

Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale*

Von

Richard Kuhn und Heinrich Trischmann

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

Mit 9 Abbildungen

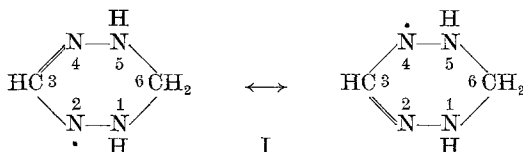
(Eingegangen am 25. Januar 1964)

Triphenylformazan läßt sich mit Dimethylsulfat bzw. Methyljodid, aber auch mit Formaldehyd bzw. Methylenjodid, in ein tief grünes freies Radikal verwandeln. Mit weiteren Alkylhalogeniden bzw. Aldehyden sowie mit anderen Formazanen sind eine ganze Reihe von Radikalen dieses Typs (Verdazyle) dargestellt worden. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften werden beschrieben. Im Zusammenhang mit den ESR-Spektren wird die Frage der Formulierung erörtert. Mit Halogenen entsteht aus dem grünen Radikal 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (V) das entsprechende violette Kation, das diamagnetisch ist. Durch Reduktionsmittel werden die Verdazyle unter Aufnahme von 1 H-Atom in farblose Verbindungen verwandelt, aus denen die tieffarbigen Radikale, meist schon durch Luftsauerstoff, zurückgebildet werden. Die Rückverwandlung in Formazane gelang auf photochemischem Wege. Beim thermischen Abbau wurden unter Ringverengung Triazole erhalten.

Als Verdazyle bezeichnen wir grüne, stickstoffhaltige freie Radikale, die sich überraschend leicht aus den roten Formazanen unter alkylierenden Bedingungen bilden. Sie zeichnen sich durch Beständigkeit und Kristallisationsfreudigkeit aus. Die Analyse der ESR-Spektren führt in Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften sowie den Ergebnissen des thermischen und photochemischen Abbaus zu der Vorstellung,

* 2. Mitteilung; 1. Mitt.: *R. Kuhn und H. Trischmann*, Angew. Chem. **75**, 294 (1963).

daß es sich um Derivate des 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,4,5-tetrazyls-(2 bzw. 4) (I) handelt. Man kann jedoch das den Paramagnetismus bedingende ungepaarte Elektron nicht dem N-Atom 2 oder 4 in eindeutiger Weise zuordnen (zur Formulierung vgl. S. 469). Deshalb ist es nicht nur kürzer, sondern auch weniger verpflichtend, für I an Stelle von 1,2,5,6-Tetra-



hydro-1,2,4,5-tetrazyl-(2 bzw. 4) den Ausdruck Verdazyl zu gebrauchen. Dabei nehmen wir in Kauf, daß nicht alle Radikale dieses Typs grün sind; je nach der Natur der Substituenten können sie auch blaue oder braune Farbe aufweisen.

Es ist merkwürdig, daß diese Radikale nicht schon früher beobachtet worden sind. Denn Formazane sind seit mehr als 70 Jahren bekannt¹; viele von ihnen sind auch industriell hergestellt worden, z. B. als Zwischenprodukte für die Darstellung von Tetrazoliumsalzen (Reduktionsindikatoren), aber auch für die Gewinnung tieffarbiger Metallchelate. In der Zusammenfassung von *Nineham*² werden 436 verschiedene Formazane angeführt. Daß keine Alkylierungsversuche unternommen wurden, hängt vielleicht damit zusammen, daß nach Alkylierung der NH-Gruppe in Formazanen weder Tetrazoliumsalze noch Metallkomplexe zu erwarten waren.

Die einzige uns bekannte Ausnahme bildet eine Untersuchung von *Ragno* und *Bellomo*³, die aus dem Kaliumsalz von N-[4-Nitrophenyl]-N'-phenyl-C-methyl-formazan mit Methyljodid zwei orangefarbige N-Methylderivate erhalten, aber kein tieferfarbiges Radikal beobachtet haben. Hier liegt ein durch die NO₂-Gruppe bedingter Sonderfall vor. Die von uns durchgeführte Nacharbeitung hat in diesem Falle nur diamagnetische Reaktionsprodukte ergeben.

Darstellung

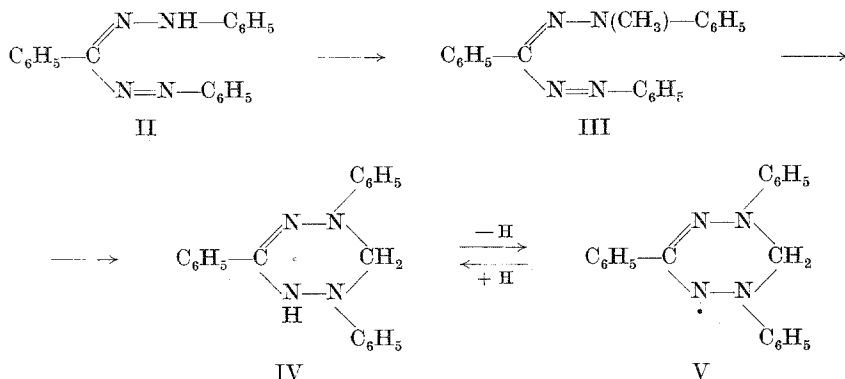
Methyliert man Triphenylformazan (II) (z. B. mit Dimethylsulfat und Bariumoxid in Dimethylformamid [oder mit Methyljodid]) unter Zutritt von Luft, so wird das Reaktionsgemisch tief grün. Wird während der Methylierung Stickstoff durchgeleitet, so bleibt dieses Phänomen aus und man erhält in guter Ausbeute das noch unbekannte N-Methyl-triphenylformazan (III) in orangefarbigen Plättchen vom Schmp. 104 bis

¹ *H. v. Peckmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3175 (1892); *E. Bamberger* und *E. W. Wheelwright*, l. c. **25**, 3201 (1892); siehe auch *P. Friese*, l. c. **8**, 1078 (1875).

² *A. W. Nineham*, Chem. Reviews **55**, 355 (1955).

³ *M. Ragno* und *A. Bellomo*, Gazz. chim. ital. **78**, 45 (1948).

105°. Dieses ist in Lösung auffallend unbeständig; es geht bei Zutritt von Luft oder im Licht unter Cyclisierung und Verlust von 1 H-Atom leicht in das grüne Radikal V (1,3,5-Triphenyl-verdazyl) über. Als Zwischenprodukt dürfte die Leukoverbindung IV auftreten, die autoxidabel ist:



Zur Darstellung von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl ist eine Isolierung der N-Methyl-Verbindung III nicht erforderlich. Es empfiehlt sich, die Methylierung von II unter Durchleiten von Sauerstoff vorzunehmen. Dann erhält man in einem Schritt das Radikal V (5 g aus 6 g Formazan) in blauschwarzen Prismen, die bei 142—143° zu einer tief grünen, paramagnetischen Flüssigkeit schmelzen.

Die Bildungsfreudigkeit des Triphenylverdazyls ist so groß, daß man es — in nahezu quantitativer Ausbeute — auch erhält, wenn man an Stelle von Methyljodid oder Dimethylsulfat in schwach saurer Lösung Formaldehyd auf Triphenylformazan einwirken läßt. In diesem Fall erfolgt in einer Zwischenstufe nicht Dehydrierung, sondern Hydrierung. Dasselbe gilt für die Umsetzung mit Methylenjodid (statt mit Methyljodid), die gleichfalls zum grünen Radikal führt.

