

Franz Alfred Neugebauer und Stephan Bamberger

Über das Tetraphenylhydrazin-Radikalkation

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Molekulare Physik,
D 69 Heidelberg, Jahnstr. 29

(Eingegangen am 16. Februar 1972)

Tetraphenylhydrazin bildet in saurer Lösung abhängig von den Reaktionsbedingungen das Tetraphenylhydrazin-Radikalkation $5^{1-6)}$ oder das *N.N.N'*-Triphenyl-*p*-phenylen-diamin-Radikalkation **10**. Das komplexe ESR-Spektrum von **5** ließ sich durch Vergleich mit den ESR-Daten der Derivate **6** und **8** analysieren. Die Analyse ergab eine Nichtäquivalenz der *o*-Protonen, die durch eine behinderte Rotation der Arylreste verursacht wird. Bei den Hydrazinen **1—4** wurde nur bei **4** eine behinderte Rotation der Arylreste im NMR gefunden.

The Tetraphenylhydrazine Radical Cation

In acidic medium tetraphenylhydrazine yields either the tetraphenylhydrazine radical cation $5^{1-6)}$ or the *N.N.N'*-triphenyl-*p*-phenylenediamine radical cation **10**, depending on the reaction conditions. It was possible to analyze the complex e.s.r. spectrum of **5** by comparing it with the e.s.r. spectra of the derivatives **6** and **8**. This analysis showed a non-equivalence of the *o*-protons due to a hindered rotation of the aryl groups. N.m.r. studies of the hydrazines **1—4** showed that only **4** exhibits a hindered rotation of the aryl groups.

Nach den grundlegenden Arbeiten von *Wieland*¹⁾ und *Weitz*²⁾ bilden Tetraarylhydrazine im sauren Medium keine normalen diamagnetischen Salze, sondern disproportionieren³⁾ unter weitgehender Umwandlung, wobei intermediär tieffarbige Hydrazin-Radikalkationen auftreten. Das Vorhandensein dieser Radikalkationen in sauren Tetraarylhydrazin-Lösungen wurde ESR-spektroskopisch⁴⁻⁶⁾ bestätigt. Die ESR-Spektren sind jedoch entweder schlecht aufgelöst oder komplex und im Detail noch nicht analysiert.

1) *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4260 (1907); **41**, 3478 (1908).

2) *E. Weitz* und *H. W. Schwechten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 (1926); *E. Weitz* und *L. Müller*, ebenda **68**, 2306 (1935).

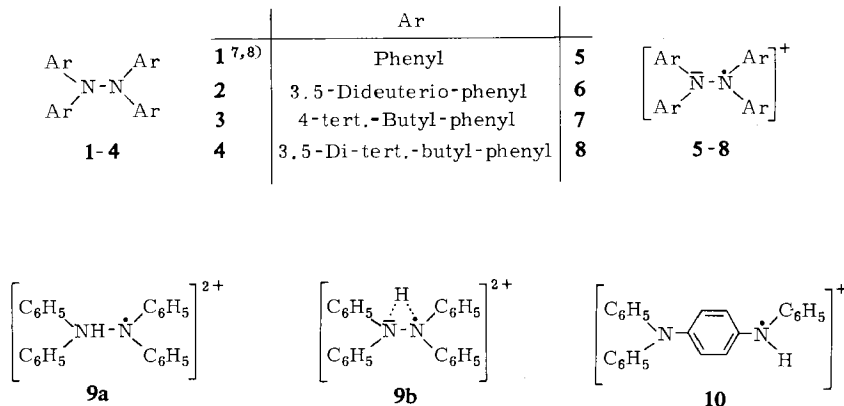
3) Zusammenfassend dargestellt in *A. R. Forrester*, *J. M. Hay* und *R. H. Thomson*, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 122, Academic Press, London 1968.

4) *M. R. Das*, *A. V. Patankar* und *B. Venkataraman*, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **53**, 273 (1961).

5) *G. A. Razuvaev*, *G. A. Abakumov* und *V. A. Pestunovich*, J. Strukturchem. **5**, 307 (1964), C. A. **61**, 5589 (1964); *G. A. Razuvaev* und *G. A. Abakumov*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **169**, 847 (1966), C. A. **65**, 16129b (1966).

6) *G. Cauquis*, *H. Delhomme* und *D. Serve*, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 4649.

