

Benzol erhält man gleich die gelben Kristalle.  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) 375–376 (24.1); Schulter bei 263–267 (31.7); 246 (53.5); 218–219 (44.5) m $\mu$ .

$C_{36}H_{24}N_2O_2$  (516.5) Ber. C 83.70 H 4.68 N 5.42 Gef. C 83.59 H 4.78 N 5.48

Mol.-Gew. 524 (ebullioskop. in Benzol).

Die Mutterlaugen lieferten durch Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 20% d. Th. vom Ausgangsmaterial zurück. Oxydiert man mit 3 Moll. Eisen(III)-chlorid, so erhält man neben 76% d. Th. Ausgangsmaterial nur 1% d. Th., mit 12 Moll. 44% d. Th. Ausgangsmaterial und 15% d. Th. vom dimeren Produkt.

## HANS MUSSO

### Phenoxazine, III<sup>1)</sup>

## Über die Zersetzungsprodukte des Tetraphenyl-hydrazins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 12. Juni 1959)

Die thermische Zersetzung von Tetraphenyl-hydrazin (II) liefert neben Diphenylamin 63% d. Th. eines Gemisches polymerer Diphenylamine V und nicht, wie bisher angenommen, 50% d. Th. 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (IV).

Bei der Oxydation von Diphenylamin (I) mit Kaliumpermanganat in Aceton erhielten H. WIELAND und ST. GAMBARJAN<sup>2)</sup> Tetraphenyl-hydrazin (II), das beim Erwärmen in Diphenylamin-Radikale (III) dissoziiert. Die freien Radikale sind unbeständig und disproportionieren, wie es aus den Untersuchungen von H. WIELAND<sup>3)</sup> hervorgeht, in Diphenylamin und in die äquivalente Menge einer Verbindung vom Schmp. 172–175°, die er als 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (IV) ansprach. Diese Formulierung ist von F. KEHRMANN und ST. MICEWICZ<sup>4)</sup> angegriffen aber nicht widerlegt worden, denn es gelang weder F. KEHRMANN noch H. WIELAND<sup>5)</sup> eine Verbindung der Formel IV auf einem eindeutigen Wege darzustellen. Seitdem ist man<sup>6)</sup> der Ansicht, daß die thermische Zersetzung des Tetraphenyl-hydrazins 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin ergibt.

Oxydiert man Phenoxazin (VI) mit Kaliumpermanganat in Aceton, so entsteht aus dem zunächst gebildeten Radikal VIII sehr schnell ein Gemisch von Polyphenoxazinen X ( $n = 7-8$ ), ohne daß dabei ein dem Tetraphenyl-hydrazin analoges

<sup>1)</sup> II. Mitteil.; H. MUSSO, Chem. Ber. **92**, 2873 [1959], vorstehend.

