

OTTO NEUNHOEFFER und PETER HEITMANN

# Das Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ammesiumkation, ein durch Mesomerie stabilisiertes, beständiges, freies Stickstoffradikal<sup>1)</sup>

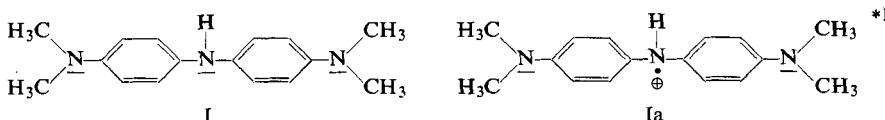
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 29. September 1958)

Das dem Bindschedlerschen Grün entsprechende Radikalion ist durchaus beständig. Infolge weitgehender Übereinstimmung der Absorptionsspektren dürfen Verwechslungen vorgekommen sein. Beim Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin ist die radikalische Oxydationsstufe beständiger als die chinoide. Beim Methyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin ist dagegen die radikalische Stufe weniger beständig.

Die Oxydation der Salze von substituierten *p*-Phenylendiaminen, die mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten, verläuft, wie E. WEITZ und K. FISCHER<sup>2)</sup> erstmals bewiesen haben, im allgemeinen unter Bildung einer radikalischen Zwischenstufe. Man kann diese Tatsache zweckmäßig so interpretieren, daß die Zwischenstufe eine relativ geringe Tendenz zur Disproportionierung in das Ausgangsamin und das zugehörige Chinonderivat hat. In Lösung handelt es sich hierbei meist um ein echtes Gleichgewicht zwischen dem Radikal und seinen Disproportionierungsprodukten. S. HÜNIG<sup>3)</sup> konnte zeigen, daß die Gleichgewichtslage durch die Versuchsbedingungen stark beeinflußt werden kann. Die relativ große Beständigkeit der radikalischen Zwischenstufe, wie beispielsweise beim Wursterschen Rot, wird im allgemeinen durch eine Mesomeriestabilisierung erklärt. Zweifellos wird jedoch die mehr oder weniger große Neigung des Radikals zur Disproportionierung auch noch von anderen Faktoren beeinflußt.

Wenn man vom Salz des *p*-Amino-dimethylanilins zu demjenigen des Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amins (Leukobase des Bindschedlerschen Grüns) (I) übergeht, so erscheint bei einer Dehydrierung die radikalische Zwischenstufe durch eine gegen-



über dem Wursterschen Rot vermehrte Mesomeriestabilisierung begünstigt. Für die Disproportionierung dieses Radikals spricht dagegen die Tatsache, daß das sekundär gebundene Wasserstoffatom am zentralen Stickstoffatom oxydativ leicht abzuspalten ist, unter Umständen schon auf Grund des Oxydationsvermögens des Radikals selbst.

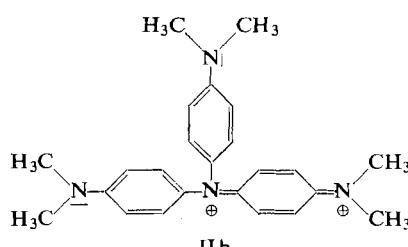
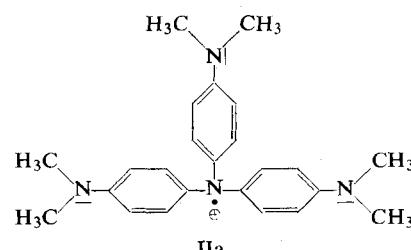
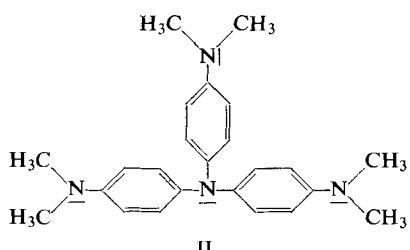
<sup>1)</sup> Diplomarbeit P. HEITMANN, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 542 [1928]; Dissertat. KURT FISCHER, Univ. Halle 1926. <sup>3)</sup> Chem. Ber. **88**, 1238 [1955].

\*) Es ist nur eine mesomere Grenzform aufgeführt.

