

Aminyle, 7¹⁾

Über Diarylaminylyle

Franz Alfred Neugebauer* und Stephan Bamberger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Abt. Molekulare Physik, D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29

Eingegangen am 20. Februar 1974

Die Diarylaminylyle **1b**–**22b** und die heterocyclischen Aminyle **23b** und **26b** wurden durch thermische oder photolytische Dissoziation der entsprechenden Hydrazine oder durch Wasserstoffabstraktion aus den entsprechenden Aminen erzeugt und wie die entsprechenden Nitroxide **1c**–**26c** ESR-spektroskopisch untersucht. Der Einfluß der Substitution auf die Eigenschaften des Diphenylaminyl-Systems und auf das Dissoziationsverhalten der Tetraarylhydrazine wird diskutiert.

Aminyls, 7¹⁾

Diarylaminylyls

The diarylaminylyls **1b**–**22b** and the heterocyclic aminyls **23b** and **26b** were generated by thermal or photolytic dissociation of the corresponding hydrazines or by hydrogen abstraction of the corresponding amines and studied by e.s.r. as were the corresponding nitroxides **1c**–**26c**. The influence of substitution on the properties of the diphenylaminyl system and on the dissociation of the tetraarylhydrazines is discussed.

Eine Reihe von Tetraarylhydrazinen dissoziieren, wie *H. Wieland* in seinen grundlegenden Arbeiten gezeigt hat²⁾, bei höheren Temperaturen in Diarylaminylyle, deren Auftreten und deren Struktur durch Abfangreaktionen (mit NO, Triphenylmethyl usw.) chemisch eindeutig gesichert sind. Diarylaminylyle mit Elektronendonator-Substituenten in *p*-Stellung (**7b**–**9b**) liefern hochaufgelöste ESR-Spektren³⁾, die sich aufgrund ihrer *g*-Faktoren und Kopplungskonstanten deutlich von den Spektren der entsprechenden Nitroxide⁴⁾ unterscheiden und zweifelsfrei den Aminylen zugeordnet werden können. Weiterhin liegen vom Grundkörper, dem Diphenylaminyl, Tieftemperatur- bzw. Festkörper-ESR-Spektren vor, die beim Bestrahlen von Tetraphenylhydrazin im Festzustand oder in glasartiger Matrix beobachtet worden sind⁵⁾. Dabei entsteht Diphenylaminyl in Form von Radikalpaaren, deren ESR-Spektren nur wenig über das Aminyl selbst aussagen. Versuche, das Diphenylaminyl in Lösung ESR-

¹⁾ 6. Mitteil.: F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. **105**, 2694 (1972).

²⁾ H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. **381**, 200 (1911); **392**, 127 (1912); Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1078 (1915); H. Wieland und A. Süßler, Liebigs Ann. Chem. **381**, 217 (1911); **392**, 169 (1912); H. Wieland und H. Lecher, ebenda **392**, 156 (1912); Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 2600 (1912); H. Wieland und C. Müller, Liebigs Ann. Chem. **401**, 233 (1913).

³⁾ F. A. Neugebauer und P. H. H. Fischer, Chem. Ber. **98**, 844 (1965).

⁴⁾ P. H. H. Fischer und F. A. Neugebauer, Z. Naturforsch. **19A**, 1514 (1964); **21B**, 1036 (1966).

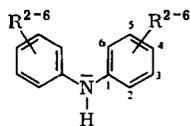
spektroskopisch nachzuweisen, sind lange Zeit mißlungen^{3,6}). Wir konnten jedoch kürzlich zeigen⁷⁾, daß sich das hochaufgelöste ESR-Spektrum dieses Grundkörpers registrieren läßt, wenn man Tetraphenylhydrazin im Durchfluß photolysiert. Auf diese Weise lassen sich auch die ESR-Spektren von Diarylaminen mit Elektronenakzeptor-Substituenten erhalten. Im Verlauf der Untersuchung ergab sich zusätzlich, daß langlebige Diarylaminyle auch durch Dehydrierung von Diarylaminen mit Aminylen höheren Dehydrierungspotentials in für ESR-Untersuchungen ausreichend hoher Konzentration hergestellt werden können⁸⁾. Mit Hilfe der angeführten Methoden haben wir die Diarylaminyle **1b**–**22b** erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht.

Ausgangsverbindungen

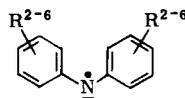
Die Diarylamine **11a**, **14a**, **15a** und **16a** erhielten wir durch Hydrierung (Raney-Nickel) der Nitroxide **11c**, **14c**, **15c** und **16c**, die nach bekannten Verfahren¹⁵⁾ aus den entsprechenden metallorganischen und nitro-substituierten Verbindungen hergestellt wurden; dabei ließen sich **11c** und **14c** in Substanz isolieren. Bei der Darstellung von **15a** (bzw. **16a**) wurde die **15c** (bzw. **16c**) enthaltende Reaktionsmischung direkt hydriert und anschließend chromatographisch aufgetrennt.

Zur Darstellung der Diarylamine **12a**, **13a** und **18a** bis **21a** mit Methoxy-Gruppen in *p*-Stellung setzten wir nach Meyer¹⁶⁾ Arylmethyläther **27** mit Salpetersäure zu den entsprechenden Azeniumoxid-Salzen **28** um. Diese wurden entweder direkt mit Natriumdisulfit reduziert (**12a**, **13a**, **20a** und **21a**) oder nach Isolierung in Gegenwart von

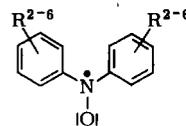
- ³⁾ T. Garofano und M. Santangelo, Ric. Sci. Rend. Sez. A **4**, 75 (1964) [C. A. **60**, 15332f (1964)]; D. A. Wiersma und J. Kommandeur, Mol. Phys. **13**, 241 (1967); D. A. Wiersma, J. H. Lichtenbelt und J. Kommandeur, J. Chem. Phys. **50**, 2794 (1969); A. V. Zubkov, A. T. Koritskii und Y. S. Lebedev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **180**, 1150 (1968) [C. A. **69**, 85990v (1968)]; O. Y. Grinberg, A. A. Dubinskii und Y. S. Lebedev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **193**, 848 (1970) [C. A. **73**, 135851f (1970)]; T. Shida und A. Kira, J. Phys. Chem. **73**, 4315 (1969).
- ⁶⁾ R. Hoskins, J. Chem. Phys. **25**, 788 (1956); M. R. Das, A. V. Patankar und B. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **53**, 273 (1961) [C. A. **56**, 3044f (1962)]; J. Pannell, Mol. Phys. **5**, 291 (1962); **7**, 317 (1963).
- ⁷⁾ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, Angew. Chem. **83**, 47 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 71 (1971).
- ⁸⁾ Vgl. F. A. Neugebauer, Tetrahedron **26**, 4843 (1970).
- ⁹⁾ M. M. Chen, A. F. D'Adamo und R. I. Walter, J. Org. Chem. **26**, 2721 (1961).
- ¹⁰⁾ J. N. Asley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery und A. D. H. Self, J. Chem. Soc. **1942**, 103.
- ¹¹⁾ A. I. Kizber und V. A. Puchkov, Zh. Obshch. Khim. **27**, 2208 (1957) [C. A. **52**, 6231f (1958)].
- ¹²⁾ R. I. Walter, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept. 154, 498, 63 (1960) [C. A. **59**, 416f (1963)].
- ¹³⁾ H. Wieland, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1078 (1915).
- ¹⁴⁾ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, Chem. Ber. **105**, 2058 (1972).
- ¹⁵⁾ A. K. Hoffmann, W. G. Hodgson, D. L. Maricle und W. H. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 631 (1964); A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, E. Gelblum und W. G. Hodgson, ebenda **86**, 639 (1964); A. K. Hoffmann, A. M. Feldman und E. Gelblum, ebenda **86**, 646 (1964); K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 1013 (1964); H. Lemaire, A. Rassat und A. M. Ravet, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1980; H. Lemaire, Y. Marechal, R. Ramasseul und A. Rassat, ebenda **1965**, 372; R. Brière und A. Rassat, ebenda **1965**, 378; Mol. Phys. **8**, 557 (1964).
- ¹⁶⁾ K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth, Ber. Deut. Chem. Ges. **52**, 1476 (1919).



1a-22a

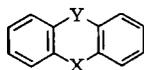


1b-22b



1c-22c

			R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1a	b	c ⁴⁾					
2a ⁹⁾	b	c ⁴⁾			NO ₂		
3a ¹⁰⁾	b	c			CN		
4a ¹¹⁾	b	c ⁴⁾			CO ₂ C ₂ H ₅		
5a ⁹⁾	b	c ⁴⁾			F		
6a ¹²⁾	b	c ¹⁸⁾			C(CH ₃) ₃		
7a ⁹⁾	b ³⁾	c ⁴⁾			CH ₃		
8a ⁹⁾	b ³⁾	c ⁴⁾			OCH ₃		
9a ¹³⁾	b ³⁾				N(CH ₃) ₂		
10a ¹⁴⁾	b	c		C(CH ₃) ₃		C(CH ₃) ₃	
11a	b	c	CH ₃		CH ₃		CH ₃
12a ¹⁷⁾	b	c ¹⁷⁾	CH ₃		OCH ₃		CH ₃
13a	b	c	CH ₃		OCD ₃		CH ₃
14a	b	c		CH ₃	OCH ₃	CH ₃	
15a	b	c	OCH ₃		CH ₃		OCH ₃
16a	b	c	OCD ₃		CH ₃		OCD ₃
17a ¹⁸⁾	b	c ¹⁷⁾	OCH ₃		OCH ₃		OCH ₃
18a ¹⁶⁾	b	c ¹⁷⁾	OCH ₃		OCH ₃		OCH ₃
19a	b	c	OCD ₃		OCD ₃		
20a	b	c ²⁰⁾	CH ₃		OCH ₃		
21a	b	c	CH ₃		OCD ₃		
22a ¹⁶⁾	b	c ¹⁷⁾	OCH ₃		OCH ₃		CH ₃



23-26

	X			Y
	>N̄H	>N̄I	>N̄-ȪI	
23a	b	c		-C(CH ₃) ₂ -
24a		c		-CH ₂ CH ₂ -
25a		c		-CH=CH-
26a	b	c		-CO-

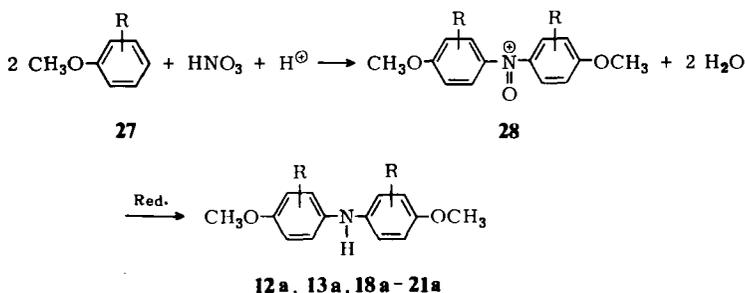
17) K. H. Meyer und W. Reppe, Ber. Deut. Chem. Ges. **54**, 327 (1921).

