

## ÜBER STABILE EIN-, ZWEI- UND DREI-WERTIGE HYDRAZYLE DER CYANKOHLLENSTOFFREIHE

J. BRETSCHNEIDER\* und K. WALLENFELS

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Br

(Received in Germany 10 May 1967; accepted for publication 13 June 1967)

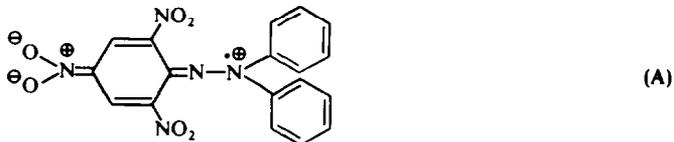
**Zusammenfassung**—Die stufenweise Substitution der Chloratome in 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol durch N,N-Diphenylhydrazin führt zu 1-(N',N'-Diphenylhydrazino)3,5-dichlor-2,4,6-tricyanbenzol und 1,3-Bis-(N',N'-diphenylhydrazino)5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol. Aus 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol erhält man 1,3,5-Tris-(N',N'-diphenylhydrazino)2,4,6-tricyanbenzol. Oxidation der drei Hydrazinderivate ergibt die entsprechenden Mono-, Di- und Triradikale. 2,4,6-Tricyan-chlorbenzol und *p*-Dichlor-tetracyanbenzol lassen sich mit N,N-Diphenylhydrazin zu N,N-Diphenyl-N'-(2,4,6-tricyanphenyl) bzw. N,N-Diphenyl-N'-(*p*-chlor-tetracyanphenyl)hydrazin umsetzen. Die Oxidation führt ebenfalls zu stabilen Radikalen. Chemische, spektroskopische und magnetische Eigenschaften der Radikale werden beschrieben.

**Abstract**—The stepwise substitution of the chlorine atoms in 1,3,5-trichloro-2,4,6-tricyanobenzene by N,N-diphenylhydrazine leads to N,N-diphenyl-N'-(3,5-dichloro-2,4,6-tricyanophenyl)hydrazine and 1,3-bis-(N',N'-diphenylhydrazino)5-chloro-2,4,6-tricyanobenzene. From 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tricyanobenzene we obtained 1,3,5-tris-(N',N'-diphenylhydrazino)2,4,6-tricyanobenzene. Oxidation of the three hydrazine derivatives gives the corresponding mono, di, and tri radicals. The reaction of 2,4,6-tricyanochlorobenzene and of *p*-dichlorotetracyanobenzene yields N,N-diphenyl-N'-(2,4,6-tricyanophenyl)hydrazine and N,N-diphenyl-N'-(*p*-chlorotetracyanophenyl)hydrazine, respectively. The oxidation of these products likewise leads to stable radicals. Chemical, spectroscopic, and magnetic properties of the radicals are described and their stability is discussed.

ZU UNSEREM Verständnis der Faktoren, welche die Stabilität organischer Verbindungen determinieren, hat die Entdeckung der Oxidierbarkeit des N,N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazins zu einem stabilen freien Radikal durch Goldschmidt und Renn<sup>1</sup> nicht unerheblich beigetragen. Überblickt man die zahlreichen Versuche, die Klasse der Hydrazyle zu erweitern,<sup>2</sup> die vor allem in den letzten Jahren von russischen Autoren veröffentlicht wurden, so ist man von der Tatsache beeindruckt, dass Strukturvariationen fast ausschliesslich hinsichtlich der Diphenylreste des Goldschmidt-Radikals vorgenommen werden konnten. Versuche, den Pikrylrest des Moleküls zu modifizieren, beschränken sich auf die Einführung eines weiteren Substituenten zusätzlich zu den drei Nitrogruppen<sup>2a, b</sup> oder auf den Ersatz einer der Nitrogruppen durch eine andere Funktion.<sup>2c, d, 3</sup> Ersetzt man die 2,4,6-Trinitrophenylgruppe durch eine Tris-(*p*-nitrophenyl)methyl- oder Triphenylmethylgruppe, entstehen bei der Oxidation nur sehr instabile Radikale.<sup>3</sup> Aus Trinitrobrommethan und asymmetrischem Diphenylhydrazin liess sich kein oxidierbares Hydrazinderivat herstellen.<sup>4</sup> Die spezielle stabilisierende Funktion des Pikrylrestes dürfte auf der Möglichkeit der Nitrogruppen beruhen, negative Ladungen in dipolaren kanonischen

\* Jetzige Adresse: Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg.

Strukturen aufzunehmen und dadurch einen hohen Gewinn an Mesomeriestabilisierung zu bewirken. Wie Dipolmessungen an *N,N*-Diphenyl-*N'*-pikrylhydrazyl gezeigt haben,<sup>5</sup> spielen Strukturen der Art (A), bei welcher das die Phenylreste tragende Stickstoffatom ein Elektron abgegeben und damit eine positive Ladung erhalten hat, eine wesentliche Rolle. Zum gleichen Ergebnis kommen ESR-Studien.<sup>6</sup>



Durch ihre Feldwirkung<sup>7</sup> bestimmen die Nitrogruppen ausserdem die leichte Ablösbarkeit des Wasserstoffs vom Hydrazinstickstoff und begünstigen daher die Oxidierbarkeit des *N,N*-Diphenyl-*N'*-pikrylhydrazins zum Radikal. Eine ähnliche Kombination von Qualitäten, wie sie für Nitrogruppen charakteristisch sind, findet sich nur bei Cyangruppen wieder.<sup>7</sup>

Da durch die Synthese von 1,3,5-Trichlor- und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol (I bzw. II), über die kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet wurde,<sup>8</sup> eine grosse Zahl verschiedener 2,4,6-Tricyanbenzol-Derivate durch nukleophile Substitution der Halogenatome leicht zugänglich wurden, haben wir auch das asymmetrische Diphenylhydrazin als Nukleophil verwendet, um damit Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Cyananalogen des Goldschmidt-Radikals zu gewinnen. Wir beschreiben in dieser Arbeit<sup>9</sup> die Einführung von ein, zwei und drei *N,N*-Diphenylhydrazinresten in das 2,4,6-Tricyanbenzolsystem und die Oxidation dieser Verbindungen zu stabilen Mono-, Di- und Triradikalen. Mit *p*-Dichlor-tetracyanbenzol<sup>10a,b</sup> liess sich nur das Monosubstitutionsprodukt erhalten, das ebenfalls zu einem stabilen Radikal oxidiert wurde.

#### Hydrazinderivate

Wie früher berichtet wurde,<sup>8</sup> lassen sich in I nur mit den stärksten Nukleophilen alle drei Chloratome substituieren. Schwächere Nukleophile reagieren in unpolaren Lösungsmitteln einmal, in stärker polaren zweimal. Dies gilt auch für das asymmetrische Diphenylhydrazin. Wir erhielten durch Kochen in verdünnter benzolischer Lösung aus I und *N,N*-Diphenylhydrazin im Molverhältnis 1:2 das *N,N*-Diphenyl-*N'*-(3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenyl)hydrazin (III), während die Umsetzung der beiden Komponenten in Dimethylformamid im Molverhältnis 1:4 1,3-Bis-(*N',N'*-diphenylhydrazino)5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol (IV) lieferte. Alle drei Chloratome konnten bisher unter keinen Bedingungen mit Diphenylhydrazin ersetzt werden. Auch die Anwendung von Kupfer(I)chlorid als Katalysator in höher siedenden Alkoholen,<sup>11</sup> die die dreifache Substitution durch Anilin ermöglicht hatte,<sup>8</sup> führte in diesem Falle nicht zum Ziel. Sehr glatt liess sich jedoch die gewünschte Einführung von drei Diphenylhydrazinresten bei der allgemein wesentlich reaktiveren Verbindung II durchführen unter Bildung von 1,3,5-Tris-(*N',N'*-diphenylhydrazino)2,4,6-tricyanbenzol (V). Charakteristisch für alle drei genannten *N,N*-Diphenylhydrazinderivate ist das hartnäckige Festhalten von Lösungsmitteln in den Kristallen.

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Substitution von Chlor-2,4,6-tricyanbenzol. Erst nach 15-stündigem Erhitzen der Reaktionspartner in Dimethylformamid

auf dem Dampfbad kann N,N-Diphenyl-N'-(2,4,6-tricyanphenyl)hydrazin (VI) in nennenswerten Mengen nachgewiesen und aus der dunkelbraunen Reaktionsmischung isoliert werden. Die analoge Bromverbindung war überhaupt nicht substituierbar. Ähnlich drastische Bedingungen waren notwendig, um eine Diphenylhydrazingruppe in *p*-Dichlortetracyanbenzol einzuführen unter Bildung von N,N-Diphenyl-N'-(*p*-chlor-tetracyanphenyl)hydrazin (VII). Das folgende Formelschema zeigt die durchgeführten Reaktionen, Tabelle 1 enthält einige Eigenschaften der Verbindungen.

