

## Darstellung, ESR- und ENDOR-Untersuchung von Radikalkationen des Tetraphenylhydrazins, des 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[*c*]cinnolins und des Benzo[*c*]benzo[3,4]cinnolino[1,2-*a*]cinnolins

Franz A. Neugebauer <sup>\*a</sup>, Michael Bock <sup>b</sup>, Sigrid Kuhnhäuser <sup>a</sup> und Harry Kurreck <sup>b</sup>

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie<sup>a</sup>, Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1, und

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin<sup>b</sup>,

Takustr. 2, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 24. Juli 1985

Die Hydrazin-Radikalkationen der Titelverbindungen ( $1a^{+\cdot}$ ,  $2^{+\cdot}$ ,  $3^{+\cdot}$ ) sowie einer Reihe von Derivaten ( $1b^{+\cdot}$ ,  $1c^{+\cdot}$ ,  $6a^{+\cdot} - c^{+\cdot}$ ) wurden durch Oxidation erzeugt. ENDOR-Untersuchungen der Tetraarylhydrazin-Radikalkationen  $1a^{+\cdot} - c^{+\cdot}$  bestätigen die gehinderte Rotation der Arylreste und liefern eine partielle Zuordnung der HFS-Kopplungskonstanten. Nach den ESR- und ENDOR-Ergebnissen von  $1a^{+\cdot}$  und  $3^{+\cdot}$  führt die Verknüpfung der *N,N'*-Phenylreste über ihre *o*-Positionen zu keiner beträchtlichen Einebnung des Konjugationssystems.

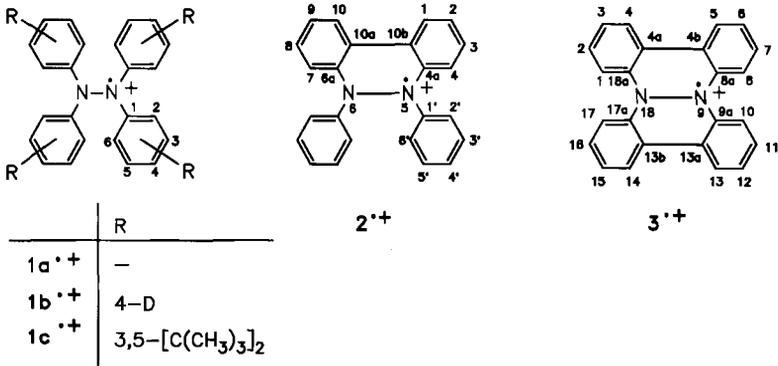
### Generation, ESR and ENDOR Study of Radical Cations Derived from Tetraphenylhydrazine, 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[*c*]cinnoline, and Benzo[*c*]benzo[3,4]cinnolino[1,2-*a*]cinnoline

Radical cations of the title compounds ( $1a^{+\cdot}$ ,  $2^{+\cdot}$ ,  $3^{+\cdot}$ ) and of a series of derivatives ( $1b^{+\cdot}$ ,  $1c^{+\cdot}$ ,  $6a^{+\cdot} - c^{+\cdot}$ ) representing hydrazine radical cations were generated by oxidation. ENDOR studies of the tetraarylhydrazine radical cations  $1a^{+\cdot} - c^{+\cdot}$  confirm the hindered rotation of the aryl groups and yield a partial assignment of the hyperfine splitting constants. According to the ESR-ENDOR results of  $1a^{+\cdot}$  and  $3^{+\cdot}$  linkage of the *N,N'*-phenyl groups through their *o*-positions does not considerably flatten the conjugation system.

Einelektronen-Oxidation von Hydrazinen mit pyramidalen Substituenten-Anordnung an den Stickstoffen wandelt die destabilisierende Wechselwirkung der vicinalen einsamen Elektronenpaare in eine bindende 3-Elektronen-2-Orbital-Wechselwirkung um<sup>1,2)</sup>, die zu einer Abflachung der pyramidalen Substituenten-Anordnung führt. Konjugationsfähige elektronen-delokalisierende Substituenten verstärken die Einebnung, so daß für arylsubstituierte Hydrazin-Radikalkationen, z. B. für das Tetraphenylhydrazin-Radikalkation ( $1a^{+\cdot}$ ), ein nahezu planares Hydrazinium-Gerüst mit  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffen zu erwarten ist. Abhängig vom Raumspruch der Substituenten, kann allerdings eine geringfügige Verdrillung der Hydrazinium-Gruppierung um die N–N-Bindung auftreten<sup>3)</sup>.

Beim Tetraphenylhydrazin-Radikalkation  $1a^{+\cdot}$  konnten wir ESR-spektroskopisch eine Nicht-Äquivalenz der *ortho*-Protonen nachweisen<sup>4)</sup>, die offenbar durch eine eingeschränkte Rotation (bezogen auf die ESR-Zeitskala,  $E_A > 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) um die *N*-Phenyl-Bindung verursacht wird. Analoge Rotationsbarrieren werden auch bei den isoelektronischen Tetraphenylethylen-<sup>5)</sup>, Stilben-<sup>6–9)</sup> und Azobenzol-Radikalanionen<sup>7,10–12)</sup> beobachtet. Sowohl beim Azobenzol-<sup>12)</sup> als

auch beim *trans*-Stilben-Radikalanion<sup>9)</sup> war es möglich, durch gezielte Substitution die Protonen-Kopplungskonstanten eindeutig zuzuordnen. Wir nahmen jetzt die Untersuchung von  $1a^{\cdot+}$  wieder auf, um mit Hilfe von Mehrfachresonanz-Methoden (ENDOR, etc.) eine weitergehende experimentelle Zuordnung der Protonenkopplungen zu erreichen. Weiterhin interessierte uns, wie sich die Eigenschaften ändern, wenn die *N,N'*-Phenylreste von  $1a^{\cdot+}$  in *o*-Position verknüpft werden ( $2^{\cdot+}$  und  $3^{\cdot+}$ ). Die entsprechenden Ausgangsverbindungen, 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[*c*]cinnolin (**2**) und Benzo[*c*]benzo[3,4]cinnolino[1,2-*a*]cinnolin (**3**), fielen bei synthetischen Arbeiten mit anderer Zielrichtung an<sup>13)</sup>.