18) C. Mannich, Arch. Pharm. **242**, 508 (1904).

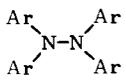
19) Ciba-Geigy A.-G. (Erf. B. Holt und D. R. Randell) D. O. S. 2, 110, 627 [C. A. **76**, 3540f (1972)].

20) N. A. Syssoeva, V. I. Sheichenko und A. L. Buchachenko, Zh. Strukt. Khim. **9**, 312 (1968) [C. A. **69**, 56091x (1968)].

Platin hydriert (**18a** und **19a**). Die eingesetzten Aryl([D₃]methyl)äther erhielten wir durch Umsetzung der entsprechenden Phenole mit [D₃]Methyljodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat.



Die Hydrazine **31**, **32**, **37** und **38** wurden nach der Methode von *Wieland*²¹⁾ durch Dehydrierung der entsprechenden Amine mit Kaliumpermanganat oder Bleidioxid hergestellt. Gleichartige Versuche zur Darstellung der *N,N'*-Dimeren von **24a** und **25a** waren erfolglos.

	Aryl
	29 ^{21,22)} C ₆ H ₅
	30 ²³⁾ C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)
	31 C ₆ H ₄ CN-(4)
	32 C ₆ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅ -(4)
	33 ³⁾ C ₆ H ₄ F-(4)
	34 ¹⁴⁾ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃ -(4)
	35 ²²⁾ C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
	36 ¹⁴⁾ C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3,5)

	Y
	37 -C(CH ₃) ₂ -
	38 -CO-

Diarylaminyne

Tetraarylhydrazine mit Elektronendonator-Substituenten in *p*-Stellung (CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) dissoziieren, wie die reversibel temperaturabhängigen Farbänderungen der Lösungen deutlich erkennbar anzeigen, leicht in Aminyle²⁾. Die hochaufgelösten ESR-Spektren von **7b**, **8b** und **9b** können zwischen 25 und 90°C direkt registriert werden³⁾. Von den neu dargestellten Hydrazinen wird die Lösung von **37** beim Erwärmen violett (λ_{max}, 562 nm) und liefert schon bei Raumtemperatur das aufgelöste

21) *H. Wieland* und *S. Gambarjan*, Ber. Deut. Chem. Ges. **39**, 1499 (1906); vgl. *R. F. Bridger*, J. Org. Chem. **35**, 1746 (1970).

22) *F. D. Chattaway* und *H. Ingle*, J. Chem. Soc. **67**, 1090 (1895).

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

ESR-Spektrum von **23b**. Die Lage der Absorptionsbande stimmt recht genau mit Beobachtungen von Zanker²⁴⁾ überein, der die bei der Tieftemperatur-Photolyse von 9,9-disubstituierten 9,10-Dihydroacridinen um 580 nm auftretende Absorption neutralen 9,10-Dihydro-10-acridinyl-Radikalen zugeordnet hat. Das Acridon-Dimere **38** dissoziiert erst oberhalb von 140°C und liefert um 160°C ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum des Aminyls **26b**. Versuche, die Aminyle **1b**–**6b** durch thermische Dissoziation der entsprechenden Hydrazine **29**–**34** zwischen 80 und 170°C ESR-spektroskopisch nachzuweisen, waren erfolglos. Offenbar verhindert die hohe Reaktivität dieser Diarylaminylyle (Disproportionierung, Substitution, Wasserstoffabstraktion, etc.^{23,25)}) bei den angewandten Temperaturen den Aufbau einer für ESR-Untersuchungen ausreichenden Aminyl-Konzentration. Die Lebensdauer der Diarylaminylyle läßt sich beträchtlich verlängern, wenn die reaktiven Ringpositionen durch raumfüllende *tert*-Butyl-Substituenten sterisch abgeschirmt werden. Das so substituierte Hydrazin **36** liefert in Tetrachloräthylen²⁶⁾ oberhalb 120°C das aufgelöste ESR-Spektrum des langlebigen Diarylaminylyls **10b**. Eine auffallende Stabilität zeigt **26b** aus **38**, das erst oberhalb von 140°C ESR-spektroskopisch nachweisbar ist.

Die N–N-Bindung des Tetraphenylhydrazins wird durch UV-Licht gespalten^{27–29)}. Die Unbeständigkeit des dabei entstehenden Diphenylaminylyls **1b** hat jedoch bisher die Aufnahme eines aufgelösten ESR-Spektrums dieses Radikals verhindert⁵⁾. Dies gelang uns jetzt bei der Bestrahlung einer 0.2 M benzolischen Tetraphenylhydrazin-Lösung mit einer 1000-W-Hg-Hochdrucklampe im Durchlauf. Mit dieser Versuchsanordnung lassen sich auch die ESR-Spektren der Aminyle **2b** bis **7b** und **10b** erhalten. **10b** ist durch die abschirmende Wirkung der *m-tert*-Butyl-Gruppen so stabil, daß sich sein ESR-Spektrum auch stationär aufnehmen läßt. Das ESR-Signal verschwindet jedoch sofort, wenn die Bestrahlung unterbrochen wird. Bei den Hydrazinen **35** und **36** sind Photolyse und Thermolyse gleichermaßen anwendbar und liefern nahezu identische ESR-Spektren der Aminyle **7b** bzw. **10b**. Die gefundenen Abweichungen (vgl. Tab. 1), die offenbar durch die verschiedenen Versuchsbedingungen (Solvens, Temperatur) verursacht werden, betragen nur ca. 1% der Meßwerte, so daß die Ergebnisse beider Methoden ohne Einschränkung miteinander vergleichbar sind. Neben den ESR-Spektren wurde auch die Lage der ersten Absorptionsbande der Diarylaminylyle **1b**–**4b**, **6b** und **7b** durch Blitzlicht-Photolyse der entsprechenden Hydrazine untersucht. Die Ergebnisse sind in die Tab. 1 aufgenommen.

Aminyle können auch durch Wasserstoff-Transfer erzeugt werden: Di-*p*-tolylaminylyl (**7b**) abstrahiert z.B. den N–H-Wasserstoff von **12a**. Diese Wasserstoff-Transferreaktion läßt sich für ESR-spektroskopische Untersuchungen nützen, wenn die Kon-

²⁴⁾ V. Zanker, E. Erhardt und H. H. Mantsch, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **58**, 1 (1968); V. Zanker und E. Erhardt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 267 (1968).

²⁵⁾ P. Welzel, Chem. Ber. **103**, 1318 (1970); H. Musso, ebenda **92**, 2881 (1959).

²⁶⁾ **10b** reagiert überwiegend durch Wasserstoffabstraktion zu **10a** ab. In DMF abstrahiert **10b** zum Teil Wasserstoff vom Solvens, und das dabei gebildete *N*-Methylformylamino-methyl-Radikal kombiniert mit **10b** zu *N*-Methyl-*N*-[*N*',*N*'-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-aminomethyl]formamid¹⁴⁾.

²⁷⁾ G. N. Lewis und D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2801 (1942).

²⁸⁾ V. E. Kholmogorov und E. V. Baranov, Opt. Spektrosk. **14**, 827 (1963) [C. A. **59**, 5967f (1963)].

²⁹⁾ Vgl. auch H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. **381**, 200 (1911).

zentration des Aminyls aus dem eingesetzten Hydrazin so gering ist, daß es im ESR-Spektrum des neu erzeugten Aminyls nicht beobachtet wird. Das ist bei **7b** gegeben, da das Dissoziationsgleichgewicht zwischen **7b** und seinem Dimeren **35** bei Raumtemperatur so stark zugunsten des Hydrazins verschoben ist, daß **7b** unter den üblichen Aufnahmebedingungen nicht im ESR-Spektrum erscheint. Andererseits reicht die Dissoziation von **35** bei Raumtemperatur aus, um innerhalb kurzer Zeit aus den 4-methoxy-substituierten Aminen **12a**, **13a** und **15a–22a** die entsprechenden Aminyle in für ESR-Untersuchungen ausreichend hohen Konzentrationen zu erzeugen. Auch bei sichtbar raschem Abbau des Aminyls (z. B. bei **18b**, Blaufärbung) läßt sich das ESR-Spektrum aufzeichnen, da durch die fortlaufende Nachlieferung von Radikal genügend lang eine nahezu gleichbleibende Radikal-Konzentration aufrecht erhalten wird. Die Lebensdauer der 4-methoxy-substituierten Diarylaminyale sinkt mit zunehmender Zahl an Methoxy-Gruppen. Diese Aminyle zerfallen, wie die rot bis tiefblaue Farbe alter Lösungen anzeigt, zu Chinonanilen³⁰). Mit **7b** konnte auch **11a** dehydriert werden. Um eine ausreichende Konzentration an **11b** zu erreichen, mußte jedoch die Probe, **11a** und **35** in Benzol, ca. 2 Minuten auf 80°C erwärmt werden. **14b** wurde durch Erhitzen von **14a** und **36** in Tetrachloräthylen auf 100°C erzeugt und bei dieser Temperatur ESR-spektroskopisch untersucht.

