

o-Wurster-Radikal-Kationen und -Anionen

Hartmut B. Stegmann*, Klaus Hieke, Karl B. Ulmschneider und Klaus Scheffler

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 6. November 1975

Verschiedene ringsubstituierte 1,2-Phenylendiamine (**2**, **4**, **16**, **17**, **18**) als auch ihre Dihydrochloride lassen sich elektrolytisch oder durch Einwirkung von Bleidioxid zu stabilen paramagnetischen Zwischenprodukten oxidieren. Aufgrund ihrer ESR-Spektren wird nachgewiesen, daß es sich um Radikalkationen vom Typ der *o*-Wursterschen Salze (G) handelt. Als diamagnetische Folgeprodukte der neuen Radikale konnten Azoverbindungen und Phenazine isoliert werden. — Durch Umsetzung der Phenylendiamine mit Diphenylthalliumhydroxid in Gegenwart von Luftsauerstoff entstehen die entsprechenden Radikalanionen (E). Bei diesen paramagnetischen Komplexen, die eine große TI-Kopplung zeigen, dürfte es sich um Ionenpaare handeln. Die Spindichteverteilung in den Phenylendiamin-Radikalkationen und -anionen ist sehr ähnlich. — *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-phenylendiamine lassen sich unter unseren Bedingungen nicht oxidieren. Dagegen ergeben *N*-Phosphoranyliden-1,2-phenylendiamine (**25–27**) stabile paramagnetische Oxidationsprodukte. Auch bei diesen Verbindungen handelt es sich um Radikalkationen und somit um substituierte *o*-Wurstersche Salze.

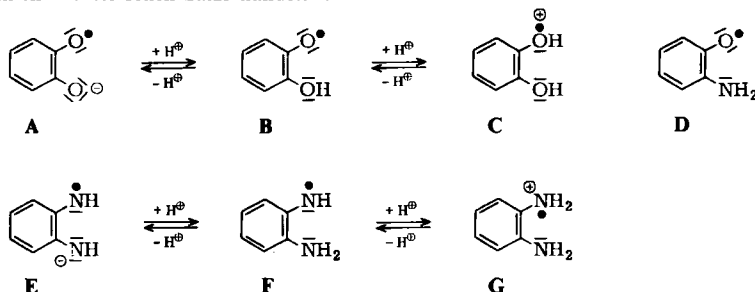
o-Wurster Radical Cations and Anions

Several ring-substituted 1,2-phenylenediamines (**2**, **4**, **16**, **17**, **18**) as well as their dihydrochlorides may be oxidized electrolytically or by lead dioxide to stable paramagnetic intermediates. Based on the e.s.r. spectra it is concluded that these radicals are cations of the *o*-Wurster type (G). Their diamagnetic reaction products were found to be azo compounds and phenazines. — In the reaction of the phenylenediamines with diphenylthallium hydroxide in the presence of air oxygen the corresponding radical anions (E) are formed. These paramagnetic complexes exhibit a large thallium coupling and are probably ion pairs. The spin density distributed in the phenylenediamine radical cations and anions shows only small differences. — *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-phenylenediamines could not be oxidized under the conditions used. However, *N*-phosphoranylidene-1,2-phenylenediamines (**25–27**) form stable paramagnetic products after oxidation. These species are radical cations of the Wurster type, too.

Brenzcatechine lassen sich im alkalischen Medium durch monovalente Oxidation in die entsprechenden Semichinonanionen A überführen. Daraus entstehen durch eine formale Protonierung die analogen neutralen Aroxylyle B, die durch weitere Addition eines Protons schließlich die Semichinonkationen-Radikale C bilden können. Diese drei Radikaltypen sind schon lange bekannt, und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind gut untersucht¹⁾. Die neutralen Oxidationsprodukte von *o*-Aminophenolen D wurden von uns vor einiger Zeit aufgefunden, und ihre spektroskopischen Eigenschaften sowie ihre Reaktionen mit zahlreichen Verbindungs-

¹⁾ Vgl. z. B. K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

klassen sind ausführlich beschrieben worden²⁻⁷⁾. Demgegenüber waren paramagnetische Oxidationsprodukte der 1,2-Phenylendiamine E, F, G zu Beginn unserer Arbeiten vollständig unbekannt. Wir hatten uns deshalb zum Ziel gesetzt, geeignet substituierte 1,2-Phenylendiamine darzustellen, um ihr Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln zu untersuchen. Der Nachweis paramagnetischer Zwischenstufen mit großer Halbwertszeit erschien uns insbesondere bei Verbindungen des Typs G aussichtsreich, da es sich hierbei um die *ortho*-Analoge der schon lange bekannten Wursterschen Salze handelt¹⁾.

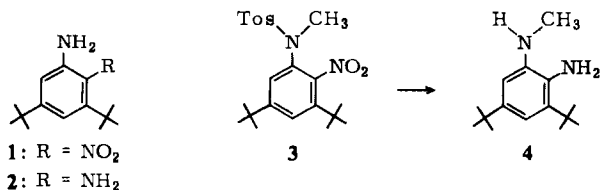


Synthese der 1,2-Phenylendiamine

Für die zunächst unter ESR-spektroskopischen Gesichtspunkten in Angriff genommenen Untersuchungen erschien es aufgrund der bei Aroxylen und *o*-Aminophenolen gesammelten Erfahrungen wünschenswert, 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-phenylendiamin (**2**) darzustellen.

Die Synthese von **2** gelang durch Reduktion von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitroanilin (**1**)⁸⁾ mit Natriumdithionit. Das Diamin **2** ist außerordentlich licht- und oxidationsempfindlich. Die farblose Substanz färbt sich beim Stehenlassen an der Luft zunehmend rot. Aus diesem Grunde haben wir es in das Dihydrochlorid übergeführt, das über Monate hinweg unverändert blieb.

Durch Tosylierung von **1** und anschließende Umsetzung mit Dimethylsulfat läßt sich das 3,5-Di-*tert*-butyl-*N*-methyl-2-nitro-*N*-tosylanilin (**3**) darstellen, das durch Einwirkung von Natrium und *n*-Butanol in einem Schritt in das 3,5-Di-*tert*-butyl-*N*-methyl-1,2-phenylendiamin (**4**) umgewandelt werden kann. Durch Umsetzung von **4** mit Chlorwasserstoff entsteht das Dihydrochlorid.



²⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).

³⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. **1968**, 3619.

⁴⁾ H. B. Stegmann und K. Scheffler, Chem. Ber. **103**, 1279 (1970).

⁵⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler und F. Stöcker, Angew. Chem. **82**, 481 (1970); **83**, 538 (1971).

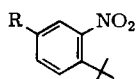
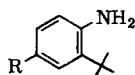
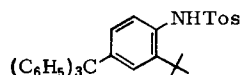
⁶⁾ H. B. Stegmann, F. Stöcker und G. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **755**, 17 (1972).

⁷⁾ H. B. Stegmann, K. Ulmschneider und K. Scheffler, J. Organomet. Chem. **72**, 41 (1974).

⁸⁾ J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75**, 1327 (1956).

Durch Oxidation sowohl von 2-Dihydrochlorid als auch von 4-Dihydrochlorid lassen sich ESR-spektroskopisch paramagnetische Reaktionsprodukte eindeutig nachweisen⁹⁾. Allerdings sind die beobachteten Hyperfeinstrukturen (HFS) derart kompliziert, daß eine eindeutige Interpretation der Signale nicht möglich ist. Offenbar findet eine magnetische Kopplung des freien Elektrons mit einem *tert*-Butyl-Substituenten statt, so daß jede Linie des Grundspektrums in ein Decett aufgespalten wird. In Analogie zu den Beobachtungen an *o*-Aminophenoxylen lag es nahe, daß es sich um die *tert*-Butylgruppe in 5-Stellung handelt. Um diesen Einfluß auf die ESR-Spektren auszuschließen, sollte 3-*tert*-Butyl-5-triphenylmethyl-1,2-phenylendiamin (**16**) dargestellt werden.