Tetraphenylhydrazin (**1**) ergibt im sauren Medium abhängig von den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Radikalkationen: das violette Tetraphenylhydrazin-Radikalkation **5** mit den ESR-Kopplungskonstanten $a^N \approx 7 \text{ G}$ (2 N)⁴⁻⁶) und das grüne „protonierte Tetraphenylhydrazin-Radikalkation“ mit $a^N \approx a^H \approx 6.5 \text{ G}$ (2 N , 1 H)^{4,5}), für dessen Konstitution die Strukturen **9a**⁴⁾ bzw. **9b**⁵⁾ vorgeschlagen wurden. Bei der Diskussion von **9** muß man jedoch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen auch das Radikalkation **10** auftreten kann, dessen ESR-Kopplungskonstanten $a^N \approx a^H$ ebenfalls um 6 G zu erwarten sind.



ESR-Untersuchungen an Hydrazin-⁹⁻¹⁴⁾, Tetramethylhydrazin-^{14,15)} und bicyclischen starren Hydrazin-Radikalkationen¹⁶⁾ zeigen, daß die Hydrazin-Radikalkationen eine planare Struktur besitzen im Gegensatz zu den diamagnetischen Hydrazinen^{17,18)}. Die Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Aus Gründen der Mesomerie ist im Tetraphenylhydrazin-Radikalkation **5** eine coplanare Anordnung der Phenylreste energetisch bevorzugt. Die Phenylreste können jedoch prinzipiell um ihre Bindung zu den Stickstoffatomen rotieren. Bei schneller Rotation bezüglich der ESR-Zeitskala werden die *o*- bzw. die *m*-Protonen der Phenylreste in der ESR äquivalent. Bei langsamer

⁷⁾ F. D. Chattaway und H. Ingle, J. chem. Soc. [London] **67**, 1090 (1895).

⁸⁾ H. Wieland und S. Gambarjan, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1499 (1906).

⁹⁾ J. Q. Adams und J. R. Thomas, J. chem. Physics **39**, 1904 (1963).

¹⁰⁾ J. A. Brivati, J. M. Gross, M. C. R. Symons und D. J. A. Tining, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6504.

¹¹⁾ H. R. Falle, Canad. J. Chem. **46**, 1703 (1968).

¹²⁾ O. Edlund, A. Lund und A. Nilsson, J. chem. Physics **49**, 749 (1968).

¹³⁾ T. V. Atkinson und A. J. Bard, J. physic. Chem. **75**, 2043 (1971).

¹⁴⁾ P. Smith, R. D. Stevens und R. A. Kaba, J. physic. Chem. **75**, 2048 (1971).

¹⁵⁾ S. F. Nelsen, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5666 (1966).

¹⁶⁾ S. F. Nelsen, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6215 (1970).

¹⁷⁾ T. Kasuya und T. Kojima, Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry., Tokyo **1962**, (C 404) 4; C. A. **61**, 2616 d (1964).

¹⁸⁾ L. S. Bartell und H. K. Higginbotham, Inorg. Chem. **4**, 1346 (1965).

Rotation kann diese Äquivalenz aufgehoben werden, und es können unterscheidbare Kopplungskonstanten auftreten. In den Tetraarylhydrazin-Radikalkationen ist die Rotation der Arylreste um ihre Bindung zu den Stickstoffatomen wahrscheinlich sterisch erschwert. Eine daraus resultierende Nichtäquivalenz der *o*- bzw. *m*-Protonen könnte die komplexe Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren verursachen.

Diese Fragen veranlaßten uns, die Eigenschaften der Radikalkationen 5–8 zu untersuchen.

Darstellung und Eigenschaften der Tetraarylhydrazine 2–4

2–4 wurden nach *Wieland*⁸⁾ durch Oxydation der Diarylamine mit Kaliumpermanganat in Aceton hergestellt. Die dazu erforderlichen Diarylamine erhielten wir durch *Ullmann*-Reaktion¹⁹⁾ der entsprechend substituierten Acetanilide mit Arylhalogeniden in Gegenwart von Kupfer nach dem *Walter*-Verfahren²⁰⁾. Auf diesem Weg wurde auch das Decadeuteriodiphenylamin hergestellt. Der Austausch der *o*- und *p*-Deuterionen in siedender äthanolischer Salzsäure ergab das gewünschte Bis-[3.5-dideuterio-phenyl]-amin.

Das UV-Spektrum des *m*-di-*tert*.-butylsubstituierten Tetraarylhydrazins 4 besitzt im Gegensatz zu den anderen Tetraarylhydrazinen 1–3 eine ausgeprägte langwellige Schulter bei 320 nm.