Beim Lösen der Tetraarylhydrazine **1a–c** in Trifluoressigsäure werden durch Disproportionierung sofort die rotbraunen bis violetten Radikalkationen  $1a^{\cdot+}$  –  $c^{\cdot+}$  gebildet. Ihre ENDOR-Spektren (z. B. Abb. 1) bestätigen alle früher erhaltenen ESR-Ergebnisse.

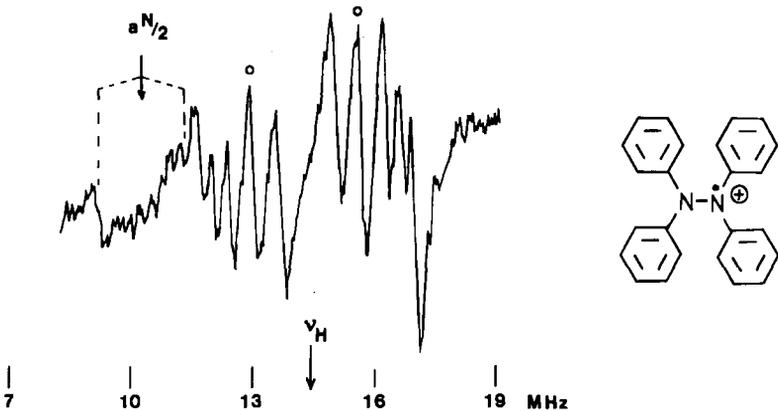


Abb. 1. ENDOR-Spektrum von  $1a^{\cdot+}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (3:2) bei 260 K; mit o markierte Linien sind Signale von bereits gebildetem  $4^{\cdot+}$

nisse<sup>4)</sup> (vgl. Tab. 1). Geringfügige Abweichungen in den Größen der Kopplungskonstanten sind auf die unterschiedlichen Untersuchungsbedingungen (Solvens-Zusammensetzung, Temperatur) zurückzuführen. Gleiche experimentelle Bedingungen für die

Aufnahme von ESR- und ENDOR-Spektren ließen sich zur Erzielung optimaler Signal-Rausch-Verhältnisse nicht einhalten. Generelle Elektron-Kern-Kern-Dreifach(General Triple)-Resonanz-Experimente<sup>14)</sup> an  $1a^{*+}$  und  $1b^{*+}$  liefern darüber hinaus die relativen Vorzeichen der Protonen-Kopplungskonstanten; in Übereinstimmung mit McLachlan-Rechnungen werden für  $a^{H^{2,4,6}}$  und  $a^{H^{3,5}}$  entgegengesetzte Vorzeichen gefunden. Das ENDOR-Spektrum von  $1b^{*+}$  zeigt weiterhin, daß die Kopplung  $a^H \approx 1.9$  G von  $1a^{*+}$  und  $1c^{*+}$  eindeutig zum Proton in 4-Stellung gehört.

Tab. 1. Kopplungskonstanten [G] der Tetraarylhydrazin-Radikalkationen  $1a^{*+} - c^{*+}$  [ESR (298 K):  $1a^{*+}$  in Trifluoressigsäure,  $1c^{*+}$  in Aceton/Trifluoressigsäure (5:1); ENDOR (260 K):  $1a^{*+} - c^{*+}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (3:2)]

		$a^N$	$a^{H^{2,6}}$	$a^{H^{3,5}}$	$a^{H^4}$
$1a^{*+}$	ESR <sup>4)</sup>	7.52 (2N)	1.67 (4H) 1.37 (4H)	0.48 (8H)	1.86 (4H)
	ENDOR	7.40	-1.67 -1.38	+0.50	-1.91
$1b^{*+}$	ENDOR	7.40	-1.67 -1.38	+0.50	-
$1c^{*+}$	ESR <sup>4)</sup>	7.30 (2N)	1.60 (4H) 1.35 (4H)	-	1.89 (4H)
	ENDOR	7.24	1.59 1.41	-	1.94

Ungelöst bleibt jedoch die experimentelle Zuordnung der beiden unterschiedlichen *o*-Protonenkopplungen ( $a^{H^2}$  und  $a^{H^6}$ ). In den Azobenzol-<sup>12)</sup> und Stilben-Radikalanionen<sup>9)</sup> ist die Kopplung des Protons in 6-Stellung (*Z* zur Brücke) stets größer als die Kopplung des 2-Protons (*E* zur Brücke). Bei den Tetraarylhydrazin-Radikalkationen läßt sich jedoch durch sterische Effekte (Substituenten) keine eindeutige räumliche Orientierung der Arylreste bewirken. Andere experimentelle Zuordnungsmöglichkeiten zeichnen sich vorläufig nicht ab. Es läßt sich allerdings folgende Überlegung anstellen. Die Protonen in 2- und 4-Stellung von  $1a^{*+}$  und die *o*- und *p*-Protonen im Triphenylamin-Radikalkation besitzen eine vergleichbare räumliche Umgebung. Im Triphenylamin-Radikalkation ist das Verhältnis  $a^{H_o}/a^{H_p} = 0.69$ <sup>15)</sup>. Für  $1a^{*+}$  und  $1c^{*+}$  findet man  $a^{H_o}/a^{H_p} \approx 0.73$  oder  $\approx 0.89$ . Offenbar gehört auch in den Tetraarylhydrazin-Radikalkationen die kleinere der beiden *o*-Protonenkopplungen zum Proton in 2-Stellung (*E* zur Brücke). Eine theoretische Begründung der unterschiedlichen *o*-Protonenkopplungen in den diskutierten Radikalanionen steht aus. Konventionelle empirische oder semiempirische MO-Rechnungen lieferten bisher keine akzeptablen Ergebnisse<sup>9,16)</sup>. Erfolgte Zuordnungen in Azobenzol- und Stilben-Radikalanionen auf der Basis von McLachlan-Rechnungen<sup>17)</sup> wurden durch die experimentellen Ergebnisse<sup>9,12)</sup> widerlegt.