Diarylnitroxide

Um jede Verwechslung der Diarylaminyale ($g \approx 2.003$) mit Nitroxiden ($g \approx 2.006$) auszuschließen, haben wir die entsprechenden Diarylnitroxide ESR-spektroskopisch untersucht. Die Nitroxide **11c** und **14c** fielen bei der Darstellung von **11a** und **14a** als Zwischenprodukte an. **15c** und **16c** wurden in den Reaktionsmischungen ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Lösungen von Diarylnitroxiden lassen sich leicht durch Oxidation der entsprechenden Amine mit Bleidioxid in Dioxan erhalten⁴). Auf diese Weise wurden Lösungen von **3c**, **6c**, **10c** und **23c–26c** hergestellt. Oxidiert man jedoch Diarylamine mit Methoxy-Gruppen in 2-, 4- oder 6-Positionen, so treten häufig störende Mengen der entsprechenden Aminyle auf, z. B. bei **12a** und **20a**. So ergab auch die Oxidation von **17a** mit Dibenzoylperoxid ein Radikal³¹), dessen ESR-Spektrum, wie wir jetzt wissen, identisch ist mit dem des Aminyls **17b**. In diesen Fällen erwies es sich als günstiger, Azeniumoxid-Salze (**28**) zu reduzieren¹⁷). Die Lösungen der Nitroxide **12c**, **13c** und **17c–22c** wurden durch Reduktion der entsprechenden Azeniumoxid-perchlorate³²) mit Zink in Aceton und anschließendes Auftrennen der Lösung zwischen Wasser und Benzol hergestellt.

ESR der Diarylaminyale **1b–22b** und der heterocyclischen Aminyle **23b** und **26b**

Das übersichtliche ESR-Spektrum des durch thermische Dissoziation bei 120°C aus **36** hergestellten **10b** besteht aus 45 Linien und zeigt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem N-Atom, zwei gleichwertigen *p*- und vier gleichwertigen *o*-H-Atomen ($3 \cdot 3 \cdot 5 = 45$; Abb. 1). Eine Kopplung der *tert*-Butyl-Wasserstoffe wird

³⁰) H. Wieland, Ber. Deut. Chem. Ges. **53**, 1325 (1920).

³¹) A. L. Buchachenko, Opt. Spektrosk. **13**, 795 (1962) [C. A. **58**, 5171 h (1963)].

³²) Die Azeniumoxid-perchlorate sind weitgehend bekannt¹⁶) und wurden wie dort angegeben hergestellt.

nicht beobachtet, sie ist erheblich kleiner als die Linienbreite (0.13 G). Im Raumtemperatur-ESR-Spektrum des aus **36** photolytisch erzeugten **10b** überlagern sich durch geringfügige Änderungen der Kopplungskonstanten einige Linien, so daß hier nur 35 Linien beobachtet werden. Die Hochfeldlinien (in Abb. 1 rechts vom Zentrum) sind infolge anisotroper Effekte gegenüber den Niederfeldlinien etwas verbreitert und erreichen nicht ganz das erwartete Intensitätsverhältnis. Diese im allgemeinen geringen Abweichungen von den berechneten Intensitätsverhältnissen treten nahezu bei allen Diarylaminy-ESR-Spektren auf (vgl. auch Abb. 2, 3 und 4).

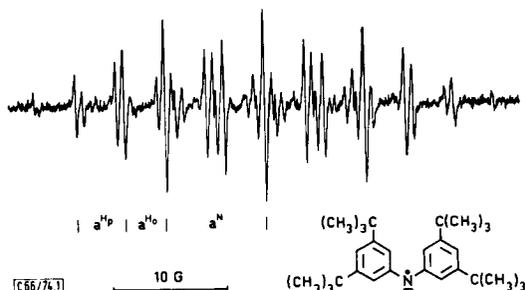


Abb. 1. ESR-Spektrum von **10b** in Tetrachloräthylen bei $\approx 120^\circ\text{C}$

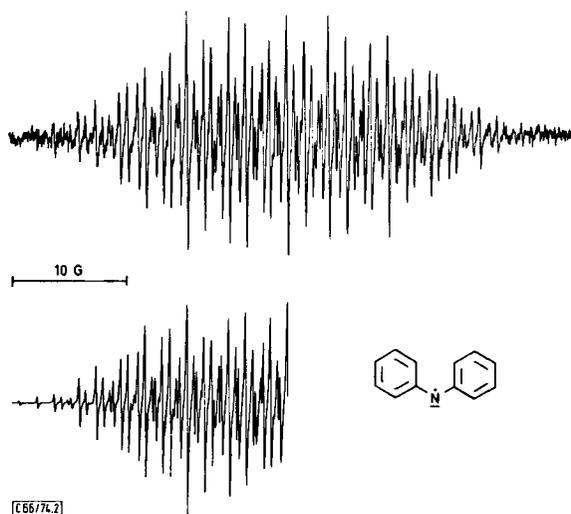


Abb. 2. ESR-Spektrum von **1b** in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.10 G)

Auch bei **6b** tragen die Wasserstoffe der 4-*tert*-Butyl-Gruppe nicht zur Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums bei. Die deutlich größere Linienbreite von ≈ 0.7 G weist jedoch auf eine wesentlich größere Kopplung der *tert*-Butyl-Wasserstoffe im Vergleich zu **10b** hin. Mit den Kopplungen $a^{\text{N}} = 8.69$ G (1N), $a^{\text{H}} = 3.61$ G (4H) und $a^{\text{H}} = 1.47$ G (4H) läßt sich das ESR-Spektrum von **6b** befriedigend simulieren.

Mit Kenntnis der Kopplungsparameter von **6b** und **10b** kann man das linienreiche, jedoch recht gut aufgelöste ESR-Spektrum (Abb. 2) des Diphenylaminyls, des Grund-

körpers der untersuchten Reihe, leicht analysieren. Die Simulation mit den in Tab. 1 angegebenen Kopplungsparametern zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Original.

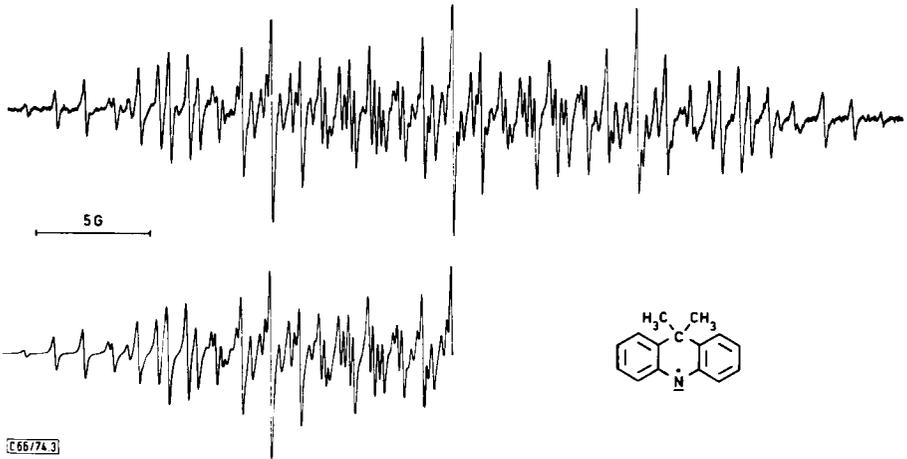


Abb. 3. ESR-Spektrum von **23b** in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.13 G)

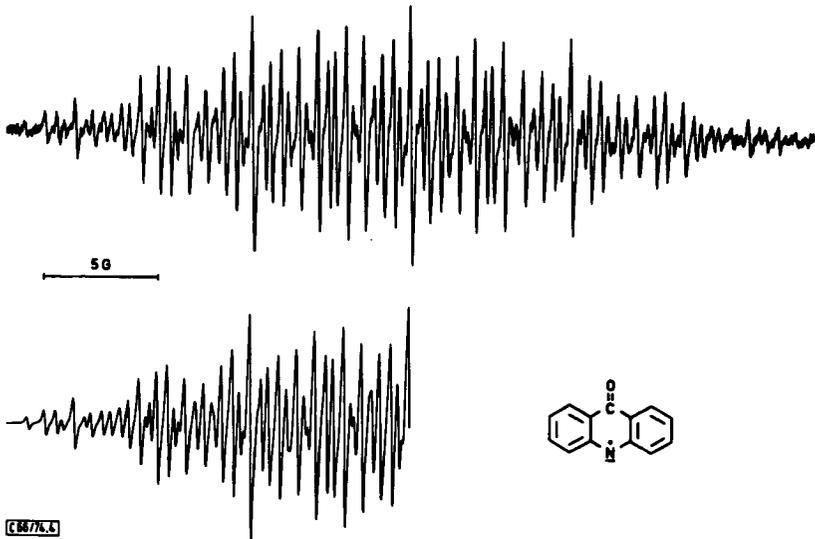


Abb. 4. ESR-Spektrum von **26b** in 1,2,4-Trichlorbenzol bei $\approx 160^\circ\text{C}$; darunter simuliert (Linienbreite 0.12 G)

Bei der Analyse des ESR-Spektrums von **2b** konnten die Kopplungen des zentralen Stickstoffs und die der σ -Wasserstoffe leicht ermittelt werden. Es blieb aber zunächst unklar, welche der beiden kleinen Kopplungskonstanten von 1.61 G und 1.01 G zu den N-Atomen der Nitro-Gruppen und welche zu den m -H-Atomen gehört. Zwei gleichwertige N-Atome ergeben ein 1:2:3:2:1-Quintett, während vier gleichwertige H-Atome ein 1:4:6:4:1-(1/2:2:3:2:1/2)-Quintett liefern. Die Entscheidung über die

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss) und g -Faktoren der Diarylaminyle **1b**–**22b** und die Lage der ersten Absorptionsbande (nm) einiger Vertreter