Das ¹H-Kernresonanzspektrum des *m*-dideutერიerten Tetraphenylhydrazins 2 zeigt bei Raumtemperatur zwei leicht verbreiterte Singulets im Verhältnis 2 : 1, die den 8 *o*-Protonen (τ 2.85) bzw. den 4 *p*-Protonen (τ 3.25) entsprechen. In diesem NMR-Spektrum werden bis -100° keine signifikanten Änderungen beobachtet. Im Gegensatz dazu wandelt sich das schlecht aufgelöste Dublett ($J \approx 2$ Hz) der 8 *o*-Protonen im NMR-Spektrum des *m*-di-*tert*.-butylsubstituierten Hydrazins 4 um -90° in zwei deutlich getrennte Singulets (τ 2.85, 3.19, $T_c = -86^\circ$) um, die eine Nichtäquivalenz der beiden *o*-Protonen in den Arylresten anzeigen. Die freie Aktivierungsenergie des beobachteten Prozesses beträgt 9.2 kcal/Mol. Die Energiebarriere kann entweder aus einer langsamen Stickstoffinversion oder aus einer Behinderung der Rotation der Arylreste um ihre Bindung zu den Stickstoffatomen resultieren. Eine langsame Stickstoffinversion müßte jedoch unter vergleichbaren Bedingungen auch bei 3 beobachtbar sein, da die raumfüllenden *tert*.-Butylsubstituenten in 4 die Aktivierungsenergie einer Stickstoffinversion erniedrigen sollten. Da wir bei 3 bis -100° keine Änderung im Spektrum finden, leiten wir ab, daß der bei 4 beobachtete Prozeß durch eine Behinderung der Rotation der Arylreste um ihre Bindung zu den Stickstoffatomen zustande kommt.

Die thermische Zersetzung des Hydrazins 4 sollte im Gegensatz zu den bisher untersuchten Tetraarylhydrazinen^{21,22)} keine Substitutionsprodukte liefern, da sowohl die *o*- als auch die *p*-Stellung durch die *m*-*tert*.-Butylsubstituenten sterisch blockiert ist.

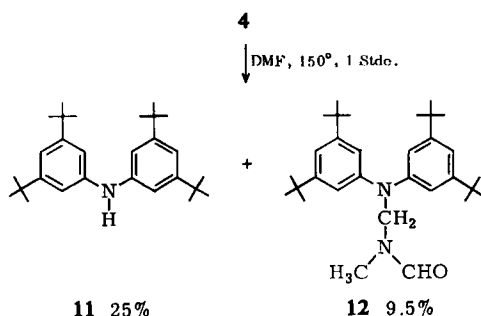
19) F. Ullmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2382 (1903); I. Goldberg, ebenda **39**, 1691 (1906).

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

21) P. Welzel, Chem. Ber. **103**, 1318 (1970); H. Musso, ebenda **92**, 2881 (1959).

22) F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. **104**, 886 (1971).

Die thermische Zersetzung von **4** in siedendem Dimethylformamid ergibt eine komplexe Mischung, aus der wir das Diarylamin **11** und die Verbindung **12** isolierten. Wie **12** zeigt, abstrahiert das durch thermische Dissoziation von **4** gebildete Diarylaminyl Wasserstoff zum Teil vom Solvens DMF, und das dabei entstehende *N*-Methylformylaminomethyl-Radikal kombiniert mit Diarylaminyl zu **12**. Dessen Konstitution folgt aus der sauren Hydrolyse zu **11** und aus den IR- und NMR-Spektren. **12** liegt wie andere rotationsgehinderte *N*-Methylamide²³⁻²⁵ als geometrisches Isomerenmisch vor. Da die beiden Isomeren im Verhältnis 1 : 1 auftreten, war eine Konfigurationszuordnung von allen einzelnen Kernresonanzsignalen nicht möglich.