In den Infrarotspektren (KBr-Presslinge, Schichtdicke 1:200) ist III, IV, V, VI und VII die NH-Valenzschwingungsbande bei  $3220\text{ cm}^{-1}$  neben der Nitrilbande bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  gemeinsam. IV und V zeigen ausserdem Banden aliphatischer CH-Gruppen bei  $2920$  und  $3030\text{ cm}^{-1}$ , die von den enthaltenen Lösungsmitteln herrühren, ebenso wie die Carbonylfrequenz bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von IV. Die dünn-schichtchromatographische Reinheitsprüfung erweist die Verbindungen als einheitlich,  $R_f$ -Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

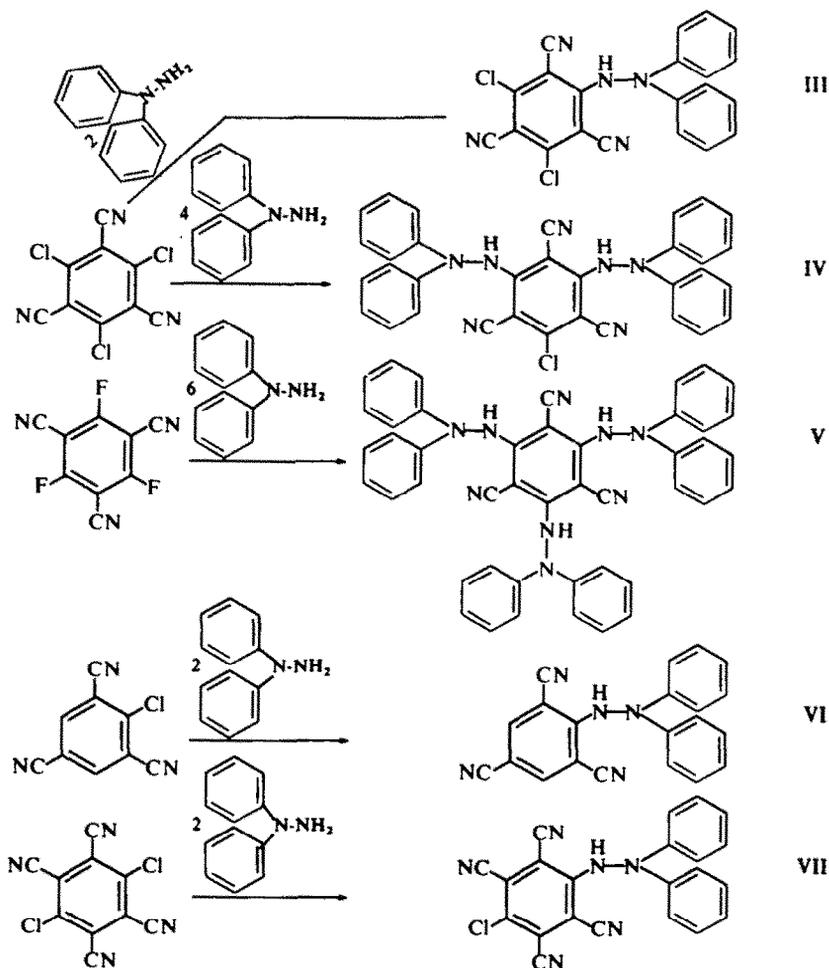


TABELLE I. EIGENSCHAFTEN DER HYDRAZINDERIVATE

Substanz	Kristallisiert aus	Farbe	Lösungsm., Mol pro Mol*	Molekulargew. Ber.	Gef.†
III	Benzol	gelb	1	404	397
IV	Aceton	schwach gelb	2	552	574
V	Acetonitril	fast weiss	3	700	696
VI	Aceton	gelb	—	335	340
VII	Benzol	rostrot	—	395	387

\* Qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

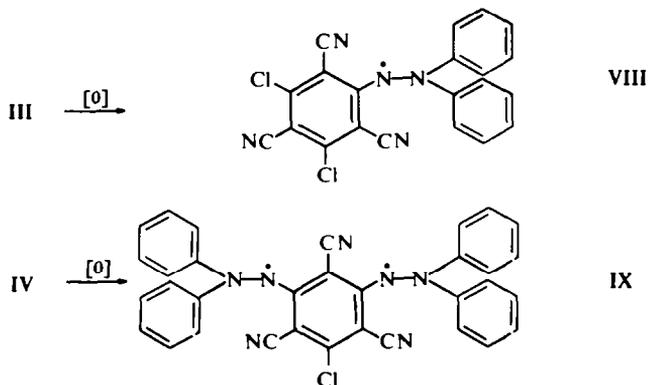
† Bestimmung nach Trocknung während 20 Std. bei 110°/0.1 Torr.

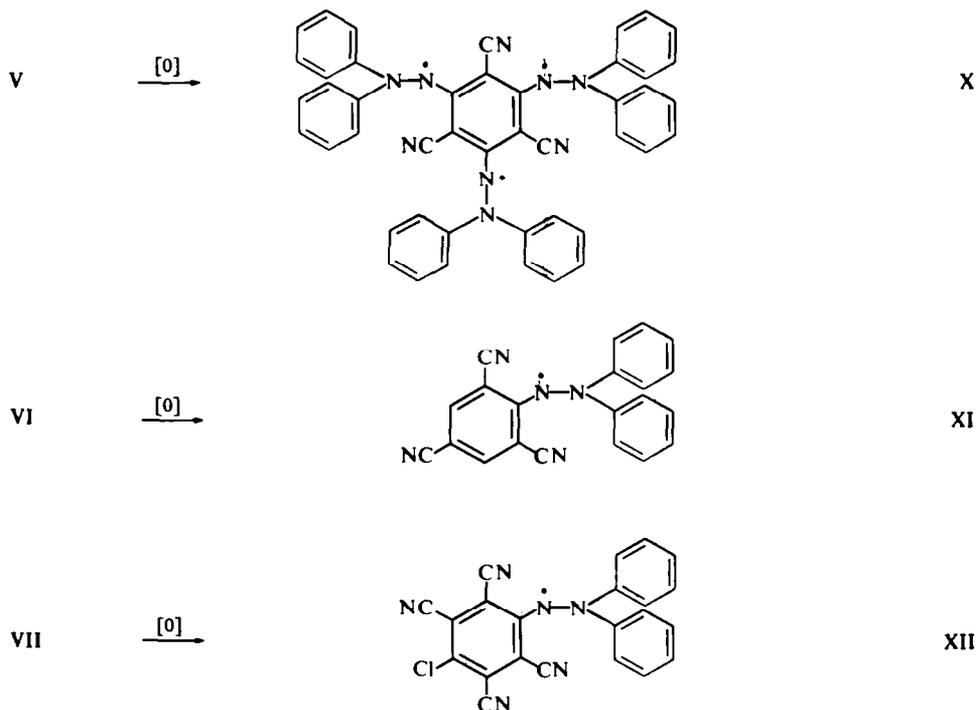
TABELLE 2.  $R_f$  WERTE DER HYDRAZINDERIVATE, DC-FERTIGPLATTEN KIESELGEL  $F_{254}$  (MERCK 5715), BENZOL/*n*-HEPTAN/ACETONITRIL, 3:2:1, v/v/v

Substanz:	III	IV	V	VI	VII
$R_f$ -Wert:	0.57	0.49	0.45	0.46	0.50

### Oxidation

Löst man III, IV, V, VI oder VII in trockenem Chloroform und versetzt mit aktivem Bleidioxid,<sup>12</sup> färben sich die Lösungen sofort tief dunkel. In allen Fällen lassen sich aus diesen Lösungen in nahezu quantitativen Ausbeuten fast schwarze Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz isolieren. Aufgrund der im folgenden beschriebenen Umsetzungen sind ihnen nachstehende Strukturen zuzuschreiben:





Aus Benzol/n-Heptan erhält man VIII und X mit einem bzw. drei Mol Benzol pro Mol. Verbindung X enthält das Benzol so fest gebunden, dass es nicht ohne Zersetzung der Substanz entfernt werden kann. Beim qualitativen Nachweis des Kristalllösungsmittels roch das ausgefrorene Benzol deutlich nach Blausäure, die nur aus der Substanz entstanden sein konnte. Immerhin bestand das lösungsmittelfreie Präparat noch zu etwa 90% aus reinem X. In Übereinstimmung damit wird auch annähernd das richtige Molekulargewicht gefunden. Die Verbindung verhält sich damit ähnlich anderen Radikalen, für die ebenfalls der Einbau von Lösungsmitteln beschrieben ist, die nur schwer zu entfernen sind.<sup>13, 19, 24</sup> Im Gegensatz zu X, für das kein anderes zur Kristallisation geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, kristallisiert VIII auch aus Essigsäureäthylester/n-Heptan und zwar lösungsmittelfrei. Für dieses Präparat, wie auch für IX, XI und XII stimmen die experimentell ermittelten Molekulargewichte ebenfalls recht gut mit den berechneten überein (Tabelle 3).

Damit ist gleichzeitig gezeigt, dass keine der Verbindungen im Konzentrationsbereich, in dem gemessen wurde ( $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $3 \cdot 10^{-2}$  Mol/L), assoziiert ist.

#### Chemische Eigenschaften der Radikale

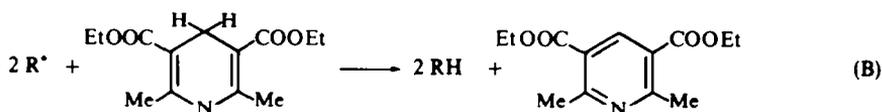
Erwartungsgemäß sind die Radikale Oxidationsmittel und werden sehr leicht reduziert. Mit 3,5-Dicarbäthoxy-1,4-dihydrolutidin<sup>14</sup> in Methylenchlorid setzen sie sich in einer schnellen Reaktion unter Entfärbung um. Nach Gleichung (B) sollte für die Monoradikale VIII, XI und XII je 0,5 Mol, für das Diradikal IX 1 Mol und für das Triradikal X 1,5 Mol Dihydrolutidin zur vollständigen Reduktion erforderlich sein. Die Umsetzungen wurden spektrophotometrisch an der Extinktionsabnahme der

TABELLE 3. MOLEKULARGEWICHTE UND  $R_f$ -WERTE DER RADIKALE (DC-FERTIGPLATTEN KIESELGEL F<sub>254</sub>, BENZOL/n-HEPTAN/ACETONITRIL, 3:2:1, v/v/v)

Substanz	VIII	IX	X	XI	XII	DPPH*
Mol.- ber	403	550	697	334	394	—
Gew. gef.	408	544	682†	330	400	—
$R_f$ -Wert	0.65	0.56	0.54	0.55	0.58	0.69

\* DPPH = N,N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazyl.