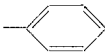
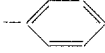
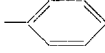
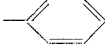
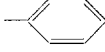
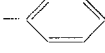
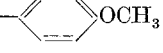
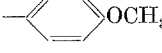
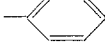
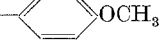
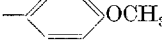
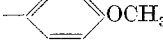
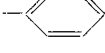
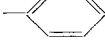
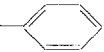
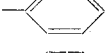
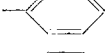
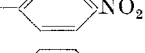
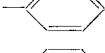
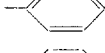
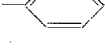
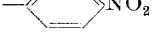
Die Reaktion mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat lässt sich verallgemeinern. Mit Äthyljodid, Benzylbromid, p-Brom-benzylbromid u. a. wurden die gut kristallisierenden entsprechenden 6-substituierten 1,3,5-Triphenyl-verdazyle erhalten. Mit Isopropyljodid erhielten wir zwar grüne Lösungen, deren Farbe aber bald verblaßte; mit tert.-Butylbromid trat keine Radikalfarbe auf. Es mag sein, daß raumbeanspruchende Substituenten wie Isopropyl und tert.-Butyl, die beim Ringschluß in 6-Stellung zwischen die Phenyle in 1- und 5-Stellung treten müßten, sterisch hinderlich sind oder schon die primäre Umsetzung mit dem Formazan erschweren.

Weniger verallgemeinerungsfähig ist die Reaktion mit Formaldehyd. Wir konnten diesen zwar ersetzen durch Acetaldehyd und durch Propion-

aldehyd, wobei 6-Methyl- und 6-Äthyl-1,3,5-triphenyl-verdazyl erhalten wurden, die sich als identisch mit den aus Triphenylformazan mit Äthyljodid und Propyljodid erhaltenen Radikalen erwiesen. Es gelang aber nicht, Benzaldehyd (an Stelle von Benzylbromid) oder andere aromatische Aldehyde zu verwenden. Vermutlich ist Formaldehyd wegen seiner reduzierenden Wirkung besonders geeignet (bei der Bildung der Verdazyle aus Formazanen und Aldehyden muß ein Reduktionsvorgang im Spiel sein).

Gut übertragbar ist die Synthese auf weitere Formazane. Anstelle von Triphenylformazan haben wir auch die Formazane VI—XXII verwendet und daraus die Verdazyle VII—XXIII erhalten (Tab. 1).

Tabelle 1

$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}'' \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{N}=\text{N}-\text{R}' \end{array} $				$ \begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{R}' \quad \text{R}''' \end{array} $	
Formazan				→	Verdazyl
R	R'	R''			R'''
II: 			→	V:	H
VI: H			→	VII:	H
VIII*: 			→	IX:	CH ₃
X*: 			→	XI:	C ₂ H ₅
XII: 			→	XIII:	H
XIV: 			→	XV:	H
XVI*: 			→	XVII:	
XVIII*: 			→	XIX:	
XX: 			→	XXI:	H
XXII: 			→	XXIII:	H

* Identisch mit II.

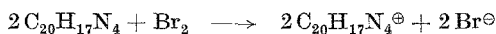
Chemische Eigenschaften

Reduktion: Bei katalytischer Hydrierung mit *Lindlar*-Katalysator oder mit grauem Pd/BaSO₄ (5proz.) nimmt 1,3,5-Triphenyl-verdazyl genau 0,5 Mol H₂ auf. Dies gilt sowohl für die grüne Lösung in Dioxan bzw. Dimethylformamid wie für die violette Lösung in Eisessig. Die vom Katalysator abfiltrierten farblosen Lösungen nehmen bei Luftzutritt die ursprüngliche Farbe wieder an. Die Leukoverbindung IV ließ sich unter Ausschluß von O₂ kristallin gewinnen. Versuchte man, hydrierte Lösungen, die durch Zutritt von Luft grünlich geworden waren, mit Kohle zu entfärben, so wurden sie rasch tief grün. Offensichtlich wirkte die verwendete Kohle katalytisch bei der Autoxidation.

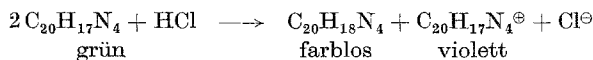
Von Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit, Zinkstaub + Essigsäure, Ascorbinsäure und Schwefelwasserstoff werden Verdazyl-Lösungen entfärbt. Beim Einleiten von H₂S in eine grüne Lösung von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in Benzol oder in eine violette Lösung in Eisessig erfolgt erst nach mehreren Minuten Entfärbung. Mit O₂ kehrt in beiden Fällen die ursprüngliche Farbe zurück. Thiophenol entfärbt eine benzolische Lösung sofort.

Die Leukoverbindung IV, die eine NH-Gruppe aufweist, läßt sich mit Methyljodid + Bariumoxid in die NCH₃-Verbindung (Schmp. 138—139°) verwandeln, die luftbeständig ist. Dieselbe NCH₃-Verbindung ist auch als Nebenprodukt bei Methylierungen von Triphenylformazan aufgetreten. Dadurch wird die Vorstellung gestützt, daß die Bildung des grünen Radikals aus dem roten Formazan über die farblose Leukoverbindung erfolgt (vgl. das Schema S. 459).

Salzbildung: Halogene entziehen den Verdazylen schlagartig das ungepaarte Elektron, wobei die entsprechenden Kationen und Halogenid-Ionen gebildet werden. Die grüne Lösung von Triphenylverdazyl in Benzol wird auf Zusatz von Cl₂, Br₂, J₂ oder JClO₄ sofort violett, und die gebildeten Salze kristallisieren aus. Analysiert wurden das Bromid, Perjodid und Perchlorat. Es handelt sich um einen Ladungsübergang, z. B.:



Weniger leicht verständlich ist der Befund, daß Säuren (nicht nur Mineralsäuren, auch Essigsäure) dieselbe Farberscheinung hervorrufen. Wir nehmen an, daß in diesem Fall zunächst nur die Hälfte des grünen Radikals zum violetten Kation wird, während die andere Hälfte unter Aufnahme von 1 H-Atom die Leukoverbindung bildet (Disproportionierung):



Da aber die Leukoverbindung autoxidabel ist, kann bei Luftzutritt mit HCl schließlich dieselbe Farbstärke der violetten Lösung auftreten,

wie wenn man Cl_2 angewandt hätte. Eine Stütze für diese Vorstellung erblicken wir darin, daß die Extinktion nach Säurezusatz nicht sofort den Maximalwert erreicht, sondern im Laufe der Zeit noch erheblich ansteigt (Abb. 1).

Löst man 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in Aceton—Methanol (1:10) und gibt eine methanol. Lösung von AgNO_3 zu, so färbt sich die grüne Lösung sofort tief violett, und die Abscheidung von Silber wird allmählich erkennbar.

Photochemischer Abbau:

Die grüne Lösung von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Benzol bleibt bei Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe über zwei Tage unverändert. Die violette Lösung in Eisessig ist unter denselben Bedingungen nach zwei Tagen völlig verblaßt. Die ausgebleichte Lösung wird auf Zusatz von 2 *n*-NaOH tief rot und die Aufarbeitung liefert reines Triphenylformazan. Diese Rückverwandlung ist ein chemischer Beweis dafür, daß die Atomanordnung des Ausgangsformazans im Radikal erhalten geblieben ist (keine molekulare Umlagerung).

