

Bis-biphenylen-2-aza-allyl

Von

R. Kuhn und F. A. Neugebauer

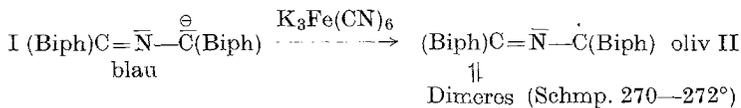
Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie,
Heidelberg

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1962)

Durch Entladung des Bis-biphenylen-2-aza-propenyl-Anions (I) resultiert das freie Radikal $C_{26}H_{16}N$ (II). Dieses ist identisch mit dem sogen. Di-[fluorenyl-(9)]-stickstoff, dem die Formel $C_{26}H_{18}N$ zukommen sollte. Ausgehend von Bis-biphenylen-2-aza-propan (V) läßt sich das Radikal II bzw. dessen Dimeres in einer Ausbeute von 78% d. Th. erhalten.

In Dimethylformamid wird das blaue Anion des Bis-biphenylen-2-azapropens¹ (I) durch Zusatz von 1 Äquivalent $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung sofort entladen. Dabei bildet sich das olivgrüne Bis-biphenylen-2-aza-allyl (II), das als gelbstichiges Dimeres kristallin ausfällt:



Biph = Biphenylen

In Lösung ist das Dimere nur schwach dissoziiert und verhältnismäßig wenig sauerstoffempfindlich. Das ESR-Spektrum des Radikals II zeigt Abb. 1.

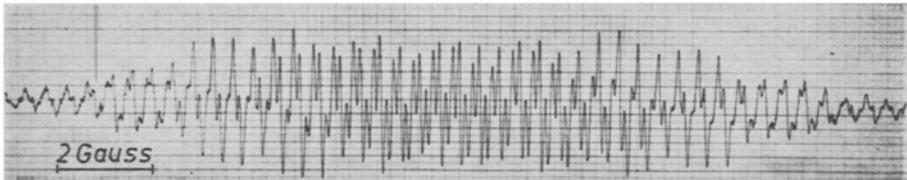


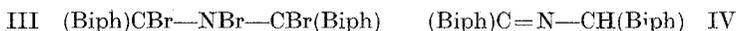
Abb. 1. ESR-Spektrum des Bis-biphenylen-2-aza-allyls in Benzol

¹ R. Kuhn und F. A. Neugebauer, Mh. Chem. **94**, 1 (1963).

Bei der Hydrierung mit Pd nimmt das Radikal 3,5 Mol Wasserstoff auf, unter Bildung von 2 Mol Fluoren und 1 Mol Ammoniak:

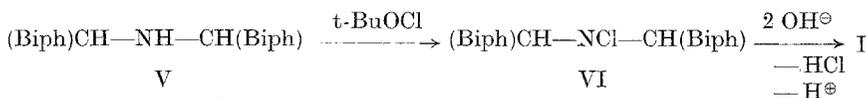


Die Hydrierung von Bis-biphenylen-2-aza-propen und 1,1,3,3-Bis-biphenylen-2-aza-propan ergab eine Aufnahme von 3 und 2 Mol Wasserstoff. Mit Brom (1,5 Mol Br₂) gibt das Radikal II ein Tribromderivat (III), das eine NBr-Gruppe besitzt (Ausscheidung von Jod aus KJ-Lösung). In wasserhaltigem Tetrahydrofuran wird es durch Aluminiumamalgam unter Aufnahme von 1 H-Atom zum Bis-biphenylen-2-aza-propan (IV) reduziert.

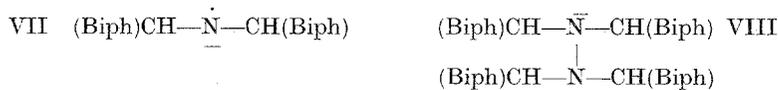


Durch Säuren wird das Radikal II zersetzt, wobei Fluorenon auftritt.