N.N.N'-Triphenyl-*p*-phenylendiamin-Radikalkation **10**

Die Oxydation von *N.N.N'*-Triphenyl-*p*-phenylendiamin^{26, 27)} in Trifluoressigsäure mit Bleitetraacetat im Unterschub ergibt das grüne Radikalkation **10** mit der ersten Absorptionsbande um 770 nm. Das ESR-Spektrum in Benzol/Trifluoressigsäure (9 : 1) besteht aus 6 breiten Linien im Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 5 : 5 : 3 : 1 und zeigt, daß die Kopplungen von 1 H-Atom und 2 N-Atomen im Bereich der großen Linienbreite gleichwertig sind. Die Kopplungskonstanten liegen um 5.8 G. In reiner Trifluoressigsäure liefert **10** ein hochaufgelöstes komplexes ESR-Spektrum mit 6 Gruppen im richtigen Intensitätsverhältnis, das wir jedoch im Detail nicht analysieren konnten. Die ESR- und Absorptionsdaten von **10** sind identisch mit denen des grünen Radikalkations, das bereits früher in sauren Tetraphenylhydrazin-Lösungen (Eisessig⁴⁾, Benzol/Trichloressigsäure⁵⁾) beobachtet und irrtümlicherweise als protoniertes Tetraphenylhydrazin-Radikalkation formuliert wurde. Die Bildung von **10** in sauren Tetraphenylhydrazin-Lösungen bedeutet, daß in der sauren Disproportionierung des Tetraphenylhydrazins die Base *N.N.N'*-Triphenyl-*p*-phenylendiamin als Reaktionsprodukt auftritt. Diese Base ist auch in der thermischen Disproportionierung des Tetraphenylhydrazins ein wichtiges Reaktionsprodukt²⁷⁾.

²³⁾ C. Franconi, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 645 (1961).

²⁴⁾ L. A. Planche und M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3728 (1963).

²⁵⁾ W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. **712**, 58 (1968).

²⁶⁾ S. Gambarjan, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3507 (1908).

²⁷⁾ P. Welzel, Chem. Ber. **103**, 1318 (1970).

Tetraarylhydrazin-Radikalkationen 5–8

Die rotbraunen bis violetten Radikalkationen 5–8 entstehen sofort beim Lösen der Tetraarylhydrazine 1–4 in Trifluoressigsäure durch Disproportionierung. Die Farben ergeben sich durch Überlagerung von mehreren höheren Absorptionsbanden, da die erste Bande der Radikalkationen im nahen Infrarot um 900 nm⁶⁾ liegt. Die *p*-Substitution (z. B. bei 7) führt erwartungsgemäß zu einer bathochromen Verschiebung der ersten Bande⁶⁾. Ungewöhnlich dagegen ist der starke bathochrome Effekt der *m*-tert.-Butylsubstituenten in 8. Die bathochrome Verschiebung von 115 nm gegenüber 5 kann ein direkter Substituenteneffekt sein. Die Verschiebung läßt sich jedoch auch als Folge einer sterischen Behinderung der möglichst ebenen Anordnung des Konjugationssystems in 8 durch die tert.-Butylsubstituenten verstehen.

Das ESR-Spektrum von 7 in Trifluoressigsäure ist schlecht aufgelöst und liefert nur die Stickstoffkopplung $a^N = 7.4$ G (2 N). Das ESR-Spektrum des *m*-dideutierten Radikalkations 6 zeigt 5 Gruppen zu je 13 Linien und entsteht aus der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 2 äquivalenten N-Atomen ($a^N = 7.5$ G) und 12 innerhalb der Linienbreite gleichwertigen *o*- und *p*-H-Atomen ($a^H = 1.6$ G). Das Radikalkation 8 liefert in Trifluoressigsäure ein nahezu gleichartiges ESR-Spektrum mit $a^N = 7.3$ G (2 N) und $a^H = 1.6$ G (12 H). In Aceton/Trifluoressigsäure (5 : 1) jedoch wird bei 8 ein höher aufgelöstes ESR-Spektrum (Abbild. 1) erhalten, das zwischen 0 und 60° temperaturunabhängig ist. Dieses Spektrum läßt sich, wie die Abbild. 1 zeigt, befriedigend mit den Kopplungen $a^N = 7.3$ G (2 N), $a^H = 1.89$ G (4 H), $a^H = 1.60$ G (4 H) und $a^H = 1.35$ G (4 H) simulieren. Daraus ergibt sich eindeutig, daß die beiden *o*-Protonen der Arylreste in 8 nicht äquivalent sind. Die H-Kopplungskonstanten lassen sich vorläufig nicht spezifisch den einzelnen *o*-, *o'*- oder *p*-Protonengruppen zuordnen.

Das Tetraphenylhydrazin-Radikalkation 5 liefert in Trifluoressigsäure ein komplexes hochaufgelöstes ESR-Spektrum, dessen Deutung nur mit Hilfe der Ergebnisse von 8 möglich war. Die Analyse ergibt $a^N = 7.52$ G (2 N), $a^H = 1.86$ G (4 H), $a^H = 1.67$ G (4 H), $a^H = 1.37$ G (4 H) und $a^H = 0.48$ G (8 H). Die Simulation mit diesen Daten liefert eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum (Abbild. 2).

