

Verdazyle, 24¹⁾

Tetrakis[4-(3-*tert*-butyl-5-phenylverdazyl-1-yl)phenyl]methan, ein Tetraradikal

Franz Alfred Neugebauer*, Hans Fischer und Ralph Bernhardt

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 11. November 1975

Die Synthese und die spektroskopischen Eigenschaften des Tetrakisverdazyls **6** werden beschrieben. Die ESR- und NMR-Untersuchung ergibt $RT \gg |J_{QT,TS}| \gg a(N)$.

Verdazyls, 24¹⁾

Tetrakis[4-(3-*tert*-butyl-5-phenylverdazyl-1-yl)phenyl]methane, a Tetraradical

The synthesis and the spectroscopic data of the tetrakisverdazyl **6** are reported. The e. s. r. and n. m. r. study yields $RT \gg |J_{QT,TS}| \gg a(N)$.

Die herausragende Stabilität und Bildungsfreudigkeit der Verdazyle hat die Darstellung von zahlreichen Bis-, Tris- und Polyverdazylen möglich gemacht²⁾. Wir berichten hier über ein in organischen Solventien gut lösliches Tetrakisverdazyl, in dem vier Verdazylringe über 1,4-Phenylenbrücken an einem Kohlenstoffatom angeordnet sind.

Die Synthese geht von Tetraphenylmethan aus, das wir auf dem Reaktionsweg von Ullmann³⁾ herstellten. In einem Arbeitsgang wurde das durch Kondensation von Triphenylchloromethan mit Anilin gebildete (4-Aminophenyl)triphenylmethan über das Diazoniumsalz mit unterphosphoriger Säure desaminiert⁴⁾. Mit rauchender Salpetersäure konnten wir in das Tetraphenylmethan (1) vier Nitrogruppen einführen (2), die durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Aminogruppen (3) umgewandelt wurden. Die Diazotierung des Tetramins 3 und die Kupplung des Diazoniumsalzes mit Pivaldehyd-phenylhydrazon ergab das Tetrakisformazan 4, das wir auf übliche Weise⁵⁾ zum Tetrakisverdazyl 6 umsetzten. Das intermediär auftretende Verdazylium-Ion 5 wurde durch Reoxidation von 6 hergestellt und als $FeCl_4^-$ -Salz isoliert.

Das Tetrakisverdazyl 6 liefert ein ESR-Spektrum (Abb. 1) mit angedeuteter Hyperfeinstruktur (HFS). Die Halbfeldresonanz ist leicht nachweisbar; 1/3- bzw. 1/4-Feldresonanzen ließen sich erwartungsgemäß⁶⁾ nicht beobachten. Für ein Tetraradikal ohne Wechselwir-

¹⁾ 23. Mitteil.: F. A. Neugebauer und H. Brunner, *Tetrahedron* **30**, 2841 (1974).

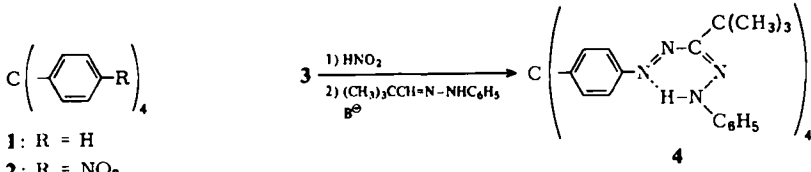
²⁾ F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **85**, 485 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 455 (1973).

³⁾ F. Ullmann und A. Münzhuber, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **36**, 404 (1903).