† Bestimmung nach Trocknung während 20 Std. bei 115°/0.1 Torr.



jeweiligen langwelligen Bande der Radikale verfolgt. Mit 0.49, 0.51, 0.49, 1.03 und 1.52 Mol sind die experimentellen Werte mit den erwarteten in guter Übereinstimmung. Bei der präparativen Durchführung der Reaktionen werden die Hydrazinderivate III, IV, V, VI und VII sowie 3,5-Dicarbäthoxylutidin in jeweils 80–90%igen Ausbeuten isoliert. Im Umkehrung der beschriebenen Bestimmung ist das Goldschmidt-Radikal schon mit Erfolg zur quantitativen Bestimmung von Aminen und Phenolen<sup>15</sup> verwendet worden.

Die stöchiometrische Umsetzung von Hydrochinon mit jedem der Radikale ergibt ebenfalls fast momentan gelbe Lösungen, aus denen in guten Ausbeuten *p*-Benzochinon und das jeweilige Hydrazinderivat gewonnen wurden.

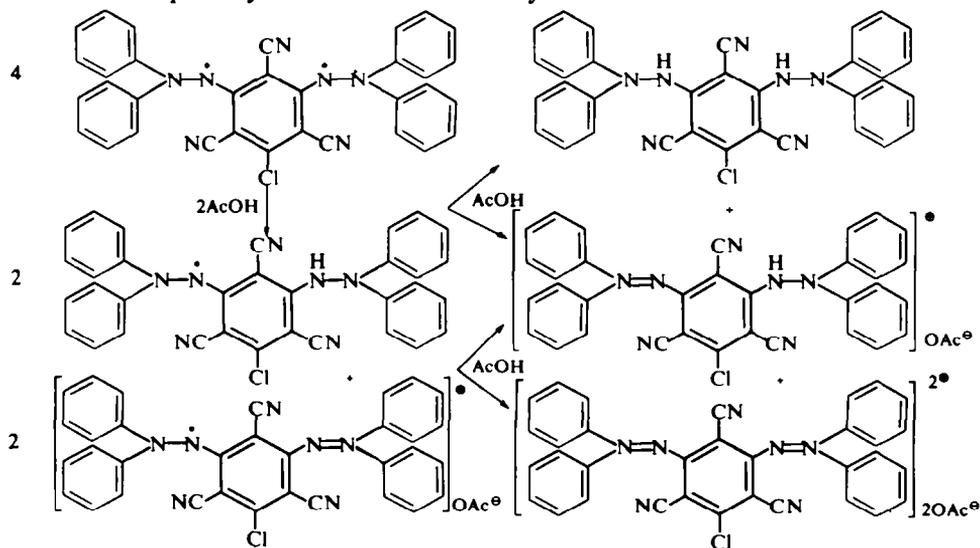
Bei quantitativen Mikrohydrierungen mit Lindlar-Katalysator in Dimethylformamid/Methanol nimmt das Monohydrazyl VIII 0.48 Mol Wasserstoff, das Dihydrazyl IX 1.03 Mol Wasserstoff auf. Der Wert für das Trihydrazyl X wurde mit 1.24 Mol zu niedrig gefunden. Wahrscheinlich ist die Umsetzung nicht quantitativ abgelaufen. Auch die Reduktion von X mit Lithiumaluminiumhydrid kommt nach anfänglich gutem Fortgang plötzlich zum Stillstand; die anfangs grüne ätherische Lösung wird über ungelöstem Bodenkörper von X völlig farblos. Es ist anzunehmen, dass durch Reduktion entstandenes, in Äther schwerlösliches, Trihydrazinoderivat V die Radikalkristalle umhüllt und so vor weiterer Reduktion schützt. Nach Zerreiben des Bodenkörpers wird die Lösung wieder grün und die Reaktion läuft weiter. Wenn man versucht, bei der Hydrierung unter Verwendung des aktiveren Palladium/Bariumsulfat-Katalysators auf den berechneten Wert von 1.5 Mol Wasserstoff zu kommen, erhält man keinen konstanten Endwert. Vermutlich werden bereits die Nitrilgruppen angegriffen oder die N-N-Bindung des Hydrazingerüsts reaktiv gespalten.

Leitet man in Chloroform-Lösungen der Radikale Stickstoffmonoxid ein, so schlägt zwar die Farbe der grünen Lösung von IX nach kirschrot um, ein kristallines Produkt kann aber nicht isoliert werden. Nach dem Dünnschichtchromatogramm ist ein Gemisch mehrerer Stoffe entstanden. Bei VIII, X, XI und XII ist subjektiv keine Farbänderung feststellbar. Mit Ausnahme von IX zeigen demnach die Radikale gegen Stickstoffmonoxid ähnliche Stabilität wie das N,N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazyl.<sup>1</sup> Dünnschichtchromatographisch sind aber auch bei diesen Substanzen

neben unverändertem Ausgangsprodukt weitere Produkte in geringeren Konzentrationen nachzuweisen, wie ebenfalls für das Goldschmidt-Radikal gefunden wurde.

Soweit bisher festgestellt werden konnte, sind die Radikale in kristalliner Form unbegrenzt haltbar. Auch zeigen Lösungen in den gebräuchlichen organischen Solventien nach Tagen keine Extinktionsabnahme. Bei dünn-schichtchromatographischen Reinheitsprüfungen machen sich jedoch bei allen Radikalen, das Diphenylpikrylhydrazyl inbegriffen, geringfügige Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Neben einem grösseren grünen Fleck, ca. 95% der Ausgangs-Verbindung entsprechend ( $R_f$ -Werte siehe Tabelle 3), erscheint mit kleinerem  $R_f$ -Wert ein kleiner violetter Fleck. Aus der Tatsache, dass sich das Bild nach weiteren Reinigungsversuchen nicht ändert, allen Verbindungen in gleicher Weise gemeinsam ist und alle übrigen gefundenen Daten nur mit den für die reinen Substanzen berechneten in Einklang zu bringen sind, ist zu schliessen, dass sich die zweite Komponente erst auf den Dünnschichtplatten bildet. Der Schluss wird durch das Ergebnis eines Versuches der präparativen Trennung der beiden Komponenten an einer Kieselgel-Säule gestützt. Nach kurzer Wanderungsstrecke hat sich die aufgetragene grüne Lösung durch Zersetzungsprodukte schmutzig-braun gefärbt.

Auch Zusatz von Säuren zu den Radikallösungen führt bei den mehrwertigen Radikalen im Verlauf von etwa 30 Stunden zu violetten Lösungen. Die Monoradikale behalten unter gleichen Bedingungen ihre ursprüngliche Lösungs-farbe. Doch sind im Dünnschichtchromatogramm auch hier neben ca. 80% unverändertem Ausgangsprodukt die Reduktionsprodukte III, VI und VII und jeweils eine langsamer laufende Komponente in vergleichbarer Konzentration zu finden. Ein ganz analoges Bild erhielten wir bei der Säurebehandlung von Diphenylpikrylhydrazyl. Dessen Zersetzung durch Trichloressigsäure ist auch schon von anderen Autoren beobachtet worden.<sup>16</sup> Die violetten Lösungen von IX und X enthalten die betreffenden Reduktionsprodukte IV und V neben jeweils wenigstens fünf weiteren Verbindungen mit geringeren  $R_f$ -Werten. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Disproportionierungen in Hydrazinderivate und Farbsalze handelt, wie sie von Kuhn *et al.* für Tetra-aza-pentenylradikale<sup>17</sup> und Verdazyle<sup>18</sup> formuliert wurden, z.B.:



Das Beispiel zeigt die Vielzahl der möglichen Produkte, die nicht einfach präparativ zu trennen sein dürften.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren der Radikale sind mit denen der entsprechenden Hydrazine kaum zu vergleichen, es bestehen starke Differenzen. Signifikant ist das Fehlen der NH-Valenzschwingungsbande bei  $3220\text{ cm}^{-1}$ . Für eine Schwächung des Dreifachbindungscharakters der  $\text{—CN}$ -Gruppe in den Radikalen spricht eine geringe aber deutliche langwellige Verschiebung der zugehörigen Valenzschwingung von  $2250$  nach  $2202\text{--}2230\text{ cm}^{-1}$ , verbunden mit einer unbedeutenden Intensitätserhöhung. Diese Veränderungen sind durch die Beweglichkeit der ungepaarten Elektronen zu erklären.

Im sichtbaren und ultravioletten Bereich geben alle Radikale ein dreibandiges Spektrum. Beim Goldschmidt-Radikal sind bisher nur zwei Absorptionen beobachtet worden.<sup>19</sup> Wir fanden aber, dass die längstwellige Bande lediglich unter der intensiveren mittleren Bande verborgen ist, sich aber als deutliche Schulter erkennen lässt (Abb. 1 und 2).

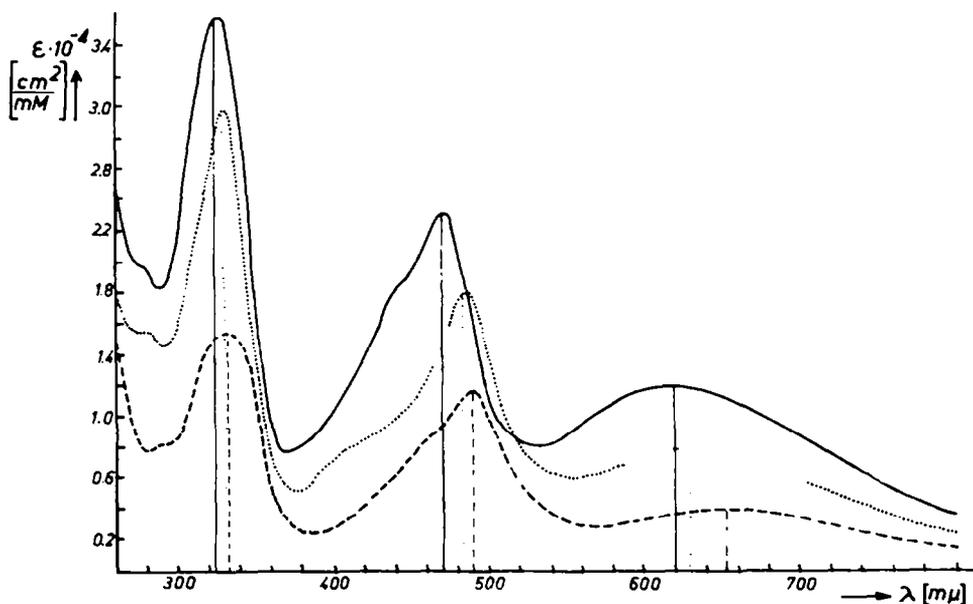


Abb. 1 Elektronenspektren der Radikale VIII, IX und X in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur; --- = VIII, ..... = IX, — = X.