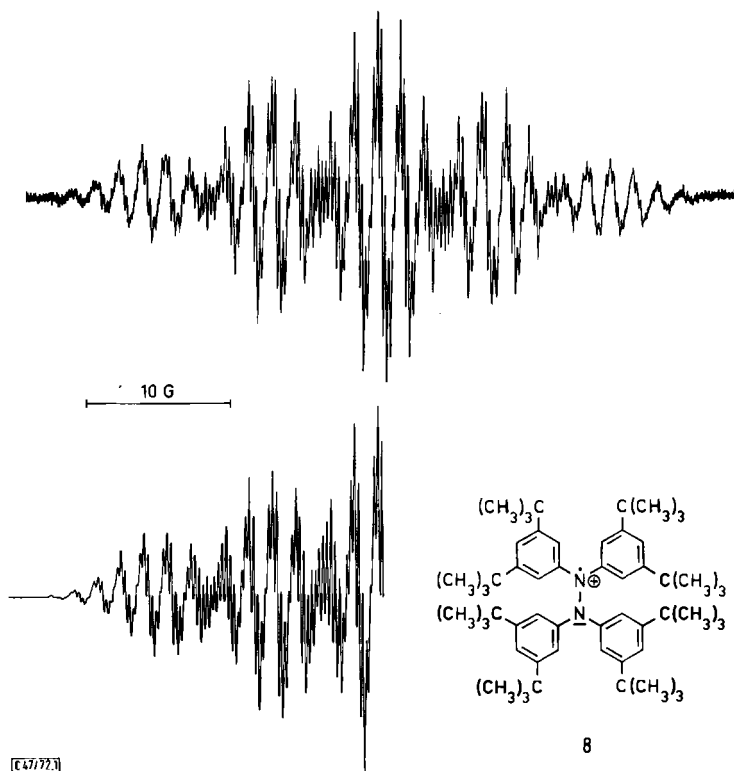
Die ESR-Ergebnisse zeigen, daß nicht nur beim *m*-di-tert.-butylsubstituierten Radikalkation 8, sondern auch beim unsubstituierten Grundkörper die Äquivalenz der *o*-Protonen in den Arylresten aufgehoben ist. Daraus folgt: die Rotation der Phenyl-

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss), *g*-Faktoren und λ_{\max_1} (nm) der Tetraarylhydrazin-Radikalkationen 5, 6, 7 in CF₃CO₂H und 8 in Aceton/CF₃CO₂H (5 : 1)

	a^N	$a^{H_o}, a^{H_{o'}}, a^{H_p}$ 28)	a^{H_m}	<i>g</i>	λ_{\max_1}
5	7.52	1.86, 1.67, 1.37	0.48	2.0032 29)	910 29)
6	7.5	1.6, 1.6, 1.6	—		900
7	7.4	— — —	—		990
8	7.30	1.89, 1.60, 1.35	—	2.0032	1025

28) $a^{H_o}, a^{H_{o'}}$ und a^{H_p} nicht spezifisch zugeordnet.

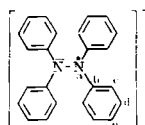
29) G. Cauquis und Mitarbb.⁶⁾ finden $g = 2.0030$ und λ_{\max_1} 910 nm.



Abbild. 1. ESR-Spektrum von **8** in Aceton/CF₃CO₂H (5:1);
darunter simuliert (Linienbreite 0.22 G)

bzw. der Arylreste um ihre Bindung zu den Stickstoffatomen ist in den Tetraarylhydrazin-Radikalkationen sterisch behindert. Diese Aussage beschränkt sich auf die ESR-Zeitskala.

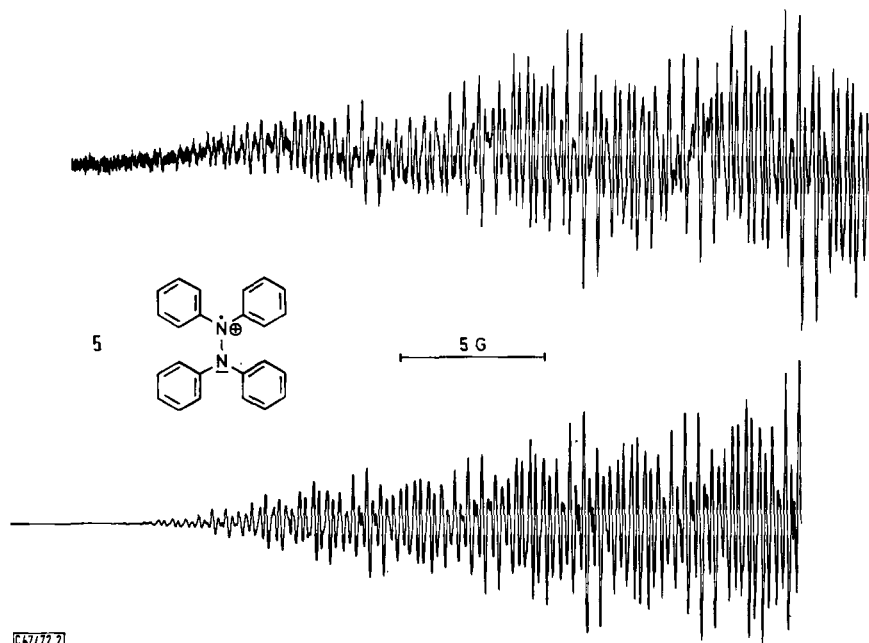
Tab. 2. Kopplungskonstanten und Spindichten des
Tetraphenylhydrazin-Radikalkations **5**