Die Radikalkationen  $1a^{*+} - c^{*+}$  sind unter den angewendeten Erzeugungsbedingungen nicht lange beständig. Innerhalb von 30 min entstehen weitere Radikalkationen, die zu überlagerten ESR- und ENDOR-Spektren führen. Nach 1–2 Tagen sind die ESR- bzw. ENDOR-Signale von  $1a^{*+} - c^{*+}$  weitgehend verschwunden. Ausgehend von  $1c$  beobachtet man dann nur noch das Diarylamin-Radikalkation  $4^{*+15)}$  (ESR in Toluol/Trifluoressigsäure (10:1) bei 298 K:  $a^N = 8.7$ ,  $a^{H_{NH}} = 10.5$ ,  $a^{H^{2,6}} = 3.4$  (4H) und  $a^{H^4} = 5.0$  G (2H)). Lösungen von  $1a$  zeigen nach einem Tag nur das ESR- bzw.

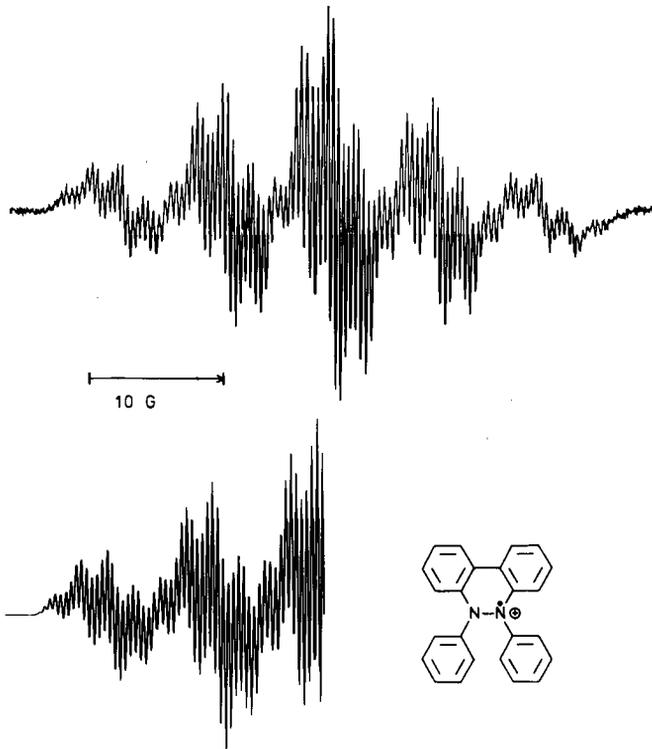


Abb. 2. ESR-Spektrum von  $2^{+\cdot}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (9 : 1) bei 260 K; darunter simuliert (Linienbreite 0.25 G)

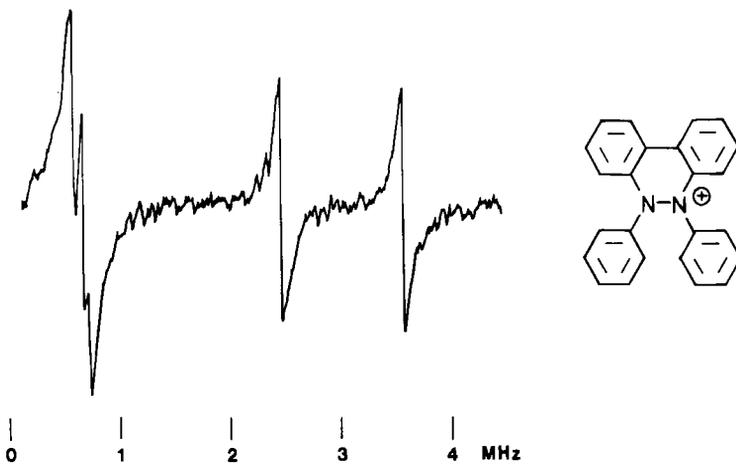
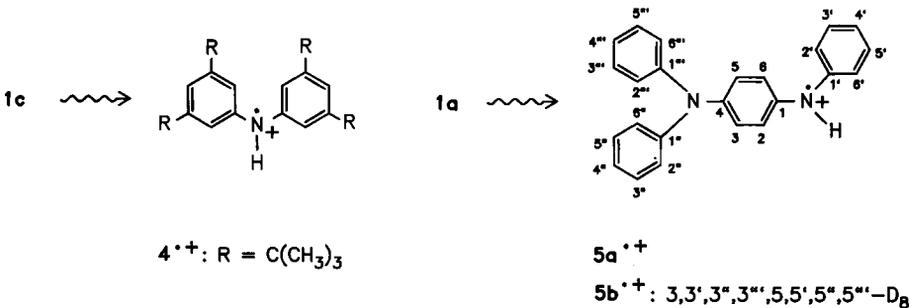


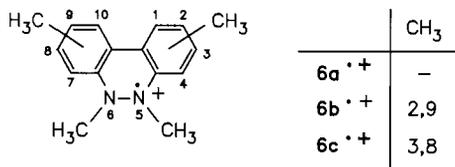
Abb. 3. Special-Triple-Spektrum von  $2^{+\cdot}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (9 : 1) bei 260 K