Vergleicht man die Lage der Maxima der drei Banden von Mono-, Di- und Triradikal VIII, IX und X, so stellt man eine fortlaufende hypsochrome Verschiebung der Banden fest. Für die langwelligeren Banden verhalten sich die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten wie

$$\epsilon_{\text{VIII}} : \epsilon_{\text{IX}} : \epsilon_{\text{X}} = 1 : 2 : 3 \cdot 1$$

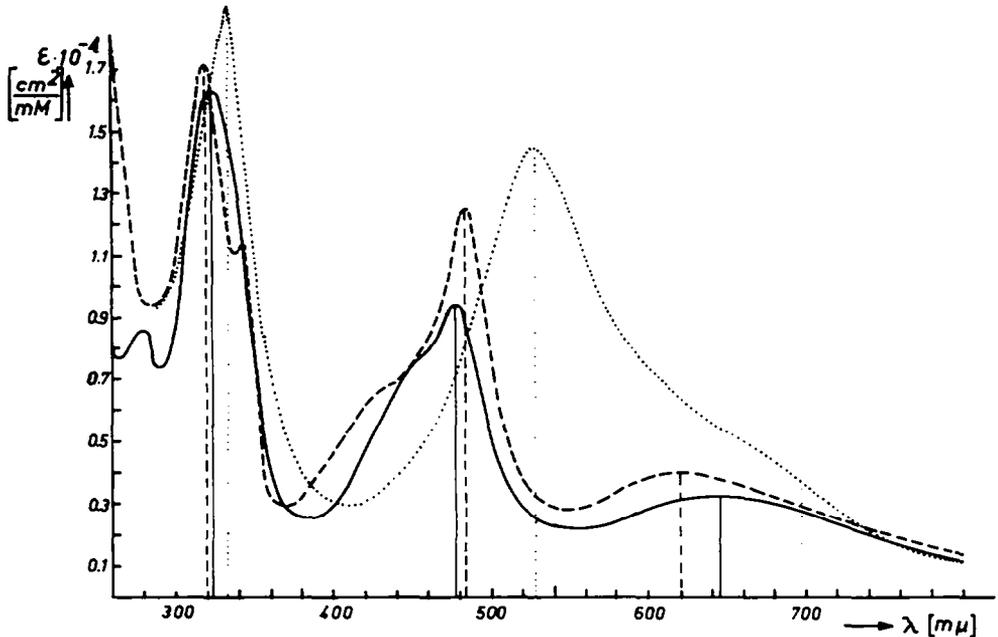


Abb. 2 Elektronenspektren der Radikale XI, XII und Diphenylpicrylhydrazyl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur; — = XI, --- = XII, ..... = Diphenylpicrylhydrazyl

Die gleiche Additivität wird von den Oszillatorenstärken (berechnet nach lit.<sup>20</sup>) widergespiegelt:

$$f_{\text{VII}}:f_{\text{IX}}:f_{\text{X}} = 0.9:2:3.2 \text{ (vgl. Tabelle 4).}$$

TABELLE 4. EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN, OSZILLATORENSTÄRKEN UND LAGE DER MAXIMA IN DEN ELEKTRONENSPEKTREN DER RADIKALE (IN METHYLENCHLORID BEI RAUMTEMPERATUR)

Substanz	Lösungsfarbe	$\lambda$ (m $\mu$ )		
		$\epsilon \cdot 10^{-3}$ (cm <sup>2</sup> /mMol)	$f$ (cm/mMol)	
VIII	grüngelb	653.2	489.5	331.4
		3.76	11.7	15.6
		0.08	0.14	0.26
IX	gelbgrün	628.8	485.3	330.0
		7.50	18.0	29.6
		0.18	0.26	0.45
X	grasgrün	620.0	471.7	324.3
		11.7	23.0	35.8
		0.29	0.32	0.72
XI	grasgrün	646.1	477.9	323.5
		3.24	9.39	16.2
		0.07	0.10	0.34
XII	grasgrün	620.0	484.5	320.0
		3.97	12.5	17.1
		0.11	0.11	0.39

Diese Additivität der Extinktionskoeffizienten und Oszillatorenstärken zeigt die doppelte und dreifache Konzentration des chromophoren Systems in IX und X gegenüber VIII an. Im Konzentrationsbereich zwischen  $3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-6}$  Mol/L sind die molaren Extinktionskoeffizienten konzentrationsunabhängig, d.h. einmal mehr: Die Verbindungen sind nicht assoziiert. Die Lage der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit vom Lösungsmittel variiert bei den Verbindungen der homologen Reihe nur geringfügig. Regelmässigkeiten zwischen Wellenlänge und Z-Werten nach Kosower<sup>21</sup> sind für die lang- und kurzwelligeren Banden kaum festzustellen. Die mittleren Banden dagegen zeigen eine geringe, aber deutliche bathochrome Verschiebung mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels. Das deutet darauf hin, dass bereits am Grundzustand des Chromophors, der zur mittleren Bande Veranlassung gibt, polare Strukturen in grösserem Umfang beteiligt sind (Tabelle 5).

TABELLE 5. LAGE DER LANGWELLIGEN UND MITTLEREN ABSORPTIONSMAXIMA VON VIII, IX UND X IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Substanz	Acetonitril	Aceton	Methylenchlorid	Benzol
			$\lambda$ (m $\mu$ )	
VIII	655.4	654.5	653.2	652.7
	484.0	484.9	489.5	489.4
IX	629.1	627.0	628.8	630.0
	481.5	482.4	485.3	485.6
X	623.0	621.9	620.0	621.9
	467.4	468.2	471.7	471.2

Die Elektronenspinresonanz-Spektren der Radikale wurden bei Raumtemperatur in Chloroform aufgenommen. Bei den Monoradikalen VIII, XI und XII beobachtet man eine Aufspaltung in fünf Linien (Abb. 3) a und b, was zu dem Schluss führt, dass in allen Fällen das ungepaarte Elektron gleichmässig auf die beiden Hydrazinstickstoffatome verteilt ist. Entsprechend ist das Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1. Eine weitere Aufspaltung der einzelnen Linien, die bei endlicher Aufenthaltszeit des Radikalelektrons in den Phenylringen durch Kopplung mit den Ringprotonen stattfinden müsste, kann nicht beobachtet werden. Dafür dürfte aber auch die Auflösung des verwendeten Geräts unter den gewählten Bedingungen nicht ausreichend sein. Im Gegensatz zu den Monoradikalen, findet man in den ESR-Spektren der beiden mehrwertigen Radikale IX und X keine Hyperfeinstruktur, sondern nur eine breite Resonanzlinie (Abb. 4 am Beispiel von 2,4,6-Tricyanphenyl-1,3,5-tris-(N',N'-diphenylhydrazyl)). Dieses Verhalten lässt sich in erster Linie auf Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronenspins zurückführen. Ähnliches Verhalten wurde bereits bei anderen mehrwertigen Radikalen beobachtet.<sup>22, 23</sup> Unterhalb 170° K ist der Beginn einer Aufspaltung zu erkennen, wie Abb. 5 am Beispiel des 2,4,6-Tricyan-5-chlorphenyl-1,3-bis-(N',N'-diphenylhydrazyls) zeigt.

Es ist zu erwarten, dass bei noch tieferen Temperaturen eine weitere Auflösung in Richtung auf eine deutliches Fünf-Linien-Spektrum erfolgt. Die Untersuchung gefrorener Lösungen mit der Elektronenspinresonanz ist geplant.

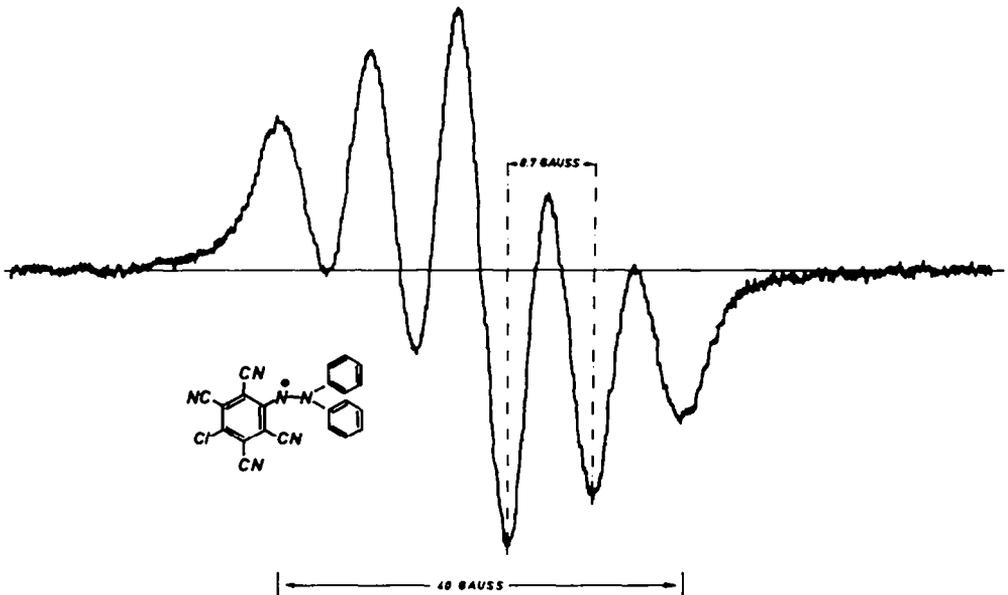
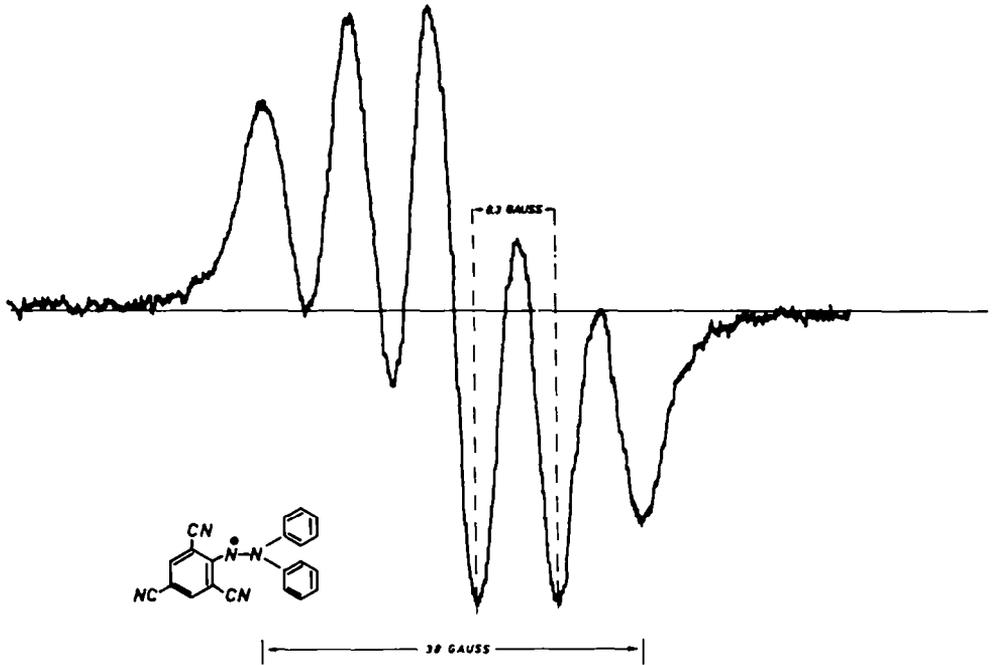


