

Ringöffnung von Verdazylen zu N-Formyl-formazanen (16. Mitt. über Verdazyle)¹

Von

R. Kuhn*, F. A. Neugebauer und H. Trischmann

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

(Eingegangen am 4. März 1967)

Verdazyle mit einer Methylenbrücke in 6-Stellung werden in Gegenwart von Carboraffin durch Luftsauerstoff unter Ringöffnung zu N-Formyl-formazanen oxydiert. Mit Acetanhydrid/BF₃-Ätherat ergeben C-Aryl-formazane C-Aryl-N-acetyl-formazane.

In the presence of carboraffin verdazyls with a methylene bridge in position 6 are oxidized with atmospheric oxygen under ring opening to N-formyl-formazans. C-Aryl-formazans yield C-aryl-N-formyl-formazans with aceticanhydride/BF₃ etherate.

Die grüne Lösung von 1.3.5-Triphenyl-verdazyl (1) in Benzol wird beim Rühren mit Carboraffin unter Luftzutritt innerhalb von 24 Stdn. braun. Unter Ringöffnung entsteht dabei in einer Ausbeute von 60% das orangerote Triphenyl-N-formyl-formazan (2), das durch Basen sofort zu Triphenylformazan (3) und Formiat verseift wird. Diese Rückverwandlung ist ein weiterer chemischer Beweis² dafür, daß die Atomanordnung des Ausgangsformazans im Verdazyl erhalten bleibt.

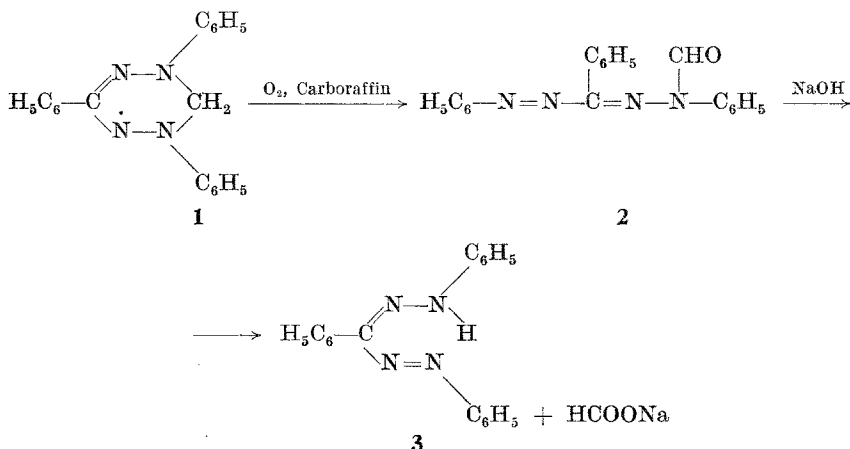
Auch mit anderen Kohlesorten gelingt die oxydative Ringöffnung. Da man mit hochgereinigter Kohle (Auskochen mit konz. HCl und HF) sehr lange Reaktionszeiten (Wochen) benötigt, können Metallspuren der Kohlen an der katalytischen Wirksamkeit beteiligt sein.

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zur Vollendung seines 70. Lebensjahres in alter Verbundenheit gewidmet.

¹ 15. Mitt.: F. A. Neugebauer, H. Trischmann und M. Jenne, *Angew. Chem.* **79** (1967), im Druck; 14. Mitt.: F. A. Neugebauer, H. Trischmann und G. Taigel, *Mh. Chem.* **98**, 713 (1967).

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

Bei Oxydationen mit Luftsauerstoff entstehen häufig Peroxide als Zwischenprodukte³. Vielleicht greift der Luftsauerstoff an der Methylenbrücke in 6-Stellung unter Bildung eines Peroxides an. Doch ist auch ein N-Oxid als Zwischenstufe⁴ in Betracht zu ziehen.



Die oxydative Ringöffnung zu N-Acyl-formazan ist anscheinend auf Verdazyle mit einer CH₂-Brücke in 6-Stellung beschränkt. Oxydationsversuche an Verdazylen mit Methyl bzw. Phenyl am C-6 haben bisher keine N-Acetyl- bzw. N-Benzoyl-formazane ergeben.