Als Ausgangsverbindung für den ersten Syntheserversuch wurde das leicht zugängliche 1-*tert*-Butyl-2,4-dinitrobenzol (**5**) gewählt. Dieses läßt sich ohne weiteres zum 4-*tert*-Butyl-3-nitroanilin (**6**) partiell reduzieren¹⁰⁾. Durch Desaminierung von **6** entsteht das 1-*tert*-Butyl-2-nitrobenzol (**7**). Diese Umsetzung, die in der Literatur¹⁰⁾ mit 52% Ausbeute beschrieben ist, konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen auf 82% gesteigert werden. Reduktion von **7** mit Eisenpulver¹⁰⁾ liefert das 2-*tert*-Butylanilin (**8**), das mit Triphenylmethanol zu dem bisher unbekanntem 2-*tert*-Butyl-4-(triphenylmethyl)anilin (**9**) alkyliert wurde. Da in **9** durch Nitrierung der zweite Stickstoff eingeführt werden sollte, wurde das 2-*tert*-Butyl-*N*-tosyl-4-(triphenylmethyl)anilin (**10**) dargestellt. Allerdings ließen sich keine Reaktionsbedingungen finden, unter denen das gewünschte 2-*tert*-Butyl-6-nitro-4-(triphenylmethyl)anilin entstand. Unter milden Bedingungen fand keine Reaktion statt, während bei erhöhter Säurekonzentration und Temperatur Polynitro-Verbindungen entstanden, bei denen auch die aromatischen Substituenten der Triphenylmethylgruppe substituiert wurden. Auch die Variation der Schutzgruppe führte zu keinem Erfolg. Deshalb haben wir eine Synthese ausgearbeitet, die den Nitrierungsschritt vor der Einführung des Triphenylmethyl-Substituenten durchführt.

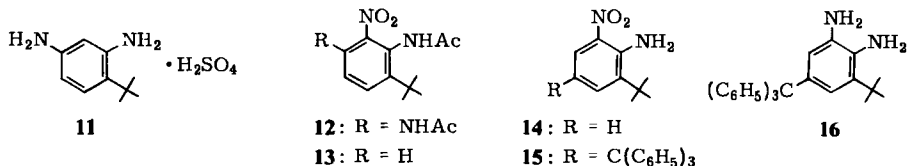
**5**: R = NO₂**6**: R = NH₂**7**: R = H**8**: R = H**9**: R = C(C₆H₅)₃**10**

Ausgangsprodukt war auch in diesem Fall das Dinitrobenzol **5**, das durch Reduktion in das 4-*tert*-Butyl-1,3-phenylendiamin übergeführt wurde. In der Literatur¹⁰⁾ wird diese Reaktion durch katalytische Hydrierung durchgeführt. Da diese Reaktion und die Aufarbeitung dieser Ansätze mit einem großen experimentellen Aufwand verbunden ist, haben wir die Reduktion mit Eisen und Salzsäure vorgenommen und das Amin als Hydrosulfat (**11**) isoliert. Unter diesen Bedingungen erzielten wir Ausbeuten von 80%. Acetylierung und nachfolgende Nitrierung lieferte¹⁰⁾ das *N,N'*-Diacetyl-4-*tert*-butyl-2-nitro-1,3-phenylendiamin (**12**), aus dem durch partielle Entacetylierung und anschließende Desaminierung das *N*-Acetyl-2-*tert*-butyl-6-nitroanilin (**13**) entsteht. Durch Hydrolyse¹⁰⁾ wird daraus das 2-*tert*-Butyl-6-nitroanilin (**14**) hergestellt, das anschließend mit Triphenylmethanol zu dem bisher unbekanntem 2-*tert*-Butyl-6-nitro-4-(triphenyl-

⁹⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler und K. Hieke, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4751.

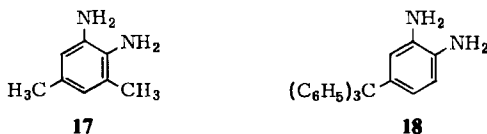
¹⁰⁾ H. J. Rieker, H. B. Desseus, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 321 (1952).

methyl)anilin (**15**) alkyliert wird. **15** läßt sich katalytisch drucklos an Platin zum 3-*tert*-Butyl-5-triphenylmethyl-1,2-phenyldiamin (**16**) hydrieren. Auch dieses Diamin ist licht- und oxidationsempfindlich, so daß es am besten sofort nach der Herstellung in das Hydrochlorid umgewandelt wird.



Die Oxidation von **16**·2 HCl liefert grüne paramagnetische Lösungen. Die ESR-Spektren sind tatsächlich wesentlich linienärmer als die der Di-*tert*-butyl-1,2-phenyldiamine **2** und **4** und somit ohne weiteres mit der Struktur **G** zu interpretieren¹¹⁾, so daß damit erstmalig Radikalkationen vom *o*-Wurster-Typ nachgewiesen wurden.

Zur Untersuchung der Folgeprodukte, die durch Weiterreaktion aus den *o*-Wurster-Salzen entstehen, war es notwendig, die Dihydrochloride der alkylierten 1,2-Phenyldiamine **17** und **18** herzustellen.



Da sowohl für 3,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin (**17**) als auch für das 4-Triphenylmethyl-1,2-phenyldiamin (**18**) die entsprechenden Nitroanilin-Vorstufen gut beschrieben waren^{12,13)}, konnten die gewünschten Phenyldiamine **17** und **18** daraus durch Reduktion erhalten und in ihre Dihydrochloride übergeführt werden.

Kationradikale

Die neu hergestellten 1,2-Phenyldiamin-dihydrochloride (**2**-, **4**-, **16**-, **17**-, **18**·2 HCl) und das 9,10-Phenanthrendiamin-dihydrochlorid wurden mit Bleidioxid oder elektrolitisch in Äthanol oder Methanol oxidiert. Nur bei den Dihydrochloriden von **2**, **16**, 9,10-Phenanthrendiamin konnten mit stationärer Meßanordnung auswertbare ESR-Spektren erhalten werden. Die beobachteten Signale waren in allen Fällen außerordentlich linienreich, für die *g*-Faktoren wurden einheitlich Werte von 2.00283 ± 0.00002 ermittelt (vgl. Abb. 1). Die beobachteten Hyperfeinstrukturen sind nicht ohne weiteres vollständig zu interpretieren.

Durch Variation der Lösungsmittel und Deuterierung der Aminprotonen konnte die HFS des Oxidationsproduktes von **16**·2 HCl vollständig aufgeklärt werden¹¹⁾, während für **2**·2 HCl und 9,10-Phenanthrendiamin-dihydrochlorid durch die Spektralanalyse sichergestellt ist, daß zwei Stickstoffkerne und vier leicht austauschfähige Pro-

¹¹⁾ K. Scheffler, K. Hieke und H. B. Stegmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2949.

¹²⁾ P. Karrer und F. M. Strong, *Helv. Chim. Acta* **18**, 1343 (1935).

¹³⁾ R. A. Benkeser und R. B. Gosuelli, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4914 (1956).