Abb. 3a ESR-Spektren der Radikale XI und XII in Chloroform bei Raumtemperatur.

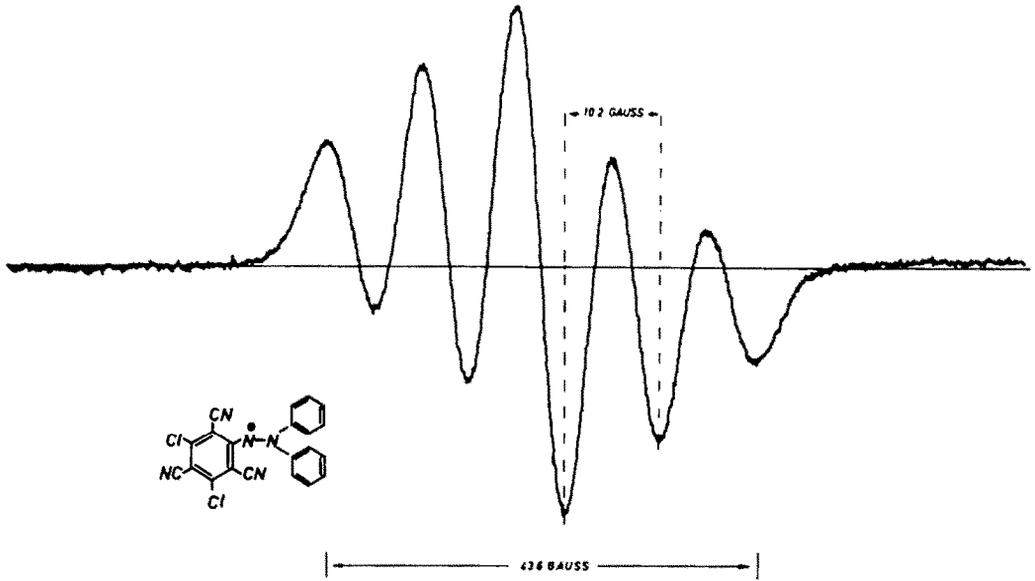


Abb. 3b ESR-Spektrum des Radikals VIII in Chloroform bei Raumtemperatur

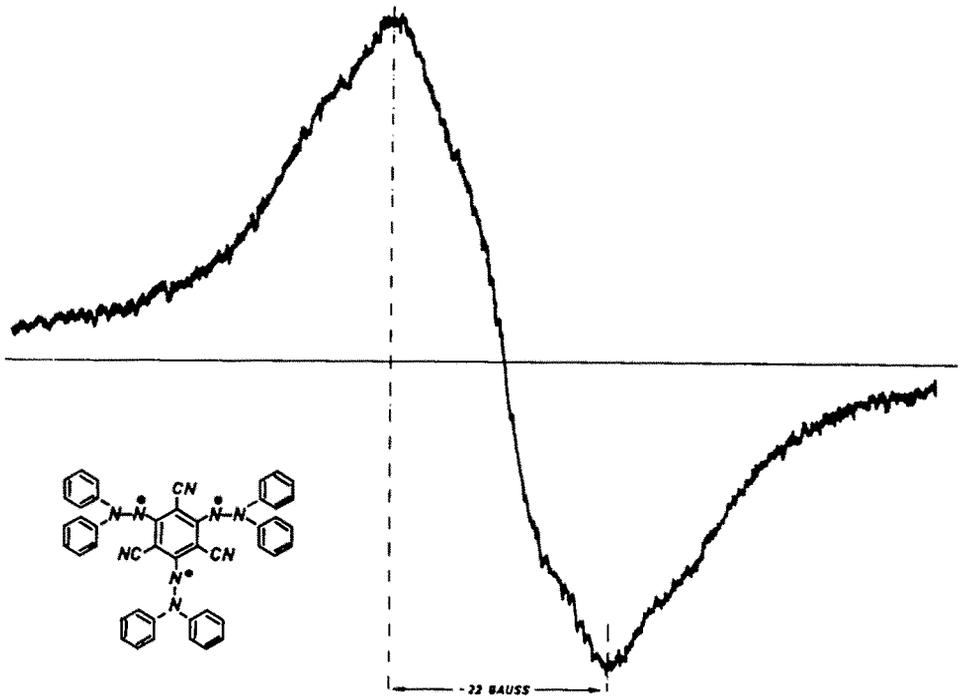


Abb. 4 ESR-Spektrum des Triradikals X in Chloroform bei Raumtemperatur.

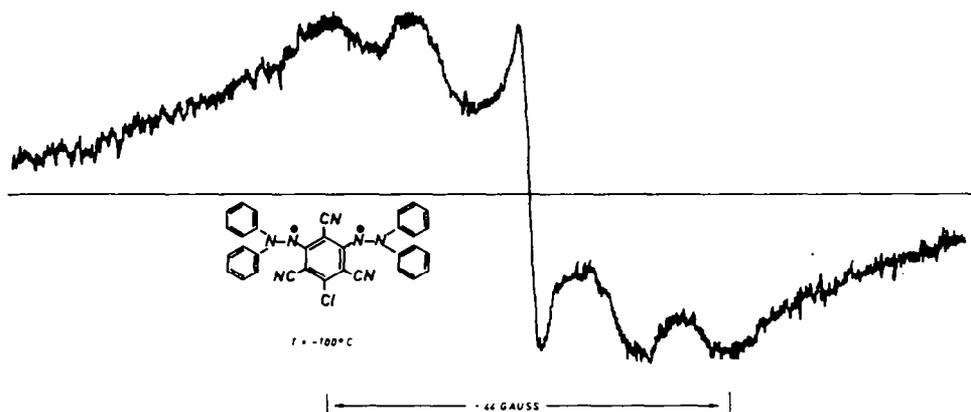


Abb. 5 ESR-Spektrum des Diradikals IX in Methylenchlorid bei 170° K.

### Magetische Eigenschaften

Die paramagnetischen Suszeptibilitäten und die magnetischen Momente wurden mit Hilfe des paramagnetischen Suszeptibilitätseffektes bei der Protonenresonanz untersucht.<sup>24</sup> Gemessen wurde die Verschiebung  $\Delta f$  des  $^1\text{H}$ -Resonanzsignals von Acetonitril (10%ige Lösung in Nitromethan) unter dem Einfluss von durchschnittlich 20 mg/ml Radikal in einem Varian-A60-Gerät bei einer Messfrequenz von 60 Megaherz. In Tabelle 6 sind die Konzentrationen, die Verschiebungen und die

TABELLE 6. MAGNETISCHE SUSZEPTIBILITÄTEN UND MAGNETISCHE MOMENTE DER RADIKALE\*

Substanz	VIII	IX	X†	XI	XII		
$m$ (g/ml)	0.0200	0.0113	0.0155	0.0109	0.0207	0.0095	0.0195
$\Delta f$ (Herz)	7.4	4.9	9.4	1.9	4.7	1.2	5.2
$\chi \cdot 10^6$ (cm <sup>3</sup> /g)	2.59	3.10	4.47	1.03	1.45	0.64	1.77
$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ (cm <sup>3</sup> /g)	1046	1705	3122	344	485	252	697
$\chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} \cdot 10^6$ (cm <sup>3</sup> /g)	-225	-327	-429	-198	-198	-219	-219
$\chi_{\text{Mol}}^{\text{para}} \cdot 10^6$	Ber.	1260	2400	3780	1200	1200	1200
	Gef.	1271	2032	3551	542	683	471
$T$ (°K)	295	309	295	309	309	309	309
$\mu/\mu_B$	Ber.	1.73	2.45	3.00	1.73	1.73	1.73
	Gef.	1.74	2.25	2.92	1.15	1.31	1.09

\*  $\chi_s = -0.37 \cdot 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>/g).