Unsere Versuche, das Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin (I) in Anlehnung an eine Angabe von E. WEITZ und H. W. SCHWECHTEN<sup>4)</sup> mit Silberperchlorat zu oxydieren, haben ergeben, daß das zugehörige Radikalion durch Wegnahme eines Elektrons durchaus darstellbar ist. Hierbei hat sich Aceton als Lösungsmittel sehr bewährt. Auch die Oxydation von I mit einem Äquivalent Jod in Methanol/Chloroform führt zum Radikal in Form seines Jodids. Der radikalische Zustand wurde durch magnetische Messungen an den bronzeglänzenden Kristallen des Perchlorates und den grau-schwarzen des Jodids einwandfrei gesichert. Offensichtlich läßt sich demnach das Tetra-[*p*-dimethylamino-phenyl]-hydrazin H. WIELANDS<sup>5)</sup>, das nur zu ca. 10% dissoziert ist, durch Protonen-anlagerung zu so weitgehender Dissoziation bringen, daß die kristallisierten Radikalsalze darstellbar sind. R. SCHWARZENBACH und L. MICHAELIS<sup>6)</sup> kamen schon 1938 auf Grund potentiometrischer Titrationen zu der Annahme, daß in wäßriger Lösung das dem Bindschedlerschen Grün entsprechende Radikal in beträchtlicher Konzentration im Gleichgewicht mit seinen Disproportionierungsprodukten vorhanden ist, ohne es jedoch zu isolieren.

Auffällig ist, insbesondere im Hinblick auf das Absorptionsspektrum, eine weitgehende Ähnlichkeit des Radikalions IIa mit dem Kation des Bindschedlerschen Grüns. Wir halten es daher für durchaus möglich, daß gelegentlich Verwechslungen zwischen dem Radikal und Bindschedlers Grün vorgekommen sind, zumal da nach unseren Feststellungen die Bildung von Molekülverbindungen als gesichert gelten kann. Von den zwei in der Literatur beschriebenen „Modifikationen“ des Zinkchlorid-Doppelsalzes des Bindschedlerschen Grüns ist die grüne diamagnetisch, während die kupferglänzende stark paramagnetisch ist. Offensichtlich sind diese Tatsachen unbewußt gelegentlich berücksichtigt worden, denn bei einer Darstellungsvorschrift von H. WIELAND<sup>7)</sup> für Bindschedlers Grün kommt nur die Hälfte des theoretisch notwendigen Natrium dichromates zur Anwendung.



<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2312 [1926].

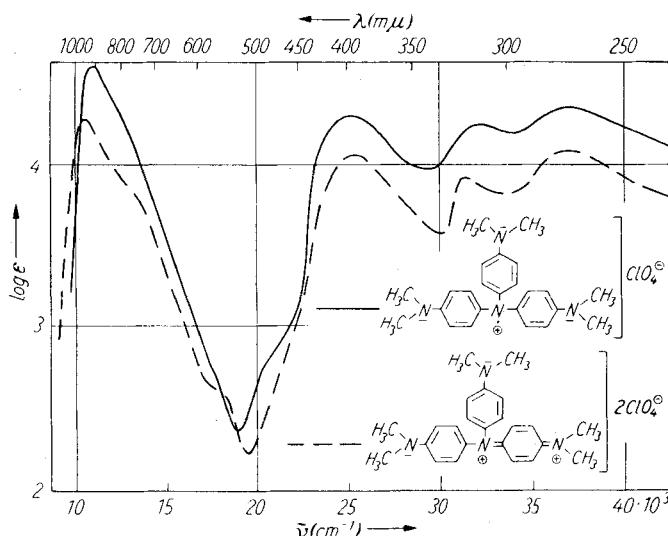
<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **60**, 1667 [1938].

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1078 [1915].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1087 [1915].