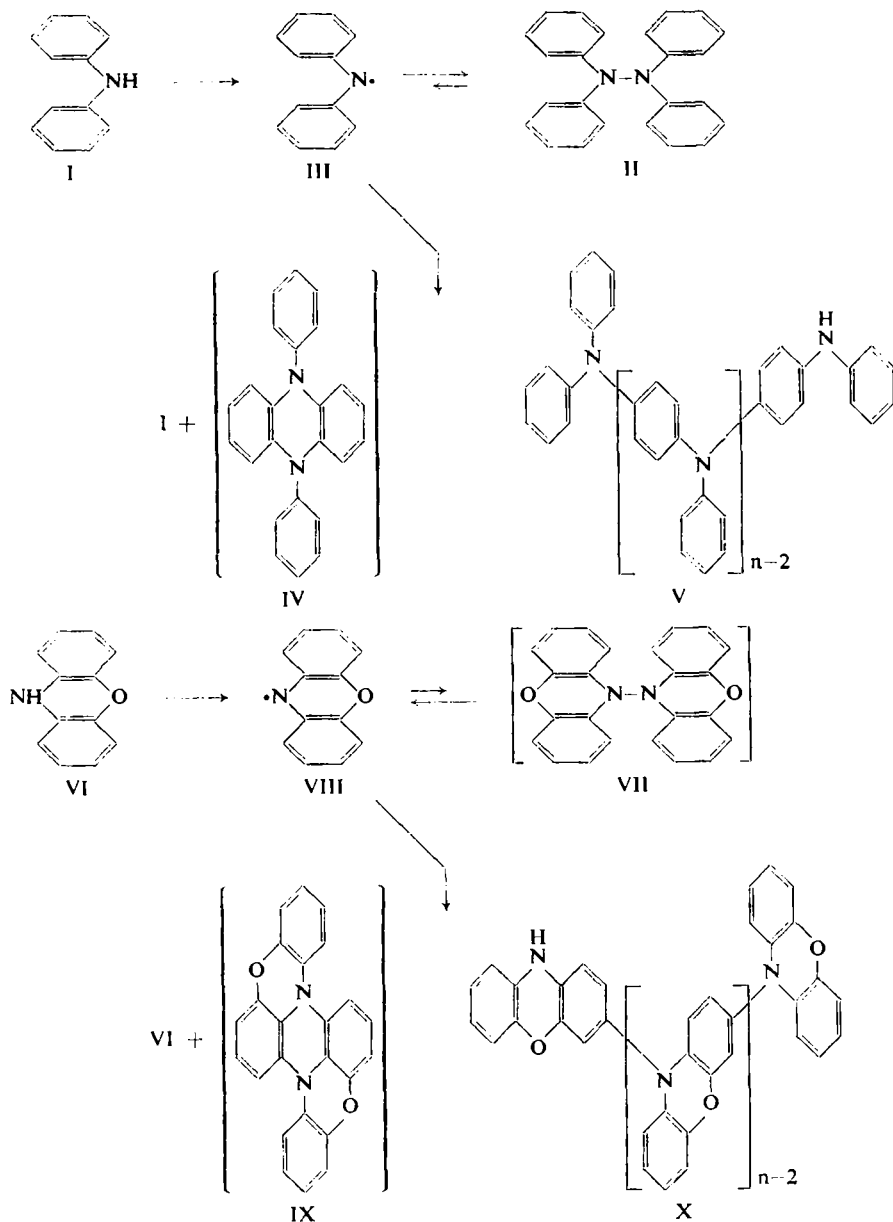
<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1499 [1906].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **381**, 200 [1911]; H. WIELAND und H. LECHER, ebenda **392**, 156 [1912].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2641 [1912]. <sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 3296 [1913].

<sup>6)</sup> D. E. PEARSON, in R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, John Wiley, New York, Bd. 6, 1957, S. 634.

*N,N'*-Biphenoxazin VII oder eine Verbindung der Formel IX gefaßt werden konnte<sup>7)</sup>. Es ist nicht einzusehen, warum die Radikale III und VIII so verschiedenartig reagieren sollten, und somit unwahrscheinlich, daß die Disproportionierung des Diphenylamin-Radikals III hauptsächlich in *o*-Stellung zum Stickstoff angreift und zum 9.10-



<sup>7)</sup> H. Musso, Chem. Ber. 92, 2862 [1959], 1. Mitteil.

Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (IV) führt. Es ist nach den Versuchen beim Phenoxazin (VI)<sup>7)</sup> vielmehr anzunehmen, daß bei 4.4'-unsubstituierten Diphenylaminen ebenfalls ein Gemisch *p*-verknüpfter polymerer Verbindungen gebildet wird. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde die thermische Zersetzung des Tetraphenyl-hydrazins (II) erneut untersucht.

Zersetzt man Tetraphenyl-hydrazin (II) in siedendem Toluol, so lassen sich bei der Aufarbeitung die experimentellen Angaben von H. WIELAND<sup>3)</sup> weitgehend bestätigen, auch das viel zu hohe Mol.-Gew. für die vermeintliche Verbindung IV (ber. 334, gef. 919<sup>3)</sup>). Zum Unterschied von den alten Befunden gelang es erstens nicht, 50% d. Th. an Diphenylamin zu isolieren, sondern höchstens 35% d. Th., und zweitens konnte das Hauptprodukt vom Schmp. 172–175° jetzt trotz vieler Bemühungen, wie das Röntgendiagramm zeigte, nicht kristallin erhalten werden. Zerlegt man dieses Produkt durch fraktionierte Fällung aus Benzol mit Alkohol in mehrere Fraktionen, so zeigen diese in ihren Eigenschaften (Tab.) einen kontinuierlichen Übergang vom Hochpolymeren (Frakt. 1) zum Diphenylamin (I, Frakt. 8). Im IR-Spektrum unterscheiden sich die Frakt. 1 bis 7 in Kaliumbromid nicht, in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung lediglich durch die Intensitätszunahme der NH-Valenzschwingungsbande bei 2.93 $\mu$  (3413/cm), und die Spektren sind dem von I sehr ähnlich. Im UV-Spektrum rückt das langwellige Absorptionsmaximum mit abnehmendem Polymerisationsgrad ins kürzerwellige Gebiet in die Nähe der Triphenyl- und Diphenylaminbanden<sup>8)</sup> (Abbild.). Aus dem Intensitätsverhältnis der CH- und NH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum errechnet man Polymerisationsgrade, die mit den kryoskopisch in Benzol gefundenen ungefähr übereinstimmen. Es handelt sich beim Produkt vom Schmp. 172–175° also nicht um eine einheitliche Verbindung, sondern um eine Fraktion aus dem Gemisch polymerhomologer Polydiphenylamine V.