† Alle Werte umgerechnet auf benzolfreie Substanz.

daraus berechneten Werte für die magnetischen Eigenschaften der Radikale zusammengestellt. Wir rechneten unter Vernachlässigung des Gliedes

$$\frac{\chi_s(d_s - d_i)}{m},$$

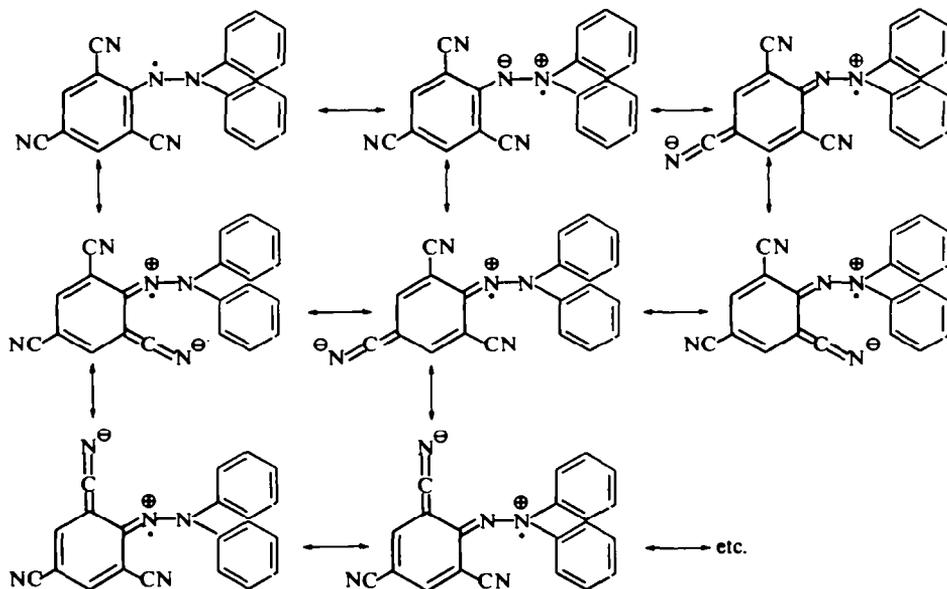
da in den verwendeten durchschnittlich 2%igen Lösungen  $(d_s - d_i)$  annähernd gleich Null ist. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten erhielten wir aus den in lit.<sup>25</sup> angegebenen Pascalschen Konstanten unter Berücksichtigung konstitutiver Korrekturkonstanten.

Die Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und theoretischen Werten für die Radikale VIII, IX und X kann man als gut bis ausreichend bezeichnen (Fehler der paramagnetischen Suszeptibilität für das Diradikal IX: -15%), wenn man die bei den NMR-Messungen<sup>24</sup> und durch die Berechnung des Diamagnetismus aus den Pascal-Konstanten möglichen Fehler berücksichtigt. Die Werte für die Radikale XI und XII liegen zu niedrig und zwar ausserhalb der methodisch bedingten Fehlergrenzen. Es sei in diesem Zusammenhang auf ein erstaunliches Phänomen besonders hingewiesen: Entgegen experimentellen Erfahrungen und theoretischen Erwartungen in allen bisher bekannten Fällen nimmt die Mol-Suszeptibilität dieser beiden Verbindungen mit steigender Radikalkonzentration in den Messproben zu. Durch Untersuchung der Suszeptibilitäten und der Elektronenspektren in Abhängigkeit von Radikalkonzentration und Messtemperatur sollen weitere Aufschlüsse über diese Erscheinung erhalten werden.

### Diskussion

Besonders die chemischen Experimente haben eine grosse Stabilität der Radikale erwiesen, die der des N,N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazyls nicht nachsteht. Wenn dies im Falle der Monoradikale VIII, XI und XII wegen der grossen Ähnlichkeit der stabilisierenden Effekte von Nitro- und Cyangruppen<sup>7</sup> nicht besonders überraschend ist, war eine derartige Stabilität der Hydrazyle mit mehreren ungepaarten Elektronen nicht ohne weiteres zu erwarten. 1,3-Bis-(N',N'-diphenylhydrazino)2,4,6-trinitrobenzol lässt sich vergleichsweise nur zu einem instabilen Monoradikal oxidieren, das nicht in kristalliner Form zu gewinnen ist. Beim Versuch der weiteren Oxidation zu einem Dihydrazyl kann nur ein diamagnetisches Produkt nachgewiesen werden.<sup>26</sup> (Dieses Ergebnis steht allerdings im Widerspruch zu späteren Veröffentlichungen anderer Autoren, in denen nach der gleichen Methode die Oxidation der genannten Verbindung zu einem sehr instabilen Biradikal beschrieben wird<sup>27a,b</sup>). Im übrigen sind in der Hydrazylreihe nur Doppelradikale bekannt geworden, in denen zwei N,N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazyl-Teile über zwei kovalente Bindungen durch nicht zur Konjugation befähigte Gruppen verknüpft sind.<sup>27a,28</sup> Die Existenz und grosse Stabilität der hier beschriebenen Hydrazyle lässt sich am treffendsten durch die Möglichkeit zur Ausbildung einer Vielzahl dipolarer Resonanzstrukturen beschreiben, z.B. für XI: siehe s.15.

Für die übrigen Radikale gilt natürlich das Gleiche. Da XII etwa die gleiche Stabilität wie die anderen Radikale aufweist, kann man schliessen, dass ein mesomeriefähiger elektronegativer Substituent in p-Stellung zum Radikalzentrum für die Stabilisierung nicht unbedingt erforderlich ist. So konnte zum Beispiel auch N,N-Diphenyl-N'-(2,6-dinitrophenyl)hydrazyl kristallisiert erhalten werden, dagegen nicht das 2,4-



Isomere.<sup>29</sup> Diese Differenz wurde von den Autoren auf die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse in den beiden Verbindungen zurückgeführt, indem im 2,6-Isomeren das ungepaarte Elektron durch die beiden voluminösen Nitrogruppen in ortho-Stellung gegen Angriffe von "ausen" abgeschirmt ist. Dann müssten aber auch Verbindungen, in denen der Pikrylrest mit mehreren Diphenylhydrazylresten verknüpft ist, entgegen den experimentellen Erfahrungen, stabil sein. Wahrscheinlich ist es gerade der grosse Raumbedarf der Nitro- im Vergleich zu den Nitrilgruppen, durch den bei zwei oder drei Hydrazylresten pro Pikrylrest eine koplanare Einstellung des Moleküls und damit eine optimale Mesomeriestabilisierung verhindert wird. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse des N,N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazyls, nach denen das Molekül im Kristall keine planare Konformation hat,<sup>30</sup> brauchen dazu nicht im Widerspruch zu stehen, da die Verhältnisse in Lösung völlig anders sein werden. Für die Bedeutung mesomerer Effekte, vielleicht neben einer gewissen sterischen Abschirmung durch Substituenten, erhielten wir auch Hinweise aus Versuchen mit N,N-Diphenylhydrazin-Derivaten, in denen anstelle des Pikrylrestes im Goldschmidt-Radikal Heteroaromaten eingeführt waren (vgl. dazu lit.<sup>31</sup>). Über diese Arbeiten soll demnächst berichtet werden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### Allgemeine Methoden

*Molekulargewichtsbestimmungen* erfolgten in einem Dampfdruckosmometer der Fa. Mechrolab. Als Lösungsmittel wurde entweder Chloroform oder Benzol (p. a. -Qualitäten der Fa. Merck) verwendet.

*Dünnschichtchromatogramme* wurden, wenn nicht anders angegeben, auf Kieselgel-G (Fa. Merck) in Benzol/n-Heptan/Acetonitril, 3:2:1, v/v/v, angefertigt. Entwicklung erfolgte durch Besprühen mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Einstellen des Chromatogramms in einen mit Joddampf gesättigten Chromatografietank.

**Kristalllösungsmittel.** Man erhitzt die Proben im Vakuum bei 0.1 Torr auf 110–115°. Das entweichende Lösungsmittel wurde in einem mit flüssiger Luft gekühlten Këlbchen ausgefroren und nach zweistündigem Erhitzen der Proben in Methylenchlorid aufgenommen. Einwaagen: 300–800 mg. Durch Vergleich der Ultrarot-Spektren mit den Spektren authentischer Verbindungen erfolgte der qualitative Nachweis. Durch Bestimmung des Gewichtsverlustes nach Trocknung über 20 Stunden bei 110° und 0.1 Torr wurde die Lösungsmittelmenge quantitativ bestimmt. Vor der Einwaage wurden die Substanzen bei Zimmertemperatur getrocknet.

**Umsetzung der Radikale mit Stickstoffmonoxid.** Im Mittel wurden 0.5 mMol des betreffenden Radikals in 50 ml trockenem Chloroform gelöst. Bei Zimmertemperatur wird nach lit.<sup>32</sup> zwei Stunden Stickstoffmonoxid eingeleitet. Nach dem Eindampfen wird jeweils eine Probe des zurückbleibenden Lacks dünn-schichtchromatographisch analysiert.

**Quantitative Bestimmung der Reduktionsäquivalente mit 3.5-Dicarbäthoxy-1.4-dihydrolutidin.** In 1 cm-Quarzküvetten werden bei Zimmertemperatur zu 2.5 ml 0.5–1.5 · 10<sup>-4</sup> molarer Lösungen des zu bestimmenden Radikals in Chloroform 1 ml einer 1.3 · 10<sup>-4</sup> molaren Lösung von 3.5-Dicarbäthoxy-1.4-dihydrolutidin pipettiert. Im Cary-Spektralphotometer verfolgt man die Extinktionsabnahme der langwelligen Banden (oberhalb 600 mμ) bis zum konstanten Endwert. Aus der End- gegenüber der Anfangsextinktion berechnet sich unter Berücksichtigung der Verdünnung der Verbrauch an Radikal für die gegebene Menge Dihydrolutidin.

**Ultrarotspektren** wurden in Kaliumbromid-Presslingen aufgenommen. Gerät: Perkin-Elmer, Infracord Spectrophotometer, Modell 137.