Das oxydative Verhalten des Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amins (II) wird bestimmt durch eine weitere Verstärkung des Mesomerieeffektes für das Radikal. Es besteht hierbei eine gewisse Parallelie zu den radikalischen Triarylammoniumsalzen von E. WEITZ<sup>8)</sup>. Die Neigung zur Disproportionierung des II entsprichtenden Radikals IIa müßte auch dadurch vermindert sein, daß das zentrale Stickstoffatom wenig Neigung hat, die für das Chinonderivat notwendige Ammoniumstruktur anzunehmen, weil sein einsames Elektronenpaar durch die dreifache Phenylsubstitution stark beansprucht ist. Unsere Untersuchungen haben auf Grund der magnetischen Eigenschaften gezeigt, daß das Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ammeniumkation (IIa) zum mindesten als Perchlorat ein völlig stabiles Radikalion ohne Neigung zur Dimerisierung oder Autoxydation darstellt. Auch in den intensiv grünen Lösungen scheint keine Neigung zur Assoziation zu bestehen.

Die Resonanz der Elektronen ist jedoch, offenbar infolge der Schwierigkeit einer koplanaren Anordnung der drei Phényle, auch in diesem Radikal IIa nicht so vollständig, daß sich nicht durch das Angebot eines anderen freien Radikals das einsame



UV-Spektren von Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ammeniumperchlorat (entspr. IIa) (—) und von *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-*p*-benzochinon-diimumonium-diperchlorat (entspr. IIb) (---) in Methanol

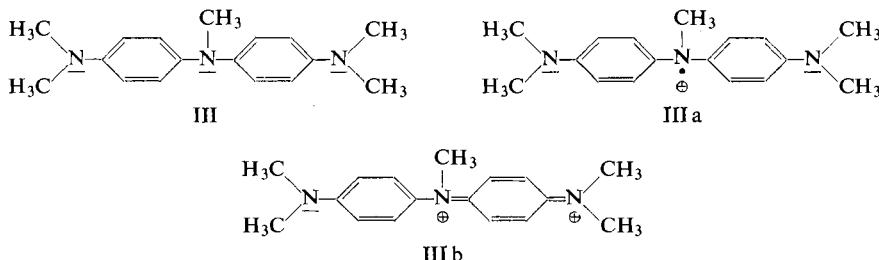
Elektron so weit lokalisieren ließe, daß eine neue Bindung entsteht. Zwar blieben die Versuche, das Radikal mit Stickstoffmonoxid umzusetzen, ergebnislos, jedoch erfolgt mit Triphenylmethyl eine einwandfreie Reaktion. Versetzt man die grüne Lösung des Radikals in Chloroform mit einer Lösung von Hexaphenyläthan in Benzol, so verschwindet bei einem Überschuß der Hexaphenyläthanlösung die grüne Farbe vollständig. Schüttelt man die durch überschüssiges Triphenylmethyl gelb gefärbte Lösung mit Luft, so taucht nach einigen Sekunden die grüne Farbe wieder auf. Das gleiche

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 [1926].

Spiel lässt sich durch erneute Zugabe von Hexaphenyläthan und anschließendes Schütteln mit Luft mehrfach wiederholen, bis sich die Lösung auf Grund von Nebenreaktionen schmutzigbraun färbt.

Die II entsprechende Chinondiimmoniumverbindung II b kann durch Weiteroxydation zwar erhalten werden, neigt jedoch zur Selbstzersetzung. Auch hier besteht eine auffällige Ähnlichkeit in den Absorptionsspektren des radikalischen und des chinoiden Moleküls, wie die Abbild. zeigt; dies erscheint infolge der weitgehenden Übereinstimmung der resonanzfähigen Elektronensysteme auch einleuchtend. Die Übereinstimmung scheint sowohl im Grundzustand, wie auch im ersten angeregten Zustand zu bestehen. Die unterschiedliche Ladung der beiden Ionen — das Radikalion II a trägt eine, das Chinondiimmonium II b dagegen 2 positive Ladungen — hat offensichtlich nur einen unwesentlichen Einfluß auf das Absorptionsspektrum. Die gegenüber dem Chinonderivat erhöhte Extinktion der methanolischen Lösung des Radikals weist auf einen nur sehr geringen Gehalt an Disproportionierungsprodukten hin.