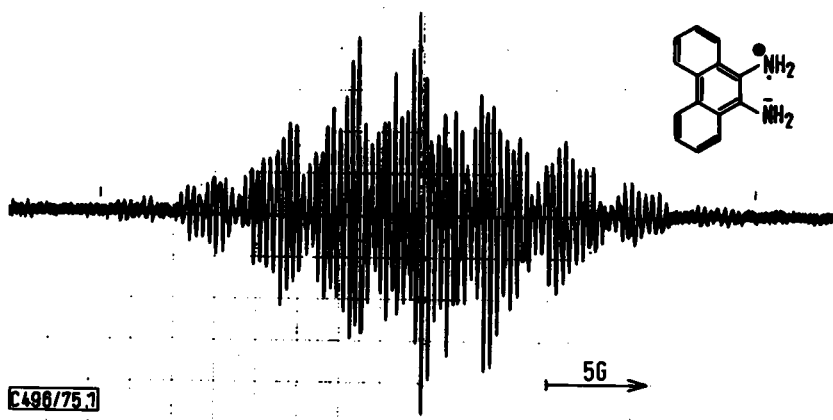


Abb. 1. ESR-Spektrum des Oxidationsproduktes von 9,10-Phenanthrendiamin-dihydrochlorid in Methanol

tonen an der HFS beteiligt sind, so daß das Vorliegen von Kationradikalen des Typs G nachgewiesen ist. Die Spindichteverteilung in unseren Radikalen ist von der der Arylamin-Radikalkationen¹⁴⁾ grundsätzlich verschieden. Bei den Aminiumradikalen¹⁴⁾ werden Ringprotonen-Kopplungen beobachtet, die den Aminyl- oder Phenoxy-Radikalen weitgehend entsprechen, während die *o*-Wursterschen Salze den Semichinonen analog sind.

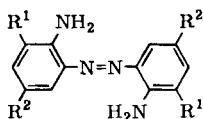
Diamagnetische Folgeprodukte

Die Halbwertszeit der *o*-Wurster-Radikale ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungen stark von den im Aromaten vorhandenen Substituenten abhängig, und zwar nimmt die Stabilität der Radikale mit wachsender sterischer Hinderung zu. Die vollständig oxidierten äthanolischen Lösungen der Phenylendiamin-dihydrochloride 2-, 17- und 18 · 2 HCl sind tiefrot gefärbt. Durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III, lassen sich Diaminoazobenzole 19a, b, c in Ausbeuten von ca. 20% isolieren.

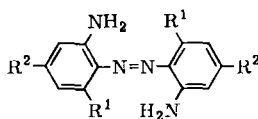
Bei den eingesetzten alkylierten Diaminobenzolen sind grundsätzlich drei isomere Reaktionsprodukte zu erwarten.

Aufgrund der ¹H-NMR-Spektren, die für die methyl- und *tert*-butylsubstituierten 2,2'-Diaminoazobenzole nur zwei Absorptionen im Alkylbereich zeigen, kann das Isomere III ausgeschlossen werden. Ebenso ist damit sichergestellt, daß die isolierten Verbindungen einheitlich sind. Weitergehende Informationen sind durch spektroskopische Untersuchungen nicht erhältlich. Deshalb haben wir das 2,2'-Diamino-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butylazobenzol (19a) in das *N,N'*-Ditosyl-Derivat übergeführt und anschließend die Azobindung reaktiv gespalten. Dem erhaltenen Produkt konnte durch Vergleich mit der authentischen Verbindung 20, die durch Tosylierung von 1 und anschließende

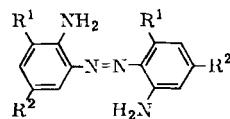
¹⁴⁾ F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, Chem. Ber. 108, 2406 (1975).



I

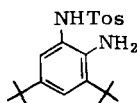


II

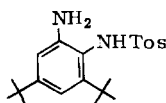


III

	R ¹	R ²
19 a	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
b	CH ₃	CH ₃
c	H	C(C ₆ H ₅) ₃



20



21

Reduktion dargestellt wurde, die Konstitution **21** zugeordnet werden, so daß damit auf die Struktur I für die Azoverbindungen geschlossen werden kann.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung der oxidierten Lösungen von **2** konnten außer der Azoverbindung **19 a** auch noch zwei hellgelbe Produkte in Ausbeuten von etwa 5% isoliert werden. Massenspektroskopische, Kernresonanz- und Infrarot-Untersuchungen sprechen dafür, daß es sich dabei um die beiden Isomeren 1,3,7,9- und 1,3,6,8-Tetra-*tert*-butylphenazin handelt¹⁵⁾. Analog kann aus den Oxidationsansätzen des 9,10-Phenanthrendiamin-dihydrochlorids das entsprechende Phenazin isoliert werden, das anhand von Literaturdaten identifiziert wurde¹⁶⁾.

Alle isolierten Reaktionsprodukte unserer Radikale weisen annähernd die doppelte Molekülmasse der Ausgangsverbindungen auf. Dies spricht dafür, daß offenbar bei der Weiterreaktion zum Azobenzol und zum Phenazin identische Zwischenstufen durchlaufen werden. Da eine Dimerisation zwischen zwei Kationradikalen wenig wahrscheinlich ist, nehmen wir an, daß unsere Radikalkationen vom Typ G in alkoholischer Lösung mit den entsprechenden Aminylen F in einem Protonierungsgleichgewicht vorliegen. Die stationäre Konzentration der Neutralradikale F ist in diesem Medium jedoch so klein, daß sie ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann. Da die beobachteten Hyperfeinstrukturen keine Linienbreitenvariation zeigen, muß die Protonierungsreaktion im Sinne der ESR-Zeitskala langsam verlaufen. Beim Übergang zu aprotischen Lösungsmitteln oder Zusatz von basischen Reagentien sind keine paramagnetischen Spezies im stationären System nachzuweisen, während die diamagnetischen Reaktionsprodukte unverändert erhalten werden. Die Summe dieser Beobachtungen spricht dafür, daß die Weiterreaktion über die Aminoaminyll-Zwischenstufe F verläuft. Durch Dimerisation zweier Neutralradikale kann es zur Bildung von Hydrazobenzolderivaten kommen, die durch weitere Oxidationsschritte in die isolierten Azoverbindungen übergehen.

¹⁵⁾ J. Bracht, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1972.

¹⁶⁾ R. Pschorr, Ber. Deut. Chem. Ges. 35, 2729 (1902).

Die Entstehung der Phenazine könnte ebenfalls über Verbindungen des Typs **F** durch Reaktion mit noch nicht oxidiertem *o*-Phenylendiamin in Analogie zu dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus²⁾ für die Weiterreaktion von *o*-Aminophenoxylen verstanden werden. Mit dieser Interpretation befindet sich auch die Beobachtung in Einklang, daß bei schneller Oxidation die Ausbeute an Azobenzolen zu- und der Anteil an Phenazinderivaten abnimmt.

Anionradikale

Die bei den Radikalkationen **G** beobachteten Effekte sprechen dafür, daß *o*-Phenylendiamin-Radikale **F** formal durch Protonierung in die entsprechenden Kationradikale **G** übergehen. Somit war es naheliegend, durch Deprotonierung die Herstellung der entsprechenden Anionradikale **E** zu versuchen, so daß in Analogie zu den Semichinonen¹⁾ Kationen **C** und Anionen **A** desselben Spinträgers entstehen.

Als Gegenion für die 1,2-Phenylendiamin-Anionradikale erschien uns aufgrund der bei Semichinonen, Semidionen und *o*-Aminoaroxyl-Anionen gesammelten Erfahrungen¹⁷⁾ das Diphenylthallium-Kation aussichtsreich. Somit setzten wir Diphenylthalliumhydroxid mit 3-*tert*-Butyl-5-triphenylmethyl-1,2-phenylendiamin (**16**) in Propylamin unter oxidativen Bedingungen um. Diese Lösungen zeigen ein intensives stabiles ESR-Signal, das in Abb. 2 wiedergegeben ist.