Es ist anzunehmen, daß bei der photochemischen Ringöffnung und Fragmentierung

die CH_2 -Gruppe des Verdazyls in Form von Ameisensäure auftritt (nach der aber nicht gesucht wurde). Im Falle des 1,3,5-Triphenyl-6-[*p*-brom-phenyl]-verdazyls haben wir mit Hilfe von Licht und Lauge neben Triphenylformazan *p*-Brom-benzoesäure erhalten. Vielleicht geht unter dem Einfluß des Lichtes das ionische Acetat **A** in das Pseudoacetat **B** über:

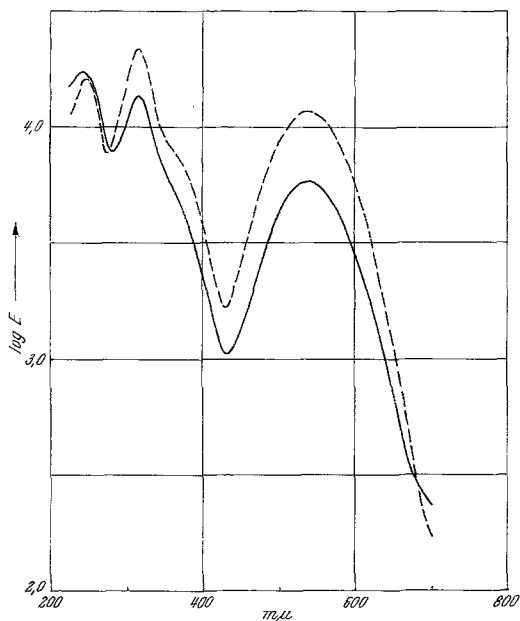
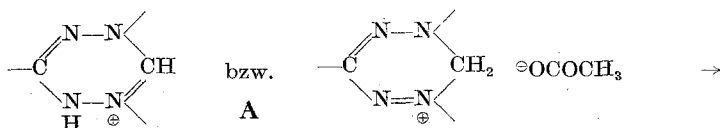
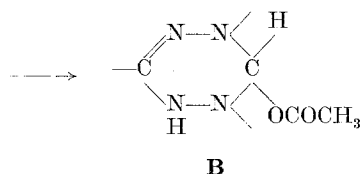
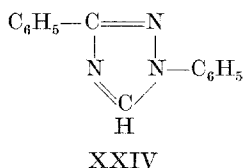


Abb. 1. Absorptionsspektrum einer Lösung von 2,03 mg 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in 100 ccm Methanol + 0,15 ccm 2 *n*-HCl. Abszissen: Wellenlängen in $\text{m}\mu$, Ordinaten: $\log E$. — Die Zunahme von $\log E$ bei 540 $\text{m}\mu$ [4,06 — 3,76 = 0,30] entspricht einer Verdopplung der Farbstärke



Thermischer Abbau: Erhitzt man 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (Schmp. 142—143°) mehrere Stunden auf 200°, so wird Anilin abgespalten und unter Ringverengung 1,3-Diphenyl-1,2,4-triazol (XXIV) gebildet. Zum Vergleich haben wir dieses aus Benzamid-phenylhydrazon und Ameisensäure-essigsäure-anhydrid dargestellt (Mischprobe). Neben dem Triazol (Schmp. 79—81°) entsteht bei der thermischen Zersetzung eine weitere Base (noch unbekannter Konstitution, Schmp. ca. 110°), die sich durch fraktionierte Kristallisation der Pikrate vom Triazol abtrennen ließ.

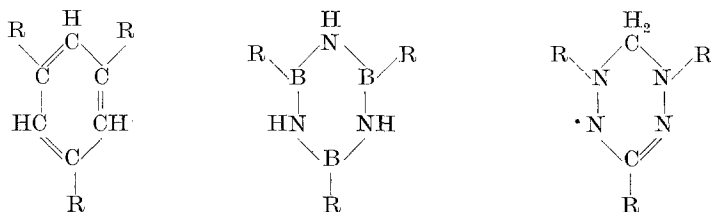


Die Bildung von Triazolen haben wir auch bei der Einwirkung von Formaldehyd und Lauge (nicht von Formaldehyd und Säure) auf Triphenylformazan und weitere Formazylverbindungen beobachtet (schon bei 20°). Triphenylverdazyl bleibt bei 2—3stdg. Kochen mit der 5fachen Gewichtsmenge Kaliummetholat in Methanol unverändert. Wenn man jedoch das Radikal in Dimethylformamid mit dem gleichen Volumen 2 *n*-NaOH zum Sieden erhitzt, so läßt sich nach 9 Stdn. nur noch etwa die Hälfte des Verdazyls zurückgewinnen und viel 1,3-Diphenyl-1,2,4-triazol (XXIV; Mischprobe und IR-Spektrum) isolieren.

Stabilisierende Wirkungen: Die Polymerisation von Styrol (bei 100°) wird durch Zusatz von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (1:30000) stark gehemmt, die Autoxidation von Benzaldehyd (bei 20°) noch durch 1:20000 völlig unterdrückt.

Vergleich mit 1,3,5-Triphenyl-benzol und mit 1,3,5-Triphenyl-borazol

Wenn die für Verdazyle vorgeschlagene Formulierung richtig ist, d. h. Derivate des 1,2,4,5-Tetrazins vorliegen, dann könnte 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in seinen molekularen Abmessungen mit 1,3,5-Triphenyl-benzol und 1,3,5-Triphenyl-borazol nahe übereinstimmen. Es ist aber auch denkbar, daß das C-Atom 6 der Verdazyle nicht in der durch die N-Atome gegebenen Ebene liegt.



Die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen dieser drei Verbindungen sind in Abb. 2 wiedergegeben und recht verschieden. Die aus äquimolaren Mengen von je zwei dieser Komponenten gewonnenen Kristallisationen, die durch

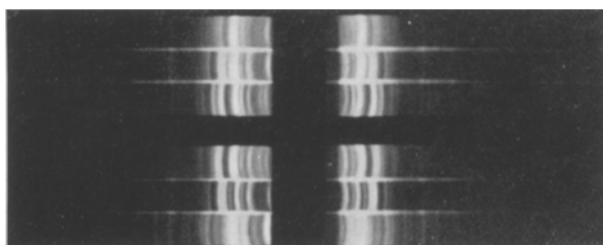


Abb. 2. *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von

- 1 = 1,3,5-Triphenyl-verdazyl
- 2 = 1,3,5-Triphenyl-benzol
- 3 = 1,3,5-Triphenyl-borazol
- 4 = 1,3,5-Triphenyl-benzol + 1,3,5-Triphenyl-borazol
- 5 = 1,3,5-Triphenyl-verdazyl + 1,3,5-Triphenyl-benzol
- 6 = 1,3,5-Triphenyl-verdazyl + 1,3,5-Triphenyl-borazol

Verdunsten benzolischer Lösungen erhalten wurden, sind in Abb. 2 mit ihren *Debye-Scherrer*-Linien ebenfalls abgebildet.