Nach *Pinck* und *Hilbert*² färbt sich 1,1,3,3-Bis-biphenylen-2-aza-propan (V) in Ammoniak langsam blau. Wir fanden, daß V in Dimethylformamid in Gegenwart von Alkali durch Sauerstoff zu einem blauen Anion dehydriert wird; doch ergab die weitere Oxydation mit K₃Fe(CN)₆ nur sehr wenig dimeres Bis-biphenylen-2-aza-allyl. Die beste Methode ist folgende: 1,1,3,3-Bis-biphenylen-2-aza-propan (V) liefert mit t-Butylhypochlorit in 93% Ausbeute die N—Chlor-Verbindung VI, die mit NaOH und K₃Fe(CN)₆-Lösung in 84% Ausbeute das dimere Bis-biphenylen-2-aza-allyl bildet:



Goldschmidt und Mitarbeiter³ hatten das Radikal II durch direkte Oxydation von 9-Amino-fluoren bereits gewonnen, hielten es aber für den um 2 H-Atome reicheren Di-[fluorenyl-(9)]-stickstoff (VII) bzw. das Dimere für Tetra-[fluorenyl-(9)]-hydrazin (VIII).



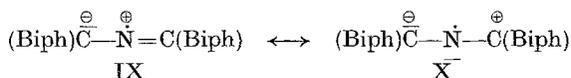
Gegen VII spricht, daß die aromatischen Systeme nicht in Konjugation zum Radikalzentrum stehen; ferner die Aufnahme von 3,5 Mol H₂ (nicht von 2,5 Mol) bei der katalytischen Hydrierung zu 2 Mol Fluoren und 1 Mol Ammoniak. Das von *St. Goldschmidt*³ entdeckte Radikal ist nicht, wie angenommen wurde, ein N-Radikal, sondern ein mesomeres C-Radikal (II). Daß es gegen Sauerstoff viel weniger empfindlich ist

² *L. A. Pinck* und *G. E. Hilbert*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2011 (1946).

³ *St. Goldschmidt* und Mitarbeiter, Ann. Chem. **447**, 197 (1926); **456**, 152 (1927).

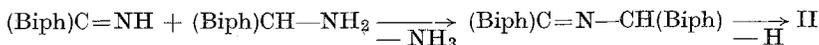
als Triphenylmethyl, ist heute nicht mehr überraschend, nachdem das N-freie 1,1,3,3-Bis-biphenylen-2-phenyl-allyl noch stabiler gegen O₂ ist.

Eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am N-Atom führt zu polaren Strukturen:



Der Grenzzustand IX würde dem eines Aminiumsalzes, der Grenzzustand X dem eines Diarylstickstoff-Zwitterions entsprechen, das davon abgeleitete N—N-Dimere wäre ein Quadrupol, was nicht zu den beobachteten Eigenschaften paßt. Aus dem IR-Spektrum (>C=N-Bande bei 6,08 μ) und dem UV-Spektrum (Abb. 2) folgern wir, daß das Dimere eine dissoziierende Kohlenstoff—Kohlenstoff-Bindung enthält, d. h. ein Analogon des Hexaphenyläthans ist und nicht ein Analogon des Tetraphenylhydrazins.

Die von uns nachgearbeitete Oxydation von 9-Amino-fluoren mit O₂ ergibt nur sehr geringe Mengen an reinem Dimeren des Radikals II. Sie verläuft über 9-Imino-fluoren⁴ und das Bis-biphenylen-2-aza-propen zum dimeren Bis-biphenylen-2-aza-allyl. Die beiden letzteren Verbindungen ließen sich aus einem Oxydationsansatz nach³ isolieren.



Bis-biphenylen-2-aza-allyl inhibiert die Polymerisation von Styrol erheblich.

Mit dem Absorptionsspektrum und den magnetischen Eigenschaften des „Tetra-[fluorenyl-(9)]-hydrazins“ befaßten sich *Chu, Weissmann* und Mitarbeiter⁵. Sie glaubten sowohl eine homolytische als auch eine ionische Dissoziation nachweisen zu können. Ihre „Kationbande“ bei 790 mμ ist wie die Radikalbanden bei 434 mμ und 465 mμ temperaturabhängig und dem Radikal zuzuordnen; ihre „Anionbande“ bei 615 mμ fehlt im Spektrum des reinen dimeren Bis-biphenylen-2-aza-allyls. Die Spektren (Abb. 2) zeigen, daß das Radikal II erheblich längerwellig absorbiert als das Anion I. Auch in der Reihe des Bis-biphenylen-propens⁶ haben wir neuerdings eine Radikalbande bei 745 mμ gefunden, die längerwellig ist als die Absorptionsbande des Anions (557 mμ).