Eigenschaften der Polydiphenylaminfraktionen

	Schmp.°	Mol.-Gew. gef. (ber.)	$n_D^{20}$ kryoskop.	IR	$\lambda_{\max}$ m $\mu$ in Dioxan	
Frakt. 1	190–250	—	—	—	334	220
2	175–183	1410	8.5	9.4	335	220
3	163–171	1180	7.1	7.0	333	220
4	122–133	970	5.8	4.8	324–328	219
6	65–93	601	3.6		315	219
5	58–64	470	2.8	2.3	314–315	218
7	48–58	450	2.7		310	218
8, I	52–52.5	179 (169)	1.0		285–287	—
9.10-Diphenyl- 9.10-dihydro- phenazin (IV) <sup>9)</sup>	283–285	331 (334)	2.0	—	370, 314–317, 256	

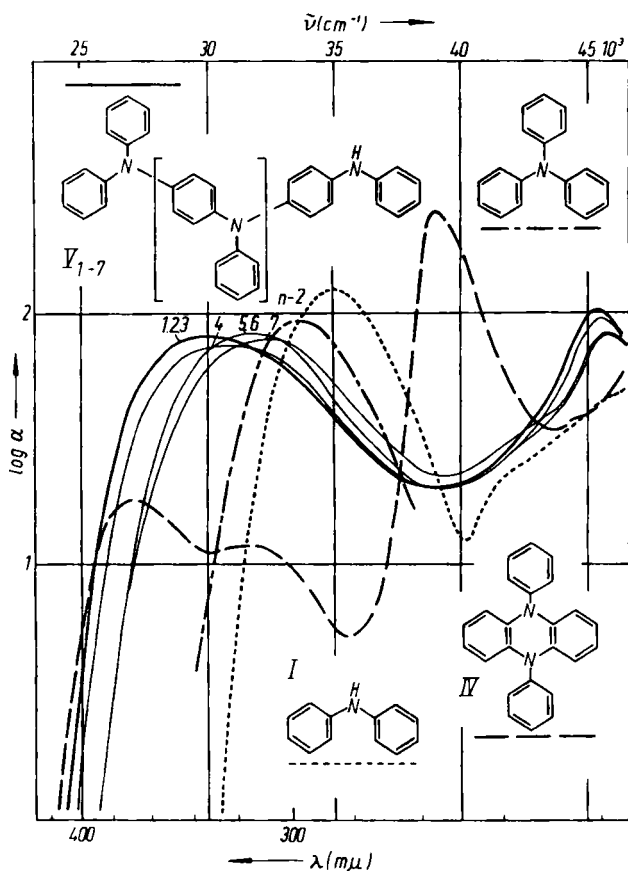
Das von H. WIELAND<sup>3)</sup> in geringer Menge isolierte Nebenprodukt mit dem unscharfen Schmp. 85° dürfte ebenfalls ein Gemisch von di- und trimeren, hauptsächlich

<sup>8)</sup> W. A. SCHROEDER, P. E. WILCOX, K. N. TRUEBLOOD und A. O. DEKKER, Analytic. Chem. **23**, 1740, [1951]; G. KORTUM und G. DRESEN, Chem. Ber. **84**, 182 [1951].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **79**, 6178 [1957].

*p*-verknüpften Diphenylaminen sein und den hier beschriebenen Fraktionen 5 und 6 entsprechen.

Außerdem wurde Tetraphenyl-hydrazin (II) trocken i. Hochvak. zersetzt, wobei 33 bis 38% d. Th. an Diphenylamin abdestillierten. Aus der Menge des bis 150° nicht flüchtigen polymeren Rückstandes (62 bis 63% d. Th.), der praktisch kein Diphenylamin (I) mehr enthielt, errechnete man einen mittleren Polymerisationsgrad von  $n = 5$ .