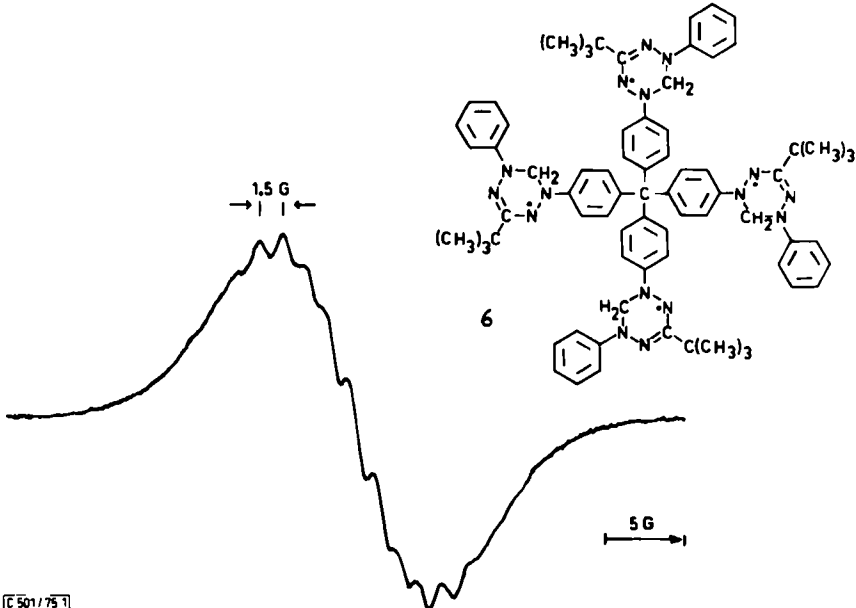
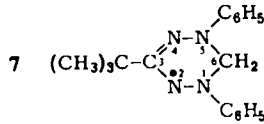
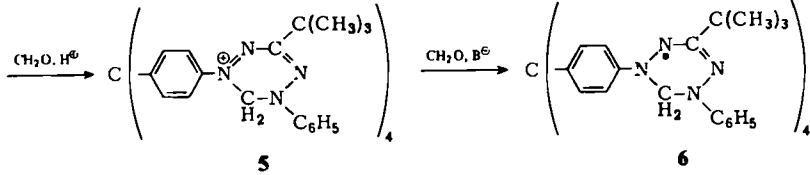
⁴⁾ N. Kornblum, *Org. React.* **2**, 262 (1944).

⁵⁾ R. Kuhn und H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* **95**, 457 (1964).

⁶⁾ S. I. Weissman und G. Kothe, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 2537 (1975).



1: R = H

2: R = NO₂3: R = NH₂

[C 501/75 1]

Abb. 1. ESR-Spektrum von **6** in Benzol bei 22°C

kung zwischen den ungepaarten Elektronen erwartet man ein ESR-Spektrum, das annähernd die gleiche HFS aufweist wie das ESR-Spektrum des zugrundeliegenden Monoradikals, $a(\text{N}) \approx 6 \text{ G}$. Die gefundene HFS-Aufspaltung von ca. 1.5 G zeigt, daß die

4 Radikalelektronen untereinander in endlicher Wechselwirkung stehen und die magnetische Dipolkopplung klein ist: $|J_{QT,TS}| \gg a(N)^2$, 33 Linien im Abstand von $a(N)/4$. In Übereinstimmung damit konnten wir bei tiefen Temperaturen (120 K) keine Nullfeldaufspaltungen beobachten.

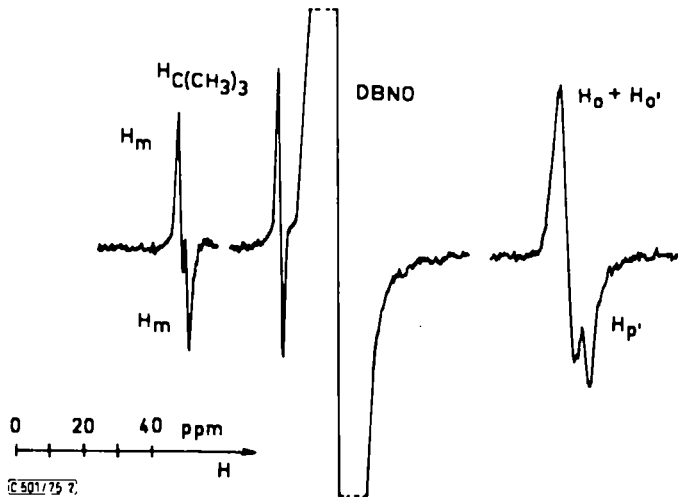


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **6** in Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) bei 22°C, Zuordnung vgl. Tab.