Wenn man eine der Dimethylaminophenylgruppen von II durch Methyl ersetzt, d. h. also vom Methyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin (III) ausgeht, so wird einerseits die Neigung des zentralen Stickstoffatoms, die Ammoniumstruktur anzunehmen, gegenüber dem Triphenylaminderivat begünstigt, andererseits aber die Mesomerie-



stabilisierung vermindert. Gegenüber dem Diphenylaminderivat (I) ergibt sich durch den Einbau der zentralen Methylgruppe eine Störung der ebenen Anordnung, die sich ziemlich stark auswirkt. Das Radikal IIIa ist in diesem Fall zwar noch darstellbar, aber im Vergleich zu den beiden anderen das unbeständigste. Es löst sich in Aceton und Methanol mit rotvioletter, die etwas beständiger Chinondiimmoniumverbindung III b mit blauvioletter Farbe. Dennoch besteht eine deutliche Analogie der Absorptionsspektren.

Die Darstellung des Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amins (II) erfolgte durch Nitrierung von Triphenylamin zum 4,4',4''-Trinitro-triphenylamin nach C. HEYDRICH<sup>9)</sup> und R. HERZ<sup>10)</sup>. Die Reduktion zur Triaminoverbindung wurde nach der etwas modifizierten Methode von C. HEYDRICH<sup>11)</sup> mit Zinn (II)-chlorid in Salzsäure durchgeführt. Zur Isolierung des Hydrochlorids wurde elektrolytisch entzинnt. Die Methylierung erfolgte durch Erhitzen des Hydrochlorids mit Methanol im Bombenrohr. Hierbei gebildete quartäre Ammoniumsalze wurden durch weiteres Erhitzen des rohen Umset-

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2157 [1885].

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2539 [1890].

<sup>11)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 760 [1886].

zungsproduktes mit Ammoniak im selben Bombenrohr gespalten. Das Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin ist in reinem Zustand ein farbloses Kristallpulver, das sich an feuchter Luft rasch grün färbt.

Der Versuch, Dimethylanilin oder I mit *p*-Jod-dimethylanilin umzusetzen, um zu II zu gelangen, ergab unter milden Bedingungen keine Umsetzung, unter energischen nur Harze, in keinem Fall führte er zur Bildung von Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin. Ebensowenig gelang es, [*p*-Dimethylamino-phenyl]-lithium mit Bindschedlers Grün nach W. MADELUNG<sup>12)</sup> umzusetzen.

Das Methyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin (III) wurde durch Methylierung von I mit Methyljodid im Bombenrohr gewonnen, wobei auch hier wieder die Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Erhitzen des Rohproduktes mit Ammoniak im selben Bombenrohr erzielt wurde.

Für die magnetischen Messungen standen uns sowohl eine besonders empfindliche magnetische Waage wie auch eine Apparatur zur Bestimmung der paramagnetischen Elektronenresonanz zur Verfügung. Bei der ersten handelte es sich um eine Konstruktion nach R. HAVEMANN<sup>13)</sup>. Sie arbeitet nach dem Prinzip der horizontalen Zylindermethode. Als Eichsubstanz dienten Wasser und verschiedene konzentrierte  $\text{NiCl}_2$ -Lösungen. Für die Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz konnten wir eine Apparatur des Institutes für Medizin und Biologie, Arbeitsbereich Physik, der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch benutzen. Wir sind den Konstrukteuren dieser Apparatur<sup>14)</sup> für die Möglichkeit zur Messung und für weitgehende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Die Messung erfolgte bei konstant gehaltener Wellenlänge (3.2cm) mit variabler Feldstärke des äußeren Feldes. Als Eichsubstanz diente Diphenylpicrylhydrazyl.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin (II):* 4.4'.4''-Trinitro-triphenylamin wurde durch Nitrieren von Triphenylamin mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in Eisessig nach C. HEYDRICH<sup>9)</sup> bzw. R. HERZ<sup>10)</sup> dargestellt. Dimethylformamid erwies sich als besonders geeignet zum Umkristallisieren des Rohproduktes. Die Angaben der Literatur bez. des Schmp. weisen die ungewöhnlich hohe Differenz von über 100° auf. Unser Produkt schmolz bei 349—350° (in Schmelzpunktsblock).