Position	Experimentell a_{X_i} (Gauss)	Berechnet	
		a_{X_i} (Gauss)	ρ_{X_i}
a	$a^N = 7.5$	7.8	0.253
b	—	—	-0.030
c	$a^H \approx 1.63^{30)}$	-1.65	0.070
d	$a^H = 0.48$	0.60	-0.025
e	$a^H \approx 1.63^{30)}$	-1.55	0.065

³⁰⁾ Durchschnittswert der 3 verschiedenen Kopplungskonstanten 1.86, 1.67 und 1.37 G.

Die Spindichten des Tetraphenylhydrazin-Radikalkations in Tab. 2 wurden nach McLachlan³¹⁾ mit den Parametern $\beta_{NN'} = \beta_{CC}$, $\beta_{CN} = \beta_{CC}$, $a_N = a_C + 1.2 \beta_{CC}$ und $\lambda = 1.2$ berechnet, die bei verschiedenen Radikalsystemen recht gute Ergebnisse liefern^{32,33)}. Das Austauschintegral $\beta_{CN} = 1.2 \beta_{CC}$ in planaren Systemen³²⁾ setzten wir auf $\beta_{CN} = \beta_{CC}$ herab, um die leichte Verdrillung der Phenylringe um ihre Bindung zu



Abbild. 2. ESR-Spektrum von 5 in CF₃CO₂H, Tieffeldhälfte; darunter simuliert (Linienbreite 0.09 G)

den Stickstoffatomen aus der Hydrazin-Radikalkation-Ebene zu berücksichtigen. Zur Transformation der Spindichten in die ESR-Kopplungskonstanten benützten wir die McConnell-Beziehung³⁴⁾ $a^H = -23.7 \rho_C$ und die Karplus-Fraenkel-Näherung³⁵⁾ $a^N = (S^N + 2 Q_{NC}^N + Q_{NN'}^N) \rho_N + 2 Q_{CN}^N \rho_{Ca} + Q_{NN'}^N \rho_{N'}$. Der Spinpolarisationsparameter Q_{CN}^N wurde in einer neueren Arbeit³⁶⁾ zu -4.3 ± 0.8 G berechnet und experimentell um $-4.36 \leq Q_{CN}^N \leq 9.1$ G^{32,36-45)} gefunden. In Verbindung mit den sehr kleinen

31) A. D. McLachlan, *Molecular Physics* **3**, 233 (1966).

32) E. W. Stone und A. H. Maki, *J. chem. Physics* **39**, 1635 (1963).

33) F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* **102**, 1339 (1969).

34) H. M. McConnell, *J. chem. Physics* **24**, 632 (1956).

35) M. Karplus und G. K. Fraenkel, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).

36) T. Yonezawa, T. Kawamura und H. Kato, *J. chem. Physics* **50**, 3482 (1969).

37) B. L. Barton und G. K. Fraenkel, *J. chem. Physics* **41**, 1455 (1964).

38) P. Smejtek, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **31**, 2601 (1966).

39) R. L. Ward, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 332 (1962).

40) N. M. Atherton, F. Gerson und J. N. Murrell, *Molecular Physics* **5**, 509 (1962).