ENDOR-Spektrum des grünen  $N,N,N'$ -Triphenyl-1,4-phenyldiamin-Radikalkations ( $5a^{+\cdot}$ )<sup>4</sup>, identifiziert durch Oxidation von  $5a$ <sup>18,19</sup> mit Dibenzoylperoxid in Toluol/Trifluoressigsäure (10:1). Das ESR-Spektrum besteht aus 6 breiten Linien (Intensitätsverhältnis 1:3:5:5:3:1);  $a^N \approx a^{H_{NH}} \approx 5.8$  G (2N, 1H). Das Protonen-ENDOR-Spektrum von  $5a^{+\cdot}$  ist komplex. Die relativ große Linienbreite einiger Signale ( $\approx 150$  kHz) deutet darauf hin, daß an ihnen offenbar mehrere Protonensätze mit nahezu gleich großen Kopplungen beteiligt sind. Man findet  $a^{H_{NH}} = (+) 5.71$ ,  $a^H = (-) 1.52$ ,  $a^H = (-) 1.28$ ,  $a^H = (-) 0.89$  und  $a^H = (+) 0.54$  G. Die kleinste Kopplung wird bei  $5b^{+\cdot}$  ( $3,3',3'',3''',5,5',5'',5'''$ -D<sub>8</sub>, hergestellt durch Oxidation von  $5b$ ) nicht mehr beobachtet. Eine weitere Zuordnung war bisher nicht möglich. Die Versuchsbedingungen lassen offen, ob  $5a^{+\cdot}$  aus  $1a$  durch saure Disproportionierung und Kuppelung oder durch Umlagerung von  $1a$  bzw.  $1a^{+\cdot}$  entsteht.



Die Oxidation von 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[c]cinnolin ( $2$ ) in Methylchlorid/Trifluoressigsäure oder in Toluol/Trifluoressigsäure mit Bleitetraacetat oder mit Dibenzoylperoxid liefert ein beständiges weinrotes Radikalkation  $2^{+\cdot}$ , dessen ESR-Spektrum (Abb. 2) eine unvollständige Auflösung zeigt. Das ENDOR-Spektrum von  $2^{+\cdot}$  besteht aus vier Linienpaaren. Für das breite Linienpaar ( $a^H \approx 0.5$  G) konnten wir mit spezieller Elektron-Kern-Kern-Dreifach(Special-Triple)-Resonanz<sup>20</sup> (Abb. 3) drei unterschiedliche Kopplungen (0.55, 0.48, 0.40 G) nachweisen. Weiterhin wurden durch General-Triple-Resonanz die relativen Vorzeichen der Protonenkopplungen bestimmt. Mit den vorliegenden Ergebnissen ist es möglich, die sechs gefundenen Protonenkopplungen weitgehend zuzuordnen. Die beiden großen Kopplungen von 2.60 und 1.80 G gehören zu den Protonen in den Positionen 2,9 und 4,7 ( $p$ - und  $o$ -Stellung zum Stickstoff), die Kopplungen 0.55 und 0.48 G repräsentieren die Protonen in den 1,10- und 3,8-Positionen ( $m$ -Stellung zum Stickstoff), und die verbleibenden Kopplungen von 0.40 bzw. 0.06 G entsprechen den  $o$ -,  $p$ - bzw. den  $m$ -Protonen der  $N$ -Phenylreste. Offen ist noch die eindeutige Zuordnung der beiden Kopplungskonstanten-Paare 2.60 und 1.80 G bzw. 0.55 und 0.48 G zu den jeweiligen einzelnen Ringpositionen. Dieses Problem versuchten wir mit Hilfe von 5,6-Dihydro-5,6-dimethylbenzo[c]cinnolin-Radikalkationen  $6a^{+\cdot} - c^{+\cdot}$  zu lösen.

Bei  $6a^{+\cdot}$  wurden für die aromatischen Protonen drei unterschiedliche Kopplungen gefunden<sup>3</sup>), von denen  $a^H = 2.31$  (2H) und  $a^H = 1.73$  G (2H) offensichtlich den Protonen in 2,4,7,9-Stellung ( $p$ - oder  $o$ -Stellung zum Stickstoff) zuzuordnen sind. Im Fall



der kleinen Kopplung,  $a^H = 0.55$  G, liefern die Simulationen des ESR-Spektrums jedoch keine eindeutige Aussage, ob es sich um  $2 \times 2$  Protonen mit geringfügig unterschiedlichen Kopplungskonstanten oder nur um 2 Protonen handelt. Methylsubstitution in 2,9-Stellung (**6b<sup>•+</sup>**, violett; Abb. 4) ersetzt die 2.31-G-Kopplung von **6a<sup>•+</sup>** durch  $a^H = 2.60$  G (6H);  $a^{H_{CH_3}}/a^H = 1.13$ . Die größte Kopplung der Ringprotonen in **6a<sup>•+</sup>** gehört also zu den Protonen in 2,9-Stellung. Diese experimentelle Zuordnung sollte auf  $2^{•+}$  übertragbar sein. Die Methylsubstitution in 3,8-Stellung brachte keine weiterführenden Ergebnisse. Im ENDOR-Spektrum des violetten **6c<sup>•+</sup>** ließ sich im Bereich  $< 1$  G nur ein Linienpaar nachweisen. Nach den Simulationen des nicht vollständig aufgelösten ESR-Spektrums kann man nicht unterscheiden, ob an dieser Kopplung 6 (3,8-CH<sub>3</sub>) oder 8 Wasserstoffe (3,8-CH<sub>3</sub>, 1,10-H) beteiligt sind. Die ESR- und ENDOR-Ergebnisse von **6a<sup>•+</sup>** – **c<sup>•+</sup>** liefern keinen Hinweis zur Zuordnung des kleineren Kopplungskonstanten-Paares in  $2^{•+}$ .