Die Existenz des Bis-biphenylen-2-aza-allyls (II) bedeutet, daß sich bei Triarylmethyl-Radikalen ein Phenylrest nicht nur durch eine aryl-

⁴ *Ch. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1665 (1956): Aus 9-Amino-fluoren in flüssigem Ammoniak und Kaliumamid erhält man 47% 9-Imino-fluoren.

⁵ *T. L. Chu, T. J. Weissmann* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3787 (1954); J. Physik. Chem. **57**, 504 (1953); J. Chem. Phys. **21**, 2227 (1953).

⁶ *R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer* und *H. Fischer*, Ann. Chem. **654**, 64 (1962).

substituierte Vinyl-Gruppe⁷, sondern auch durch einen aza-isologen Rest ersetzen läßt.

Herrn Prof. Dr. K. H. Hausser und Herrn A. Überle sind wir für die Messung des ESR-Spektrums, Herrn H. Trischmann für die Ausführung der Mikrohydrierungen sehr zu Dank verpflichtet.

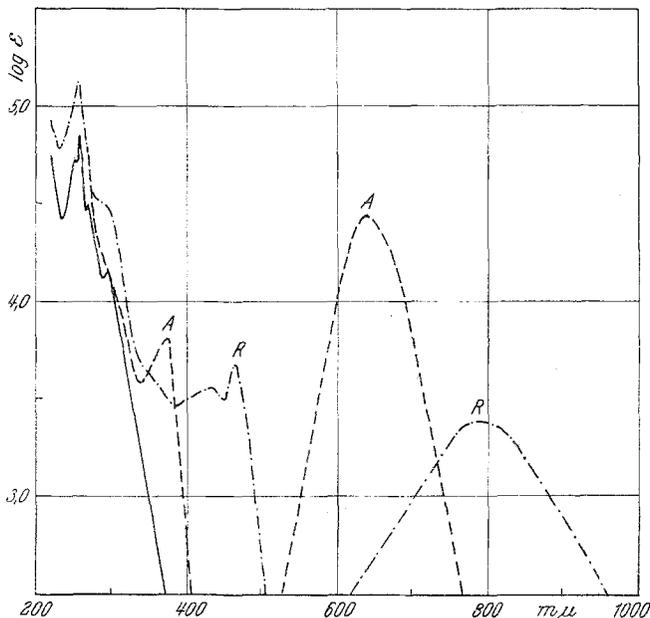


Abb. 2. Absorptionsspektren

A = Anion I des Bis-biphenylen-2-aza-propens in Dimethylformamid + Kaliummethylat — — — ;
 $\lambda_{\max} = 642, 873 \text{ m}\mu$
 R = Radikal II (Bis-biphenylen-2-aza-allyl) im Gleichgewicht mit seinem Dimeren ($c = 7,35 \cdot 10^{-6}$
 Mol/l, 20°) in Dioxan — · — · $\lambda_{\max} = 787, 465, 434 \text{ m}\mu$
 Bis-biphenylen-2-aza-propen (IV) in Dioxan —————

Experimenteller Teil

Mikrohydrierung von Bis-biphenylen-2-aza-propen (IV)

2,58 mg Substanz¹ und 9,2 mg PdO in 2 ccm Tetrahydrofuran (THF). Die Hydrierung blieb nach Aufnahme von 2,94 Mol H₂ (in 5 Stdn.) stehen. Dies entspricht der Bildung von 2 Mol Fluoren und 1 Mol NH₃.

1,1,3,3-Bis-biphenylen-2-aza-propan, Di-[fluorenyl-(9)]-amin (V)

12,25 g 9-Brom-fluoren⁸ und 18,1 g 9-Amino-fluoren⁹ wurden in der Wärme in 120 ccm Acetonitril gelöst und 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Dann trennten wir zwischen Chloroform und 0,2 n NaOH auf. Die CHCl₃-

⁷ K. Ziegler und C. Ochs, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2257 (1922); Ann. Chem. **434**, 23 (1923).

⁸ G. Wittig und F. Vidal, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 368 (1948).

⁹ R. Kuhn und J. C. Jochims, Ann. Chem. **641**, 143 (1961).

Phase wurde 2mal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. verdampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol 12,9 g (77%) farblose Nadeln vom Schmp. 197—198°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}$ (333,4). Ber. C 90,4, H 5,5, N 4,1. Gef. C 90,6, H 5,2, N 4,2.