Größe und Vorzeichen der ^1H -Kopplungskonstanten stabiler Radikationen⁸⁾ und Neutralradikale⁹⁾ kann man aus den paramagnetischen Verschiebungen der Kernresonanzsignale bestimmen, wenn die Elektronen-Relaxationszeit T_1 und/oder die Elektronen-Austauschzeit T_e genügend klein sind. Diese Voraussetzung ist bei Verdazylen erfüllt, und zahlreiche Vertreter sind NMR-spektroskopisch untersucht worden^{1,10-13)}. Die Größe der paramagnetischen Verschiebung δ_p wird durch Gleichung (1) bzw. (2) gegeben^{8,9)}. Bei Raumtemperatur ist $C_H(295\text{ K}) = 1.33 \cdot 10^{-2}$ Gauß/ppm.

$$\delta_p(T) = \frac{\nu_p - \nu_d}{\nu_d} = \frac{a_i h \gamma_e}{4kT\gamma_i} \quad (1)$$

$$a_i = C_i(T)\delta_p \quad (2)$$

⁷⁾ Quintett-Triplett- bzw. Triplett-Singulett-Separationen, $J_{QT} = E_{\text{Quintett}} - E_{\text{Triplett}}$, $J_{TS} = E_{\text{Triplett}} - E_{\text{Singulett}}$.

⁸⁾ E. de Boer und C. MacLean, Mol. Phys. **9**, 191 (1965); J. Chem. Phys. **44**, 1334 (1966); E. de Boer und H. van Willigen, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **2**, 111. Pergamon Press, Oxford 1967.

⁹⁾ K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, Mol. Phys. **10**, 253 (1966); R. W. Kreilick, J. Chem. Phys. **45**, 1922 (1966).

¹⁰⁾ F. A. Neugebauer, H. Trischmann und G. Taigel, Monatsh. Chem. **98**, 713 (1967).

¹¹⁾ P. Kopf, K. Morokuma und R. W. Kreilick, J. Chem. Phys. **54**, 105 (1971).

¹²⁾ H. Brunner, K. H. Hausser und F. A. Neugebauer, Tetrahedron **27**, 3611 (1971).

¹³⁾ F. A. Neugebauer, H. Brunner und K. H. Hausser, Tetrahedron **27**, 3623 (1971).

Die paramagnetischen Verschiebungen der Tabelle beziehen sich auf die Kernresonanzsignale des diamagnetischen Tetrakisformazans 4. Als Solvens setzten wir das flüssige Radikal Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) ein, um die Elektronen-Austauschzeit zu verkleinern und damit die Linienbreite der Kernresonanzsignale herabzusetzen¹⁴⁾.

Die NMR-Ergebnisse von 6 und die Daten des strukturverwandten Monoverdazyls 7 sind in der Tabelle zusammengestellt. Der Vergleich zeigt, daß 6 dasselbe NMR-Spektrum liefert wie das zugrundeliegende Monoverdazyl (vgl. die Protonen von R³ und R⁵). Da die Protonen von 6 mit allen vier Radikalelektronen in Wechselwirkung treten – das ESR-Spektrum von 6 ergab $|J_{QT,TS}| \gg a(N)$ – entsprechen die einzelnen paramagnetischen Verschiebungen der Summe der entsprechenden Verschiebungen in den Verdazyl-einheiten. In diesem Fall werden die NMR-Spektren des Mono- und des Tetrakisverdazyls nur dann identisch, wenn $RT \gg |J_{QT,TS}| \gg a(N)$.