	$a(N)$	$a(i_o)$	$a(im)$	$a(ip)$	g	Bedingungen	$\lambda_{\max, e)}$
1b	8.80	3.68 (4H)	1.52 (4H)	4.28 (2H)	2.0032	a, e)	700 ^{28,33)}
2b	8.34	3.66 (4H)	1.61 (4H)	1.01 (2N)	2.0037	a, e)	830
3b	8.27	3.62 (4H)	1.60 (4H)	0.58 (2N)	2.0033	a, e)	810
4b	8.36	3.61 (4H)	1.58 (4H)	0.23 (4H)	2.0035	a, e)	815
5b	8.91	3.72 (4H)	1.40 (4H)	10.72 (2F)	2.0035	a, e)	
6b	8.69	3.61 (4H)	1.47 (4H)		2.0033	a, e)	740
7b	8.67	3.60 (4H)	1.44 (4H)	4.74 (6H)	2.0033	a, e)	745
7b³³⁾	8.74	3.61 (4H)	1.44 (4H)	4.70 (6H)	2.0032	b, f)	735 ³³⁾
8b³³⁾	8.49	3.47 (4H)	1.18 (4H)	0.59 (6H)	2.0034	b, g)	740 ³³⁾
9b³³⁾	7.86	h)	h)	h)	2.0031	b, g)	784 ³³⁾
10b	8.73	3.63 (4H)		4.33 (2H)	2.0033	b, e)	
10b	8.78	3.60 (4H)		4.27 (2H)	2.0033	a, k)	710 ^{k)}
11b	8.66	2.63 (12H)	1.64 (4H)	4.25 (6H)	2.0034	c, e)	
12b	8.46	2.40 (12H)	1.20 (4H)	0.60 (6H)	2.0036	c, e)	
13b	8.48	2.42 (12H)	1.21 (4H)		2.0036	c, e)	
14b	8.66	3.57 (4H)	1.12 (12H)		2.0034	d, l)	
15b	7.95	0.42 (12H)	1.27 (4H)	4.28 (6H)	2.0035	c, e)	
16b	7.96		1.27 (4H)	4.28 (6H)	2.0035	c, e)	
17b	8.08	h)	h)	h)	2.0036	c, e)	
18b	8.19	3.53 (2H) 0.37 (6H)	1.04 (4H)	0.50 (6H)	2.0036	c, e)	
19b	8.18	3.56 (2H)	1.06 (4H)		2.0036	c, e)	
20b	8.20	3.45 (2H) 2.66 (6H)	1.29 (2H) 1.12 (2H)	0.56 (6H)	2.0035	c, e)	
21b	8.21	3.45 (2H) 2.65 (6H)	1.20 (4H)		2.0035	c, e)	
22b	8.06	h)	h)	h)	2.0036	c, e)	

a) Durch photolytische Dissoziation des Hydrazins.

b) Durch thermische Dissoziation des Hydrazins.

c) Durch Dehydrierung des Diarylamins mit **7b**.d) Durch Dehydrierung des Diarylamins mit **10b**.

e) In Benzol.

f) In Xylol bei 90°C.

g) In Xylol bei Raumtemperatur.

h) Nicht vollständig analysiert.

k) In Tetrachloräthylen bei 120°C.

l) In Tetrachloräthylen bei 100°C.

Zuordnung liegt also bei den intensitätsschwächsten Linien des jeweiligen Quintetts. Aufgrund der Simulation beider Möglichkeiten ordnen wir die größere Kopplungskonstante den m -H-Atomen und die kleinere den Nitro-N-Atomen zu. Bei **3b** und **4b** liegen $a(N)$, $a(H_o)$ und $a(H_m)$ in der erwarteten Größenordnung. Die Kopplungskonstante der Cyan-N-Atome in **3b** beträgt 0.58 G. In **4b** wird ebenfalls eine kleine Kopplung von 0.23 G (4H) gefunden, die durch die H-Atome der CH₂-Gruppen verursacht wird. Das ESR-Spektrum von **5b** zeichnet sich durch die große Fluor-Kopp-

³³⁾ T. Garofano und M. Santangelo, Ric. Sci. Rend. Sez. A 4, 75 (1964) [C. A. 60, 15332f (1964)].

lung von 10.72 G aus. Das Verhältnis $a(F)$ in **5b** zu $a(H_p)$ im Diphenylaminyl (**1b**) von 2.5 liegt im Bereich analoger Vergleichspaare, wie z. B. der Triarylmethyle ($a(F)/a(H) = 2.3$)³⁴, der Diarylnitroxide ($a(F)/a(H) = 2.2$)⁴ und der Phenoxye ($a(F)/a(H) = 2.7$)³⁵. Die geringfügigen Abweichungen in den ESR-Spektren des photolytisch aus **35** hergestellten **7b** und des bei 90°C thermisch aus **35** erzeugten **7b** werden wahrscheinlich durch die verschiedenen Aufnahmebedingungen verursacht (Temperatur, Solvens).

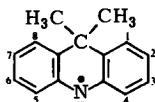
Das ESR-Spektrum von **11b** ist durch seinen Linienreichtum stark überlagert. Nach zahlreichen Simulationsversuchen ergaben die in der Tab. 1 angegebenen Werte eine befriedigende Übereinstimmung. Beim Vergleich mit **6b** und **7b** fällt die etwas größere H_m -Kopplung von **11b** auf. **12b** zeigt im ESR-Spektrum ca. 73 Linien mit einem konstanten Abstand von 0.60 G. Der Ersatz von OCH_3 durch OCD_3 (**13b**) führt zur Verdopplung des Linienabstandes, und die Zahl der deutlich sichtbaren Linien sinkt auf etwa die Hälfte ab. Der kleinste Linienabstand von 0.60 G im ESR-Spektrum von **12b** entspricht also $a(H_{OCH_3})$. Alle anderen Kopplungen sind ganzzahlige Vielfache dieses Wertes. Simulationen mit den in Tab. 1 angegebenen Werten für **12b** und **13b** zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Die Analyse des ESR-Spektrums von **14b** ergibt $a(N) = 8.66$ G, $a(H) = 3.57$ G (4H) und $a(H) = 1.12$ G (12H). Die OCH_3 -Protonen werden nicht beobachtet, ihre Kopplungskonstante liegt erheblich unterhalb der Linienbreite von 0.13 G. Beim Vergleich mit **8b** und **12b** ist in **14b** der Spintransfer zu den OCH_3 -Protonen drastisch reduziert, da die Methyl-Gruppen in **14b** die koplanare Einstellung der *p*-Methoxy-Gruppen mit dem π -Elektronensystem verhindern. Das sehr linienreiche ESR-Spektrum von **15b** konnte mit den in Tab. 1 angegebenen Kopplungsparametern zufriedenstellend simuliert werden. Die Richtigkeit der Analyse dieses Spektrums beweisen die Kopplungen von **16b**, in dem die OCH_3 -Gruppen durch OCD_3 -Gruppen ersetzt sind. Das ESR-Spektrum von **17b** zerfällt deutlich in drei identische Liniengruppen im Abstand von 8.08 G ($a(N)$), deren genaue Analyse jedoch bisher nicht gelang. **19b** besitzt ein sehr einfaches ESR-Spektrum, da die OCD_3 -Gruppen in 2- und 4-Stellung nicht zur Hyperfeinstruktur beitragen. Seine Daten bildeten die Grundlage zur Analyse des ESR-Spektrums von **18b**. Die Analyse des ESR-Spektrums von **20b** wird einerseits durch die gute Übereinstimmung der Simulation, andererseits durch die Kopplungskonstanten von **21b** bestätigt, das durch den Wegfall der H_{OCH_3} -Kopplung ein wesentlich einfacheres Spektrum liefert. Wegen der einseitigen *o*-Substitution ergeben die *m*-Protonen im ESR-Spektrum von **20b** ungleiche Kopplungen. Auch bei **18b**, **19b** und **21b** sind die *m*-Protonen nicht gleichwertig. Die Nichtäquivalenz wird aber in den ESR-Spektren nicht beobachtet, weil die Differenz der Kopplungskonstanten kleiner als die Linienbreite ist. **22b** besitzt ein sehr linienreiches, komplexes ESR-Spektrum, dem wir bisher nur $a(N)$ eindeutig entnehmen konnten.

Ein klar gegliedertes Spektrum zeigt **23b** (Abb. 3). Die sechs H-Atome der 9-Methyl-Gruppen liefern keinen Beitrag zur Hyperfeinstruktur, ihre Kopplungskonstante ist erheblich kleiner als die Linienbreite (0.13 G). Da man **23b** als ein überbrücktes

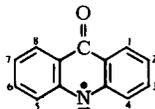
³⁴ J. Sinclair und D. Kivelson, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5074 (1968); W. J. van der Hart, Mol. Phys. **19**, 75 (1970).

³⁵ T. J. Stone und W. A. Waters, Proc. Chem. Soc. (London) **1962**, 253.

Diphenylaminyl ansehen kann, werden die Kopplungskonstanten in analoger Weise zugeordnet. Wie erwartet, ergibt sich für das in **23b** stärker eingeebnete Diphenylaminyl-System eine etwas verbesserte Delokalisation des ungepaarten Elektrons über das π -Elektronensystem. Im Vergleich zu **1b** wird in **23b** $a(N)$ deutlich kleiner und $a(H_{2,7})$ größer gefunden. Eine noch stärkere Delokalisation ergibt sich für **26b**; $a(N)$ sinkt auf 6.98 G ab. Die beiden größeren Protonen-Kopplungskonstanten von $a(H) = 4.12$ G (2H) und $a(H) = 3.67$ G (2H) wurden analog zum Diphenylaminyl zugeordnet.



23b: $a(N) = 8.00$ G, $a(H_{2,7}) = 4.52$ G, $a(H_{4,5}) = 3.67$ G,
 $a(H_{1,3,6,8}) = 1.28$ G;
 $g = 2.0031$

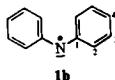


26b: $a(N) = 6.98$ G, $a(H_{2,7}) = 4.12$ G,
 $a(H_{4,5}) = 3.67$ G, $a(H_{1,3,6,8}) = 1.27$ G (2 H) und 0.76 G (2 H);
 $g = 2.0040$

Die erhaltenen ESR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die zentrale N-Kopplungskonstante im Diphenylaminyl (**1b**) durch Substitution beeinflusst wird, jedoch nicht in dem Maß wie z.B. in der entsprechenden Diarylnitroxid-Reihe. Die extremsten $a(N)$ -Werte sind 8.91 G (**5b**) und 7.86 G (**9b**). Die g -Faktoren liegen um 2.0035 und entsprechen der Erwartung.

Die Spindichten des Diphenylaminyls (**1b**) in Tab. 2 wurden nach *McLachlan*³⁶⁾ berechnet. Das Austauschintegral $\beta_{CN} = 1.2 \beta_{CC}$ für planare Systeme³⁷⁾ setzten wir herab, um die leichte Verdrillung der Phenylringe um ihre Bindung zum zentralen N-Atom zu berücksichtigen. Die experimentellen Spindichten wurden aus den ESR-Kopplungskonstanten mit $a(H) = -27 \rho_C$ ³⁸⁾ und $a(N) = 28.6 \rho_N$ ³⁷⁾ erhalten. Die

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten $a(i)$ (Gauss) und Spindichten ρ_i für Diphenylaminyl (**1b**)



Position	ESR		Berechnete Werte		
	$ a(i) $	$ \rho_i $	$\rho_i^{a)}$	$\rho_i^{b)}$	$\rho_i^{c)}$
N	8.80	0.308	0.369	0.322	0.304
1			-0.014	0.023	0.013
2	3.68	0.136	0.140	0.124	0.134
3	1.52	0.056	-0.049	-0.041	-0.044
4	4.28	0.159	0.147	0.149	0.155

a) $\beta_{CN} = 1.1 \beta_{CC}$; $a_N = a_C + 1.2 \beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.

b) $\beta_{CN} = \beta_{CC}$; $a_N = a_C + 1.5 \beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.

c) $\beta_{CN} = 1.1 \beta_{CC}$; $a_N = a_C + 1.5 \beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.