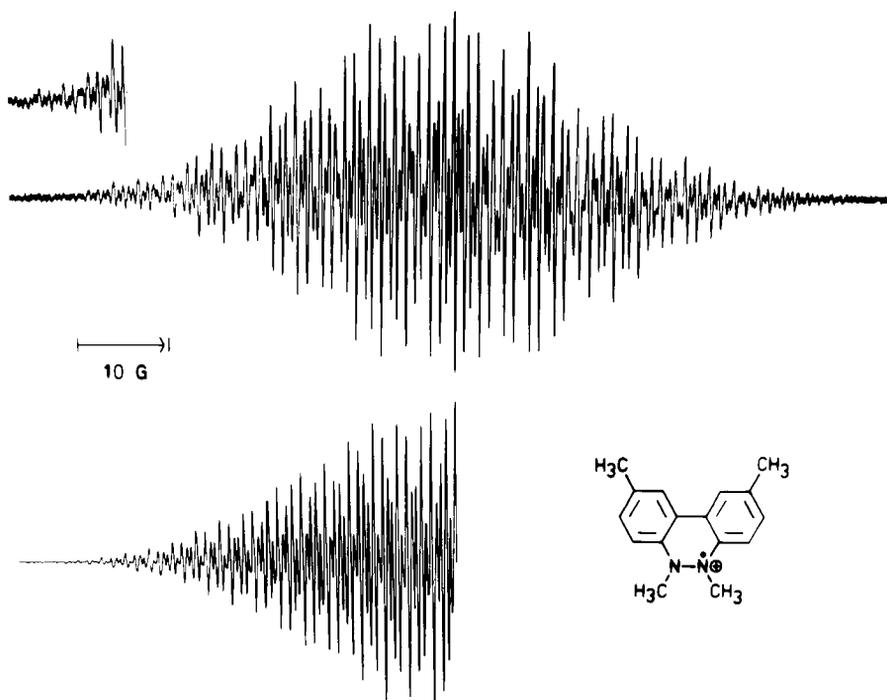


Abb. 4. ESR-Spektrum von **6b<sup>•+</sup>** in Methylenchlorid/Trifluoressigsäure (4:1) bei 295 K; darunter simuliert (Linienbreite 0.25 G)

Tab. 2. Kopplungskonstanten [G] der Radikalkationen  $2^{++}$ ,  $3^{++}$  und  $6a^{++}$  und  $6a^{++} - c^{++}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (9:1), ESR und ENDOR bei 260 K

	$a^{N(2N)}$	$a^{H^{2,9}}$	$a^{H^{4,7}}$	$a^{H^{1,10}}$ und $a^{H^{3,8}}$	$a^{H(5,6,2)}$	$g$
$2^{++}$						
ESR	8.90	2.60	1.78	0.55 (2H), 0.40 (2H)	0.40 ( $a^{H^{2,2}}, a^{H^{4,4}}, a^{6,6}$ )	2.0032
ENDOR	8.95	-2.60	-1.80	+0.55, +0.48	-0.40 ( $a^{H^{2,2}}, a^{H^{4,4}}, a^{6,6}$ ) +0.06 ( $a^{H^{3,3}}, a^{5,5}$ )	
$3^{++}$						
ESR	7.20	1.44(a)	1.16(b)	0.63(e), 0.40(e)		2.0032
ENDOR	7.17	1.44(a)	1.16(b)	0.63(e), 0.40(e)		
$6a^{++}$						
ESR <sup>3)</sup>	8.79	2.31	1.73	0.55 (4H bzw. 2H)	8.22 ( $a^{HCH_3}$ , 6H)	2.0031
ENDOR	8.78	2.36	1.73	0.44	8.22 ( $a^{HCH_3}$ )	
$6b^{++}$						
ESR <sup>d)</sup>	8.80	2.60(e)	1.62	0.60 (4H bzw. 2H)	7.81 ( $a^{HCH_3}$ , 6H)	2.0033
ENDOR		2.60(e)	1.73	0.51	8.16 ( $a^{HCH_3}$ )	
$6c^{++}$						
ESR	8.40	2.48	1.49	0.41 (6H bzw. 8H) <sup>f)</sup>	8.00 ( $a^{HCH_3}$ , 6H)	2.0032
ENDOR	8.40	-2.48	-1.49	0.41	8.00 ( $a^{HCH_3}$ )	

a)  $a^{H^{3,6,12,15}}$ . - b)  $a^{H^{1,8,10,17}}$ . - c)  $a^{H^{2,7,11,16}}$  oder  $a^{H^{4,5,13,14}}$ . - d) In Methylenchlorid/Trifluoressigsäure (4:1) bei 295 K. - e)  $a^{HCH_3}$ , 6H. - f)  $a^{HCH_3}$ ,  $a^{H^{1,10}}$  (?).

Tab. 3. Vergleich der aus den experimentellen Kopplungskonstanten  $a^i$  nach  $Q_{CH}^H = -27 \text{ G}^{21}$  und  $Q^N = 31.2 \text{ G}^{22}$  ermittelten Spindichten  $\rho_i$  mit den nach McLachlan<sup>23)</sup> berechneten Spindichten  $\rho_i^{2+}$  der Radikalkationen  $1a^{++}$ ,  $2^{++}$  und  $3^{++}$ 

$1a^{++}$		$2^{++}$		$3^{++}$	
Position	$\rho_i$	$\rho_i^{(a)}$	Position	$\rho_i$	Position
N	0.241	+0.241	N	0.285	N
1		-0.002	4a		18a
(o) 2,6	+0.062	+0.054	(,,o'')	+0.066	(,,o'')
	+0.051				1
(m) 3,5	-0.018	-0.020	(,,m'')		(,,m'')
		+0.062	(,,p'')	-0.020	2
(p) 4	+0.069			-0.015	4
			10b	+0.096	3
			1'		4a
			(o')	-0.009	
			(m')	+0.015	
			(p')	-0.002	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.019	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	
				+0.015	
				-0.008	
				+0.015	
				-0.019	