Tab.: Paramagnetische ¹H-Verschiebungen $\delta_p = (v_p - v_d)/v_d$ und Kopplungskonstanten $a(H)$ [Gauß] des Tetrakisverdazyls 6 in Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) im Vergleich mit dem Monoverdazyl 7

Kernresonanzsignal	Shift $v_p - v_d$ [Hz]	Shift δ_p [ppm]	$a(H)$ (6) [G]	$a(H)$ (7) ¹²⁾ [G]
H _o	-7290	-81.0	-1.08	
H _m	2730	30.4	0.41	
R ³ : H _{C(CH₃)₃}	753	8.4	0.11	0.11
R ⁵ : H _o	-7290	-81.0	-1.08	-1.08 (R ¹ = R ³)
H _m	2620	29.1	0.39	0.39
H _p	-7650	-85.0	-1.13	-1.14

Nach dem ESR-Spektrum besteht eine endliche Wechselwirkung zwischen den Radikalelektronen von 6, und es handelt sich um ein Gemisch aus Molekülen mit Quintett-, Triplet- und Singulettzuständen. Das 4-Spinsystem besitzt 5 Quintett- und 9 Triplet-spinfunktionen. Da das NMR-Spektrum bei Raumtemperatur $|J_{QT,TS}| \ll RT$ ergab, sind Quintett, Triplet und Singulett bei Raumtemperatur nahezu entartet und thermisch praktisch im Verhältnis 5:9:2 besetzt. Man erwartet also $\chi_{M,p,6} : \chi_{M,p,7} = 4$. $\chi_{M,p,6}$ erhielten wir nach der Methode von Evans¹⁵⁾ und Friedrich¹⁶⁾ aus der paramagnetischen Verschiebung eines Standard-Resonanzsignals. Das Verfahren wurde mit dem Standard-Radikal 7 (Reinheit $\geq 99\%$) geeicht. Die Messung ergab $\chi_{M,p,6} / \chi_{M,p,7} = 3.74$; das bedeutet, daß das Tetrakisverdazyl in einer Reinheit von ca. 93.5% vorliegt.

Nach den Meßergebnissen ist der Grundzustand des Tetrakisverdazyls 6 durch energetisch dicht benachbarte Quintett-, Triplet- und Singulettzustände charakterisiert. Zwischen den Radikalelektronen besteht eine endliche Wechselwirkung, die magnetische Dipolkopplung ist jedoch sehr klein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁴⁾ R. W. Kreilick, Mol. Phys. 14, 495 (1968).

¹⁵⁾ D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.

¹⁶⁾ H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. Teil B 19, a) 260, b) 663 (1964).

Experimenteller Teil

ESR-Spektren: Varian-Gerät V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser). – Kernresonanz-Untersuchung zur Bestimmung der paramagnetischen Verschiebungen: Bruker-Spectrospin HX-90 MHz Spektrometer, Breitlinientechnik (30 Hz, lineare Feldvariation). Jedes Spektrum wurde mehrere Male aufgenommen und ausgemessen.

Suszeptibilitätsbestimmung: Bei dem angewandten Verfahren^{15,16)} wird in einem Koaxialdoppelrohr das Resonanzsignal einer Standard-Lösung allein und unter Zusatz der zu untersuchenden paramagnetischen Verbindung gleichzeitig gemessen. Die Verschiebung des Resonanzsignals $\Delta H/H$ hängt von der Änderung der Volumensuszeptibilität $\Delta\chi_v$ ab¹⁷⁾:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{2\pi}{3} \Delta\chi_v \quad (3)$$