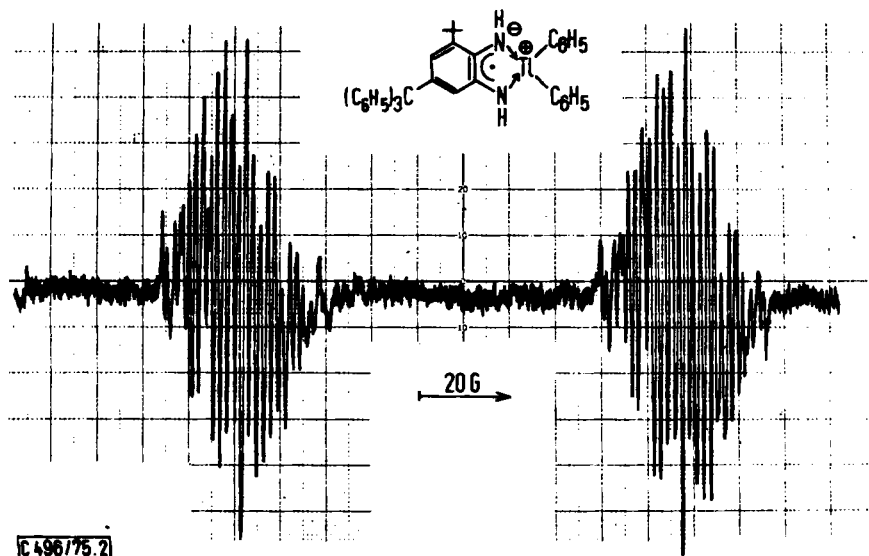


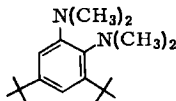
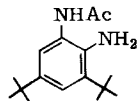
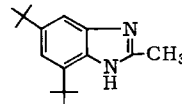
Abb. 2. ESR-Spektrum des 3-*tert*-Butyl-5-triphenylmethyl-1,2-phenylendiamins (**16**) in Gegenwart von Diphenylthalliumhydroxid in Propylamin bei Raumtemperatur

¹⁷⁾ H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider und K. Scheffler, J. Organomet. Chem., im Druck; H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler, J. Organomet. Chem. **101**, 145 (1975).

Die beobachtete HFS läßt sich mit den folgenden Kopplungsparametern $a_{T1} = 94.90$ G; $a_N^{(2)} = 4.90$; $a_H^{(2)} = 5.90$; $a_H^{(1)} = 3.04$; $a_H^{(1)} = 1.23$ G interpretieren. Der g -Faktor wurde zu 2.00053 ermittelt. Umsetzung der Diamine **2**, **4** und **18** liefert vergleichbare Ergebnisse, so daß diese Reaktion offenbar allgemein bei substituierten 1,2-Phenylendiaminen stattfindet. Von besonderer Bedeutung dabei ist, daß in allen untersuchten Fällen nur noch zwei Aminprotonen pro Molekül vorhanden sind, so daß der Anionen-Charakter des Liganden sichergestellt ist. Somit sind tatsächlich die Radikalanionen des Typs E nachgewiesen. Die ESR-Spektren dieser paramagnetischen 1,2-Phenylendiamin-diphenylthallium-Komplexe zeigen eine ungewöhnlich große Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit – wir werden an anderer Stelle darüber ausführlich berichten –, so daß sie als Ionenpaare formuliert werden müssen. Sowohl bei den Kationen als auch den Anionen sind die N–H-Fragmente coplanar zum aromatischen Ringsystem angeordnet, denn in beiden Fällen liegt der Quotient a_N/a_{NH} bei 0.84. Ähnliche Werte wurden von uns in einer früheren Arbeit²⁾ aufgefunden. Sie befinden sich in guter Übereinstimmung mit Berechnungen und den von *Danen et al.*¹⁸⁾ für Dialkylamin-Radikalkationen und *Neugebauer*¹⁴⁾ für Arylamin-Radikalkationen angegebenen Werten. Auch die Spindichteverteilung ist aufgrund der vergleichbaren Kopplungsparameter im Kation und Anion recht ähnlich, so daß hier analog den Semichinonen der Spinträger durch die Protonierung bzw. Deprotonierung nur geringfügig beeinflusst wird.

N-Substituierte 1,2-Phenylendiamine

In Anlehnung an die Wursterschen Salze haben wir das Diamin **2** zum 3,5-Di-*tert*-butyl-*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-phenylendiamin (**22**) bzw. zu seinem Dihydrochlorid umgesetzt und sein Verhalten bei Einwirkung von Oxidationsmitteln untersucht. Weder optisch noch ESR-spektroskopisch konnten paramagnetische Folgeprodukte nachgewiesen werden. Offenbar bewirken die sterischen Einflüsse der benachbarten Dimethylaminogruppen eine Verdrillung dieser Substituenten, so daß dadurch die Bildungstendenz der Radikale bzw. ihre Stabilität stark herabgedrückt wird. Hinweise für eine sterische Hinderung unsubstituierter Aminogruppen konnten wir schon in dem ESR-Spektrum von **16**·2 HCl finden¹¹⁾. Hier waren schon die vier Aminprotonen nicht mehr äquivalent; dieser Effekt dürfte sich durch die Einführung der Methylreste weiter verstärken.

**22****23****24**

Auch die Suche nach paramagnetischen Folgeprodukten bei der Oxidation von *N*-Acetyl-3,5-di-*tert*-butyl-1,2-phenylendiamin (**23**) bzw. seinem Hydrochlorid, das durch Reduktion von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitroacetanilid⁸⁾ dargestellt wurde, blieb erfolglos. Bei längerer Einwirkung von Säuren und Laugen kondensiert **23** zum 5,7-Di-*tert*-butyl-2-methylbenzimidazol (**24**).

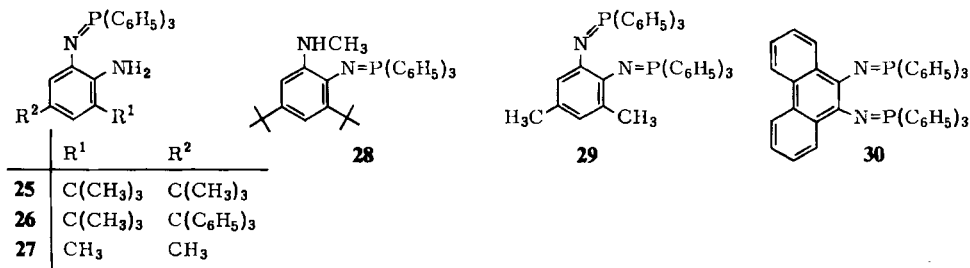
¹⁸⁾ W. C. Danen und R. C. Rikard, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3254 (1972).

Da bei den *N*-methylierten 1,2-Phenylendiaminen keine paramagnetischen Oxidationsprodukte aufgefunden werden konnten, haben wir den Einfluß anderer Substituenten hinsichtlich der Bildung der Radikalkationen untersucht.

Durch Umsetzung der 1,2-Phenylendiamine **2**, **16** und **17** mit molaren Mengen Dibromtriphenylphosphoran lassen sich die entsprechenden *N*-(Aminophenyl)iminophosphorane **25**–**27** darstellen.