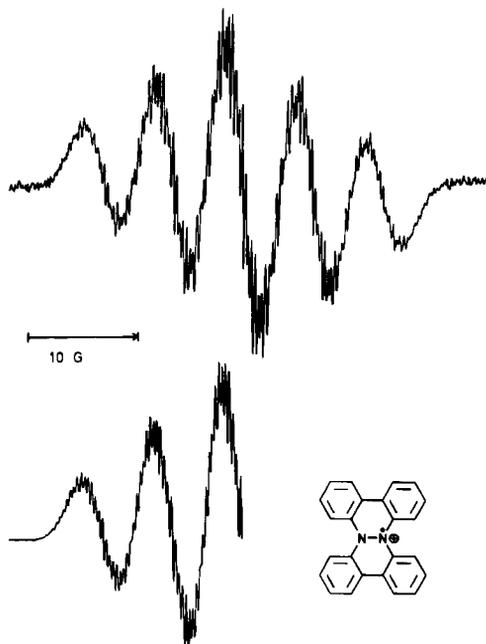


Abb. 5. ESR-Spektrum von  $3^{+\bullet}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (9: 1) bei 260 K; darunter simuliert (Linienbreite 0.25 G)

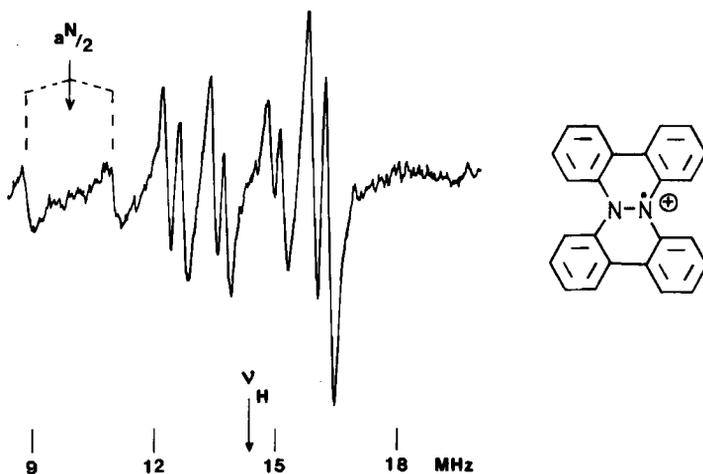


Abb. 6. ENDOR-Spektrum von  $3^{+\bullet}$  in Toluol/Trifluoressigsäure (9: 1) bei 260 K

Benzo[*c*]benzo[3,4]cinnolino[1,2-*a*]cinnolin (3) wird in Toluol/Trifluoressigsäure auf Zusatz von Dibenzoylperoxid sofort zu dem grünblauen Radikalkation oxidiert.  $3^{+\bullet}$  liefert ein schlecht aufgelöstes ESR-Spektrum, 5 breite Linien mit aufgesetzter

Hyperfeinstruktur (vgl. Abb. 5). Das ENDOR-Spektrum von  $3^{*+}$  dagegen zeigt klar die Linienpaare der 4 verschiedenen Protonenkopplungen und das Stickstoff-Linienpaar (Abb. 6). Analog zu  $2^{*+}$  und  $6^{*+}$  weisen wir die größeren H-Kopplungen den Protonen in „p“- (1.44 G) bzw. in „o“-Stellung (1.16 G) zu. Die Zuordnung der beiden kleineren H-Kopplungen zu den unterschiedlichen „m“-Positionen bleibt wie bei  $2^{*+}$  vorläufig offen. Mit Hilfe der erhaltenen ENDOR-Ergebnisse läßt sich die aufgesetzte Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum von  $3^{*+}$  gut reproduzieren (Abb. 5).

Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in  $1a^{*+}$ ,  $2^{*+}$  und  $3^{*+}$  wird durch die modifizierte Einebnung des Konjugationssystems beeinflusst. In  $1a^{*+}$  sind die N-Phenylringe aus sterischen Gründen ca.  $30^\circ$  aus der CNC-Ebene herausgedreht. Dies trifft auch dann zu, wenn sich  $1a^{*+}$  den sterischen Erfordernissen zusätzlich durch eine leichte Verdrillung um die N-N-Bindung anpassen sollte (vgl. Diphenylmethyl). Bei  $2^{*+}$  erwartet man für den 5,6-Dihydrobenzo[c]cinnolin-Teil eine verbesserte Einebnung, die aber mit einer erheblichen Zunahme der Torsion der Phenylringe um die N-C-Bindung verbunden ist. Das Formelbild von  $3^{*+}$  vermittelt den Eindruck eines weitgehend planaren Moleküls. Nach dem Dreiding-Modell sollte  $3^{*+}$  jedoch aufgrund der sterischen Bedürfnisse der 1,8,10,17-Protonen in einer helikalen Molekülanordnung vorliegen, die sowohl um die N-N- als auch um die Biphenyl-Bindungen (4a,4b/13a,13b) Torsionen von ca.  $20^\circ$  aufweist.