**Elektronenspektren** wurden im Cary, Recording Spectrophotometer, Modell 14 M-50, aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Uvasole der Fa. Merck. Die Maxima wurden mit einer Geschwindigkeit von 0.25 mμ/sec bestimmt.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### Herstellung der Verbindungen

**2,4,6-Tricyanchlorbenzol** wurde aus Chlormesitylen analog der Bromverbindung nach lit.<sup>8</sup> hergestellt. Beim Dehydratisierungsschritt erhält man nach 12-stündigem Kochen Ausbeuten von 98–99%. Derbe Nadeln, die beim Absaugen verwittern (aus Benzol). Fp: 167–168°. (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub>, Ber: C, 57.6; H, 1.1; Cl, 18.9; N, 22.4; Gef: C, 57.5; H, 1.3; Cl, 18.7; N, 22.6%.)

**p-Dichlortetracyanbenzol.** 29.5 g 2,5-Dimethoxy-3,6-dichlorterephthalsäure<sup>33</sup> trägt man unter Röhren im Verlauf von 20–30 Min. in 50 ml Chlorsulfonylisocyanat ein.<sup>34</sup> Anschliessend hält man die Temperatur noch 30 Min. bei 50–60° und dampft dann unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum ein. Den festen Rückstand versetzt man, anfangs unter Eiskühlung, mit 50 ml Dimethylformamid, sodass sich die Temperatur auf 45–55° einstellt. Anschliessend wird noch etwa 15 Min. geschüttelt bis eine einheitliche Suspension entstanden ist und auf Eis gegossen. Die abgeschiedene feste, aber etwas klebrige Masse wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. 15.1 g weisse Nadeln von 2.5-Dicyan-3,6-dichlorhydrochinondimethyläther, entspr. 58.8% d.Th. Fp: 209–212° (lit.<sup>33</sup> 213°).

Die weitere Umsetzung dieser Verbindung zu Tetracyanhydrochinon erfolgt nach lit.<sup>33</sup> Zur Herstellung des p-Dichlortetracyanbenzols werden nach Friedrich<sup>10a</sup> 4.5 g Tetracyanhydrochinon mit 11 g Phosphor-pentachlorid in 55 ml Phosphoroxidtrichlorid 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten giesst man das braune Reaktionsgemisch auf 350 g Eis, filtriert das ausgefallene Produkt ab und trocknet es im Vakuum über Ätzkali. 4.3 g, entspr. 81% d.Th. Fp: ab 225° Zersetzung (Eisessig).

**N,N-Diphenyl-N'-(3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenyl)hydrazin (III).** Zur siedenden Lösung von 5.4 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (0.02 M) in 200 ml absolutem Benzol lässt man unter Röhren 7.5 g N,N-Diphenylhydrazin (0.04 M) in 50 ml Acetonitril während 5–6 Stunden zutropfen. Man rührt noch eine Stunde weiter, lässt abkühlen, saugt ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 100 ml heissem Äthanol aufgenommen. Über Nacht kristallisieren 5.5 g = 68% d.Th. III in gelben Nadeln aus. Zur Analyse wird dreimal aus Benzol umkristallisiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Fp: 189–192° unter Zersetzung. (C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub> = III + 1 Benzol, Ber: C, 67.2; H, 3.6; Cl, 14.7; N, 14.5; Gef: C, 66.7; 3.4; Cl, 14.6; N, 14.6%) Nach Trocknen bei 100° im Vakuum (C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, Ber: C, 62.4; H, 2.7; Cl, 17.5; N, 17.3; Gef: C, 62.1; H, 2.3; Cl, 17.5; N, 17.7%.)

**1,3-Bis-(N,N'-diphenylhydrazino)5-chlor-2,4,6-tricyanbenzol (IV).** Zur siedenden Lösung von 5.4 g I (0.02 M) in 50 ml Acetonitril lässt man unter Röhren 15 g N,N-Diphenylhydrazin (0.08 M) in 50 ml frisch destilliertem Dimethylformamid während einer Stunde zutropfen. Danach kocht man noch drei Stunden am Rückfluss und dampft anschliessend im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 100 ml heissem

Äthanol aufgenommen. Nach 12 Stunden bei 0° saugt man ab: 8.5 g = 74.5% d.Th. Beim Umkristallisieren aus Aceton fällt IV in feinen schwach gelben Kristallen an, die 2 Mol Aceton enthalten und bei 128° unter Zersetzung schmelzen. ( $C_{39}H_{34}ClN_7O_2 = IV + 2 \text{ Aceton}$ ; Ber: C, 70.1; H, 5.1; Cl, 5.3; N, 14.7; Gef: C, 70.3; H, 5.1; Cl, 5.6; N, 14.6%)

1,3,5-Tris-(N,N'-diphenylhydrazino)2,4,6-tricyanbenzol (V). Unter Rühren lässt man bei Raumtemperatur zur Lösung von 4.2 g 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol (0.02 M) in 50 ml Acetonitril während 30 Min. 22.5 g N,N-Diphenylhydrazin (0.12 M) in 100 ml Acetonitril zutropfen. Die Mischung wird anschliessend noch zwei Stunden am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen im Vakuum eingedampft. Den Rückstand extrahiert man mit etwa 100 ml heissem Benzol, versetzt die dunkle Lösung mit ca. 80 ml Petroläther und lässt kristallisieren. Das Produkt schmilzt bei 96° (unscharf) und lässt sich an einer Kieselgel-S-Säule mit Benzol/Methanol, 9:1, v/v, in zwei Komponenten auftrennen. Die schneller laufende ist V, die langsamer laufende ist 1,3-Bis-(N,N'-diphenylhydrazino)5-fluor-2,4,6-tricyanbenzol. Es schmilzt nach Umkristallisieren aus Chloroform bei 128° (allmähliche Zersetzung), ( $C_{33}H_{22}FN_7$ , Ber: C, 74.0; H, 4.1; N, 18.3; Gef: C, 73.9; H, 4.0; N, 17.9%)

Setzt man im beschriebenen Ansatz 25 g N,N-Diphenylhydrazin (0.136 M) ein, wäscht das Kristallisat mit Acetonitril und kristallisiert aus Acetonitril um, erhält man 11.6 g = 70.7% d.Th. reines V, das drei Mol Acetonitril enthält. Fp: 162–164° unter Zersetzung. ( $C_{51}H_{41}N_{12} = V + 3 \text{ Acetonitril}$ ; Ber.: C, 74.5; H, 5.0; N, 20.4; Gef: C, 74.5; H, 4.7; N, 19.7%)

N,N-Diphenyl-N'-(2,4,6-tricyanphenyl)hydrazin (VI). 1.9 g 2,4,6-Tricyanchlorbenzol (0.01 M) werden in 5 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, mit 3.7 g N,N-Diphenylhydrazin versetzt (0.02 M) und unter Rühren 16 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird im Vakuum eingedampft und der zurückbleibende fast schwarze Sirup in 20 ml Äthanol aufgenommen. Nach 20-stündigem Stehen bei 0° haben sich 2.0 g gelbe Kristalle abgeschieden, entsprechend 58% d.Th. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser ist die Verbindung analysenrein und schmilzt bei 208–209° unter Zersetzung. ( $C_{21}H_{13}N_5$ , Ber: C, 75.2; H, 3.9; N, 20.9; Gef: C, 75.2; H, 4.0; N, 20.9%)

N,N-Diphenyl-N'-(p-chlortetracyanphenyl)hydrazin (VII). 0.6 g p-Dichlortetracyanbenzol (2.4 mM) erhitzt man zusammen mit 1.0 g N,N-Diphenylhydrazin (5.43 mM) in 5 ml trockenem Dimethylformamid 8 Stunden auf dem Dampfbad. Die tief rotbraune Lösung wird im Vakuum eingedampft und der zurückbleibende dunkle Sirup in 15 ml Äthanol aufgenommen. Beim Anreiben erfolgt Kristallisation und nach zweitägigem Stehen bei 0° haben sich 0.85 g rostrote Kristalle abgeschieden, entsprechend 89.5% d.Th. Fp nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther: 200–201° unter Zersetzung. ( $C_{22}H_{11}ClN_6$ , Ber: C, 66.9; H, 2.8; Cl, 9.0; N, 21.3; Gef: C, 67.1; H, 3.2; Cl, 9.1; N, 21.1%)

N,N-Diphenyl-N'-(3,5-dichlor-2,4,6-tricyanphenyl)hydrazyl (VIII). 1 g III (2.08 mM) werden in 50 ml trockenem Chloroform gelöst und 5.0 g geglühtes Natriumsulfat zugegeben. Nachdem man den verschlossenen Kolben 10 Min. gerührt hat, werden 2.4 g aktives Bleidioxid (10 mMol) zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tief grüngelb. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit Chloroform, bis dieses farblos abläuft und dampft das Filtrat und die Waschlösungen im Vakuum ein. Es bleibt ein dunkler Lack zurück, der in heissem Benzol gelöst und mit etwa dem gleichen Volumen n-Heptan versetzt wird. Es scheiden sich 0.85 g kohleartige Kristalle mit teilweisem Oberflächenglanz ab, entsprechend 85% d.Th. Fp nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/n-Heptan: 185–186° unter Zersetzung. Die Substanz enthält ein Mol Benzol. Aus Essigester kristallisiert VIII nach Heptanzusatz lösungsmittelfrei in schönen, fast schwarzen metallisch glänzenden Nadelchen vom gleichen Schmelzpunkt. ( $C_{21}H_{10}Cl_2N_5$ , Ber: C, 62.5; H, 2.5; Cl, 17.4; N, 17.6; Gef: C, 62.1; H, 2.2; Cl, 17.6; N, 17.7%)

2,4,6-Tricyan-5-chlorphenyl-1,3-bis-(N,N'-diphenylhydrazyl) (IX). 0.6 g IV (0.9 mM) werden mit 2.5 g aktivem Bleidioxid (10.4 mM) unter Zusatz von 5.0 g geglühtem Natriumsulfat in 50 ml Chloroform oxidiert. Nach Filtration und Eindampfen bleibt ein dunkler Lack zurück, der aus Benzol/n-Heptan in feinen schwarzen, metallisch glänzenden Kristallen anfällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Fp nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/n-Heptan: 190° (Zersetzung). ( $C_{33}H_{20}ClN_7$ , Ber: C, 72.1; H, 3.7; Cl, 6.5; N, 17.8; Gef: C, 73.4; H, 4.1; Cl, 7.2; N, 17.2%)