Die Struktur von **25** wurde durch Vergleichssynthese, nämlich Umsetzung von 3,5-Di-*tert*-butyl-*N'*-tosyl-1,2-phenylendiamin (**21**) mit Dibromtriphenylphosphoran und nachfolgende Abspaltung des Tosylrestes, sichergestellt.

Wird das Phenylendiamin **4** in diese Reaktion eingesetzt, entsteht in guten Ausbeuten das *N*-[2,4-Di-*tert*-butyl-6-(methylamino)phenyl]iminotriphenylphosphoran (**28**).



Bei Umsetzung von 1,2-Phenylendiaminen mit der doppelten molaren Menge Dibromphosphoran lassen sich *N,N'*-Bis(phosphoranyliden)-1,2-phenylendiamine darstellen, wenn die sterische Hinderung der dem Alkylrest benachbarten Aminogruppe nicht zu groß ist. So entstehen aus **17** 3,5-Dimethyl-*N,N'*-bis(triphenylphosphoranyliden)-1,2-phenylendiamin (**29**) und aus 9,10-Phenanthrendiamin *N,N'*-Bis(triphenylphosphoranyliden)-9,10-phenanthrendiamin (**30**). Sowohl die Mono- als auch die Bis(phosphoranyliden-amino)-Verbindungen lassen sich in die entsprechenden Dihydrochloride überführen. Nach Oxidation mit Bleidioxid in alkoholischer Lösung können bei den Dihydrochloriden von **25**, **26** und **27** paramagnetische Folgeprodukte nachgewiesen und identifiziert werden, während bei der *N*-Alkylverbindung **28** und den Bis-iminophosphoranen **29** und **30** bzw. deren Dihydrochloriden keine im stationären System nachweisbaren Radikale entstehen. Auch hier könnten wieder sterische Gesichtspunkte für dieses Verhalten maßgeblich sein.

Das ESR-Spektrum der Oxidationsprodukte von **26** · 2 HCl ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Die beobachtete Hyperfeinstruktur läßt sich mit dem folgenden Satz Kopplungsparameter: $a_N = 2.40$ G; $a_P = 6.95$ G; $a_{NH_2} = 4.50$ G; $a_{NH_2} = 5.35$ G; $a_H = 2.80$ G interpretieren. Der *g*-Faktor wurde zu 2.00286, die Linienbreite zu $\Delta H = 400$ mG bestimmt. Die Zuordnung der Aufspaltung von 5.35 G zu den Protonen der Aminogruppe und der Kopplung von 2.80 G zu einem Proton des Diaminobenzolringes wurde durch Vermessung des Radikals in CH₃OD vorgenommen. Die mit diesen Kopplungskonstanten durchgeführte Simulation (Abb. 3b) befindet sich, in Anbetracht der zahlreichen Parameter, mit dem experimentellen Spektrum in guter Übereinstimmung.

Oxidation von **25**·2 HCl liefert durch die Wechselwirkung des freien Elektrons mit der *tert*-Butylgruppe in 3-Stellung ein wesentlich komplizierteres ESR-Spektrum, aus dem sich vergleichbare Kopplungskonstanten $a_N = 2.5 \text{ G}$; $a_P = 6.8 \text{ G}$; $a_{NH_2} = 4.7 \text{ G}$; $a_{NH_2} = 5.4 \text{ G}$; $a_H = 2.8 \text{ G}$ und $a_{C(CH_3)_3} = 0.4 \text{ G}$ entnehmen lassen. Der g -Faktor beträgt 2.00290, die Linienbreite ist $\Delta H = 400 \text{ mG}$.

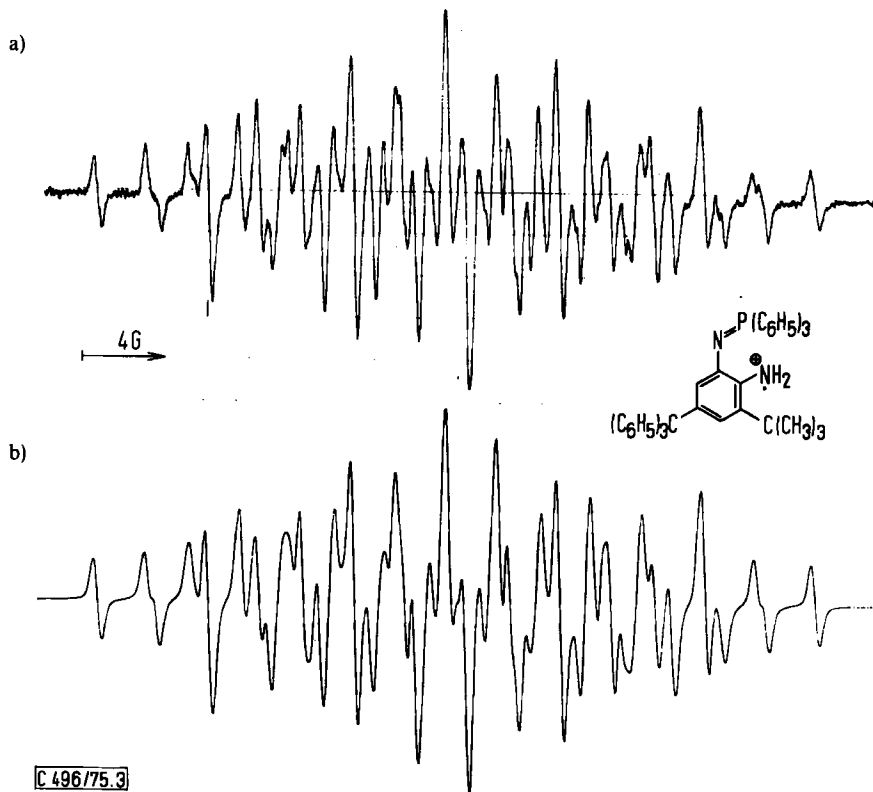


Abb. 3. a) ESR-Spektrum des Oxidationsproduktes von **26**·2 HCl in Methanol bei Raumtemperatur
b) Simulation

Die Beteiligung von zwei Aminoprotonen an der beobachteten HFS konnte durch Deuterierung sichergestellt werden, so daß damit das Vorliegen eines Kationradikals erwiesen ist. Damit in Einklang befindet sich auch der bei Raumtemperatur beobachtete Quotient $a_N/a_{NH_2} = 0.84$, der auch für die unsubstituierten *o*-Phenylendiamin-Kationradikale aufgefunden wurde. Die angegebene Zuordnung der beiden Stickstoffkopplungen – kleiner Betrag Iminophosphorgruppe, großer Wert Aminogruppe – befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Werten, die wir bei analogen Aroxylen aufgefunden haben¹⁹⁾. Sowohl die Phosphorkopplung als auch die Aminoprotonenaufspaltung

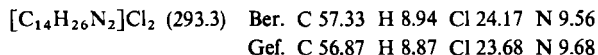
¹⁹⁾ H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stünner, *Phosphorus* **4**, 165 (1974).

zeigen eine auffällige Temperaturabhängigkeit, die wir auf eine behinderte Rotation der N-H- bzw. N-P-Fragmente zurückführen²⁰⁾. Ein Vergleich der entsprechenden Kopplungen der Iminophosphoran-Radikale mit den Oxidationsprodukten der N-unsubstituierten Diamin-dihydrochloride $2 \cdot 2 \text{HCl}$ und $16 \cdot 2 \text{HCl}$ zeigt, daß die Beträge sehr ähnlich sind. Somit wird durch den Phosphorsubstituenten die Spindichteverteilung in den Radikalkationen nur wenig beeinflusst.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre großzügige Hilfe.