Bei Kristallisation aus Benzol nimmt Triphenylbenzol (Schmp. 169—170°) nur wenig Triphenylverdazyl (Schmp. 143—144°) auf (Abscheidung grüner Kristalle). Das bei einem Molverhältnis 1:1 abgetrennte Kristallat (Gef. N 8,33) schmilzt bei 134—135°, nach Umkristallisieren aus Aceton/Methanol bei 145—146° (Gef. N 7,17). Für verschiedene Mischungsverhältnisse von Triphenylverdazyl mit Triphenylborazol (Schmp. 175—176°) ergab sich:

1:3	128—130°
1:1	128—130°
3:1	128—130°

IR-, UV- und ESR-Spektren

Die *Infrarotspektren* von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (Abb. 3) und von 1,5-Diphenyl-verdazyl (Abb. 4) zeigen die bekannten Phenylbanden $\nu(\text{CH})$ bei 3060 und die für monosubstituierte Aromaten typischen „Benzolfinger“ zwischen 2000 und 1650 cm^{-1} , Ringschwingungsbanden

bei 1590 und 1490 sowie die für Phenyl-Wasserstoffe typischen γ -Schwingungen bei 750 und 645 cm^{-1} . Die IR-Spektren der freien Radikale sind im Bereich der Ringschwingungsbanden (1450—1650) und der γ -Schwingungsbanden (680—780 cm^{-1}) bandenärmer als die Spektren der

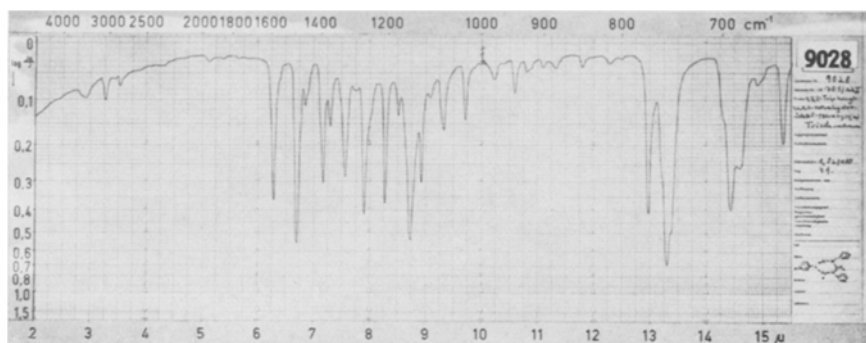


Abb. 3. IR-Spektrum von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (V) in KBr

entsprechenden Formazane, N-Methyl-formazane, Tetrahydrotetrazine (Leukoverbindungen) und N-Methyl-tetrahydrotetrazine (N-Methyl-leukoverbindungen). Dies spricht dafür, daß der Unterschied zwischen den beiden N-ständigen Phenylen bei den Verdazylen durch Mesomerie

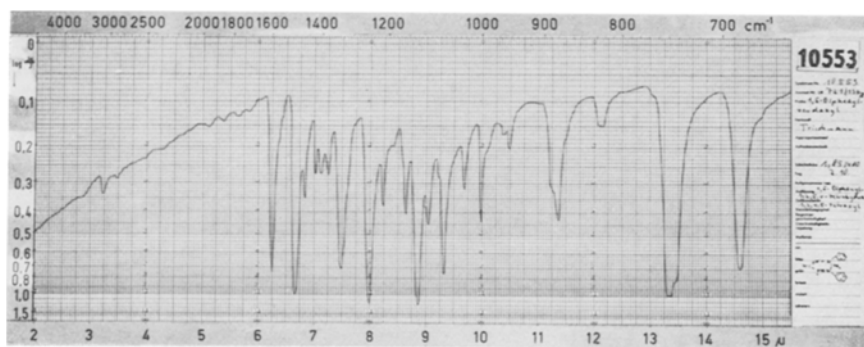


Abb. 4. IR-Spektrum von 1,5-Diphenyl-verdazyl (VII) in KBr

fortfällt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den N-Atomen 2 und 4 erscheint gleich groß, so daß eine höhere Symmetrie resultiert. Als weitere Folge hiervon wird der Doppelbindungscharakter der C=N- und der N=N-Bindungen geschwächt, was eine langwellige Verschiebung der zugehörigen Valenzschwingungen bedingt. Beim Diphenyl-tetrahydro-tetrazin (Leukoverbindung von VII) kann eine Bande bei 1635 cm^{-1} eindeutig diesen Schwingungen zugeordnet werden; bei den Verdazylen findet man keine starke Bande bei so hoher

Frequenz. Die scharfe NH-Valenzschwingungsbande der Leukoverbindungen (bei 3400 cm^{-1}) findet man, der Erwartung entsprechend, bei den Verdazylen nicht. Dafür beobachtet man bei den Radikalen V und

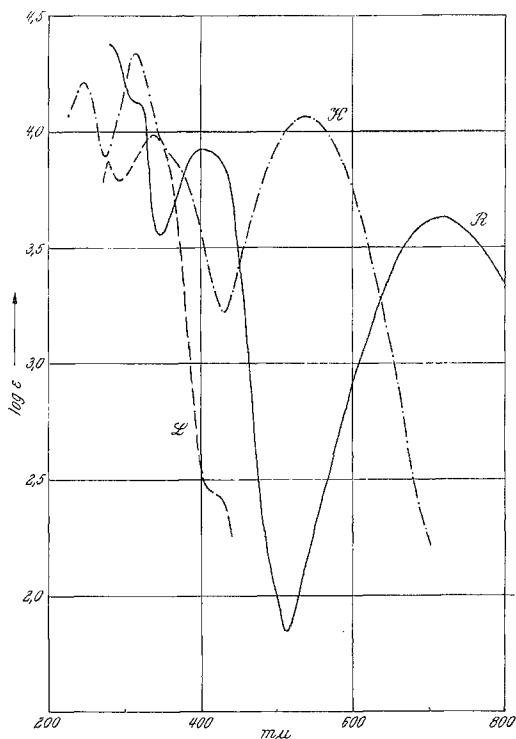


Abb. 5. Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl (V)

— R = Radikal (grüne Lösung in Benzol);
 - - - K = Kation (violette Lösung in Methanol + HCl);
 - · - L = Leukoverbindung (farblose Lösung in Benzol)

[VII] $\rightarrow$ 1,3,5-Triphenyl-[V]: $670 \rightarrow 720\text{ m}\mu$), während der Austausch von H gegen C_6H_5 am C-Atom 6 sich nur wenig und in entgegengesetzter Richtung bemerkbar macht (1,3,5-Triphenyl-[V] $\rightarrow$ 1,3,5,6-Tetraphenyl-[XVII]: $720 \rightarrow 700\text{ m}\mu$). Daraus ist zu schließen, daß Aryl am C-Atom 3 in die Konjugation einbezogen wird, an C-6 dagegen nicht, was durch die vorgeschlagene Formulierung der Verdazyle vorzüglich zum Ausdruck kommt. Daß mit zunehmender Zahl der Methoxylgruppen (V $\rightarrow$ XIII $\rightarrow$ XV) die Absorptionsbanden etwas längerwellig werden ($720 \rightarrow 740 \rightarrow 750\text{ m}\mu$), entspricht der Erwartung. Unerwartet groß ist der Einfluß des Lösungsmittels im Falle der Nitroverbindung XXI, die sich in unpolaren Kohlen-

VII (Abb. 3 und 4) sowie bei weiteren Verdazylen schwache Banden bei 2850 cm^{-1} , die der Absorption der aliphatischen CH-Bindungen am C-Atom 6 entsprechen und die erwartungsgemäß bei den zugehörigen Formazanen fehlen.

Für 1,3,5-Triphenylverdazyl und für 1,5-Diphenylverdazyl wurden die *UV-Spektren* in benzolischer Lösung gemessen. Zum Vergleich sind in den Abb. 5 und 6 auch die Spektren der Kationen und der Leukoverbindungen angegeben.

Den Einfluß verschiedener Substituenten auf das Absorptionsspektrum der Radikale ersieht man aus Tab. 2, in der nur die beiden längstwelligsten Maxima verzeichnet sind (wegen der römischen Ziffern der Verdazyle vgl. Tab. 1, S. 460).

Es fällt auf, daß der Ersatz von H durch C_6H_5 am C-Atom 3 einen *starken* optischen Effekt bedingt (1,5-Diphenyl-

wasserstoffen und in CCl_4 mit grüner, in Dimethylformamid und in Dimethylsulfoxyd aber mit brauner Farbe löst.