UV-Spektren von Diphenylamin (I), Triphenylamin, 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (IV) und der Polydiphenylaminfraktionen  $V_{1-7}$  in Dioxan

9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (IV) ist erstmalig von H. GILMAN und J. J. DIETRICH<sup>9)</sup> aus Phenazin und Phenyl-lithium dargestellt und durch Abbau eindeutig als solches charakterisiert worden. IV ist nach dem Schmp. und den Spektren (UV, IR) von allen Fraktionen des Polymerengemisches völlig verschieden (Tab.). An der intensiven Phenazinbande von IV bei 256 mμ erkennt man deutlich, daß es in keiner Fraktion enthalten ist, denn diese weisen an der Stelle des Spektrums ein Absorptionsminimum auf (Abbild.). Auch die Fraktionen 5 und 6, in denen sich

IV bei der Fraktionierung hätte anreichern müssen, sind frei davon, so daß man mit Sicherheit feststellen kann, daß 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (IV) bei der thermischen Zersetzung des Tetraphenyl-hydrazins nicht in Mengen über 0.1% d. Th. entsteht und daß die Substanz, die früher mit der Formel IV bedacht wurde, keine Spur davon enthält.

In den Fällen *p*-substituierter Tetraaryl-hydrazine, bei denen die Zersetzungsprodukte gut kristallisierte, hochschmelzende (um 250°) Verbindungen darstellen, ist die Formulierung von H. WIELAND<sup>10)</sup> als substituierte 9.10-Diaryl-9.10-dihydro-phenazine sicher richtig.

Herrn Professor Dr. H. GILMAN, Ames, Iowa, danke ich sehr herzlich für eine Probe des 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazins. Fräulein H. KRAUSE danke ich für die experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl.-Chem. W. LENK für die Aufnahme der UV-Spektren und Frau A. VOGT für die der IR-Spektren. Diese Versuche wurden mit Mitteln der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE ausgeführt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

IR-Spektren: Perkin Elmer 21, UV-Spektren: Zeiß PMQ II, Schmpp. KOFLER-Heizmikroskop (korr.), Chromatographie mit Benzol an Aluminiumoxyd, Aktivität I.

#### *Thermische Zersetzung des Tetraphenyl-hydrazins (II)*

a) *in Lösung*: Eine Lösung von 20.0 g frisch bereitetem II (Schmp. 144–145°, Zers.) in 100 ccm wasserfreiem Toluol wurde unter N<sub>2</sub> in 5 Min. zum Sieden erhitzt, 30 Min. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen i. Vak. bis zum zähen, hellgrünen Öl eingengt. Das Öl vermischte man portionsweise mit 100 ccm absol. Äther, wobei ein grünlichweißer Niederschlag entstand, dessen Abscheidung über Nacht bei +5° vervollständigt wurde. Das abgesaugte und getrocknete hellgrüne, etwas klebrige Pulver (10.7 g) erwärmte man in 100 ccm Benzol, wobei eine grünliche Gallerte ungelöst blieb, die durch Zentrifugieren, Absaugen und mehrfaches Auswaschen mit Benzol isoliert wurde.

*Frakt. 1*: 0.50 g (2.5% d. Th.) hellgrünes, in Benzol quellbares Pulver, das um 190° erweicht, ab 200° teilweise in trübe Tröpfchen zerfließt und bei 250° eine klare, zähe Schmelze bildet. Im IR-Spektrum ist es mit den folgenden Fraktionen und dem Zersetzungsrückstand i. Hochvak. identisch.

*Frakt. 2*: Die Benzolmutterlauge von Frakt. 1 wurde warm mit dem gleichen Vol. heißem Äthanol versetzt, die langsam fest werdende Fällung abgesaugt und in möglichst wenig heißem Benzol gelöst. Die von Gallerten (0.1 g) filtrierte Lösung überschichtete man mit dem doppelten Vol. Alkohol, wonach sich in 24 Stdn. ein gelblich grüner Niederschlag absetzte, der abgesaugt und getrocknet (2.49 g, 12.5% d. Th.) zwischen 175 und 180° zu einer trüben Schmelze zerfloß, die bei 182° klar wurde. Nach der Chromatographie und erneuter Fällung erhielt man 2.32 g hellgelbes Pulver vom Schmelzintervall 175 bis 183°, das in Benzol nicht ganz klar löslich ist. Die eingengte Benzollösung scheidet beim Stehenlassen etwas Gallerte aus.