Mikrohydrierung: 3,00 mg Substanz und 9,8 mg PdO in 2 ccm THF. Die Hydrierung blieb nach Aufnahme von 1,96 Molen H_2 in 6 Stdn. stehen.

2-Chlor-1,1,3,3-bis-biphenylen-2-aza-propan (VI)

Zu 1,035 g 1,1,3,3-Bis-bi-phenylen-2-aza-propan (V) in 50 ccm CHCl_3 gaben wir bei 0° unter Rühren 0,5 ccm t-Butylhypochlorit¹⁰. Nach 30 Min. wurde i. Vak. (Badtemp. < 50°) verdampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol 1,06 g (93%) farblose Prismen (lichtempfindlich), die sich ab 127° unter Dunkelfärbung zersetzen.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{NCl}$ (379, 9). Ber. C 82,2, H 4,8, N 3,7, Cl 9,3.
Gef. C 82,7, H 5,2, N 3,6, Cl 8,7.

Dimeres Bis-biphenylen-2-aza-allyl [Dimeres von II; 1,1,3,3,4,4,6,6-Tetrakis-biphenylen-2,5-diaza-hexadien-(1,5)]

a) 1,52 g 2-Chlor-bis-biphenylen-2-aza-propan (VI) wurden in 200 ccm Dimethylformamid unter N_2 gelöst, mit 20 ccm 1 n NaOH versetzt, 10 Min. geschüttelt und mit 20 ccm 0,2 m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung oxydiert (Farbumschlag blau → gelb, Fällung). Wir gaben 600 ccm Wasser zu und zentrifugierten den Niederschlag nach 30 Min. ab; er wurde gut mit Wasser und Methanol gewaschen und bei $100^\circ/10^{-3}$ Torr getrocknet: 1,15 g (84%) gelbstichiges, kristallines Dimeres. Die Substanz läßt sich unter peinlichem Sauerstoffausschluß durch Lösen in heißem Benzol und rasches Fällen mit Methanol gut umkristallisieren, Schmp. (unter 10^{-3} Torr): 270—272° (Zers., Dunkelfärbung ab 255°).

$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (684,8). Ber. C 91,2, H 4,7, N 4,1. Gef. C 91,6, H 4,6, N 4,1.

b) 1,37 g Bis-biphenyl-2-aza-propen (IV), in 200 ccm Dimethylformamid unter N_2 gelöst, wurden mit 20 ccm 0,2 n NaOH versetzt und mit 20 ccm 0,2 m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung oxydiert. Die Aufarbeitung lieferte 1,2 g (88%) Dimeres. Gef. C 91,0, H 4,8, N 4,2.

Mikrohydrierung: 2,50 mg Substanz und 9,4 mg PdO in 2 ccm THF. Die Hydrierung blieb nach Aufnahme von 6,96 Molen H_2 in 6 Stdn. stehen. Die abfiltrierte Lösung wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand bei 10^{-3} Torr/100° sublimiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei 110 bis 111°; ihr IR-Spektrum war mit dem von Fluoren identisch.

1,2,3-Tribrom-1,1,3,3-bis-biphenylen-2-aza-propan (III)

150 mg dimeres Bis-biphenylen-2-aza-allyl, unter N_2 in 100 ccm trockenem Benzol gelöst, versetzten wir bei 0° mit 3 ccm 0,5 m Brom in CCl_4 und ließen 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Der bräunliche Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Wir erhielten 210 mg (82%) rohes Tribromid, das sich nicht ohne Veränderung umkristallisieren ließ.

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{NBr}_3$ (582,2). Ber. C 53,6, H 2,8, N 2,4, Br 41,2, akt. Br 13,7.
Gef. C 52,7, H 2,7, N 2,5, Br 42,3, akt. Br 12,2.

¹⁰ Dargestellt nach Org. Syntheses 32, 20.

Hemmung der Polymerisation von Styrol durch Bis-biphenylen-2-aza-allyl (II)

Die Versuche wurden unter N₂ in abgeschmolzenen Ampullen bei 100° durchgeführt. c = molare Konzentration an Dimerem von II. Das Polymerisat bestimmten wir durch Ausfällen mit Methanol, Waschen und Wägen des getrockneten Produkts.

	Ohne Zusatz	$c = 1 \cdot 10^{-3}$	Zeit Std.
Polymerisat	0%	0%	0,5
	5	0	2,7
	20	0	7,3
	100	11	24,0