Tabelle 1. N-Formyl-formazane R¹—N=N—CR³=N—N(CHO)—R⁵, die aus Verdazylen erhalten wurden

Nr.	R ¹	R ³	R ⁵	Reaktionszeit (Tage)	Schmp.
2	Phenyl	Phenyl	Phenyl	1	113—114°
4	Phenyl	H	Phenyl	7	193—194°
5	Phenyl	tert.-Butyl	Phenyl	30	126—127°
6	Phenyl	4-Nitro-phenyl	Phenyl	1	166—167°
7	4-Äthyl-phenyl	Phenyl	4-Äthyl-phenyl	3	81—82°

Die präparativen Beispiele in Tab. 1 zeigen, wie stark die oxydative Ringöffnung von dem Substituenten R³ des Verdazyls abhängt. Das 3-*tert.*-Butyl-1.5-diphenyl-verdazyl erweist sich auch hier wie bei anderen Verbindungstypen⁵ als besonders stabil, erst nach einem Monat liefert es 40% **5**.

³ Vgl. z. B. W. Metzger und H. Fischer, Ann. Chem. **527**, 1 (1937).

⁴ R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Mh. Chem. **97**, 525 (1966), S. 533.

⁵ R. Kuhn und B. Schulz, Chem. Ber. **98**, 3218 (1965).

Bei der Umsetzung der Formazane mit gemischtem Essigsäure-Ameisensäure-Anhydrid oder *Swanschem* Anhydrid⁶ ist es uns nur im Fall des N.N'-Diphenyl-formazans gelungen, die Formylverbindung **4** zu erhalten, während die Acetylierung von C-Arylformazanen in Gegenwart von BF₃-Ätherat gelingt (**8**, **9**). Dabei wird gleichzeitig in einer Nebenreaktion 2.3-Diphenyl-5-aryl-tetrazolium-tetrafluorborat gebildet⁷.

Die IR-Spektren der N-Acyl-formazane zeigen die für Säureamide —CO—NR₂ typische Carbonylbande bei 1670 cm⁻¹. Bei den N-Formyl-formazanen findet man eine schwache langwellige Bande bei 2770 cm⁻¹, die sonst für Aldehyde typisch ist.

Der Ersatz des aciden Wasserstoffs der Formazane durch Methyl- oder Acylreste ergibt Derivate einer offenen, gelben *anti*-Form (**2**)⁸. Die gute Übereinstimmung der Absorptionsspektren der gelben Form der Formazane und der N-Methyl-Verbindungen zeigt Tab. 2. Die Einführung der Acylgruppe ergibt eine zu erwartende starke Farbaufhellung; die längstwellige Bande wird als schwache Schulter gefunden.

Tabelle 2. Absorptionsmaxima des N.N'-Diphenyl-formazans (**10**), des N.N'.C-Triphenyl-formazans (**3**) und ihrer N—R-Derivate in Dioxan

R		$\lambda_{\max}$ in mμ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)					
10	H	414	(31),	290	(8),	255	(13,6)
10	CH ₃	408	(31,8),	283 s	(7,8),	256	(16,5)
10	CHO	420 s	(0,85),	340	(31,8),	234	(13)
3*	H	405	(30,9),	290	(10)		
3	CH ₃	407	(22,8),	284	(12,9),	253	(19,7)
3	CHO	380 s	(3,1),	280 s	(17,8),	252	(19,6)

* Gelbe Form in Benzol⁹.

Experimenteller Teil

N.N'.C-Triphenyl-N-formyl-formazan (**2**)

1 g 1.3.5-Triphenyl-verdazyl in 200 cm³ Benzol + 8 g Carboraffin wurden 24 Stdn. gerührt (grün → braun), abfiltriert und das Filtrat im Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol/Benzin 600 mg orangefote Prismen (**2**), Schmp. 113—114°.

C₂₀H₁₆N₄O (328,4). Ber. C 73,15, H 4,91, N 17,06, —CHO 8,84.
Gef. 327. Gef. C 72,91, H 5,17, N 17,29, —CHO 9,41.

⁶ G. R. Clemons und G. A. Swan, J. Chem. Soc. [London] **1945**, 603.

⁷ Vgl. M. Acarbay, Ann. Chem. **677**, 127 (1964).

⁸ R. Kuhn und H. M. Weitz, Chem. Ber. **86**, 1199 (1953).

⁹ I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, Chem. Ber. **82**, 515 (1949).

