen gelben Kristalle abgesaugt: 0.21 g **16** vom Schmp. 269–270°; Misch-Schmp. 270–272°.

2,7-Dimethyl-5,10-di-*p*-tolyl-5,10-dihydro-phenazinium-tetrachloroferrat(III) ($23 \cdot \text{FeCl}_4$): 1.1 g **18** in 25 ccm Eisessig heiß gelöst, wurden in die Lösung von 5.0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Ameisensäure filtriert und 2 Stdn. später die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Aus Aceton/Methanol 850 mg schwarze Kristalle vom Zers.-P. 263°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{]FeCl}_4$ (588.2) Ber. C 57.17 H 4.46 Fe 9.49 N 4.76
Gef. C 57.06 H 4.43 Fe 9.61 N 4.72

$23 \cdot \text{ClO}_4$: 100 mg **23** · FeCl_4 in wenig Aceton wurden in 5 ccm gesättigte methanol. Natriumperchlorat-Lösung filtriert: 60 mg schwarze Kristalle vom Zers.-P. 292°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{]ClO}_4$ (490.0) Ber. C 68.64 H 5.35 N 5.72 Gef. C 68.23 H 5.28 N 5.79

UV (Methanol): λ_{max} 740 (lg ϵ 3.31), 675 (3.38), 493 (4.26), 455 s (3.81), 380 (3.45), 263 nm (4.90).

Hydrierung von $23 \cdot \text{ClO}_4$: 0.5 g $23 \cdot \text{ClO}_4$ in 30 ccm DMF + 100 mg PtO_2 (vorhydriert) wurden hydriert. Der Endwert, 12 ccm H_2 , war nach 1 Min. erreicht. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das entstandene **16** mit Methanol gefällt: 0.33 g vom Schmp. 272–274°, Misch-Schmp. 271–273°.

Thermische Zersetzung von Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (**8**): 20.0 g **8** in 150 ccm Benzol wurden 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, und der Rückstand in 100 ccm Äther aufgenommen. Beim Stehenlassen bei -10° fielen 0.9 g hellgelbe Kristalle aus, 2,7-Dimethoxy-5,10-bis-[4-methoxy-phenyl]-5,10-dihydro-phenazin (**17**) vom Schmp. 268–272°, aus Benzol/Benzin Schmp. 294–295° (Lit.: Schmp. 290°⁸⁾).

Das Ätherfiltrat wurde abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10^{-3} Torr destilliert. 1. Frakt. ($<175^\circ$): 1.5 g Bis-[4-methoxy-phenyl]-amin (**13**) vom Schmp. 96–98°; 2. Frakt. (175–275°): 6.4 g; 3. Frakt. (275–340°): 4.3 g; Rückstand: 6.9 g. Die Fraktionen 2, 3 und der Rückstand wurden jeweils in wenig Äther aufgenommen und das ausgefallene **17** abgesaugt: 0.2 g vom Schmp. 272–275°. Die Filtrate der Fraktionen 2 und 3 wurden vereinigt und nochmals bei 10^{-3} Torr destilliert; Fraktion $<175^\circ$: 0.5 g **13** vom Schmp. 96–99°. Der Rückstand wurde über Al_2O_3 (Brockmann) mit Cyclohexan und anschließend mit Cyclohexan/Benzol (9:1) chromatographiert (75-ccm-Fractionen).

a) Die ersten 3 Fraktionen mit eluierter Substanz waren plattenschromatographisch einheitlich und wurden vereinigt abgedampft: 1.9 g farbloser Sirup, Siedebereich 220–230° bei 10^{-3} Torr, [4-Methoxy-phenyl]-{4-methoxy-3-[bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-phenyl}-amin (**22**).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (456.5) Ber. C 73.66 H 6.18 N 6.14 Gef. C 73.69 H 6.20 N 6.37

Acetylierung von **22**: 0.5 g **22** in 10 ccm Acetanhydrid wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. abgedampft, und der Rückstand aus Benzol/Benzin umkristallisiert: 0.4 g *N*-Acetylderivat von **22** vom Schmp. 197–198°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ (498.6) Ber. C 72.27 H 6.07 N 5.62

Gef. C 72.53 H 6.01 N 5.71 Mol.-Gew. 498 (Massenspektrum)

Die Oxydation von **22** mit FeCl_3 in Ameisensäure und anschließende Reduktion des Reaktionsproduktes mit Hydrazin ergab kein **17**.

b) Der Abdampfrückstand der Fraktionen 4 und 5 (1.5 g) ist ein Gemisch der Dimeren **22** und [4-Methoxy-phenyl]-{4-methoxy-2-[bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-phenyl}-amin (**19**).

⁸⁾ H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3478 (1908).

0.5 g der Mischung in 10 ccm *Acetanhydrid* wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 0.25 g *N-Acetylderivat* von **22** vom Schmp. 197–198°. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergab aus Cyclohexan/Benzin 0.2 g *N-Acetylderivat* von **19** vom Schmp. 134–135°.

$C_{30}H_{30}N_2O_5$ (498.6) Ber. C 72.27 H 6.07 N 5.62

Gef. C 71.92 H 6.00 N 5.77 Mol.-Gew. 498 (Massenspektrum)

c) Die Fraktionen 6–8 enthielten neben **19** weitere Verbindungen. Der Abdampfrückstand (2.8 g) ergab aus Äthanol 0.6 g farblose Kristalle, *Bis-[4-methoxy-2-[bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-phenyl]-amin* (**21**) vom Schmp. 156–157°.

$C_{42}H_{41}N_3O_6$ (683.8) Ber. C 73.77 H 6.04 N 6.15

Gef. C 74.01 H 6.29 N 6.43 Mol.-Gew. 683 (Massenspektrum)

Vom Abdampfrückstand der Mutterlauge (2.1 g) wurde 1.0 g wie bei b) acetyliert; aus Cyclohexan/Benzin 0.2 g *N-Acetylderivat* von **19** vom Schmp. 134–135°.

1.0 g Abdampfrückstand in 15 ccm Eisessig wurden in die Lösung von 3 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 20 ccm Ameisensäure filtriert. Der schwarze Niederschlag, überwiegend **26**, wurde abgesaugt, mit wenig Eisessig, Methanol und Äther gewaschen, in DMF gelöst und mit *Hydrazin* reduziert. Das ausgefallene gelbe Produkt ergab aus DMF 0.2 g **17** vom Schmp. 292–294°.

2,7-Dimethoxy-5,10-bis-[4-methoxy-phenyl]-phenazindium-bis-tetrachloroferrat(III) (**26**): 0.5 g **17** in 50 ccm Eisessig wurden in die Lösung von 3 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 20 ccm Ameisensäure filtriert; 2 Stdn. später das ausgefallene schwarze Kristallisat abgesaugt: 800 mg vom Zers.-P. 306–308°.

$C_{28}H_{26}N_2O_4$ 2 $FeCl_4$ (849.9) Ber. C 39.57 H 3.08 Fe 13.14 N 3.30

Gef. C 39.66 H 3.18 Fe 12.60 N 3.36

[444/70]