Für den Vergleich dieser Vorstellungen mit den ESR-ENDOR-Ergebnissen von  $1a^{*+}$ ,  $2^{*+}$  und  $3^{*+}$  haben wir McLachlan-Rechnungen durchgeführt. Unter der Voraussetzung einer direkten Proportionalität  $a^H = Q_{CH}^H \rho_{C_a}$  ( $Q_{CH}^H = -27 \text{ G}^{21}$ ) bzw.  $a^N = Q^N \rho_N$  ( $Q^N \approx 31.2 \text{ G}^{22}$ ) zeigen die experimentellen und berechneten Spindichten in Tab. 3 eine gute Übereinstimmung. Diese Übereinstimmung wird bei  $1a^{*+}$  und  $3^{*+}$  unter Verwendung gleicher Parameter ( $\alpha_N$  und  $\beta_{NC}$ ) erzielt. Aus diesem einfachen Modell folgt, daß die symmetrische Verknüpfung von jeweils zwei N,N'-Phenylringen über ihre o-Positionen ( $1a^{*+} \rightarrow 3^{*+}$ ) die Konjugation im  $\pi$ -System nur wenig beeinflusst. Die „Biphenyl“-Bindungen zwischen 4a,4b bzw. 13a,13b besitzen nur einen geringfügigen Doppelbindungscharakter. Anders ist die Situation bei  $2^{*+}$ . Die einseitige Verknüpfung ergibt einen weitgehend planaren 5,6-Dihydrobenzo[c]cinnolin-Molekülteil, in dem nahezu die gesamte Spindichte delokalisiert ist. Die beiden verbleibenden N,N'-Phenylreste geben der Einebnung durch eine stärkere Torsion um die N-C-Bindung Raum und sind um  $\approx 60^\circ$  (Durchschnittswert) aus der 5,6-Dihydrobenzo[c]cinnolin-Ebene herausgedreht.

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

## Experimenteller Teil

Massenspektren: Du Pont 21-492. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker Spectrospin WP-80 und HX-360. – ESR-Spektren: Varian Gerät V-4500; Bruker ER 200 D. – ENDOR-Spektrometer: Bruker ER 200 D mit entsprechender Zusatzelektronik<sup>24</sup>). – Die ESR-spektroskopisch erhaltenen Kopplungskonstanten der Radikale wurden durch Magnetfeldmessung (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) der wichtigsten Linien bestimmt und die  $g$ -Faktoren über  $g = 714.47 \nu/H$  ( $\nu =$  Klystronfrequenz [GHz],  $H =$  Magnetfeldstärke [G]) ermittelt. Die mit ENDOR in MHz gemessenen Kopplungskonstanten wurden mit dem Faktor 2.803 in G umgerechnet.

**ESR- und ENDOR-Proben:** Die untersuchten Hydrazin-Radikalkationen sind in den angegebenen Solvensgemischen über 1 h beständig und wurden durch langsamen Zusatz geringer Mengen des Oxidationsmittels (Bleitetraacetat bzw. Dibenzoylperoxid) zu den Lösungen der Hydrazine ( $\approx 5$  mg/ml) hergestellt.

**[4,4'-D<sub>2</sub>]Diphenylamin:** Die Mischung von 7.9 g (50 mmol) [4-D]Brombenzol<sup>25</sup>, 6.8 g (50 mmol) Essigsäure-[4-D]anilid<sup>26</sup>, 1 g Cu-Pulver, 5 g pulverisiertem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 50 mg Iod in 30 ml Xylol wurde unter Rühren 48 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung zwischen Toluol und Wasser aufgetrennt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand verseiften wir in 100 ml Ethanol nach Zusatz von 10 g pulverisiertem KOH 4 h unter Rückfluß, trennten dann zwischen Toluol und Wasser auf und dampften die mit Wasser gewaschene organische Phase i. Vak. ab. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei  $10^{-3}$  Torr fraktioniert destilliert. Die Fraktion 80–115 °C ergab 4.8 g (56%) kristallisiertes [4,4'-D<sub>2</sub>]Diphenylamin vom Schmp. 52–53 °C. – MS:  $m/z = 171$  (100%, M<sup>+</sup>).

**[4,4',4'',4''']Tetraphenylhydrazin (1b):** Herstellung analog Literaturangaben<sup>4</sup>): Aus Benzol/Methanol 1.54 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 147–148 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 360 MHz):  $\delta = 7.23$  (d, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.5 Hz, 8 o-H), 7.31 (d; 8 m-H).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>D<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (340.5) Ber. C 84.67 H + D 7.11 N 8.23 Gef. C 84.57 H + D 7.44 N 8.02

**N,N,N'-Tri([3,5-D<sub>2</sub>]phenyl)[3,5-D<sub>2</sub>]-1,4-phenylendiamin (5b)<sup>28</sup>:** 1.72 g (5.0 mmol) [3,3',3'',3''',5,5',5'',5''']Tetraphenylhydrazin<sup>4</sup>) wurden mit 8.46 g (50 mmol) [3,3',5,5'-D<sub>4</sub>]Diphenylamin<sup>4</sup>) fein verrieben und im Kugelrohr i. Vak. 1 h auf 130 °C erhitzt. Anschließend destillierten wir die Hauptmenge des [3,3',5,5'-D<sub>4</sub>]Diphenylamins bei  $10^{-3}$  Torr/80–120 °C ab. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie mit Cyclohexan/Benzol (4:1) über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) aus Cyclohexan/Benzin (Sdp. 40 °C) 880 mg (51%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–132 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 360 MHz):  $\delta = 6.83$  (s; 1H), 6.95 (s; 2H), 7.02 (s; 4H); 7.11 (br. s; 4H); 7.28 (s; 1H, NH). – MS:  $m/z = 344$  (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>D<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (344.5) Ber. C 83.68 H + D 8.19 N 8.13 Gef. C 83.76 H + D 8.27 N 7.96