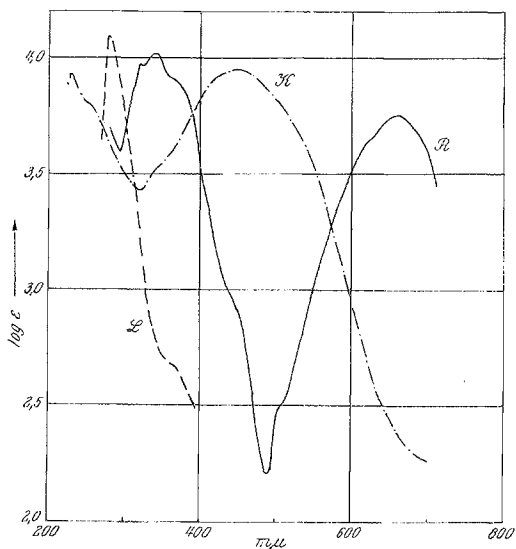


Abb. 6. Absorptionsspektrum von 1,5-Diphenyl-verdazyl (VII)

— R = Radikal (blaue Lösung in Benzol); - - - K = Kation (violette Lösung in Methanol + HCl); - · - L = Leukoderivat (in Benzol)

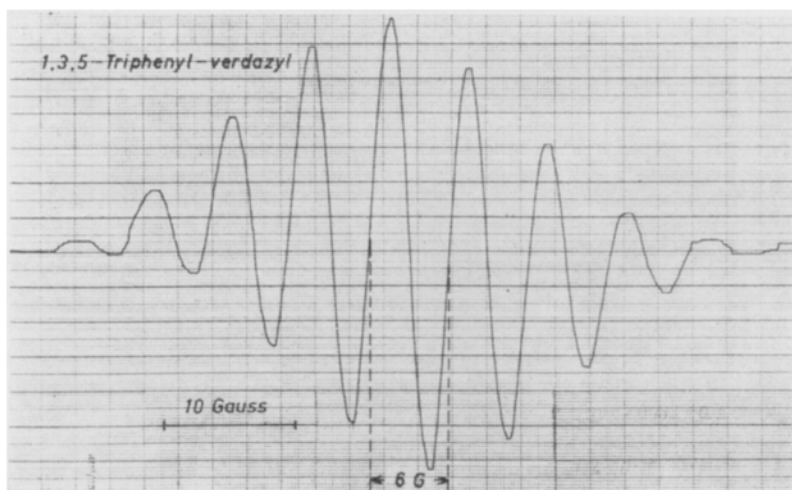


Abb. 7. ESR-Spektrum von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (V) in Benzol, $g = 2,0033 \pm 0,0001$

NMR-Spektren geben die Verdazyle nicht. Der Theorie entsprechend bewirkt das ungepaarte Elektron, daß keine Signale auftreten.

Im *ESR-Spektrum* zeigen alle dargestellten Verdazyl-Radikale neun Linien, deren Abstand kaum von der Natur der Substituenten abhängt. Die Werte (in Gauß) sind bei den einzelnen Vertretern im experimentellen

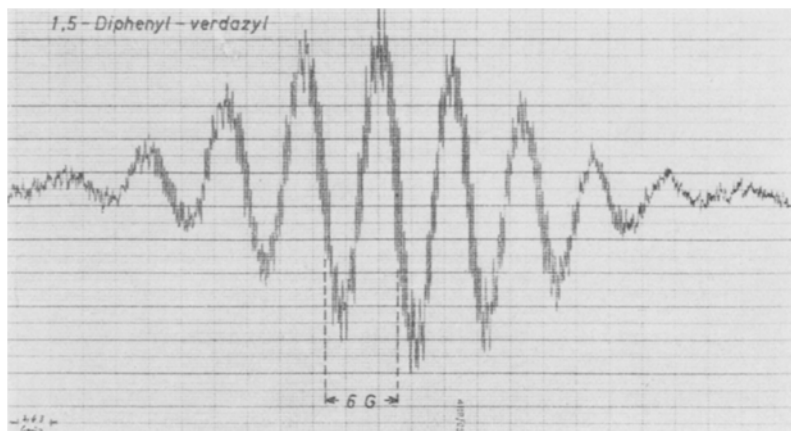


Abb. 8 und 9. ESR-Spektrum von 1,5-Diphenyl-verdazyl (VII) in Benzol bei zwei verschiedenen Auflösungen

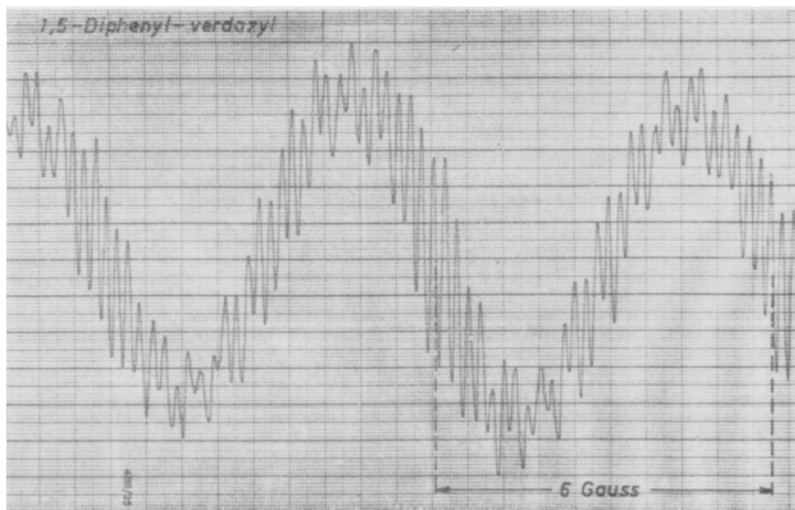


Abb. 9

Teil angeführt. Beim grünen 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (Abb. 7) und den anderen grünen Radikalen ließ sich keine weitere Auflösung erzielen. Beim blauen 1,5-Diphenyl-verdazyl (Abb. 8 und 9) ist eine Feinstruktur zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis der Linien in Abb. 7 ist annähernd

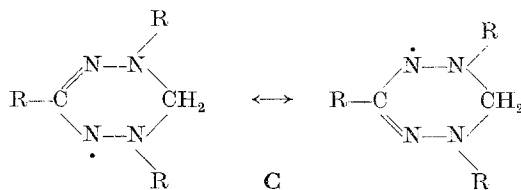
Tabelle 2. Absorptionsmaxima (in $m\mu$) von Verdazylen

Radikal	$\lambda_{\max_2}$	$\lambda_{\max_1}$	(ε)	Lösung in	Farbe
V	400	720	$(4,33 \cdot 10^3)$	Benzol	grün
VII	340	670	$(5,21 \cdot 10^3)$	„	blau
XI	410	720	$(4,32 \cdot 10^3)$	„	grün
XIII	390	740	$(4,06 \cdot 10^3)$	„	grün
XV	410	750	$(4,44 \cdot 10^3)$	„	grün
XVII	400	700	$(4,53 \cdot 10^3)$	„	grün
XIX	400	700	$(4,33 \cdot 10^3)$	„	grün
XXI	500	730	$(3,57 \cdot 10^3)$	CCl_4	grün
XXI	520	740	$(3,49 \cdot 10^3)$	DMF	braun

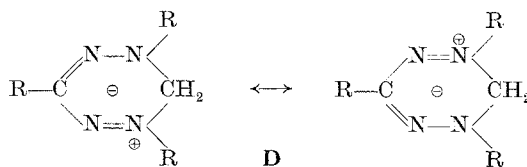
1:4:10:16:19:16:10:4:1, wie es sich für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier gleichwertigen N-Atomen errechnet⁴.