negativen Spindichten in den α -Positionen wird der Term $Q_{CN}^N \varrho_{C\alpha}$ vernachlässigbar. Da für gleichartig hybridisierte Stickstoffatome $Q_{NN'}^N = -Q_{NN'}^N$ ³²⁾ und im Tetraphenylhydrazin-Radikalkation $\varrho_N = \varrho_{N'}$ ist, vereinfacht sich die *Karplus-Fraenkel*-Näherung zu $a^N = (S^N + 2 Q_{NC}^N) \varrho_N$. In einer Untersuchung³²⁾ von *o*- und *p*-Polyazin-Radikalanionen (sp^2 -C an sp^2 -N) ergab sich $S^N + 2 Q_{NC}^N$ zu 30.9 ± 2 G. Bei methylsubstituierten Hydrazin-Radikalkationen (sp^3 -C an sp^2 -N) wurde $S^N + 2 Q_{CN}^N$ zu 31.2 ± 2 G gefunden¹⁴⁾. Wir verwendeten zur Berechnung von a^N in Tab. 2 den *Stone-Maki*-Wert³²⁾ von 30.9 G. Der Vergleich der experimentellen und berechneten Kopplungskonstanten in Tab. 2 ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Andere Autoren fassen die Polarisationsbeiträge von ϱ_N an einem sp^2 -Stickstoff in einen Polarisationsparameter Q_N^N ($a^N = Q_N^N \varrho_N$) zusammen, der im Bereich 20–30 G liegt^{32,37,38,45)}. Der Vergleich der experimentellen Stickstoffkopplung a^N mit der berechneten Spindichte ϱ_N ergibt in unserem Fall $Q_N^N = 29$ G.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den Geräten Cary 14, Perkin Elmer 21, Varian HA-100 und V-4500 mit 100-kHz-Feldmodulation aufgenommen. Die freie Aktivierungsenergie wurde auf übliche Weise⁴⁶⁾ aus der Koaleszenz der Signale bestimmt. Die mittels Protonenresonanz gemessenen *g*-Faktoren sind auf ± 0.0001 genau.

Bis-pentadeuteriophenyl-amin: Die Mischung von 14.6 g *Pentadeuteriobrombenzol*, 12.6 g *Essigsäure-pentadeuterioanilid*, 1 g *Cu-Pulver*, 10 g pulv. K_2CO_3 und 100 mg *Jod* in 50 ccm *Xylol* wurde unter Rühren 48 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand verseiften wir in 200 ccm Äthanol nach Zusatz von 20 g pulv. *KOH* 4 Stdn. unter Rückfluß, trennten dann die Mischung zwischen Benzol und Wasser auf und dampften die mit Wasser gewaschene Benzolphase i. Vak. ab. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 10^{-3} Torr destilliert. Die Fraktion 80–120° ergab 8.2 g kristallisiertes *Amin* vom Schmp. 52–53°.

Bis-[3.5-dideuterio-phenyl]-amin: In die Lösung von 3 g *Bis-pentadeuteriophenyl-amin* in 50 ccm Äthanol leiteten wir bis zur Sättigung *HCl* ein und erhitzen 30 Min. unter Rückfluß. Die Mischung wurde zwischen Benzol und 1 *n* *NaOH* aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen, i. Vak. auf ca. 30 ccm eingeeengt und über eine kurze Al_2O_3 -Säule (*Brockmann*) filtriert. Der Abdampfrückstand des Filtrates ergab aus Ligroin 2.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 53–54°.

Bis-[3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-amin (11): Die Mischung von 12.6 g *1-Jod-3.5-di-tert.-butylbenzol*⁴⁷⁾, 9.9 g *Essigsäure-[3.5-di-tert.-butyl-anilid]*⁴⁷⁾, 1 g *Cu-Pulver* und 6 g pulv. K_2CO_3 in

41) D. H. Geske und G. R. Padmanabhan, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1651 (1965).

42) J. C. M. Henning, J. chem. Physics **44**, 2139 (1966).

43) P. T. Cottrell und P. H. Rieger, Molecular Physics **12**, 149 (1967).

44) C. L. Talcott und R. J. Myers, Molecular Physics **12**, 549 (1967).

45) H. Paul und H. Fischer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 972 (1969).

46) H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956); A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).

47) J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1327 (1956).

50 ccm Xylol wurde 48 Stdn., dann in 200 ccm Äthanol mit 20 g pulv. *KOH* 4 Stdn. wie beim Bis-pentadeuteriophenyl-amin umgesetzt. Den Abdampfrückstand chromatographierten wir mit Benzin (Sdp. 60–80°) über Al_2O_3 (Brockmann). Der Abdampfrückstand der ersten Fraktionen ergab aus Äthanol/Wasser 12.6 g farblose Kristalle vom Schmp. 113–114°; nochmals aus Äthanol Schmp. 117–118°.