36) A. D. *McLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).

37) E. W. *Stone* und A. H. *Maki*, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1963).

38) H. H. *McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956); E. T. *Strom*, G. R. *Underwood* und D. *Jurkowitz*, *Mol. Phys.* **24**, 901 (1972).

berechneten Spindichten (Tab. 2) zeigen eine ausreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, besonders wenn $a_N = a_C + 1.5 \beta_{CC}$ (b, c) in die Rechnung eingesetzt wird. Die Rechnung bestätigt die im Vergleich zu Diphenylmethyl ($\rho_C \approx 0.6$)³⁹⁾ reduzierte Spindichte am zentralen Brückenatom ($\rho_N \approx 0.3$).

ESR der Diarylnitroxide 1c–22c und der cyclischen Nitroxide 23c–26c

1c, 2c, 4c, 5c, 7c und 8c sind ESR-spektroskopisch genau bekannt⁴⁾. Die ESR-Daten der neu untersuchten Diarylnitroxide sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die N-Kopplungskonstanten nehmen mit steigender Elektronendonator-Eigenschaft der *p*-Substituenten zu, mit steigender Elektronenakzeptor-Eigenschaft ab. Der $a(N)$ -Wert von 3c (CN, 8.65 G) fügt sich erwartungsgemäß zwischen $a(N)$ von 2c (NO₂, 8.38 G) und von 4c (CO₂C₂H₅, 8.89 G) ein. Die Analyse des ESR-Spektrums von 11c liefert zwei mögliche Datensätze mit kleinen Unterschieden in den Kopplungen. Die Simulationen beider Möglichkeiten stimmen gleich gut mit dem Original überein. Von der Linienbreite abgesehen ergeben 12c und 13c identische ESR-Spektren, und die Hyperfeinstruktur der N-Triplets entspricht 16 H-Atomen gleicher Kopplung ($a(H) = 0.75$ G). Die Kopplung der OCH₃-Protonen in 12c ist klein und wird im ESR-Spektrum nicht beobachtet. 12c wurde bereits ESR-spektroskopisch untersucht, und die registrierte Hyperfeinstruktur des N-Triplets mit nur 12 äquivalenten H-Atomen (*o*-CH₃)

Tab. 3. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss) und *g*-Faktoren der untersuchten Diarylnitroxide in Benzol

	$a(N)$	$a(i_o)$	$a(i_m)$	$a(i_p)$	<i>g</i>
3c	8.65	1.80 (4H)	0.79 (4H)	0.26 (2N)	2.0057
6c	9.82	1.82 (4H)	0.82 (4H)		2.0056
10c	9.87	1.85 (4H)		1.85 (2H)	2.0056
11c ^{a)}	10.29	0.80 (12H)	0.80 (4H)	1.16 (6H)	2.0060
11c ^{a)}	10.29	0.78 (12H)	0.78 (4H)	1.20 (6H)	
12c	10.43	0.75 (12H)	0.75 (4H)		2.0060
13c	10.44	0.75 (12H)	0.75 (4H)		2.0060
14c	10.04	1.87 (4H)	0.59 (12H)		2.0056
15c	10.40		≈ 0.81 (4H)	≈ 0.81 (6H)	2.0062
16c	10.40		0.66 (4H)	0.87 (6H)	2.0062
17c ⁴¹⁾	10.56	+ 0.084 (12H) ⁴⁰⁾	0.61 (4H)	+ 0.12 (6H) ⁴⁰⁾	2.0062
18c	10.59	1.89 (2H) + 0.10 (6H) ⁴⁰⁾	0.71 (4H)	+ 0.18 (6H) ⁴⁰⁾	2.0056
19c	10.59	1.89 (2H)	0.71 (4H)		2.0056
20c	10.85	≈ 1.70 (2H) ≈ 0.85 (6H)	≈ 0.85 (4H)	+ 0.16 (6H) ⁴⁰⁾	2.0058
21c	10.85	1.70 (2H) 0.85 (6H)	0.85 (4H)		2.0058
22c	11.05	0.66 (6H)	0.66 (4H)		2.0061

a) Die Simulationen mit beiden Datensätzen stimmen gleichgut mit dem Original überein.

³⁹⁾ A. R. Bassindale, A. J. Bowles, A. Hudson, R. A. Jackson, K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Lett. 1973, 3185.

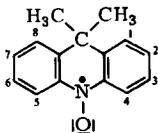
⁴⁰⁾ ¹H-NMR-Daten²⁰⁾.

⁴¹⁾ ESR-spektroskopisch bereits beobachtet⁴²⁾ mit den Daten $a(N) = 11.6$ G und $a(H_m) = 0.7$ G.

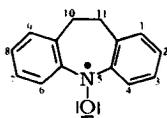
⁴²⁾ L. A. Kalashnikova, M. B. Neiman, E. G. Rozantsev und L. A. Skripko, Zh. Org. Khim. 2, 1529 (1966) [C. A. 66, 75550a (1967)].

gedeutet⁴²⁾. Die Aufnahme der Randzonen der ESR-Spektren von **12c** und **13c** bei hoher Verstärkung und die Simulation beider Möglichkeiten zeigen jedoch klar, daß die Kopplungen der 12 Methyl- und der 4 *m*-Protonen innerhalb der Linienbreite gleich groß sind. Im ESR-Spektrum von **14c** werden die OCH₃-Protonen ebenfalls nicht beobachtet. Die *m*-Methyl-Gruppen in **14c** lassen keine koplanare Einstellung der *p*-Methoxy-Gruppen mit dem π -Elektronensystem zu und reduzieren auf diese Weise erheblich den Spintransfer zu den OCH₃-Protonen. Ihre Kopplung liegt unterhalb 0.08 G (Linienbreite). Das ESR-Spektrum von **15c** ist schlecht aufgelöst. Die $a(H_m)$ und $a(H_{CH_3})$ lassen sich jedoch genau dem ESR-Spektrum von **16c** entnehmen, in dem die *o*-Methoxyl-Gruppen deuteriert sind. Die ESR-Ergebnisse von **17c** und **18c** in Tab. 3 sind ergänzt durch Daten aus einer NMR-Untersuchung²⁰⁾, die die im ESR-Spektrum nicht mehr aufgelösten H(OCH₃)-Kopplungen liefert. Im ¹H-NMR-Spektrum von **20c** wurden zwei kleine Kopplungen (+0.075 G und +0.16 G) gefunden und den *p*-Methoxy- bzw. den *o*-Methyl-Gruppen zugeordnet²⁰⁾. Das ESR-Spektrum von **21c**, in dem die Methoxy-Gruppe deuteriert vorliegt, ergibt jedoch für die *o*-Methyl-Protonen eine Kopplung von 0.85 G, ein Wert, der gut zu den entsprechenden Kopplungen von **12c** und **13c** paßt. Wir möchten deshalb die in der Kernresonanz gefundene Kopplung von +0.16 G aufgrund ihrer Größe den *p*-Methoxyl-Protonen zuordnen und vermuten, daß die zweite gefundene ¹H-NMR-Resonanz (+0.075 G) von diamagnetischen aromatischen Protonen stammt, die in der untersuchten Probe als Verunreinigung enthalten waren. Das ESR-Spektrum von **20c** konnte trotz der vorliegenden Daten von **21c** wegen der starken Überlagerung der einzelnen Linien nicht vollständig analysiert werden.

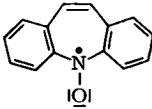
Eine frühere ESR-Untersuchung von **23c** ergab die Kopplungen $a(N) = 10.7$ G, $a(H) = 2.5$ G (4H) und $a(H) = 0.9$ G (4H)⁴²⁾, die von unseren Werten abweichen. Die von uns für **23c** gefundene $a(N)$ -Kopplung (8.86 G) liegt erwartungsgemäß deutlich unter der von Diphenylnitroxid (**1c**, 9.66 G⁴⁾). Die H-Kopplungen von **23c**, **24c** und **26c** wurden analog zur Spindichtenverteilung in **1c** zugeordnet. Bei **24c** muß jedoch die Zuordnung der H-Atome mit $a(H) = 1.02$ G (2H) und $a(H) = 0.68$ G (2H) zu den Positionen 1,9 bzw. 3,7 vorläufig offen bleiben. Das ESR-Spektrum von **25c** läßt sich mit den angegebenen Kopplungen zufriedenstellend simulieren. Die großen $a(H)$ -Kopplungen von 1.72 G und 1.49 G entsprechen wahrscheinlich den H-Atomen in 2-, 4-, 6- und 8-Stellung. Die N-Kopplung von **26c** ist aufgrund der elektronenziehenden Carbonyl-Funktion deutlich kleiner als die N-Kopplung von **23c**. Für **24c** und **25c** ergeben sich auffallend große $a(N)$ -Werte, die offenbar eine im Vergleich zu **23c** (bzw. auch **1c**) stärkere Torsion der π -Elektronensysteme anzeigen.