Zur Frage der Formulierung

Mit Hilfe klassischer Valenzstriche läßt sich die aus den IR- und ESR-Spektren zu folgernde Symmetrie der Verdazyle nur unvollkommen ausdrücken. Die Gleichwertigkeit der N-Atome 2 und 4 ergibt sich für 1,3,5-Triphenyl-verdazyl bei Annahme von „zweiwertigem“ Stickstoff aus der Schreibweise **C**:

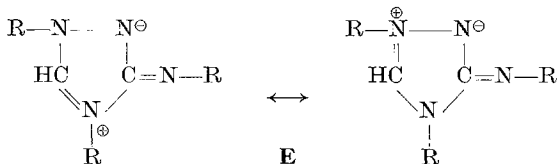


Man kann aber auch für die N-Atome 1 und 5, die an der Mesomerie nach **C** unbeteiligt erscheinen, einen Elektronenaustausch formelmäßig andeuten, wenn man diesen beiden N-Atomen nach **D** „Ammonium-Charakter“ zuschreibt und den Ort des ungepaarten Elektrons ($\ominus$) unbestimmt läßt:

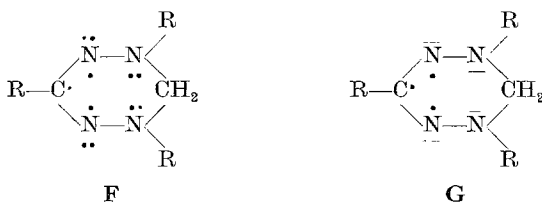


⁴ Zur Theorie vgl. z. B. *K. H. Hausser*, Magnetische Elektronen- und Kernresonanz, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. II, 1, S. 379 (Tab. S. 387), Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1961.

Die Schreibweise **D** weist gegenüber **C** „mehr Konjugation“ auf und scheint daher die hohe Stabilität der Radikale besser zu erklären; auch das für 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in Benzol gefundene Dipolmoment von 2,94 D. Zum Vergleich sei angeführt, daß Nitron (**E**), das bekannte Fällungsreagens für Salpetersäure, dessen Bruttoformel $C_{20}H_{16}N_4$ sich von derjenigen des Triphenyl-verdazyls $C_{20}H_{17}N_4$ nur durch den Mindergehalt von 1 H-Atom unterscheidet, ein Dipolmoment von 7,2 D aufweist.



Nimmt man an, daß im sechsgliedrigen Heterocyclus der Verdazyle alle Atome zunächst nur „einfach“ miteinander verknüpft sind, so bleiben die in **F** angegebenen 11 Elektronen übrig.



Von diesen können sich acht zu vier Paaren an den 4 N-Atomen vereinigen, wodurch man zu der „nicht klassischen“ Formulierung **G** mit drei ungepaarten Elektronen gelangt. Jede der erörterten Schreibweisen macht es verständlich, daß der Austausch von H gegen Aryl am C-Atom 3 einen großen, am C-Atom 6 dagegen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Farbe hat, da das C-Atom 6 in die Konjugation nicht einbezogen wird.

Gegen die Annahme eines fünfgliedrigen Heterocyclus (mit $R-N=$ oder $R-\dot{N}-$ als Seitenkette), die wegen der Bildung von Triazolen beim thermischen Abbau der Erörterung bedarf, spricht die photochemische Rückverwandlung in Formazane und die aus den ESR-Spektren folgende annähernde Gleichwertigkeit der vier N-Atome.

Herrn Prof. Dr. *E. Wiberg* danken wir für die Überlassung von 1,3,5-Triphenyl-borazol, Herrn *E. Röhm* für die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen, Herrn Dr. *W. Otting* für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren und Fräulein *D. Tschampel* für viele spektrophotometrische Messungen. Für die ESR-Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. *K. H. Hausser* und Herrn *A. Überle* sowie Herrn *H. Brunner* zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. *F. A. Neugebauer* und Frau Dr. *T. Schwarz-Fischer* möchten wir für Diskussionsbeiträge danken.

Experimenteller Teil

1,3,5-Triphenyl-verdazyl (V)

a) Triphenylformazan + Dimethylsulfat

6 g Triphenylformazan werden in 300 ccm Dimethylformamid (DMF) gelöst, auf 0° gekühlt und mit 30 g BaO und 15 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dann läßt man unter gutem Rühren und *Einleiten von O₂* ein Gemisch von 45 ccm Dimethylsulfat und 45 ccm DMF zutropfen. Nach ca. 10 Min. ist die Hälfte der Lösung zugegeben und das Gemisch dunkelgrün. Nach Beendigung des Eintragens (ca. 20 Min.) tropft man langsam 30 ccm konz. NH_3 zu, wobei weiterhin mit Eis gekühlt wird. Nach ca. 3 Stdn. (die Temperatur läßt man auf 20° steigen) verdünnt man mit Benzol, wäscht die Benzollösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach dem Abdampfen im Vak. erhält man 6,3 g öligen Rückstand, der nach dem Lösen in 60 ccm Aceton + 200 ccm Methanol in dicken blauschwarzen Prismen kristallisiert. Man erhält so 5 g 1,3,5-Triphenyl-verdazyl vom Schmp. 142—143°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4$ (313,4). Ber. C 76,65, H 5,47, N 17,88.
Gef. C 76,43, H 5,21, N 17,94.

Die ESR-Messung in Benzol zeigt 9 Linien (Abb. 7); in Eisessiglösung treten dieselben Linien mit nur noch ca. 1/1000 der Intensität auf.

N-Methyl-triphenylformazan

1,5 g Triphenylformazan werden in 40 ccm DMF gelöst, auf 0° gekühlt und unter *Durchleiten von N₂* und Rühren mit 10 g BaO und 5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Im Dunkeln tropft man langsam 15 ccm Dimethylsulfat zu. Das Gemisch färbt sich dabei orange. Nach 70 Min. tropft man unter Kühlung 10 ccm konz. NH_3 zu. Das Gemisch wird ca. 2 Stdn. unter N_2 gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit Wasser neutral gewaschen und bei ca. 40°/12 Torr unter N_2 verdampft. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben (ca. 1,5 g). Den Kristallbrei wäscht man mit Methanol: 1 g orangefarbige Plättchen vom Schmp. 104—105°. Das Produkt ist in Lösung sehr unbeständig; durch Luft und Licht wird es rasch in das grüne Radikal umgewandelt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (314,4). Ber. C 76,40, H 5,77, N 17,82.
Gef. C 76,58, H 5,90, N 17,69.

Aus dem Rückstand der methanol. Mutterlauge erhält man durch wiederholtes Filtrieren der ätherischen Lösung mit Kohle 250 mg eines farblosen Produktes, das nach Schmp. (138—139°) und Mischschmp. sowie IR-Spektrum mit der *methylierten Leukoverbindung* (S. 473) identisch ist.

b) Triphenylformazan + Methyljodid

300 mg Triphenylformazan werden in 10 ccm DMF gelöst, auf 0° gekühlt und mit 3 ccm CH_3J , 2 g BaO und 100 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Die Temperatur läßt man langsam auf 20° ansteigen. Das Gemisch wird nach einigen Stunden dunkelgrün. Nach ca. 12 Stdn. wird mit CHCl_3 versetzt, mit H_2O neutral, danach einmal mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 erhält man ca. 300 mg grünes *Radikal V*, das,

aus Methanol umkristallisiert, bei 139—140° schmilzt. Die so erhaltene Substanz ist mit einem Produkt, das nach a) erhalten wurde, identisch.