NMR (CS_2): τ 3.15–3.3 (6 arom. H), 4.58 (1 NH), 8.75 (36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{N}$ (393.6) Ber. C 85.43 H 11.01 N 3.56 Gef. C 85.43 H 10.99 N 3.72

Tetrakis-[3.5-dideuterio-phenyl]-hydrazin (2): Zu 2.0 g *Bis-[3.5-dideuterio-phenyl]-amin* in 60 ccm Aceton (p. a.) wurde bei 0° unter Rühren die Lösung von 360 mg pulv. KMnO_4 in Aceton (p. a.) getropft. Nach 3 Stdn. Rühren bei 0° war die Permanganatfarbe nahezu verschwunden. Das ausgefallene Mangandioxid wurde abzentrifugiert und 2mal mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Benzol/Methanol 800 mg farblose Kristalle vom Zers.-P. 147–148°.

NMR (CS_2): τ 2.85 (8 arom. *o*-H), 3.25 (4 arom. *p*-H).

UV (Dioxan): λ_{max} 295 nm ($\lg \epsilon$ 4.36), 260 (4.23).

Tetrakis-[4-tert.-butyl-phenyl]-hydrazin (3): 3.09 g *Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-amin*⁴⁸ in 50 ccm Aceton (p. a.) und 530 mg KMnO_4 in Aceton (p. a.) wurden wie vorstehend umgesetzt. Aus Benzol/Methanol 1.8 g farblose Kristalle vom Schmp. 178–179°.

UV (Dioxan): λ_{max} 297 nm ($\lg \epsilon$ 4.51), 262 (4.37).

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2$ (560.8) Ber. C 85.66 H 9.35 N 5.00 Gef. C 85.53 H 9.27 N 5.01

Tetrakis-[3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-hydrazin (4): 2.0 g **11** in 60 ccm Aceton (p. a.) und 290 mg KMnO_4 in Aceton (p. a.) wurden wie bei **2** umgesetzt. Der Rückstand ergab aus Benzol/Methanol 1.5 g farblose Kristalle vom Zers.-P. 259–261°; Zers.-P. i. Vak. 295–297°.

NMR (CS_2 , 25°): τ 3.02 (schlecht aufgelöstes d, 8 arom. *o*-H), 3.26 (schlecht aufgelöstes t, 4 arom. *p*-H), 8.84 (36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

–110°: τ 2.85, 3.19 (2 s, 4 + 4 arom. *o*-H), 3.34 (4 arom. *p*-H), 8.82 (36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $T_c = -86^\circ$, $\Delta G_c^\ddagger = 9.2 \pm 0.5$ kcal/Mol.

UV (Dioxan): λ_{max} 320 nm Schulter ($\lg \epsilon$ 4.29), 295 (4.39), 264 (4.24).

$\text{C}_{56}\text{H}_{84}\text{N}_2$ (785.3) Ber. C 85.65 H 10.78 N 3.57 Gef. C 85.61 H 10.58 N 3.69

Thermische Zersetzung von 4: 10.0 g **4** in 250 ccm *DMF* wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen. Beim Stehenlassen bei –10° fiel eine Mischung (1.5 g) von zwei Verbindungen aus, die mit Benzol über Al_2O_3 (Brockmann) chromatographisch getrennt wurde. Die ersten Fraktionen ergaben aus Äthanol 0.3 g (3%) **11** vom Schmp. 118–119°. Die folgenden Fraktionen lieferten aus Methanol 1.1 g (9.5%) *N-Methyl-N-[N'.N'-bis-(3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-aminomethyl]-formamid (12)* vom Schmp. 159–160°.

NMR (C_6D_6): τ 1.98 bzw. 2.23 (1H, CHO), 2.81 bzw. 3.09 (Dubletts, 4 arom. *o*-H), 2.86 (2 arom. *p*-H), 4.75 bzw. 5.34 (2H, – CH_2 –), 7.26 bzw. 7.75 (3H, CH_3), 8.70 bzw. 8.75 (36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

IR (KJ): $\nu(\text{CO})$ 1662/cm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}$ (464.7) Ber. C 80.12 H 10.41 N 6.03 Gef. C 79.92 H 10.53 N 6.26

⁴⁸ R. I. Walter, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept. **154, 498**, 63 (1960), C. A. **59**, 416f (1963).

Der Abdampfrückstand der vereinigten Mutterlaugen wurde über Al_2O_3 (*Brockmann*) mit Benzol chromatographiert. Die ersten Fraktionen ergaben aus Äthanol weitere 2.2 g (22%) **11** vom Schmp. 118–119°.

Hydrolyse von 12: Die Mischung von 50 mg **12**, 2 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure in 10 ccm Äthanol wurde 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit 1 *n* NaOH neutralisiert und zwischen Äther und Wasser aufgetrennt. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 25 mg **11** vom Schmp. 117–118°, Misch-Schmp. 117–118°.

[47/72]