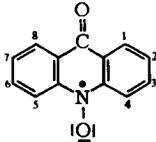
$$\begin{aligned} \mathbf{23c}: a(N) &= 8.86 \text{ G}, a(H_{2,4,5,7}) = 2.39 \text{ G}, \\ a(H_{1,3,6,8}) &= 0.74 \text{ G}; g = 2.0051 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \mathbf{24c}: a(N) &= 10.88 \text{ G}, a(H_{2,4,6,8}) = 1.74 \text{ G}, \\ a(H_{10,11}) &= 1.74 \text{ G} (4 \text{ H}), a(H) = 1.02 \text{ G} \\ &(2 \text{ H}), a(H) = 0.68 \text{ G} (2 \text{ H}); \\ g &= 2.0058 \end{aligned}$$



25c: $a(\text{N}) = 12.45 \text{ G}$, $a(\text{H}) = 1.72, 1.49,$
 $1.02, 0.72 \text{ und } 0.50 \text{ G (jeweils 2 H)}$;
 $g = 2.0058$



26c: $a(\text{N}) = 6.89 \text{ G}$, $a(\text{H}_{2,4,5,7}) = 2.11 \text{ G}$
 $(2 \text{ H}) \text{ und } 2.03 \text{ G (2 H)}$, $a(\text{H}_{1,3,6,8}) =$
 0.69 G ; $g = 2.0058$

Diskussion

Neben der freien Valenz besitzt der Aminyl-Stickstoff noch ein freies Elektronenpaar. Dieses Elektronenpaar ist in den entsprechenden Amin-Radikalkationen, die man als protonierte Aminyle betrachten kann, bindungsmäßig fixiert. Eingehende ESR-Untersuchungen, das konstante $a(\text{N})/a(\text{H}_{\text{NH}})$ -Verhältnis und Berechnungen derartiger Amin-Radikalkationen ergeben, daß die N-Substituenten planar angeordnet sind. Das ungepaarte Elektron befindet sich überwiegend im 2p-Orbital des zentralen Stickstoffs⁴³. Für Diphenylaminyl (**1b**) und Diphenylamin-Radikalkation⁴⁴ werden nahezu gleichgroße ESR-Kopplungskonstanten und davon abgeleitet eine nahezu gleichartige Spindichtenverteilung gefunden. Das bedeutet, auch im Diphenylaminyl befindet sich das ungepaarte Elektron bevorzugt im 2p-Orbital des Aminyl-Stickstoffs. Diphenylaminyl ordnet sich in die Reihe der Dialkylaminyle⁴⁵, der *tert*-Butylarylaminyle⁴⁶ und des Phenylaminyls⁴⁷ ein, bei denen ebenfalls ESR-spektroskopisch in Verbindung mit INDO-Rechnungen gefunden wird, daß es sich um p-(π)-Radikale handelt. Sowohl im Phenylaminyl⁴⁷ als auch im Diphenylaminyl sind ca. 2/3 des ungepaarten Elektrons in die Phenylreste delokalisiert.

Den Einfluß der *p*-Substitution auf die Eigenschaften des Diphenylaminyl-Systems zeigen die Diarylaminyle **2b–9b**. Ein bedeutsames Kriterium bei der Beschreibung von Substituenten-Effekten ist die Anwendbarkeit der *Hammert*-Beziehung mit ihrer zentralen Aussage, daß zwischen einer substituentenabhängigen Moleküleigenschaft (Meßgröße) und den entsprechenden *Hammertschen* σ -Werten Proportionalität besteht. Diese Beziehung wurde auch im ESR-spektroskopischen Bereich bei verschiedenen Radikalgruppen geprüft^{48,49}. So zeigen z. B. die $a(\text{N})$ -Werte der Diarylnitroxide (Abb. 5) eindeutig *Hammert*-Verhalten: elektronenziehende *p*-Substituenten erniedri-

⁴³ W. C. Danen und R. C. Rickard, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3254 (1972), und dort angegebene Literatur.

⁴⁴ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, Angew. Chem. **83**, 48 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 71 (1971).

⁴⁵ W. C. Danen und T. T. Kensler, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5235 (1970); Tetrahedron Lett. **1971**, 2247.

⁴⁶ S. F. Nelsen, R. T. Landis, L. H. Kiehle und T. H. Leung, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1610 (1972).

⁴⁷ R. V. Lloyd und D. E. Wood, Mol. Phys. **20**, 735 (1971).

⁴⁸ R. I. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1923 (1966).

⁴⁹ E. G. Janzen, Accounts Chem. Res. **2**, 279 (1969).

gen $a(\text{N})$ ($\dot{\text{N}}-\bar{\text{O}}^+$), elektronendrückende erhöhen $a(\text{N})$ ($\dot{\text{N}}-\bar{\text{O}}^-$)⁴⁾. Eine gleichwertige Korrelation wird erhalten, wenn man σ^- -Werte verwendet⁵⁰⁾. Auch für Diarylaminyle kann man einen annähernd proportionalen Zusammenhang zwischen dem $a(\text{N})$ -Wert und der Spindichte am Aminyl-Stickstoff erwarten. Im Gegensatz zu den Diarylnitroxiden findet man jedoch, daß sowohl elektronenziehende als auch elektronendrückende p -Substituenten (F ausgenommen, Abb. 5) die Spindichte am zentralen Stickstoff vermindern. Dieser Teil der Spindichte wird in die p -Substituenten transferiert. Die Spindichtenverteilung in den Arylringen bleibt dabei, wie man aus den relativ gleichbleibenden Kopplungen der aromatischen Wasserstoffe schließen kann, weitgehend unbeeinflusst (Ausnahme OCH_3 , **8b**). Die $a(\text{N})$ -Werte der Diarylaminyle zeigen *kein Hammett-Verhalten*, und auch andere Korrelationen der $a(\text{N})$ -Werte mit z. B. $\sigma/2$ für $\sigma < 0$ und $-\sigma$ für $\sigma > 0$, wie sie im Fall der *tert*-Butylarylaminyle ange-

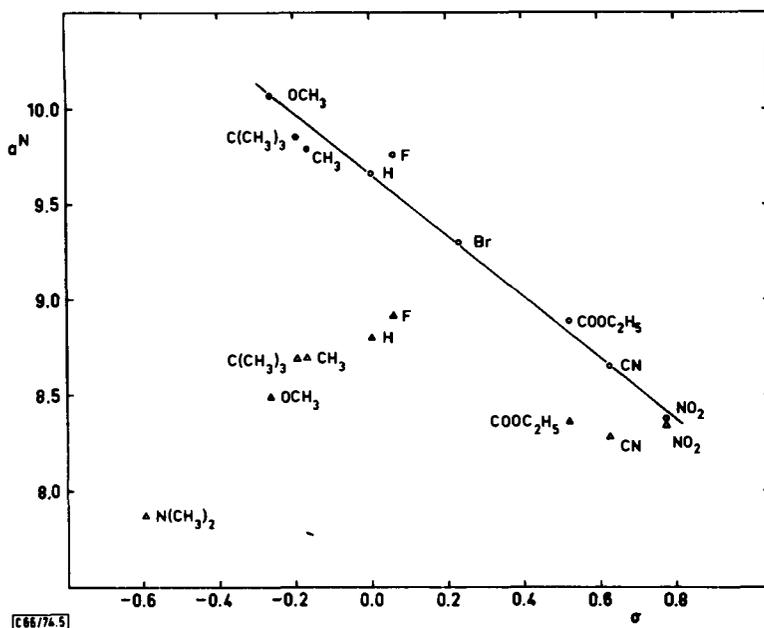


Abb. 5. $a(\text{N})/\sigma$ -Diagramm p -substituierter Diphenylaminyle (Δ) und der entsprechenden Diarylnitroxide (o)

wandt worden sind⁴⁶⁾, oder σ^+ bzw. σ^- anstelle von σ liefern ebenfalls keine diskutabile Beziehung. Betrachtet man elektronenziehende bzw. elektronendrückende Substituenten für sich allein, dann zeigen die letzteren einen annehmbar linearen Zusammenhang zwischen $a(\text{N})$ und σ . Die Aussage wird jedoch weitgehend durch den $a(\text{N})$ -Wert des Spezialfalles **9b** ($\text{N(CH}_3)_2$) bestimmt. Zwischen den etwa gleichgroßen $a(\text{N})$ -Werten von **2b** (NO_2), **3b** (CN) und **4b** ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) und den entsprechenden σ -Werten besteht offensichtlich keine Beziehung. Die ESR-Ergebnisse zeigen eigentlich nur, daß die

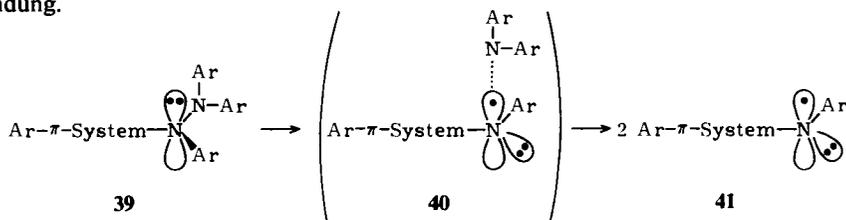
⁵⁰⁾ E. T. Strom, A. L. Blum und J. Weinstein, J. Org. Chem. **32**, 3853 (1967).

Delokalisation des ungepaarten Elektrons im Diphenylaminyl-System durch *p*-Substitution erweitert wird unabhängig davon, ob es sich um elektronenziehende oder elektronendrückende Substituenten handelt.

Eine ähnliche Abhängigkeit ergibt sich auch für die Lage der ersten Absorptionsbande der Diarylaminyne; elektronenziehende und elektronendrückende *p*-Substituenten verschieben die erste Absorptionsbande des Diphenylaminyls zu längeren Wellen. Dieser Effekt ergibt sich deutlich aus den in der Tab. 1 angegebenen λ_{\max_1} -Werten, die allerdings etwas ungenau sind (± 20 nm), weil es sich um sehr breite Banden handelt und die Absorptionsdaten mit verschiedenen Methoden ermittelt worden sind. Die bathochrome Verschiebung der ersten Bande ist offenbar eine Folge der Vergrößerung des π -Elektronensystems durch die Substitution bzw. eine Folge des im Vergleich zum Grundzustand stärker abgesenkten ersten Anregungszustandes.

Die hier beobachtete Kombination, erweiterte Delokalisation des ungepaarten Elektrons und bathochrome Verschiebung der ersten Absorptionsbande durch *p*-Substitution, ist für Radikal-Klassen, soweit derartige Untersuchungen vorliegen, nicht die Regel sondern eher die Ausnahme. So entspricht z. B. die erste Absorptionsbande der Verdazyle in ihrer Substituentenabhängigkeit dem hier untersuchten Diphenylaminyl-System, die $a(N_{1,5})$ -Kopplung der Verdazyle dagegen zeigt deutlich *Hammett*-Verhalten⁵¹⁾, weil in den Verdazylen wie in den Diarylnitroxiden polare Grenzstrukturen am Grundzustand beteiligt sind, die mit den *p*-Substituenten in eine polare Beziehung treten.