*Frakt. 3*: Aus den eingengten Mutterlauen von Frakt. 2 wurden analog 2.90 g (14.6% d. Th.) gelblich grünes Pulver vom Schmp. 147–160°, nach chromatographischer Reinigung 2.62 g gelbliches Pulver vom Schmp. 163–171° erhalten.

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3478 [1908]; **48**, 1078 [1915]; H. WIELAND und A. SÜSSER, Liebigs Ann. Chem. **381**, 217 [1911].

*Frakt. 4:* Die vereinigten und i. Vak. verdampften Mutterlaugen der ersten Ätherfällung und von Frakt. 3 fällte man aus ätherischer Lösung mit Petroläther (Sdp. 80°). Das ausgefallene Öl vereinigte man mit der zweiten Fällung, die man aus der eingengten Mutterlauge mit Petroläther (35–45°) erhielt. Die Petrolätherlösung wurde auf die Fraktionen 6 bis 8 weiterverarbeitet, das Öl fällte man aus 100 ccm Äther langsam mit 150 ccm Äthanol als flockigen Niederschlag, der nach Chromatographie beim Abdampfen des Lösungsmittels ein hellgelbes Harz vom Schmp. 122–133° bildete, 2.27 g.

*Frakt. 5:* Die alkoholischen Mutterlaugen der Frakt. 4 lieferten nach Abdampfen (2.06 g), Chromatographie und Fällung mit Alkohol 1.25 g graugelbes Harz, das sich nach dem Trocknen zerkleinern ließ und von 58 bis 64° schmolz. Aus der Mutterlauge fällte man mit Wasser 0.60 g Diphenylamin vom Schmp. 40–47°, das zur Petroläthermutterlauge von Frakt. 4 gegeben wurde.

*Frakt. 6–8:* Die bei 12 Torr bis 100° eingedampfte Petrolätherlösung aus Frakt. 4 destillierte man bei 0.1 Torr. Um 120° gingen 6.57 g (32.5% d. Th.) bald erstarrendes Öl über.

*Frakt. 8:* Reines Diphenylamin, Schmp. 52–52.5°. Bis 250° destillierten 1.20 g eines hellbraunen Harzes über, das seine Eigenschaften durch chromatographische Reinigung nicht änderte, *Frakt. 7:* Schmp. 48–58°. *Frakt. 6:* der braune Destillationsrückstand (0.37 g) hellte sich beim Chromatographieren etwas auf und schmolz zwischen 65 und 93°.

Zur Analyse wurden die Fraktt. 1 bis 4 bei 110°, die anderen bis kurz unter ihrem Erweichungspunkt i. Hochvak. getrocknet.

Polymeres $(C_{12}H_9N)_n$ (167.2) <sub>n</sub>	Ber. C 86.20 H 5.43 N 8.38
Frakt. 2	Gef. C 86.19 H 5.67 N 8.47
Frakt. 3	Gef. C 86.16 H 5.60 N 8.36
Frakt. 4	Gef. C 85.66 H 5.80 N 8.25
Frakt. 5	Gef. C 85.81 H 5.94 N 8.32
Trimeres $C_{36}H_{29}N_3$ (503.7)	Ber. C 85.86 H 5.80 N 8.34

b) *fest i. Hochvak.:* 598 mg II zersetzten sich beim langsamen Erwärmen bei 10<sup>-4</sup> Torr zwischen 135 und 140°, wobei in 15 Min. 227.5 mg (36.8% d. Th.) Diphenylamin abdestillierten. Bei 150° erschien in 1 Stde. nur noch ein geringer weißer Beschlag. Bei 200° gingen in 2 Stdn. 21.2 mg (3.4% d. Th.) farbloses Harz über, und als Rückstand blieben 350.1 mg (56.8% d. Th.) eines hellgrünen Harzes, das von 85 bis 125° schmolz. In der Kühlfalle (–80°) fanden sich 19.0 mg (3.1% d. Th.) Benzol, die wohl vom Umkristallisieren im eingesetzten II enthalten waren. Ein zweiter Versuch ergab 33.2% d. Th. Diphenylamin und 61.2% d. Th. polymere Verbindungen.