**5,6-Dihydro-5,6-dimethylbenzo[c]cinnolin (6a)<sup>29</sup>:** Zur Lösung von 1.80 g (10 mmol) Benzo[c]cinnolin in 100 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan unter Argon wurden ca. 1.6 g (40 mmol) dünne, unter Leichtbenzin geschnittene Kalium-Scheibchen gegeben. Am Kalium bildete sich sofort eine dunkle Färbung der Lösung durch das Radikalanion, die allmählich in die violette Farbe des Dianions überging. Nach 20 h Rühren filtrierten wir zur Abtrennung des nicht umgesetzten Kaliums durch Glaswolle. Zum Filtrat wurde bei –20 °C unter Rühren innerhalb 10 min die Lösung von 2.0 ml (21 mmol) Dimethylsulfat in 15 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. dampften wir die filtrierte Lösung i. Vak. ab. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie mit Chloroform über Kieselgel aus Essigsäure-ethylester 0.51 g (24%) gelbe Kristalle vom Schmp. 55–56 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 2.73$  (s; 6H, 5,6-CH<sub>3</sub>), 6.88–7.40 (m; 6 Aromaten-H), 7.77 (q, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.8, <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 2.1 Hz; 2H, 1,10-H). – MS:  $m/z = 210$  (40%, M<sup>+</sup>), 195 (100%, – CH<sub>3</sub>), 180 (36%, – 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (210.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 13.32 Gef. C 80.02 H 6.83 N 13.12

**5,6-Dihydro-2,5,6,9-tetramethylbenzo[c]cinnolin (6b):** 2.08 g (10 mmol) 2,9-Dimethylbenzo[c]cinnolin<sup>31</sup>) wurden analog **6a** umgesetzt. Aus Essigsäure-ethylester 0.45 g (19%) farblose Kristalle vom Schmp. 72–73 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 2.32$  (s; 6H, 2,9-CH<sub>3</sub>), 2.66 (s; 6H, 5,6-CH<sub>3</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 8 Hz; 2H, 4,7-H), 7.08 (br. d; 2H, 3,8-H), 7.58 (br. s; 2H, 1,10-H). – MS:  $m/z = 238$  (30%, M<sup>+</sup>), 223 (100%, – CH<sub>3</sub>), 208 (3%, – 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (238.3) Ber. C 80.63 H 7.61 N 11.75 Gef. C 80.89 H 7.76 N 11.62

5,6-Dihydro-3,5,6,8-tetramethylbenzo[*c*]cinnolin (6c): 2.08 g (10 mmol) 3,8-Dimethylbenzo[*c*]cinnolin<sup>32)</sup> wurden analog 6a umgesetzt. Aus Essigsäure-ethylester 0.70 g (29%) farblose Kristalle vom Schmp. 102 – 103 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 80 MHz): δ = 2.29 (s; 6H, 3,8-CH<sub>3</sub>), 2.69 (s; 6H, 5,6-CH<sub>3</sub>), 6.74 (br. s; 2H, 4,7-H), 6.90 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 7.5 Hz; 2H, 2,9-H), 7.60 (d; 2H, 1,10-H). – MS: *m/z* = 238 (26%, M<sup>+</sup>), 223 (100%, – CH<sub>3</sub>), 208 (3%, – 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (238.3) Gef. C 80.90 H 7.47 N 11.61

- 1) S. F. Nelsen und P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7108 (1972).
- 2) S. F. Nelsen, G. R. Weisman, P. J. Hintz, D. Olp und M. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2916 (1974).
- 3) F. A. Neugebauer und H. Weger, *J. Phys. Chem.* **82**, 1152 (1978).
- 4) F. A. Neugebauer und S. Bamberger, *Chem. Ber.* **105**, 2058 (1972).
- 5) B. J. Tabner, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2487.
- 6) R. Chang und C. S. Johnson, *J. Chem. Phys.* **41**, 3272 (1964).
- 7) C. S. Johnson und R. Chang, *J. Chem. Phys.* **43**, 3183 (1965).
- 8) N. M. Atherton, F. Gerson und J. N. Ockwell, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 109.
- 9) J. Higuchi, K. Ishizu, F. Nemoto, K. Tajima, H. Suzuki und K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5403 (1984).
- 10) E. J. Geels, R. Konaka und G. A. Russell, *Chem. Commun.* **1965**, 13.
- 11) F. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K. Chang und G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4646 (1968).
- 12) F. A. Neugebauer und H. Weger, *Chem. Ber.* **108**, 2703 (1975).
- 13) F. A. Neugebauer und S. Kuhnhäuser, *Angew. Chem.* **97**, 589 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 596 (1985).
- 14) R. Biehl, M. Plato und K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **63**, 3515 (1975).
- 15) F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, *Chem. Ber.* **108**, 2406 (1975).
- 16) F. Gerson, Privatmitteilung.
- 17) Die theoretischen Ergebnisse<sup>8)</sup> stimmen mit den experimentellen Zuordnungen scheinbar sehr gut überein. Aus Versehen sind jedoch die Spalten für die Positionen 2 und 6 vertauscht worden; F. Gerson, Privatmitteilung.
- 18) S. Gambarjan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 3507 (1908).
- 19) P. Welzel, *Chem. Ber.* **103**, 1318 (1970).
- 20) K. P. Dinse, R. Biehl und K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **61**, 4335 (1974).
- 21) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956); E. T. Strom, G. R. Underwood und D. Jurkowitz, *Mol. Phys.* **24**, 901 (1972).
- 22) P. Smith, R. D. Stevens und R. A. Kaba, *J. Phys. Chem.* **75**, 2048 (1971); E. W. Stone und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1963).
- 23) A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1966).
- 24) H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, *Angew. Chem.* **96**, 171 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 173 (1984).
- 25) T. Shono, Y. Matsumura und K. Tsubuta, *Chem. Lett.* **1979**, 1051.
- 26) Durch Acetylierung von [4-D]Anilin<sup>27)</sup>.
- 27) C. G. Swain, J. E. Sheets, D. G. Gorenstein und K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 791 (1975).
- 28) Analog Literaturangaben<sup>19)</sup> hergestellt.
- 29) H. Weger, Dissertation, S. 118, Univ. Heidelberg 1977; Darstellung analog Literaturangaben<sup>30)</sup>.
- 30) G. Wittig und O. Stichnoth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 928 (1935).
- 31) L. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26**, 2238 (1893).
- 32) F. Ullmann und P. Dieterle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 23 (1904).

[172/85]