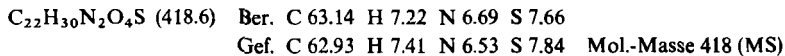
Experimenteller Teil

3,5-Di-tert-butyl-1,2-phenylendiamin-dihydrochlorid ($2 \cdot 2 \text{HCl}$): Zu einer Mischung aus 4.0 g (0.016 mol) 3,5-Di-tert-butyl-2-nitroanilin (**1**)⁸⁾, 60 ml Äthanol, 10 ml Dioxan und 11.2 ml 25proz. Natriumhydroxid-Lösung gibt man unter N_2 bei 60°C in Abständen von 30 min zweimal je 3.3 g (0.38 mol) Natriumdithionit. Anschließend gibt man noch einmal 6.6 g (0.77 mol) Natriumdithionit und 11.2 ml 25proz. Natriumhydroxid-Lösung zu. Man rührt solange bei 60°C , bis die dunkelrote Farbe in ein helles Zitronengelb übergegangen ist. Nach dem Abkühlen überführt man den Reaktionsansatz in einen Schütteltrichter und äthert aus. Um eventuell ausgefallenes Natriumsulfat in Lösung zu bringen, gibt man Wasser hinzu und äthert noch zweimal aus. Der Äther wird mit Wasser neutral gewaschen und im Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende braunrote Öl wird in Petroläther (Sdp. $50 - 70^\circ\text{C}$) aufgenommen. Dann leitet man unter Rühren in diese Lösung Chlorwasserstoffgas ein (etwa 10 min). Das ausgefallene Dihydrochlorid wird abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert, anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.0 g (62%), Schmp. $248 - 249^\circ\text{C}$.



3,5-Di-tert-butyl-N-methyl-2-nitro-N-tosylanilin (3**):** Eine Mischung aus 10 g (0.040 mol) 3,5-Di-tert-butyl-2-nitroanilin (**1**)⁸⁾ und 14 g (0.070 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 150 ml Pyridin wird 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Ansatz in Wasser geschüttelt. Das ausgefallene Öl kristallisiert nach 12 h. Der Kristallbrei wird abgesaugt und aus Äthanol/Wasser (2:1) umkristallisiert. Ausb. 14.4 g (90%), Schmp. $159 - 161^\circ\text{C}$.

Das erhaltene Produkt wird mit 35 ml (0.32 mol) Dimethylsulfat in 60 ml 10proz. Natronlauge methyliert. Dabei muß beachtet werden, daß die Lösung alkalisch bleibt. Das Produkt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 14.5 g (97%), Schmp. $150 - 153^\circ\text{C}$.



3,5-Di-tert-butyl-N-methyl-1,2-phenylendiamin (4**):** Zu einer Lösung von 18 g (0.043 mol) **3** in 600 ml *n*-Butanol gibt man 30 g Natrium und erhitzt zum Sieden. Nachdem das Natrium in Lösung gegangen ist, gibt man nochmals 12 g (1.36 mol) Natrium hinzu und erhitzt solange zum Sieden, bis es vollständig gelöst ist. Dann gibt man zur noch heißen Lösung langsam und vorsichtig 600 ml Wasser. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend das *n*-Butanol im Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird durch Zugabe von Petroläther (Sdp. $50 - 70^\circ\text{C}$) zur Kristallisation gebracht. Das angefallene

²⁰⁾ K. Scheffler, S. Hieke und R. Haller, Z. Naturforsch. **30a**, 1175 (1975).

Rohprodukt wird danach nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 6.5 g (62%), Schmp. 95–96°C.

$C_{15}H_{16}N_2$ (234.4) Ber. C 76.87 H 11.18 N 11.95
Gef. C 76.87 H 11.32 N 11.66 Mol.-Masse 234 (MS)

1-tert-Butyl-2-nitrobenzol (7): Eine Mischung aus 14.5 g (0.075 mol) 4-*tert*-Butyl-3-nitroanilin (6)¹⁰ und 105 ml Wasser wird mit 27 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 0°C gekühlt. Dann wird mit einer Lösung aus 6.0 g (87 mmol) Natriumnitrit in 45 ml Wasser diazotiert. Nachdem die Natriumnitrit-Lösung zugegeben ist, gibt man 150 g 50proz. unterphosphorige Säure, die vorher auf 0°C gekühlt wurde, innerhalb von 10 min bei 0–10°C zu. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. gebracht und 6 h stehengelassen. Danach wird die Nitroverbindung mittels Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl destilliert. Ausb. 11 g (82%), Sdp. 114–115°C/9–10 Torr.

2-tert-Butyl-4-(triphenylmethyl)anilin (9): Eine Mischung aus 9.0 g (48.5 mmol) des Hydrochlorids von 2-*tert*-Butylanilin¹⁰ (8), 7.5 g Triphenylmethanol und 45 ml Eisessig wird mit 7.5 ml konz. Salzsäure versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird in Wasser geschüttet, der Niederschlag abgesaugt und mit Natriumcarbonat alkalisch gestellt. Danach wird mit Äther extrahiert, dieser abgezogen und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 11.3 g (91%), Schmp. 141–144°C.

$C_{29}H_{29}N$ (391.5) Ber. C 88.97 H 7.45 N 3.57
Gef. C 89.28 H 7.37 N 3.56 Mol.-Masse 391 (MS)

2-tert-Butyl-N-tosyl-4-(triphenylmethyl)anilin (10): Eine Mischung aus 5.0 g (12.8 mmol) 9, 2.7 g *p*-Toluolsulfonylchlorid und 230 ml Pyridin wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird in Wasser geschüttet, der Niederschlag abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (74%), Schmp. 207–208°C.

$C_{36}H_{35}NO_2S$ (545.7) Ber. C 79.27 H 6.45 N 2.56 S 5.86
Gef. C 79.68 H 6.03 N 2.57 S 5.44 Mol.-Masse 545 (MS)

4-tert-Butyl-1,3-phenylendiamin-hydrosulfat (11): Zu einer siedenden Mischung aus 105 g (0.49 mol) 5¹⁰, 160 g Eisen und 187 ml 50proz. Äthanol wird langsam eine Lösung von 9.75 ml konz. Salzsäure in 47 ml 50proz. Äthanol getropft. Dann wird noch 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit 15proz. wäbr. Kaliumhydroxid alkalisch gestellt und der Eisenrückstand über ein Faltenfilter abgetrennt. Das Eisenpulver wird mit Äthanol gewaschen. Das Filtrat wird mit 6 N H_2SO_4 gerade so sauer gestellt, daß das Hydrosulfat ausfällt. Ausb. 60.5 g (80%), Schmp. 225°C (Zers.).

2-tert-Butyl-6-nitro-4-(triphenylmethyl)anilin (15): 5.0 g (0.026 mol) 2-*tert*-Butyl-6-nitroanilin (14)¹⁰, 7.1 g (27 mmol) Triphenylmethanol, 3.1 g konz. Salzsäure und 37.5 ml Eisessig werden zusammen 12 h unter Rückfluß erhitzt. Dann schüttet man die Mischung auf Eis, saugt das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 3.3 g (30%), Schmp. 194–195°C.

$C_{29}H_{28}N_2O_2$ (436.5) Ber. C 79.78 H 6.47 N 6.42
Gef. C 79.56 H 6.58 N 6.26 Mol.-Masse 436 (MS)

3-tert-Butyl-5-triphenylmethyl-1,2-phenylendiamin (16): 50 mg Platinoxid werden in 10 ml Äthanol vorhydriert. Anschließend wird eine Lösung aus 3.3 g (7.6 mmol) 15 in 70 ml Äthanol zugegeben. Es wird solange hydriert, bis die berechnete Menge Wasserstoff (520 ml) aufgenommen ist. Danach wird das Platinoxid abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand

läßt sich aus Petroläther (Sdp. 50–70°C) umkristallisieren. Ausb. 2.8 g (90%), Schmp. 175°C.