Die Grammsuszeptibilität χ der gelösten Substanz ergibt sich aus (4) und liefert über (5) die paramagnetische Molsuszeptibilität der untersuchten Verbindung. (3) setzt voraus, daß zwischen

$$\chi = \frac{3\Delta f}{2\pi f m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(d_0 - d_s)}{m} \quad (4)^{18)}$$

$$\chi_M = \chi_{M,p} + \chi_{M,d} \quad (5)^{18)}$$

der eingesetzten Standard-Lösung und der untersuchten Verbindung keine Wechselwirkung eintritt, z. B. keine Wasserstoffbrücken-Bildung usw. Derartige Medieneffekte können den Verschiebungsfaktor $2\pi/3$ erheblich beeinflussen^{16b)}. Wir verwendeten ein Gemisch aus 10 Volumenprozent Aceton in Dioxan ($\chi_0 = -0.591 \cdot 10^{-6}$). Da der Verschiebungsfaktor dieses Gemisches^{16b)} etwas größer als $2\pi/3$ ist, eichten wir das Meßverfahren mit dem Standard-Radikal 3-*tert*-Butyl-1,5-diphenylverdazyl (7) (Reinheit $\geq 99\%$).

Tetraphenylmethan: Die Mischung von 28 g Triphenylchlormethan und 25 ml Anilin wurde 5 min auf 220°C erhitzt, dann auf ca. 90°C abgekühlt und nach Zusatz von 120 ml 2N HCl und 100 ml Methanol kurz aufgekocht. Das ungelöste Produkt saugten wir ab und lösten es in 250 ml Äthanol + 30 ml konz. Schwefelsäure. Die Lösung wurde schnell auf -10°C gekühlt, und unter Rühren wurden bei -10°C 20 ml Isopentylnitrit zugetropft. Nach 30 min Rühren setzten wir 50 ml 50proz. unterphosphorige Säure zu und erhitzen zum Sieden. Dabei fiel das Tetraphenylmethan aus, 24 g vom Schmp. 263–268°C, zweimal aus Dioxan/Äthanol 19 g farblose Kristalle vom Schmp. 281–282°C (Lit.³⁾ 282°C).

Tetrakis(4-nitrophenyl)methan (2): In 75 ml rauchende Salpetersäure wurden bei -5 bis -10°C unter Rühren 15 g Tetraphenylmethan in kleinen Portionen eingetragen. Um die Umsetzung und das Kristallisieren des Produktes zu vervollständigen, setzten wir anschließend bei -5°C langsam 25 ml Acetanhydrid in 50 ml Eisessig zu. Nach 15 min Stehenlassen bei -5°C wurde die Mischung mit 100 ml Eisessig verdünnt und das Reaktionsprodukt abgesaugt. Nach Waschen mit Eisessig/Methanol und Trocknen erhielten wir 14.8 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 337–338°C. Zur Analyse wurde aus DMF umkristallisiert, Schmp. 337–338°C. – MS: $m/e = 500 (M^+)$.

$C_{25}H_{16}N_4O_8$ (500.4) Ber. C 60.00 H 3.22 N 11.20 Gef. C 60.14 H 3.41 N 10.96

¹⁷⁾ W. C. Dickinson, *Physic. Rev.* **81**, 717 (1951).

¹⁸⁾ Δf = Signalverschiebung in Hz, f = Meßfrequenz in Hz, m = g Substanz in 1 ml Lösung, χ_0 = Grammsuszeptibilität des Solvens, d_0 = Dichte des Solvens, d_s = Dichte der Lösung, $\chi_M = \chi \cdot M$ = Molsuszeptibilität, $\chi_{M,d}$ = diamagnetische Molsuszeptibilität, $\chi_{M,p}$ = paramagnetische Molsuszeptibilität.

Tetrakis(4-aminophenyl)methan (3): 5.0 g **2**, in 300 ml Essigester suspendiert, wurden in Gegenwart von Palladium (0.5 g PdO) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (12 Moläquivv. H₂, ≈ 5 h). Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser 3.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 319–320°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): τ = 5.17 (s, NH₂, 8 H); 3.56 (d, J = 8.5 Hz, 3-, 5-H, 8 H); 3.28 (d, 2-, 6-H, 8 H). – MS: m/e = 380 (M⁺).