N,N'-Diphenyl-*N*-formyl-formazan (4)

a) 1 g 1.5-Diphenyl-verdazyl + 200 cm³ Benzol + 8 g Carboraffin, 7 Tage. Der Rückstand lieferte (2mal aus Benzol/Benzin) 100 mg orangefarbene Nadeln (4), Schmp. 193—194°; Mischschmp. mit 4, über den Weg b) dargestellt, keine Depression; IR-Spektrum identisch.

b) 100 mg *N,N'*-Diphenyl-formazan wurden mit 5 cm³ Swanschem Anhydrid⁶ übergossen und nach 1 Stde. abgesaugt. Aus Benzol 80 mg 4, Schmp. 197—198°.

C₁₄H₁₂N₄O. Ber. C 66,65, H 4,79, N 22,21.
Gef. C 67,04, H 4,80, N 21,90.

C-tert.-Butyl-*N,N'*-diphenyl-*N*-formyl-formazan (5)

500 mg 3-tert.-Butyl-1.5-diphenyl-verdazyl + 200 cm³ Benzol + 4 g Carboraffin, 30 Tage. Der Rückstand ergab aus Benzin 200 mg orangefarbene Nadeln (5), Schmp. 123—124°; nochmals aus Methanol/Wasser: Schmp. 126—127°.

C₁₈H₂₀N₄O. Ber. C 70,10, H 6,54, N 18,17.
Gef. C 70,19, H 6,65, N 18,20.

Absorptionsmaxima in Dioxan, mμ (ε): ~ 380 s (900), 282 (13 600), 253 (14 000).

N,N'-Diphenyl-*O*-(4-nitro-phenyl)-*N*-formyl-formazan (6)

500 mg 1.5-Diphenyl-3-(4-nitro-phenyl)-verdazyl + 300 cm³ Benzol + 4 g Carboraffin, 1 Tag. Der Rückstand lieferte aus Benzol/Benzin 150 mg schwach braune Nadeln (6), Schmp. 166—167°.

C₂₀H₁₅N₅O₃. Ber. C 64,33, H 4,05, N 18,76.
Gef. C 64,53, H 4,14, N 18,60.

C-Phenyl-*N,N'*-bis-(4-äthyl-phenyl)-*N*-formyl-formazan (7)

500 mg 3-Phenyl-1.5-bis-(4-äthyl-phenyl)-verdazyl + 300 cm³ Benzol + 4 g Carboraffin, 3 Tage. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser 300 mg orangefarbene Nadeln (7), Schmp. 81—82°.

C₂₄H₂₄N₄O. Ber. C 74,97, H 6,29, N 14,57.
Gef. C 74,85, H 6,15, N 14,43.

N,N'-*C*-Triphenyl-*N*-acetyl-formazan (8)

4 g Triphenylformazan in 150 cm³ Acetanhydrid wurden auf 50° erwärmt, 5 cm³ Bortrifluorid-Ätherat zugesetzt, kurz auf 80° erhitzt (Farbumschlag dunkelrot → braun), abgekühlt, in 500 cm³ Eiswasser gegossen und 2 Stdn. gerührt. Das abgesaugte Kristallinat wurde in Benzol aufgenommen, das Ungelöste abfiltriert und das Filtrat mit Benzin versetzt; 600 mg schwach orangefarbene Spieße (8), Schmp. 158—159°.

C₂₁H₁₈N₄O. Ber. C 73,66, H 5,30, N 16,36, —COCH₃ 12,56.
Gef. C 73,91, H 5,27, N 16,38, —COCH₃ 13,15.

Absorptionsmaxima in Dioxan, mμ (ε): 373 s (3000), 275 (18 700).

Das Ungelöste lieferte aus Methanol/Äther farblose Nadeln, Zersp. 239 bis 240°: *2.3.5-Triphenyl-tetrazolium-tetrafluorborat*.

$C_{19}H_{15}BF_4N_4$. Ber. C 59,09, H 3,92, N 14,51.
Gef. C 58,87, H 3,80, N 14,33.

N.N'-Diphenyl-C-(4-nitro-phenyl)-N-acetyl-formazan (9)

2 g N.N'-Diphenyl-C-(4-nitro-phenyl)-formazan + 10 cm³ Acetanhydrid + 0,5 cm³ Bortrifluorid-Ätherat wurden kurz auf 70° erwärmt (violett → braun), abgekühlt, auf 500 cm³ Eiswasser gegossen, 1 Stde. gerührt. Das orange, feste Reaktionsprodukt lieferte aus Eisessig/Wasser 500 mg orangerote Nadeln (9), Schmp. 141—142°.

$C_{21}H_{17}N_5O_3$. Ber. C 65,10, H 4,42, N 18,08.
Gef. C 64,93, H 4,33, N 18,21.