$C_{29}H_{30}N_2$ (406.6) Ber. C 85.67 H 7.43 N 6.89

Gef. C 85.54 H 7.69 N 6.54 Mol.-Masse 406 (MS)

3,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin (17): 10 g (60 mol) 4,6-Dimethyl-2-nitroanilin werden in 265 ml Äthanol, 220 ml Wasser und 52 ml 25proz. Natronlauge gelöst. Die Mischung wird auf 60°C erwärmt. Anschließend gibt man zweimal je 15 g (87 mmol) Natriumdithionit im Abstand von 30 min und einmal 30 g (0.157 mol) Natriumdithionit mit 52 ml 25proz. Natriumhydroxid-Lösung hinzu. Man läßt noch 45 min bei 60°C rühren, äthert aus und wäscht den Äther mit Wasser alkalifrei. Man zieht den Äther ab und kristallisiert aus Petroläther (Sdp. 50–70°C) um. Ausb. 5.0 g (61%), Schmp. 71°C.

$C_8H_{12}N_2$ (136.2) Ber. C 70.56 H 8.87 N 20.57

Gef. C 71.07 H 9.09 N 20.21 Mol.-Masse 136 (MS)

4-Triphenylmethyl-1,2-phenylendiamin (18): 10 g (26 mmol) 2-Nitro-4-(triphenylmethyl)anilin werden in 106 ml Äthanol, 88 ml Wasser und 20.3 ml 25proz. Natronlauge gelöst und auf 60°C erwärmt. Danach gibt man zweimal je 5.9 g (34 mmol) Natriumdithionit im Abstand von 45 min hinzu. Nach 60 min gibt man nochmals 11.8 g (68 mmol) Natriumdithionit und 20.3 ml 25proz. Natriumhydroxid-Lösung zu und läßt noch 3 h bei 60°C rühren. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (57%), Schmp. 239–244°C.

$C_{25}H_{22}N_2$ (350.4) Ber. C 85.69 H 6.32 N 7.99

Gef. C 85.60 H 6.19 N 7.87 Mol.-Masse 350 (MS)

Oxidation der 1,2-Phenylendiamine im präparativen Maßstab: Zur Lösung von 2.0 g 1,2-Phenylendiamin-dihydrochlorid in 50 ml Äthanol gibt man unter Rühren 2.0 g Bleidioxid. Man rührt noch etwa 60 min und filtriert das überschüssige Bleidioxid ab. Das Äthanol wird abgezogen, der Rückstand in wenig Petroläther (Sdp. 50–70°C) oder in einer Mischung aus Petroläther und Benzol aufgenommen und über eine Säule (1 m, Aluminiumoxid neutral, 6% Wasser, Aktivitätsstufe III) chromatographiert. Eine tiefdunkelrote Fraktion, die mit dem Fließmittel Petroläther/Benzol (50:50) eluiert wird, ist einheitlich. Nach Entfernen des Petroläther-Benzol-Gemisches und Umkristallisieren aus Äthanol fallen tiefdunkelrote Kristalle (19a–c) aus.

2,2'-Diamino-3,3',5,5'-tetra-tert-butylazobenzol (19a): Ausb. 23%, Schmp. 192–193°C.

$C_{28}H_{44}N_4$ (436.6) Ber. C 77.02 H 10.14 N 12.84

Gef. C 76.86 H 10.22 N 12.75 Mol.-Masse 436 (MS)

2,2'-Diamino-3,3',5,5'-tetramethylazobenzol (19b): Ausb. 26%, Schmp. 129–130°C.

$C_{16}H_{20}N_4$ (268.3) Ber. C 71.62 H 7.50 N 20.88

Gef. C 71.67 H 7.73 N 20.77 Mol.-Masse 268 (MS)

2,2'-Diamino-5,5'-bis(triphenylmethyl)azobenzol (19c): Ausb. 23%, Schmp. 300°C (Zers.).

$C_{50}H_{40}N_4$ (696.9) Ber. C 86.18 H 5.78 N 8.04

Gef. C 86.00 H 6.09 N 8.11 Mol.-Masse 696 (MS)

Nachdem die roten Fraktionen von der Säule eluiert waren, konnten bei den Oxidationsansätzen von 2 · 2 HCl 1,3,7,9- und 1,3,6,8-Tetra-tert-butylphenazin abgetrennt werden. Ihre Identifizierung gelang durch Vergleich der NMR- und IR-Spektren mit denen von authent. Material¹⁵⁾.

3,5-Di-tert-butyl-N-tosyl-1,2-phenylendiamin (20): 11.2 g (28 mmol) 3,5-Di-tert-butyl-2-nitro-N-tosylanilin werden in 133 ml Äthanol, 50 ml Dioxan, 105 ml Wasser und 26 ml 25proz. Natronlauge gelöst. Die Mischung wird auf 60°C erwärmt. Anschließend gibt man zweimal je 7.5 g

(43 mmol) Natriumdithionit und einmal 15 g (86 mmol) Natriumdithionit mit 26 ml 25proz. Natronlauge hinzu. Man läßt noch 45 min bei 60°C rühren, äthert aus, wäscht den Äther alkalifrei und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 8.7 g (83%), Schmp. 171–172°C.

$C_{21}H_{30}N_2O_2S$ (374.6) Ber. C 67.37 H 8.07 N 7.47 S 8.56
Gef. C 67.17 H 8.05 N 7.79 S 8.46 Mol.-Masse 374 (MS)

3,5-Di-tert-butyl-N'-tosyl-1,2-phenylendiamin (21): 500 mg (0.67 mmol) 3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-2,2'-bis(tosylamino)azobenzol werden in 100 ml Äthanol und 20 ml 5 N NaOH gelöst. Dann erwärmt man auf 60°C und gibt solange tropfenweise gesättigte Natriumdithionit-Lösung hinzu, bis sich die Lösung entfärbt hat. Nach Abkühlen wird das Gemisch ausgeäthert, der Äther alkalifrei gewaschen, abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 380 mg (75%), Schmp. 185–187°C.

$C_{21}H_{30}N_2O_2S$ (374.6) Ber. C 67.37 H 8.07 N 7.47 S 8.56
Gef. C 67.37 H 7.94 N 7.52 S 8.46 Mol.-Masse 374 (MS)

3,5-Di-tert-butyl-N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-phenylendiamin (22): Eine Mischung aus 2.2 g (0.010 mol) **2**, 2.2 g Calciumcarbonat, 13.6 ml Methanol, 4.6 ml Wasser und 5 ml frisch dest. Methyljodid wird 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Calciumcarbonat abgesaugt und das Methanol abgezogen. Die zurückbleibende Masse wird in eine mit Äther überschichtete Natriumcarbonat-Lösung gegeben und etwa 10 min gerührt. Dann wird der Äther abgetrennt, neutral gewaschen, abgezogen und der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 50–70°C) umkristallisiert. Ausb. 2.01 g (43%), Schmp. 125–126°C.