Mol.-Gew., osmometrisch in Dioxan bestimmt: Ber. 314. Gef. 322.

c) Triphenylformazan + Methylenjodid

600 mg Triphenylformazan werden in 30 ccm DMF gelöst und bei 0° mit 4 g BaO + 200 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 6 ccm Methylenjodid unter N₂ versetzt. Nach 7 Stdn. ist das Gemisch grün. Nach 24 Stdn. versetzt man mit Benzol und wäscht die Benzollösung mit Wasser. Das Rohprodukt (600 mg) wird aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 138°; Mischprobe mit 1,3,5-Triphenylverdazyl, das nach a), b) oder nach d) erhalten worden war; auch die IR-Spektren waren identisch.

d) Triphenylformazan + Formaldehyd + KHSO₄

1 g Triphenylformazan in 100 ccm DMF wird mit 3 g KHSO₄ und 30 ccm 30proz. Formaldehyd versetzt. Man beläßt ca. 1 ½—2 Stdn. bei 20°, wobei die dunkelrote Lösung tief violett wird. Man versetzt mit ca. 100 ccm Wasser und gibt 2 n-NaOH bis zur alkalischen Reaktion zu, wobei ca. 1 g Verdazyl V kristallisiert ausfällt. Schmp. 140—141° (Mischprobe und IR-Spektrum).

e) Triphenylformazan + Formaldehyd + Lauge

Zu 2 g Triphenylformazan in 150 ccm DMF gibt man 10 ccm 40proz. Formaldehyd und 10 ccm 2 n-NaOH zu. Durch diese Lösung leitet man ca. 4—5 Min. O₂ bei 20°. Nach Zugabe von ca. 500 ccm Wasser fällt das grüne Reaktionsprodukt aus [1,4 g; Schmp. 138—139°; Mischprobe mit Radikal V, das nach a) dargestellt war]. Die Reaktion gelingt auch, wenn man die alkalische Lösung kurze Zeit auf 50—55° erwärmt, ohne O₂ durchzuleiten.

Salze

Perchlorat

31 mg 1,3,5-Triphenyl-verdazyl, in 3 ccm Benzol gelöst, werden mit 13 mg 70proz. HClO₄ in 0,5 ccm Benzol—Methanol (1:1) versetzt. Aus der violetten Lösung fallen metallisch glänzende Kristalle aus, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen werden. Das ESR-Spektrum (in Methanol, 5 · 10⁻³ m) zeigt kein Signal.

Bromid

31 mg 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in 5 ccm Benzol versetzt man mit 8 mg Brom in 1 ccm Benzol. Die Lösung wird sofort violett und das Bromid kristallisiert aus. Nach dem Absaugen wird mit Benzol gewaschen.

C₂₀H₁₇N₄ · Br (393,3). Ber. C 61,07, H 4,36, N 14,24.
Gef. C 61,40, H 4,13, N 14,39.

Perjodid

Aus dem Radikal V und Jod in benzol. Lösung. Schwarzbraune Prismen.

C₂₀H₁₇N₄J₃ (694,1). Ber. C 34,60, H 2,68, N 8,07.
Gef. C 34,71, H 2,50, N 8,23.

*Leukoverbindung**Leuko-1,3,5-triphenyl-verdazyl (IV)*

1,5 g Verdazyl V in 200 ccm Benzol + 300 mg 5proz. Pd/BaSO₄ (Heraeus; dunkelgrau)⁵. Nach 10 Min. ist die ber. Menge H₂ (½ Mol pro Mol) aufgenommen und die Lösung farblos; die Hydrierung bleibt stehen. Man läßt den Katalysator absitzen und gießt unter N₂ durch ein mit Benzol angefeuchtetes Filter. (Gießt man durch ein trockenes Filter, so tritt sofort Grünfärbung ein; die Lösung wird auch dunkelgrün, wenn man versucht, mit Kohle zu filtrieren.)

C₂₀H₁₈N₄ (314,4). Ber. C 76,40, H 5,77, N 17,82.

Gef. C 76,83, H 5,64, N 18,18.

Mikrohydrierungen von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl

a) 4,880 mg Radikal V in 2 ccm Dioxan mit 7,6 mg *Lindlar*-Katalysator: nach 3 Stdn. 0,48 Mol H₂ (fast konstant). Bei Luftzutritt wird die farblose Lösung wieder grün.

b) 4,78 mg Radikal V in 2 ccm Eisessig mit 7,8 mg *Lindlar*-Katalysator: nach 5 Min. 0,47 Mol, nach 2 Stdn. 0,50 Mol H₂ (farblos). Bei Luftzutritt wird die Lösung wieder violett.

c) 6,802 mg Radikal V in 2 ccm DMF mit 7,1 mg Pd/BaSO₄: nach 1 Min. 0,53 Mol H₂ (Endwert).

Methylierung der Leukoverbindung

Durch ein Gemisch von 20 ccm DMF und 6 ccm CH₃J leitet man 2 Stdn. reinen Stickstoff. Dann gibt man bei 0° 2 g BaO und 200 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O zu und leitet weitere 15 Min. N₂ durch das Gemisch. Nach Zugabe von 200 mg Leukoverbindung IV rührt man im geschlossenen Gefäß zuerst bei 0° (4—5 Stdn.) und danach bei 20° (16 Stdn.). Das Gemisch bleibt farblos. Man verdünnt mit Benzol und wäscht erst mit Wasser und dann einmal mit Na₂S₂O₃-Lösung. Nach Verdampfen des Benzols erhält man ca. 200 mg farbloses kristallines *1,3,5-Triphenyl-2-methyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin*. Schmp. 138—139° (aus Methanol). Die Substanz läßt sich unter 1/1000 Torr bei 135—140° unzersetzt sublimieren.

C₂₁H₂₀N₄ (328,4). Ber. C 76,80, H 6,14, N 17,06.

Gef. C 76,77, H 6,36, N 17,20.

Belichtung

300 mg 1,3,5-Triphenyl-verdazyl werden in 500 ccm Eisessig gelöst und in einer offenen Schale (Durchmesser 12 cm) mit einer 500-Watt-Lampe belichtet. Nach 50 Stdn. ist die violette Farbe verschwunden und die Lösung nur noch schwach gelb-braun. Nach Einengen zur Trockene versetzt man mit Methanol und macht mit 2 n-NaOH alkalisch. Dabei bildet sich eine rote Substanz, die man mit Äther ausschüttelt. Der Ätherrückstand liefert aus Aceton/Äthanol + Wasser kristallisiertes Triphenylformazan, das im Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum mit einem Vergleichspräparat übereinstimmt. Eine Eisessiglösung, die man im Dunkeln aufbewahrt, bleibt über 14 Tage unverändert. Eine Benzollösung des 1,3,5-Triphenylverdazyls bleibt bei 50stdg. Belichtung mit 500 Watt unverändert. Das violette Kation ist viel lichtempfindlicher als das grüne Radikal.

⁵ Mit braunem Pd(OH)₂/BaSO₄ wird kaum Wasserstoff aufgenommen.

Belichtet man unter gleichen Bedingungen 400 mg 1,3,5-Triphenyl-6-[p-brom-phenyl]-verdazyl in 500 ccm Eisessig, so erhält man Triphenylformazan (330 mg) und daneben p-Brom-benzoesäure. Beide Substanzen wurden durch Schmp., Mischschmp. und IR-Spektren identifiziert.

Thermischer Abbau

1,3,5-Triphenyl-verdazyl (1 g) wurde 1 Stde. auf 170°, dann 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Aus dem Destillat erhielt man:

1. Bei 80—90°/12 Torr ca. 120 mg Anilin (IR-Spektrum, Chlorkalk-Reaktion).
2. Bei 190°/1 Torr ein dickes gelbes Öl (350 mg), das gut kristallisierte; Schmp. 72°.
3. Im Hochvak. (1/1000 Torr, bis 210°) ein gelbes dickes Öl, das zum Teil kristallisierte (ca. 400 mg).