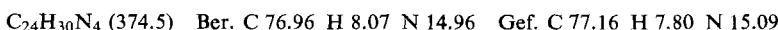
Die Reduktion der Trinitroverbindung zu 4.4'.4''-Triamino-triphenylamin-trihydrochlorid erfolgte durch 3 stdg. Erhitzen mit der 7.5fachen Menge  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in der 18fachen Menge konz. Salzsäure auf dem Wasserbad<sup>11)</sup>. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag des Zinndoppelsalzes abgesaugt und, berechnet auf die Trinitroverbindung, in der 20fachen Menge 5-proz. Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung wurde die Hauptmenge des Zinns elektrolytisch abgeschieden, der Rest mit Schwefelwasserstoff. Dann wurde unter Luftabschluß i. Vak. eingedampft. Ausb. 95% d. Th.

<sup>12)</sup> Liebigs Ann. Chem. **454**, 1 [1927].

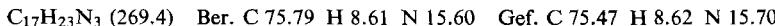
<sup>13)</sup> Herrn Prof. Dr. R. HAVEMANN möchten wir an dieser Stelle dafür danken, daß er uns diese Messungen ermöglichte, Herrn Dr. W. HABERDITZL, in dessen Dissertation. Berlin 1957 sich eine genaue Beschreibung der Waage befindet, für vielfache Unterstützung bei der Messung.

<sup>14)</sup> H. G. THOM, B. E. WAHLER und G. SCHOFFA, Z. Naturforsch. **13a**, 552 [1958].

Zur *Methylierung* wurden 4 g der vorstehenden *Triaminoverbindung* mit 6 ccm *Methanol* in einem mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr 5 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig aufgeschmolzen und der bräunlichen bzw. bläulichen, erstarrten Schmelze 5 ccm konz. Ammoniak zugesetzt. Nach erneutem Abschmelzen erhitzte man 5 Stdn. au 160–170°, nahm nach dem Abkühlen in Wasser auf, saugte ab und löste in 5 n HCl. Man verdünnte auf ca. 1 l und fällte das Amin durch vorsichtige Ammoniakzugabe. Dann saugte man ab und trocknete scharf i. Vak. Das Rohprodukt (3.3 g) zog man mit heißem Benzin (Sdp. ca. 120°) aus und behandelte die Lösung mit geglähter A-Kohle. Beim Abkühlen erhielt man *II* als schwach grünliches Kristallpulver vom Schmp. 152–154°. Ausb. 1.8 g (48% d. Th.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Dioxan, Dimethylformamid und Eisessig, mäßig in Aceton, Äthanol und Methanol. Die Lösung in *n*/100 HCl gibt auf Zusatz von Oxydationsmitteln aller Art eine starke, bleibende Grünfärbung.



*Methyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-amin (III):* 2.55 g *I*<sup>15)</sup> wurden mit 6.8 g *Methyljodid* und 3 ccm Methanol 5 Stdn. in einem mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen fügte man zu dem Inhalt des vorsichtig geöffneten Rohrs 5 ccm Ammoniak und erhitzte nach erneutem Zuschmelzen weitere 5 Stdn. auf 140°. Anschließend wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, in 5 n HCl gelöst, auf 750 ccm verdünnt und vorsichtig mit Ammoniak gefällt. Der leicht rosafarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. scharf getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. ca. 120°) und Methanol erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 112–113°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Dioxan, Dimethylformamid und Eisessig in der Kälte; in der Hitze in Benzin, Äthanol, Methanol und Aceton. Die Lösung in *n*/100 HCl gibt mit Oxydationsmitteln eine schöne, beständige Blaufärbung.



*Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-ammeniumperchlorat (entspr. *Ia*):* 255 mg *I* wurden in 25 ccm trockenem Aceton gelöst und unter Rühren mit 2.5 ccm *n*/5 AgClO<sub>4</sub><sup>16)</sup> in wasserfreiem Aceton versetzt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Silbers, zweckmäßig auf einer feinporigen Fritte (G 4), versetzte man zur Abscheidung des Salzes vorsichtig mit absol. Äther in dem sowohl das überschüss. Ausgangsamin wie auch das Silberperchlorat löslich sind. Beim Abfiltrieren der bronzenfarbenen Kristalle von *Ia-Perchlorat* muß Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Schmp. 157–159°. Ausb. 125 mg (49% d. Th.).



*Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-ammeniumjodid:* 255 mg *I* in 3 ccm Methanol wurden mit 5 ccm *n*/10 J in Chloroform versetzt. Die Lösung färbte sich grün. Durch vorsichtigen Zusatz von Äther schied man das grauswarze *Jodid* ab. Schmp. 159–161° (Zers.).



*Tris-[p-dimethylamino-phenyl]-ammeniumperchlorat (entspr. *IIa*):* Einer Lösung von 375 mg (1 mMol) *II* in 25 ccm trockenem Aceton setzte man unter Rühren 2.5 ccm (0.5 mMol) *n*/5 AgClO<sub>4</sub> in Aceton zu. Die Lösung färbte sich tiefgrün. Man filtrierte vom abgeschiedenen Silber ab, wusch mit wenig Aceton nach und versetzte das Filtrat mit absol. Äther, wobei sich *IIa-Perchlorat* in grünen Kristallen abschied. Ausb. 120 mg (51% d. Th.). Das Salz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger gut in Äthanol und Methanol.

<sup>15)</sup> H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1087 [1915].

<sup>16)</sup> M. GOMBERG, J. Amer. chem. Soc. **45**, 400 [1923].

nol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Es ist in festem Zustand auch an der Luft monatelang haltbar.



Gewichtssuszeptibilität:  $\chi_g = +2.1 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$ .

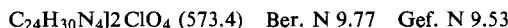
Molare Suszeptibilität:  $\chi_{\text{Mol}} \approx +1000 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}]$ .

Diamagnetischer Anteil, berechnet aus den Pascalschen Atominkrementen und Zusatzgliedern:  $\chi_x \approx -300 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}]$ .

Paramagnetismus:  $\chi_{\mu} \approx +1300 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}]$ .

Dies entspricht einem magnetischen Moment von  $\mu = 1.7$  Bohrschen Magnetonen, also einem ungepaarten Elektron pro Molekül.

*N,N-Dimethyl-N'-N'-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-p-benzochinondiimmonium-diperchlorat* (*entspr. IIb*): 188 mg (0.5 mMol) *II* in 15 ccm trockenem Aceton wurden unter Röhren mit 5.5 ccm *n*/5  $\text{AgClO}_4$  in wasserfreiem Aceton (1.1 mMol) versetzt. Die Menge des abgeschiedenen Silbers entspricht 2 Reduktionsäquiv.; weiteres Silberperchlorat trat nicht in Reaktion. Nach dem Abfiltrieren des Silbers wurde *IIb-Diperchlorat* durch vorsichtigen Zusatz von Äther in kupferglänzenden Kristallen ausgeschieden. Ausb. 235 mg (82% d. Th.). Löslich in Aceton und 50-proz. Essigsäure. Wenig löslich in Chloroform, Äthanol, Methanol, Eisessig und Wasser; unlöslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Nach wenigen Tagen tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Wegen Detonationen im Rohr sind keine völlig einwandfreien Analysenwerte zu erhalten.



*Methyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ammeniumperchlorat* (*entspr. IIIa*): 270 mg *III* in 25 ccm trockenem Aceton wurden unter Röhren mit 2.5 ccm *n*/5  $\text{AgClO}_4$  in wasserfreiem Aceton versetzt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Silbers schied man *IIIa-Perchlorat* durch Zusatz von absol. Äther in voluminösen rotbraunen Flocken ab. Löslich in Aceton und Methanol mit rotvioletter Farbe. Die Substanz zersetzt sich meist innerhalb einiger Std. Die magnetische Untersuchung (Resonanz) wurde sofort anschließend an die Darstellung vorgenommen.



*N-Methyl-N-[*p*-dimethylamino-phenyl]-N'-N'-dimethyl-p-benzochinondiimmonium-diperchlorat* (*entspr. IIIb*): 270 mg *III* in 25 ccm trockenem Aceton wurden unter Röhren mit 5.5 ccm *n*/5  $\text{AgClO}_4$  in trockenem Aceton versetzt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Silbers wurde *IIIb-Diperchlorat* durch Zusatz von absol. Äther in kupferglänzenden Kristallen abgeschieden, die einige Tage haltbar sind. Löslich in Aceton mit violettblauem Farbe.