$C_{18}H_{32}N_2$ (276.4) Ber. C 78.21 H 11.66 N 10.13
Gef. C 78.37 H 11.46 N 10.27 Mol.-Masse 276 (MS)

N-Acetyl-3,5-di-tert-butyl-1,2-phenylendiamin (23): 100 mg Platinoxid werden in 40 ml Äthanol vorhydriert. Dann wird eine Lösung aus 2.92 g (0.010 mol) 3,5-Di-tert-butyl-2-nitroacetanilid⁸⁾ in 35 ml Äthanol zugegeben und solange hydriert, bis die berechnete Menge Wasserstoff (679 ml) aufgenommen ist. Dann wird der Katalysator abfiltriert und das Äthanol abgezogen. Umkristallisiert wird aus Petroläther (Sdp. 50–70°C). Ausb. 2.0 g (76%), Schmp. 145–148°C.

$C_{16}H_{26}N_2O$ (262.4) Ber. C 73.24 H 9.97 N 10.67
Gef. C 73.37 H 10.10 N 10.89 Mol.-Masse 262 (MS)

5,7-Di-tert-butyl-2-methylbenzimidazol (24): 18 g (0.062 mol) 3,5-Di-tert-butyl-2-nitroacetanilid⁸⁾ werden in einer Mischung aus 265 ml Äthanol, 220 ml Wasser und 54 ml 25proz. Natronlauge gelöst. Dann wird auf 60°C erwärmt und im Abstand von jeweils 30 min zweimal je 15 g (86.5 mmol) Natriumdithionit und nochmals 29 g (0.165 mol) Natriumdithionit mit 54 ml 25proz. Natronlauge zugegeben. Man läßt noch 2 h bei 60°C rühren, dann abkühlen und äthert aus. Der Äther wird mit Wasser neutral gewaschen, abgezogen und das zurückbleibende Öl aus Petroläther (Sdp. 50–70°C) umkristallisiert. Ausb. 12 g (80%), Schmp. 178–180°C.

$C_{16}H_{24}N_2$ (244.4) Ber. C 78.64 H 9.89 N 11.46
Gef. C 78.64 H 9.89 N 11.36 Mol.-Masse 244 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von N-(2-Amino-3,5-dialkylphenyl)iminotriphenylphosphoranen: Zur Lösung von 0.01 mol Triphenylphosphin in 50 ml absol. Benzol läßt man unter Rühren und Einleiten von Stickstoff bei 5°C 0.01 mol Brom in 10 ml trockenem Benzol so zutropfen, daß die Temp. von 5°C nicht überschritten wird. Das Dibromaddukt fällt sofort als gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Bromzugabe wird der Suspension 0.02 mol absol. Triäthylamin zugesetzt. Anschließend gibt man 0.01 mol der verschiedenen 1,2-Phenylendiamine, in 20 ml absol. Benzol gelöst, tropfenweise zu. Man läßt noch 5 h bei Raumtemp. rühren. Ausgefallenes

Triäthylammonium-bromid wird abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Beim Umkristallisieren von **27** ergibt sich als 1. Fraktion aus Äthanol nur die Bis-Verbindung **29**. Nachdem weiteres Äthanol abgezogen worden ist, fällt eine 2. Fraktion aus, die mit der monosubstituierten Verbindung **27** identisch ist.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von N,N'-Bis(triphenylphosphoranyliden)-1,2-phenylen-diaminen: Zu 0.01 mol Triphenylphosphin in 50 ml absol. Benzol wird eine Mischung von 0.01 mol Brom in 15 ml absol. Benzol bei 6–10°C gegeben. Nach Beendigung der Zugabe werden 0.02 mol Triäthylamin und 0.005 mol frisch dest., pulverisiertes 1,2-Phenyldiamin zugegeben. Man kocht noch 15–20 min unter Rückfluß und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Das Produkt wird im Vakuumexsikkator über Paraffinschnitzeln getrocknet. Das getrocknete Produkt wird 5 min bei 40–50°C mit 2 N NaOH (100 ml) digeriert, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe I, mit Chloroform chromatographiert.

Zur Darstellung von **30** wird das 9,10-Phenanthrendiamin als Dihydrochlorid eingesetzt, so daß dem Reaktionsansatz 0.04 mol Triäthylamin zugesetzt werden müssen.

Elektrolytische Oxidation: In einem 5-ml-Meßkölbchen wird eine Lösung von 10^{-3} mol 1,2-Phenyldiamin-dihydrochlorid und 10^{-1} mol Tetraäthylammonium-perchlorat in absol. Methanol angesetzt. Diese Mischung wird in eine Flachzelle mit einem Platinnetz als Kathode und einem Wolframdraht als Anode gefüllt, 20 min mit Stickstoff gespült und dann mit 4–5 V elektrolysiert. Die hierbei entstehenden Radikale können vermessen werden.

Tab.: Analytische Daten der Iminophosphorane und Bis-iminophosphorane

Nr.	Name	Ausb. % Schmp. °C	Summenformel		Analyse			
			Mol-Masse Ber.	Masse Gef.	C	H	N	P
25	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -tri- phenylphosphoran- yliden-1,2-phenylen- diamin	70 206–207	C ₃₂ H ₃₇ N ₂ P 480.6	480 (MS)	Ber. 79.99 Gef. 80.03	7.75 7.63	5.82 5.89	6.44 6.30
26	3- <i>tert</i> -Butyl-5-triphenyl- methyl- <i>N</i> -triphenyl- phosphoranyliden- 1,2-phenyldiamin	62 200–202	C ₄₇ H ₄₃ N ₂ P 666.8	666 (MS)	Ber. 84.66 Gef. 84.60	6.49 6.41	4.20 4.52	6.44 4.46
27	3,5-Dimethyl- <i>N</i> -tri- phenylphosphoran- yliden-1,2-phenylen- diamin	25 159–161	C ₂₆ H ₂₅ N ₂ P 396.4	396 (MS)	Ber. 78.77 Gef. 78.64	6.34 6.38	7.06 7.23	7.81 7.57
28	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -me- thyl- <i>N</i> '-triphenyl- phosphoranyliden- 1,2-phenyldiamin	35 174–175	C ₃₃ H ₃₉ N ₂ P 494.6	494 (MS)	Ber. 80.14 Gef. 80.29	7.94 7.91	5.66 5.82	6.26 6.14
29	3,5-Dimethyl- <i>N</i> , <i>N</i> '-bis- (triphenylphosphoran- yliden)-1,2-phenylen- diamin	40 215 (Zers.)	C ₄₄ H ₃₈ N ₂ P ₂ 656.7	656 (MS)	Ber. 80.48 Gef. 80.71	5.82 5.84	4.27 4.29	9.43 9.06
30	<i>N</i> , <i>N</i> '-Bis(triphenyl- phosphoranyliden)- 9,10-phenanthren- diamin	60 266–268	C ₅₀ H ₃₈ N ₂ P ₂ 728.8	728 (MS)	Ber. 82.41 Gef. 82.75	5.25 5.44	3.84 4.02	8.50 8.26

Oxidation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Diphenylthalliumhydroxid: In einem ESR-Röhrchen wird eine Mischung aus 10^{-3} mol 1,2-Phenylendiamin und 10^{-3} mol Diphenylthalliumhydroxid in organischen Basen, z. B. Pyridin, n-Propylamin und 2-Propylamin, hergestellt. Dann wird das Röhrchen abgeschmolzen und der eingeschlossene Luftsauerstoff als Oxidationsmittel benutzt. Nachdem sich die gelöste Probe grünlich verfärbt hat, wird das entstandene Radikal vermessen.

Die Messungen wurden mit dem Varian E-12 durchgeführt. Zur Spektrensimulation diente das Varian Datensystem S-122.

Die g -Faktoren wurden unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und mit Hilfe des geeichten Feldvorschubes an den g -Faktor des 4-*tert*-Butoxy-2,6-di-*tert*-butylphenoxyls, $g = 2.00463$, angeschlossen.

[496/75]