Die Dissoziation der Tetraarylhydrazine wird, wie schon *H. Wieland*⁵²⁾ anhand mehrerer Vertreter gezeigt hat, durch Elektronendonator-Substituenten in *p*-Stellung der Aryle erleichtert, durch Elektronenakzeptor-Substituenten erschwert: $\text{NO}_2 < \text{CN} < \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 < \text{H}, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{F} < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$, und folgt qualitativ einer *Hammett*-Reihe. In den Hydrazinen besteht zwischen den freien Elektronenpaaren an den N-Atomen und den Aryl- π -Elektronensystemen eine Wechselwirkung, die mit wachsender Elektronenakzeptor-Eigenschaft des *p*-Substituenten ansteigt. Diese Wechselwirkung muß bei der Dissoziation im Übergangszustand aufgehoben werden, um eine Integration der entstehenden freien Valenz in das π -Elektronensystem zu ermöglichen ($39 \rightarrow 40 \rightarrow 41$). Die elektronendrückende Wirkung der *p*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 - und CH_3 -Gruppen führt offenbar zu einer hohen Elektronendichte an den zentralen N-Atomen, die die Spaltung der N-N-Bindung erleichtert. Elektronenakzeptor-Substituenten dagegen verstärken die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit den Aryl- π -Elektronensystemen und stabilisieren die Hydrazin-Bindung.



⁵¹⁾ *F. A. Neugebauer*, *Tetrahedron* **26**, 4853 (1970).

⁵²⁾ *H. Wieland*, *Die Hydrazine*, S. 71; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1913; *Ber. Deut. Chem. Ges.* **48**, 1078 (1915).

Wie die Ergebnisse zeigen, werden die Dissoziation der Tetraarylhydrazine und die Delokalisation des ungepaarten Elektrons durch *p*-Substitution nicht in paralleler Weise beeinflusst. Dies wird klar, wenn man berücksichtigt, daß die Dissoziationsenergie als Energiedifferenz zwischen Hydrazin-Grundzustand und Aminyl-Grundzustand definiert, und die Delokalisation des ungepaarten Elektrons eine Funktion des Radikal-Grundzustandes ist. Unter der Annahme, daß der Grundzustand der Hydrazine durch *p*-Substitution in der Reihe $N(CH_3)_2 < OCH_3 < CH_3 < H < CO_2C_2H_5 < CN < NO_2$ zunehmend stabilisiert wird, und dieser Effekt die Dissoziation der Tetraarylhydrazine dominierend beeinflusst, während die Energieterme der entsprechenden Diarylaminylyle durch *p*-Substitution mit wachsender Elektronenakzeptor- als auch Elektronendonator-Eigenschaft in einem untergeordneten Maß abgesenkt werden, fügen sich die anscheinend widersprüchlichen Ergebnisse qualitativ zu einem konsistenten Bild.

Die Eigenschaften der höher substituierten Diarylaminylyle und der heterocyclischen Vertreter ordnen sich in das diskutierte Bild ein. Zusätzliche *o*-Substituenten im Diarylaminylyl erschweren bzw. verhindern sterisch die Dimerisierung, **11b**, **12b**, **13b**, **15b**, **16b**, **17b** und **22b** liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit monomer vor. Das Diacridinyl **37** dissoziiert bereits bei Raumtemperatur, während sich die Dissoziation des Acridon-Dimeren **38** in **26b** erst um 160°C ESR-spektroskopisch nachweisen läßt.

Den Herren Dr. *H. Güsten* und Dr. *G. Heinrich* danken wir für die Ausführung der Blitzlicht-Versuche zur Ermittlung der ersten Absorptionsbanden und Herrn Dr. *W. Otting* für die Aufnahme der IR-Spektren und der Massenspektren. Herrn Prof. Dr. *H. Fenner* und der *Ciba-Geigy AG* sind wir für die Überlassung von 5*H*-Dibenz[*b,f*]azepin, 10,11-Dihydro-5*H*-dibenz[*b,f*]azepin und 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den Geräten Cary 14, Dupont 21–492, Varian HA 100 und Varian V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) aufgenommen. Bei den ESR-Experimenten unter Bestrahlung (Durchlauf bzw. stationäres System) wurde als UV-Lichtquelle eine Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 1000 W/4 (Osram) verwendet. Zwei Quarzlinen fokussierten den Lichtbogen auf die Quarzelle. Die ESR-Kopplungskonstanten der untersuchten Radikale sind durch Magnetfeldmessung der wichtigsten Linien korrigiert. Die *g*-Faktoren wurden über $g = 714.47 \nu/H$ (ν = Klystronfrequenz [GHz], H = Magnetfeldstärke [G]) ermittelt. Die Lösungsmittel wurden über eine Säule mit aktivem basischem Al_2O_3 (Woelm) gereinigt.

ESR-Proben: Bei der Photolyse verwendeten wir 10^{-3} bis 10^{-4} M Lösungen der Hydrazine in Benzol, die ca. 10 min mit N_2 durchspült wurden. Bei der thermischen Erzeugung der Aminyle setzten wir 10^{-1} bis 10^{-2} M Hydrazinlösungen ein, die in gleicher Weise sauerstofffrei gemacht wurden. Bei der Darstellung der Aminyle durch Wasserstoffabstraktion wurden $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen des Amins und **35** bzw. **36** verwendet. Die Diarylnitroxid-Lösungen wurden durch Oxidation der Diarylamine mit Bleidioxid⁴⁾ in Dioxan oder durch Reduktion der Azeniumoxid-Salze (10 mg) mit Zink (20 mg) in Aceton hergestellt (1 min Schütteln). Die Nitroxid-Lösungen wurden anschließend zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzollösungen filtriert und 10 min mit N_2 durchspült.

1-([D₃]Methoxy)-3,5-dimethylbenzol: 9.1 g 3,5-Dimethylphenol, 5.5 ml [D₃]Methyljodid und 20 g K₂CO₃ in 50 ml Aceton kochten wir 1 d unter Rückfluß. Die filtrierte Lösung wurde zwischen Äther und Wasser aufgetrennt, die organische Phase 2 mal mit 2 N NaOH extrahiert, darauf 2 mal mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde fraktioniert destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 72–78°C/12 Torr wog 8.0 g.

1,3-(Di([D₃]methoxy)-5-methylbenzol: 5.0 g Orcin·H₂O, 5.5 ml [D₃]Methyljodid und 20 g K₂CO₃ in 50 ml Aceton wurden wie oben umgesetzt: Hauptfraktion 4.9 g vom Sdp. 107 bis 110°C/12 Torr.

1,3-Di([D₃]methoxy)benzol: 8.25 g Resorcin, 11 ml [D₃]Methyljodid und 20 g K₂CO₃ in 50 ml Aceton wurden wie oben umgesetzt: Hauptfraktion 7.2 g vom Sdp. 117–118°C/12 Torr.

1-([D₃]Methoxy)-3-methylbenzol: 8.1 g 3-Methylphenol, 5.5 ml [D₃]Methyljodid und 20 g K₂CO₃ in 50 ml Aceton wurden wie oben umgesetzt: Hauptfraktion 4.6 g vom Sdp. 62–64°C/12 Torr.

1,3-Di([D₃]methoxy)-5-methyl-2-nitrobenzol: 3.0 g 1,3-Dihydroxy-5-methyl-2-nitrobenzol, 3 ml [D₃]Methyljodid und 10 g K₂CO₃ in 50 ml Aceton wurden wie oben umgesetzt. Der Rückstand ergab aus Benzol/Benzin 2.15 g gelbe Kristalle vom Schmp. 147–148°C.

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)nitroxid (11c): Zur Grignard-Lösung, hergestellt aus 19.9 g Mesitylbromid und 2.5 g Magnesiumspänen in der Lösung von 100 ml wasserfreiem Äther und 50 ml wasserfreiem Benzol, wurden unter Rückfluß 8.25 g Nitromesitylen in 50 ml wasserfreiem Äther langsam zutropft. Die Lösung wurde nach 5 min Rühren mit 200 ml 2 N NH₄Cl und Eis hydrolysiert. Nach dem Abtrennen des Äthers extrahierten wir die wäbr. Phase 2 mal mit je 50 ml Äther. Die vereinigten, über K₂CO₃ getrockneten Ätherlösungen wurden i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde im Kühlschrank zum Teil fest. Die abgetrennte Substanz ergab aus Methanol 4.0 g leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 142–143°C (Zers.).

C₁₈H₂₂NO (268.4) Ber. C 80.56 H 8.26 N 5.22 Gef. C 80.67 H 8.26 N 5.27

Bis(4-methoxy-3,5-dimethylphenyl)nitroxid (14c): 14.5 g 1-Brom-4-methoxy-3,5-dimethylbenzol in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 1.64 g Magnesium wurden wie bei 11c mit 6.1 g 1-Methoxy-2,6-dimethyl-4-nitrobenzol in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran umgesetzt. Die kristallisierte Substanz ergab aus Benzol/Benzin 2.5 g braune Kristalle vom Schmp. 84–85°C (Zers.).

C₁₈H₂₂NO₃ (300.4) Ber. C 71.97 H 7.38 N 4.66 Gef. C 72.00 H 7.73 N 4.64

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)amin (11a): 2.5 g 11c in 20 ml Essigester wurden in Gegenwart von Platin (50 mg PtO₂) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (1.5 Moläquiv. H₂, 30 min). Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol/Benzin 2.0 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 122–123°C.

C₁₈H₂₃N (253.4) Ber. C 85.32 H 9.15 N 5.53 Gef. C 85.08 H 8.88 N 5.32

Bis(4-methoxy-3,5-dimethylphenyl)amin (14a): 2.4 g 14c in 50 ml Dioxan wurden in Gegenwart von Platin (50 mg PtO₂) wie bei 11a hydriert. Der Rückstand lieferte aus Methanol 1.9 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 114–115°C.

