

Verdazyle als Radikalfänger

(10. Mitt. über Verdazyle¹)

Von

F. A. Neugebauer

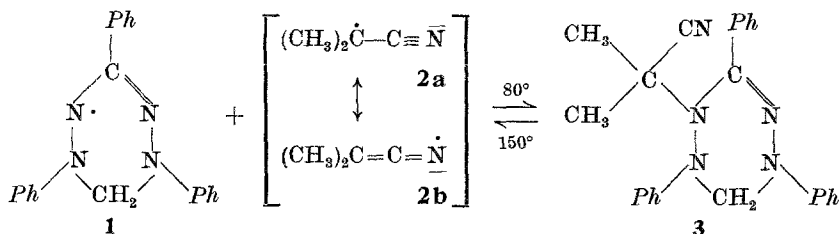
Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 21. März 1966)

Aus 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (1) entsteht mit Azo-isobuttersäurenitril das farblose Tetrazinderivat 3, das beim Erhitzen unter Zerfall der gebildeten C—N-Bindung das grüne Radikal 1 zurückliefert.

1,3,5-Triphenylverdazyl yields with 2,2'-azobis[2-methylpropionitril] the colourless tetrazine-derivative 3, which upon heating reverts to the green radical 1 via dissociation of the C—N bond.

Wie früher gezeigt wurde², hemmen Verdazyle als Radikalfänger die Polymerisation von Styrol und die Autoxydation von Benzaldehyd. Die folgende Umsetzung von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (1) mit dem kurzlebigen Radikal 2-Cyan-propyl-(2) (2a ↔ 2b, aus Azo-isobuttersäurenitril durch Erwärmen auf 80°) zeigt, daß der tertiäre Kohlenstoff des kurzlebigen Radikals mit dem sekundären Stickstoff des stabilen Triphenyl-



Ph = Phenyl

¹ 9. Mitt.: R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Mh. Chem. 97, 846 (1966).

² R. Kuhn und H. Trischmann, Mh. Chem. 95, 457 (1964)

verdazyls verknüpft wird. Man erhält 90% des eingesetzten Triphenylverdazyls als **3**.

Die Konstitution von **3** ergibt sich aus den analytischen Daten, dem UV-Spektrum und dem IR-Spektrum ($C\equiv N$ -Valenzschwingung bei 2230 cm^{-1}). Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurden weder Substitutionsprodukte beobachtet, noch Kupplungsprodukte gefunden, in denen das 2-Cyan-propyl-(2) in der Ketenimin-Form **2 b** über den Stickstoff an das Triphenylverdazyl gebunden ist, wie es in anderen Fällen³ bei der Rekombination von 2-Cyan-propyl-(2)-Radikalen eintritt³. Wie die hohe Ausbeute an **3** ($> 60\%$, bez. auf Azo-isobuttersäurenitril) zeigt, ist 1,3,5-Triphenylverdazyl ein sehr wirksamer Radikalfänger für 2-Cyanisopropyl.

Das Tetrazinderivat **3** dissoziiert beim Erhitzen auf 150° unter homolytischer Spaltung der C—N-Bindung wieder zu den Ausgangsradikalen zurück. Während das Radikal **2** Folgereaktionen unterliegt, werden 77% des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl erhalten. Diese ungewöhnliche Dissoziation einer C—N-Bindung ist Folge der hohen Resonanzstabilisierung des Triphenylverdazyls.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn B. Küchler für die experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

2-[2-Cyan-propyl-(2)]-1,3,5-triphenyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin (3)

3,13 g 1,3,5-Triphenylverdazyl und 1,2 g Azo-isobuttersäurenitril in 200 cm^3 Benzol wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die farblose Lösung wurde i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Essigester/Methanol 2,57 g farbloses **3**, Schmp. $151\text{--}152^\circ$ (Zers., grüne Schmelze). Der Abdampfrückstand der Mutterlauge ergab, über Al_2O_3 (Brockmann) mit Benzol: Benzin = 1 : 1 chromatographiert, 860 mg **3**, Schmp. $149\text{--}150^\circ$; insgesamt 90% d. Th.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5$. Ber. C 75,56, H 6,08, N 18,36.
Gef. C 75,46, H 6,33, N 18,41.

Absorptionsmaxima in Dioxan, $m\mu$ (ϵ): 325 (17 900), 228 (21 800).

Thermische Zersetzung

1 g **3** in 25 cm^3 DMF wurde 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Methanol 630 mg (77%) 1,3,5-Triphenylverdazyl, Schmp. $145\text{--}146^\circ$ (Mischprobe).

³ M. Talát-Erben und S. Bywater, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3710, 3712 (1955); G. S. Hammond, O. D. Trapp, R. T. Keys und D. L. Neff, l. c. **81**, 4878 (1959); G. S. Hammond, C. S. Wu, O. D. Trapp, J. Warkentin und R. T. Keys, l. c. **82**, 5394 (1960).