2,4,6-Tricyanphenyl-1,3,5-tris-(N,N'-diphenylhydrazyl) (X) 1 g V (1.22 mM) wird analog III und IV mit 4 g aktivem Bleidioxid oxidiert (16.7 mM). Der Eindampfrückstand der Chloroformlösung ist auch wieder lackartig, wird aber aus Benzol/n-Heptan in schwarzen glänzenden Kristallen erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ. Fp nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/n-Heptan: 105–107° unter Zersetzung. Die Verbindung enthält drei Mol Benzol. ( $C_{63}H_{48}N_9 = X + 3 \text{ Benzol}$ ; Ber: C, 81.3; H, 5.2; N, 13.5; Gef: C, 79.3; H, 5.1; N, 13.7%;  $C_{45}H_{30}N_9$  für benzolfreie Substanz; ber. nach Trocknung bei

0.4 Torr/65°, 20 h: C, 77.6; H, 4.3; N, 18.1; Gef: C, 78.7; H, 5.1; N, 17.2%. Nach Trocknung bei 0.4 Torr/115°, 20 h, Gef: C, 74.8; H, 3.8; N, 16.4%—bereits Zersetzung.)

*N,N*-Diphenyl-*N'*-(2,4,6-tricyanphenyl)hydrazyl (XI). 0.8 g VI (2.4 mM) werden in 50 ml trockenem Chloroform mit 3 g geglühtem Natriumsulfat und 1.5 g aktivem Bleidioxid (6.3 mM) 2 Stunden geführt. Anschliessend wird filtriert, eingedampft und der zurückbleibende Lack aus Essigester/*n*-Heptan kristallisiert. Ausbeute: 700 mg = 87.5% d.Th. fast schwarze metallisch grünlich schimmernde Blättchen. Fp: ab 156° Zersetzung. (C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>, Ber: C, 75.4; H, 3.6; N, 20.9; Gef: C, 75.6; H, 3.6; N, 20.8%.)

*N,N*-Diphenyl-*N'*-(*p*-chlorotetracyanphenyl)hydrazyl (XII). 0.5 g VII (1.26 mM) in 25 ml Chloroform werden unter Zusatz von 1.5 g geglühtem Natriumsulfat mit 1 g aktivem Bleidioxid (4.2 mM) durch zweistündiges Rühren oxidiert. Der nach Filtration und Eindampfen erhaltene Lack kristallisiert aus Benzol/*n*-Heptan in schwarzen glänzenden Kristallen. Ausbeute: 0.45 g = 90% d.Th.; Fp: 189–190° unter Zersetzung. (C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>6</sub>, Ber: C, 67.1; H, 2.6; Cl, 9.0; N, 21.3; Gef: C, 66.9; H, 2.7; Cl, 9.3; N, 21.3%.)

Herrn Dr. H. J. Friedrich danken wir für die Ausführung der NMR-Messungen, Herrn Dipl.-Chem. K. Markau für die Aufnahme der ESR-Spektren und Herrn H. Trischmann für die Durchführung der quantitativen Mikrohydrierungen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, der Farbwerke Höchst A.G. für kostenlose Lieferung wertvoller Chemikalien.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> St. Goldschmidt und K. Renn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 628 (1922).
- <sup>2</sup> R. O. Matevosyan, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 133 (1964); *Chem. Abstr.* **60**, 10575 (1964);
- <sup>3</sup> L. I. Stashkov und R. O. Matevosyan, *Ibid.* **34**, 137 (1964); *Chem. Abstr.* **60**, 10575 (1964);
- <sup>4</sup> M. A. Ikrina und R. O. Matevosyan, *Ibid.* **33**, 3897 (1964); *Chem. Abstr.* **60**, 9176 (1964);
- <sup>5</sup> B. M. Kozyrev, Yu. V. Yablokov, R. O. Matevosyan, M. A. Ikrina, A. V. Il'yarov, Yu. M. Ryzhmanov, L. I. Stashkov und L. F. Shatrakov, *Optika i Spektroskopiya* **15**, 625 (1963); *Chem. Abstr.* **60**, 4982 (1964);
- <sup>6</sup> Yu. M. Ryzhmanov, Yu. V. Yablokov, B. M. Kozyrev, R. O. Matevosyan und L. I. Stashkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **156**, 106 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 2942 (1964);
- <sup>7</sup> R. O. Matevosyan, L. A. Petrov und N. I. Abramova, *Zh. Organ. Khim.* **1**, 1682 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 721 (1966);
- <sup>8</sup> L. A. Petrov, R. O. Matevosyan und V. D. Galyaminskikh, *Ibid.* **1**, 1679 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 5064 (1966);
- <sup>9</sup> L. I. Stashkov und R. O. Matevosyan, *Ibid.* **1**, 556 (1965); *Chem. Abstr.* **63**, 1720 (1965);
- <sup>10</sup> M. M. Chen, A. F. D'Adamo, Jr., und R. I. Walter, *J. Org. Chem.* **26**, 2721 (1961).
- <sup>11</sup> M. A. Ikrina und R. O. Matevosyan, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 142 (1964); *Chem. Abstr.* **60**, 10575 (1964).
- <sup>12</sup> R. O. Matevosyan und M. A. Ikrina, *Ibid.* **33**, 3903 (1963); *Chem. Abstr.* **60**, 9176 (1964).
- <sup>13</sup> J. Turkevich, P. F. Oesper und C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1179 (1942).
- <sup>14</sup> J. A. Brivati, J. M. Gross, M. C. R. Symons und D. J. A. Tinling, *J. Chem. Soc.* 6504 (1965); M. M. Chen, K. V. Sane, R. I. Walter und J. A. Weil, *J. Phys. Chem.* **65**, 713 (1961).
- <sup>15</sup> M. J. S. Dewar und P. J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3548 (1962).
- <sup>16</sup> K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, *Tetrahedron* **23**, 1845 (1967).
- <sup>17</sup> J. Bretschneider, Dissertation Freiburg i. Br. (1966).
- <sup>18</sup> K. Friedrich, unveröffentlichte Ergebnisse;
- <sup>19</sup> O. W. Webster, M. Brown und R. E. Benson, *J. Org. Chem.* **30**, 3250 (1965).
- <sup>20</sup> F. Klages in G. M. Schwab, *Katalyse in der organischen Chemie* Bd. 2; S. 260. Springer-Verlag, Wien (1943).
- <sup>21</sup> R. Kuhn und I. Hammer, *Chem. Ber.* **83**, 414 (1950).
- <sup>22</sup> W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H. G. Drössler, W. Rhode, F. Thater und H. Uffmann, *Angew. Chem.* **69**, 331 (1957); J. J. Lothe und G. Eia, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1535 (1958).
- <sup>23</sup> E. A. Braude, A. G. Brook und R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 3574 (1954).
- <sup>24</sup> G. J. Papariello und M. A. M. Jamish, *Analyt. Chem.* **37**, 899 (1965); **38**, 211 (1966).
- <sup>25</sup> R. O. Matevosyan, L. U. Kholevinskaya und A. K. Chirkov, *Zh. Org. Khim.* **1**, 1703 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 540 (1966).
- <sup>26</sup> R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Angew. Chem.* **76**, 230 (1964).

- <sup>18</sup> R. Kuhn und H. Trischmann, *Monatsh.* **95**, 457 (1964).
- <sup>19</sup> J. A. Lyons und W. F. Watson, *J. Pol. Sci.* **18**, 142 (1955); R. H. Poirier, E. J. Kahler und F. Bennington, *J. Org. Chem.* **17**, 142 (1952).
- <sup>20</sup> W. Kuhn und E. Braun, *Z. Phys. Chem. B*, **8**, 281 (1930).
- <sup>21</sup> E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3257 (1958).
- <sup>22</sup> R. Kuhn, R. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Angew. Chem.* **77**, 431 (1965).
- <sup>23</sup> G. Schmauss, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Ibid.* **77**, 619 (1965).
- <sup>24</sup> H. J. Friedrich, *Z. Naturforsch.* **19b**, 280 und 663 (1964).
- <sup>25</sup> M. Pestemer und D. Brück in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* Bd. 3/2; S. 964. Thieme Verlag, Stuttgart (1955).
- <sup>26</sup> J. Heidberg und J. A. Weil, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5173 (1964).
- <sup>27</sup> <sup>a</sup> Yu. M. Rhyzhmanov, Yu. V. Yablokov, B. M. Kozyrev, R. O. Matevosyan und L. I. Stashkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **164**, 1073 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 1931 (1966);  
<sup>b</sup> R. O. Matevosyan und L. I. Stashkov, *Zh. Organ. Khim.* **1**, 1677 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 734 (1966).
- <sup>28</sup> R. O. Matevosyan, L. A. Petrov und V. D. Galyaminskikh, *Zh. Org. Khim.* **1**, 1710 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 734 (1966); E. Bamburski und K. Okon, *Rocz. Chem.* **40**, 947 (1966); *Chem. Abstr.* **66**, 10691 z (1967).
- <sup>29</sup> A. T. Balaban, M. Macrulesku, I. Pascaru, M. Rotaru, A. Valerin und M. Weiner, *Z. Phys. Chem., Leipzig* **219**, 285 (1962).
- <sup>30</sup> D. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5665 (1966).
- <sup>31</sup> K. Wallenfels, *Chimia* **20**, 303 (1966).
- <sup>32</sup> L. Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers* 40. Aufl; S. 310. Walter de Gruyter, Berlin (1961).
- <sup>33</sup> K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann und R. Kern, *Tetrahedron* **21**, 2239 (1965).
- <sup>34</sup> Privatmitteilung der Farbwerke Höchst AG., Patent angem.