C₁₈H₂₃NO₂ (285.4) Ber. C 75.75 H 8.12 N 4.91 Gef. C 75.71 H 8.39 N 4.97

Bis(2,6-dimethoxy-4-methylphenyl)amin (15a): 3.1 g 1,3-Dimethoxy-5-methylbenzol und 13.3 ml 1.5 N Butyllithium-Lösung in 50 ml wasserfreiem Äther standen 2 d unter N₂, dann

wurde 2.0 g 1,3-Dimethoxy-5-methyl-2-nitrobenzol, gelöst in 50 ml wasserfreiem Äther und 50 ml wasserfreiem Benzol, unter Rühren langsam zutropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h gerührt und anschließend zwischen Wasser und Äther aufgetrennt. Die organische Phase wurde 2 mal mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand, in 50 ml Dioxan aufgenommen, hydrierten wir in Gegenwart von 2 g Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Benzol über Al_2O_3 (Woelm, basisch) chromatographiert. Die Fraktion mit dem R_F -Wert 0.5 auf der DSC (Al_2O_3 /Benzol) enthielt das gesuchte Amin. Der Abdampfrückstand ergab aus Methanol 400 mg schwach rosa gefärbte Kristalle vom Schmp. 136–138°C.

MS: *m/e* 317 (100%, M^+), 316 (2.5%).

$C_{18}H_{23}NO_4$ (317.4) Ber. C 68.12 H 7.31 N 4.41 Gef. C 68.39 H 7.56 N 4.40

Bis{2,6-di([D₃]methoxy)-4-methylphenyl}amin (**16a**): 3.1 g 1,3-Di([D₃]methoxy)-5-methylbenzol und 13.3 ml 1.5 N Butyllithium-Lösung in 50 ml wasserfreiem Äther wurden wie bei **15a** behandelt und mit 2.0 g 1,3-Di([D₃]methoxy)-5-methyl-2-nitrobenzol in 50 ml wasserfreiem Äther und 50 ml wasserfreiem Benzol umgesetzt. Der Abdampfrückstand ergab aus Benzol/Benzin 350 mg farblose Kristalle vom Schmp. 138–140°C.

MS: *m/e* 329 (100%, M^+), 328 (5.8%), 327 (0.2%); Deuterierungsgrad: \approx 97% D₁₂- und \approx 3% D₁₁-Amin.

$C_{18}H_{11}D_{12}NO_4$ (329.5) Ber. C 65.62 H + D 10.70 N 4.25

Gef. C 65.77 H + D 10.83 N 4.21

Bis(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)amin (**12a**): Zu 5 ml 1-Methoxy-3,5-dimethylbenzol und 2 ml konz. Schwefelsäure in 15 ml Eisessig wurden bei 10–15°C innerhalb von 15 min 2.5 ml rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$) zutropft. Die Mischung wurde ohne Kühlung weitere 5 min gerührt und dann unter kräftigem Rühren so langsam in die Lösung von 10 g $Na_2S_2O_5$ in 200 ml Eiswasser gegossen, daß keine größere Konzentration des violetten Salzes auftrat. Die Lösung wurde unter Eiszugabe bis zur basischen Reaktion mit konz. Ammoniak versetzt, ausgeäthert, und die über K_2CO_3 getrocknete Ätherphase wurde i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Methanol 1.2 g farblose Kristalle vom Schmp. 129–130°C (Lit.¹⁷): 128°C).

MS: *m/e* 285 (100%, M^+), 284 (0.6%), 270 (39%).

Bis{4-([D₃]methoxy)-2,6-dimethylphenyl}amin (**13a**): 2.0 g 1-([D₃]Methoxy)-3,5-dimethylbenzol und 1 ml konz. Schwefelsäure in 10 ml Eisessig wurden wie bei **12a** mit 1 ml rauchender Salpetersäure ($d = 1.5$) und 10 g $Na_2S_2O_5$ umgesetzt. Der Rückstand ergab aus Methanol 400 mg farblose Kristalle vom Schmp. 129–130°C.

MS: *m/e* 291 (100%, M^+), 290 (3.8%), 273 (34%); Deuterierungsgrad: \approx 97% D₆- und \approx 3% D₅-Amin.

$C_{18}H_{17}D_6NO_2$ (291.4) Ber. C 74.19 H + D 10.03 N 4.81

Gef. C 74.02 H + D 10.10 N 4.82

Bis(4-methoxy-2-methylphenyl)amin (**20a**): 5 ml 1-Methoxy-3-methylbenzol und 2 ml konz. Schwefelsäure in 15 ml Eisessig wurden wie bei **12a** mit 2.5 ml rauchender Salpetersäure ($d = 1.5$) und 10 g $Na_2S_2O_5$ umgesetzt. Den Abdampfrückstand chromatographierten wir mit Cyclohexan/Benzol (1:1) über Al_2O_3 (Brockmann). Der Abdampfrückstand der Aminfraktion ergab aus Methanol 550 mg farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°C.

MS: *m/e* 257 (100%), 256 (1.1%), 242 (83%).

$C_{16}H_{19}NO_2$ (257.3) Ber. C 74.68 H 7.44 N 5.44 Gef. C 74.78 H 7.61 N 5.26

Bis{4-([D₃]methoxy)-2-methylphenyl}amin (**21a**): 1.1 g 1-([D₃]Methoxy)-3-methylbenzol und 0.2 ml konz. Schwefelsäure in 15 ml Eisessig wurden wie bei **20a** mit 1.5 ml rauchender Salpetersäure ($d = 1.5$) und 5 g Na₂S₂O₅ umgesetzt. Der Abdampfrückstand der Aminfraktion lieferte aus Methanol 250 mg farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°C.

MS: m/e 263 (100%, M⁺), 262 (4.1%), 245 (68%); Deuterierungsgrad: \approx 97% D₆- und \approx 3% D₅-Amin.

C₁₆H₁₃D₆NO₂ (263.4) Ber. C 72.97 H + D 9.56 N 5.32
Gef. C 73.24 H + D 9.53 N 5.46

Bis(2,4-dimethoxyphenyl)amin (**18a**): 15 g Bis(2,4-dimethoxyphenyl)azaniumoxid-perchlorat¹⁶⁾ in 200 ml Eisessig wurden in Gegenwart von Platin (200 mg PtO₂) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (2 Moläquiv. H₂, 9 h). Die filtrierte Lösung dampften wir i. Vak. ab und trennten den Rückstand zwischen Benzol und 2 N NaOH auf. Die Benzolphase wurde 2 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand chromatographierten wir mit Benzol/Methylenchlorid (9:1) über Al₂O₃ (Brockmann). Der Abdampfrückstand der Aminfraktion ergab aus Methanol 7.4 g farblose Kristalle vom Schmp. 70 bis 71°C (Lit.¹⁶⁾: 71°C).

MS: m/e 289 (100%, M⁺), 288 (0.8%), 274 (26%), 243 (31%).

Bis{2,4-di([D₃]methoxy)phenyl}amin (**19a**): Zu 4.2 g 1,3-Di([D₃]methoxy)benzol in 15 ml Eisessig setzten wir bei 5–10°C unter Rühren 2.5 ml konz. Salpetersäure ($d = 1.42$) langsam zu. Dann wurde die tiefgrüne Lösung in 100 ml eiskalte 10proz. Perchlorsäure gegossen. Es fielen 4.9 g violettbraune Kristalle aus, Bis{2,4-di([D₃]methoxy)phenyl}azaniumoxid-perchlorat vom Schmp. 176°C (Zers.). 2.0 g des Salzes in 100 ml Eisessig wurden in Gegenwart von Platin (100 mg PtO₂) wie bei **18a** hydriert. Der Abdampfrückstand der Aminfraktion lieferte aus Methanol 850 mg farblose Kristalle vom Schmp. 70–71°C.

MS: m/e 301 (100%, M⁺), 300 (8.2%), 283 (26%), 249 (31%); Deuterierungsgrad: \approx 93% D₁₂- und \approx 7% D₁₁-Amin.

C₁₆H₇D₁₂NO₄ (301.4) Ber. C 63.76 H + D 10.36 N 4.65
Gef. C 63.68 H + D 10.52 N 4.64

Tetrakis(4-cyanphenyl)hydrazin (**31**): 1.5 g Bis(4-cyanphenyl)amin in 50 ml Benzol und 4.0 g Bleidioxid wurden 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit 100 ml Benzol verdünnt, filtriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Dioxan 300 mg farblose Kristalle vom Schmp. 231–232°C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\tau = 2.20$ – 2.65 (m, arom. H, 16 H).

C₂₈H₁₆N₆ (436.5) Ber. C 77.05 H 3.70 N 19.26 Gef. C 76.93 H 3.98 N 19.05

Tetrakis(4-äthoxycarbonylphenyl)hydrazin (**32**): 1.5 g Bis(4-äthoxycarbonylphenyl)amin in 50 ml Benzol und 3.5 g Bleidioxid wurden wie bei **31** umgesetzt. Der Rückstand lieferte aus Äthanol 700 mg farblose Kristalle vom Schmp. 197–198°C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\tau = 8.72$ (t, CH₃, 12H), 5.74 (q, –CH₂–, 8H), 2.10–2.70 (m, arom. H, 16H).

C₃₆H₃₆N₂O₈ (624.7) Ber. C 69.22 H 5.81 N 4.48 Gef. C 69.29 H 6.00 N 4.28

9,9,9',9'-Tetramethyl-9,10,9',10'-tetrahydro-10,10'-biacridinyl (**37**): Zu 3.0 g 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin in 20 ml Aceton (p.a.) wurden bei 0°C unter Rühren 800 mg pulv. Kaliumpermanganat, verteilt auf 10 Portionen, gegeben, wobei vor der Zugabe der nächsten Portion gewartet wurde, bis die KMnO₄-Farbe verschwunden war. Nach der letzten Zugabe wurde die Mischung noch 30 min gerührt, abfiltriert, der Rückstand 3 mal mit Methylen-

chlorid gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 129°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\tau = 8.28$ (s, CH_3 , 12H), 2.6–3.7 (m, arom. H, 16H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (416.5) Ber. C 86.50 H 6.78 N 6.73 Gef. C 86.52 H 6.87 N 6.75

10,10'-Biacridinyl-9,9'-(10H,10'H)-dion (38): Zu 2.1 g 9-Acridon, in 150 ml Eisessig heiß gelöst, wurden bei 40°C 2.1 g Kaliumpermanganat in 4 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Die Mischung trennten wir zwischen Methylenchlorid und Wasser auf, die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Tetrahydrofuran/Wasser 800 mg blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 268–269°C (Zers.).

IR (KJ): Kein νNH .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (388.4) Ber. C 80.40 H 4.15 N 7.21 Gef. C 80.22 H 4.33 N 7.14

[66/74]