C₂₅H₂₄N₄ (380.5) Ber. C 78.92 H 6.36 N 14.73 Gef. C 78.67 H 6.66 N 14.75

Tetrakis[4-(3-tert-butyl-5-phenyl-1-formazanyl)phenyl]methan (4): 2.0 g **3** in 20 ml H₂O + 20 ml konz. Salzsäure wurden bei –5°C mit 1.5 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser diazotiert. Diese Diazonium-Salzlösung tropften wir unter Rühren bei –5°C zu einer Pivaldehyd-phenylhydrazon-Lösung (3.6 g Pivaldehyd in 500 ml Äthanol + 4.5 g Phenylhydrazin + 200 ml Pyridin; 100% Überschuß). Das ausgefallene gelbe Kupplungsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 200 ml DMF aufgenommen und durch Zugabe einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxid in wenig Methanol in das rote Formazan umgelagert. Nach 15 min Stehenlassen fällten wir das Formazan mit Wasser, saugten ab und reinigten es über eine kurze Al₂O₃-Säule (Brockmann, Benzol). Der Abdampfrückstand ergab aus Benzol/Benzin 3.5 g dunkelrote Nadeln vom Schmp. 239°C (Zers.). – ¹H-NMR (CS₂): τ = 8.54 (s, tert-Butyl, 36 H); 2.30–3.00 (m, arom. H, 36 H); –4.78 (s, NH, 4 H).

C₆₉H₇₆N₁₆ (1129.5) Ber. C 73.37 H 6.78 N 19.84 Gef. C 73.45 H 6.94 N 19.52

Tetrakis[4-(3-tert-butyl-5-phenylverdazyl-1-yl)phenyl]methan (6): 2.8 g **4** in 100 ml DMF + 5 g KHSO₄ + 1.0 g Paraformaldehyd wurden 20 h bei Raumtemp. gerührt. Zur filtrierten violetten Lösung gaben wir 0.5 ml 40proz. wäbr. Formaldehyd und tropften unter Rühren 2 N NaOH bis zum Umschlagpunkt erst schnell, dann langsam zu, bis die grüne Lösung alkalisch reagierte. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Cyclohexan/Benzol (1 : 1) aufgetrennt. Die org. Phase 3 mal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. abgedampft. Den Abdampfrückstand reinigten wir durch Chromatographieren über eine kurze Al₂O₃-Säule (Brockmann, Benzol) und erhielten aus Benzol/Benzin 1.1 g dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 239°C (Zers.). – UV (DMF): λ_{max} 687 nm (lg ε 4.43), 384 (4.57), 340 (4.67), 326 (4.68).

C₇₃H₈₀N₁₆ (1181.6) Ber. C 74.21 H 6.82 N 18.97 Gef. C 74.16 H 6.74 N 18.89

Mikrohydrierung: 16.78 mg **6** in 2 ml DMF + 20 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 35 min 2.00 Moläquivv. H₂ (Endwert).

Tetrakis[4-(3-tert-butyl-5-phenylverdazylum-1-yl)phenyl]methan · 4 FeCl₄ (5 · 4 FeCl₄): 50 mg **6** in 10 ml Ameisensäure wurden mit 200 mg FeCl₃ · 6 H₂O in 0.5 ml Wasser versetzt und das ausgefallene Kristallisat abgesaugt: 30 mg braunviolette Kristalle vom Schmp. 159–162°C (Zers.).

[C₇₃H₈₀N₁₆]₄FeCl₄ (1972.3) Ber. C 44.46 H 4.09 N 11.36 Fe 11.33
Gef. C 44.57 H 4.33 N 11.40 Fe 11.28

[501/75]