Pikrat aus Fraktion 2.

300 mg Substanz werden in 5 ccm Methanol gelöst und mit 600 mg Pikrinsäure in 5 ccm Methanol versetzt. Nach kurzem Erwärmen kühlt man ab, wobei das Pikrat ausfällt (Schmp. 158°; nach Umkristallisieren aus Methanol 159—160°). Die Zerlegung des Pikrates mit 2 *n*-NaOH bei 70—80° liefert eine Base C₁₄H₁₁N₃ in farblosen Prismen (aus Benzin), die bei 78—79° schmelzen.

C₁₄H₁₁N₃ (221,3) Ber. C 75,99, H 5,01, N 18,99.
Gef. C 75,58, H 4,79, N 19,56.

Das Produkt ist mit authentischem 1,3-Diphenyl-1,2,4-triazol, Schmp. 79—81°, nach Mischprobe und IR-Spektrum identisch⁶.

Pikrat von Fraktion 3.

Es schmilzt bei 164—165°. Durch Zerlegung des Pikrates erhält man eine Base C₂₀H₁₆N₄ noch unbekannter Konstitution, die in farblosen Prismen kristallisiert und bei 110° (Sintern ab 107°) schmilzt.

C₂₀H₁₆N₄ (312,4) Ber. C 76,90, H 5,16, N 17,94.
Gef. C 76,91, H 5,25, N 18,13, Mol.-Gew. 340.

Beide Pikrate (Schmp. 159° und Schmp. 164—165°) erhält man auch, wenn man 1,3,5-Triphenyl-verdazyl mit einem NaOH-KOH-Gemisch 1:1 ca. 5 Min. schmilzt.

1,5-Diphenyl-verdazyl (VII)

N-Methyl-formazyhwasserstoff

Man löst 6 g Formazyhwasserstoff⁷ in 150 ccm DMF, kühlt auf 0° und verührt mit 30 g BaO + 1,5 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 50 ccm Methyljodid. Nach 24 Stdn. ist das Gemisch orangerot. Man versetzt mit Benzol, wäscht mit Wasser und 1mal mit Na₂S₂O₃-Lösung. Nach Abdampfen des Benzols (6 g

⁶ Das Vergleichsprodukt wurde dargestellt aus Benzamid-phenylhydrazon + Ameisensäure-essigsäure-anhydrid in Anlehnung an *M. R. Atkinson* und *J. B. Polya*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1471 (1953), die Benzamid-phenylhydrazon mit Ameisensäure kondensierten.

⁷ *H. v. Pechmann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **25**, 3175 (1892).

Rückstand) erhält man aus Methanol 4 g orangefarbige Plättchen vom Schmp. 93—94°.

$C_{14}H_{14}N_4$ (238,3). Ber. C 70,56, H 5,92, N 23,51, (N)CH₃ 6,3.
Gef. C 70,51, H 5,81, N 23,40, (N)CH₃ 4,07.

Das IR-Spektrum zeigt kein NH (Formazylwasserstoff zeigt deutlich NH). Im ESR-Spektrum war eine 9er Gruppe ganz schwach zu erkennen.

Umlagerung in die Leukoverbindung

400 mg N-Methyl-formazylwasserstoff, Schmp. 93—94°, werden im Ölbad 2 Min. auf 150° erhitzt. Man nimmt die grüne Schmelze in Methanol + wenig Aceton auf und versetzt mit etwas Wasser. Dabei erhält man grünstichige Stäbchen (Schmp. 154—155°), nach 3maligem Umkristallisieren aus Benzol-Benzin fast farblose Prismen vom Schmp. 158—159°.

$C_{14}H_{14}N_4$ (238,3). Ber. C 70,56, H 5,92, N 23,51.
Gef. C 70,57, H 5,77, N 23,85.

Die gleiche Substanz (Leukoverbindung) wird erhalten, wenn man 3 g N-Methyl-formazylwasserstoff in Dimethylsulfoxid löst, im Ölbad 15 Min. auf 150—152° erhitzt und die dunkelgrüne Lösung mit Wasser versetzt. Man erhält 2,6 g kristallines Rohprodukt vom Schmp. 150—155°.

Löst man das bei 150—155° schmelzende schwach grüne Rohprodukt in Äther und filtriert mit Kohle, so erhält man eine blaue Lösung, aus der sich beim Verdunsten des Äthers Kristalle vom Schmp. 109—110° abscheiden. Es handelt sich um das Radikal 1,5-Diphenyl-verdazyl (VII), das durch Autoxidation der Leukoverbindung entstanden ist.

$C_{14}H_{13}N_4$ (237,3). Ber. C 70,86, H 5,52, N 23,61.
Gef. C 71,14, H 5,60, N 24,01.

Dehydrierung zum 1,5-Diphenyl-verdazyl (VII)

400 mg der Leukoverbindung (schwach grün, Schmp. 150—155°) werden in 100 ccm Benzol gelöst, mit 10 ccm 2 n-Na₂CO₃, 20 ccm H₂O und 5 ccm 0,5 m-K₃Fe(CN)₆ versetzt. Es wird kurz durchgeschüttelt, sofort mit Wasser gewaschen, die tief blaue Benzollösung über Na₂SO₄ getrocknet und im Vak. verdampft. Aus Methanol—Wasser erhält man 350 mg blau-grüne Stäbchen, die sich in Benzol oder Äther mit rein blauer Farbe lösen und bei 109—110° schmelzen.

$C_{14}H_{13}N_4$ (237,3). Ber. C 70,86, H 5,52, N 23,61.
Gef. C 71,07, H 5,63, N 23,67.

Das ESR-Spektrum gleicht dem des 1,3,5-Triphenyl-verdazyls, jedoch spaltet jede Linie in 30 weitere auf (Abb. 8 und 9).

Weitere Verdazyle

1,3,5-Triphenyl-6-methyl-verdazyl (IX)

a) 500 mg Triphenylformazan, in 50 ccm DMF gelöst, werden bei 20° (Wasserbad) mit 3 g BaO + 300 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 6 ccm Äthyljodid versetzt. Nach 1 Stde. ist das Gemisch dunkelgrün; nach 12stdg. Rühren wird Benzol zugegeben, dann mit Wasser und Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen.

Benzolrückstand: 500 mg grüne Prismen vom Schmp. 170°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton—Methanol + Wasser: Schmp. 183—184°.

$C_{21}H_{19}N_4$ (327,4). Ber. C 77,03, H 5,85, N 17,11.

Gef. C 76,69, H 5,98, N 17,48.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 5,83 Gauß.

b) 500 mg Triphenylformazan, in 50 ccm DMF gelöst, werden mit 10 ccm Acetaldehyd und 3 g $KHSO_4$ versetzt. Nach ca. 2 Stdn. ist die anfangs dunkelrote Lösung violett. Nach 6 Stdn. gießt man von ungelöstem $KHSO_4$ ab, versetzt mit Eis und 2 n-NaOH, wobei Grünfärbung eintritt und sich langsam ein kristalliner Niederschlag abscheidet. Aus Aceton/Methanol/Wasser erhält man grüne Prismen vom Schmp. 180—181° [Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Radikal].

$C_{21}H_{19}N_4$ (327,4). Ber. C 77,03, H 5,85, N 17,11.

Gef. C 77,01, H 5,79, N 17,46.

1,3,5-Triphenyl-6-äthyl-verdazyl (XI)

2 g Triphenylformazan in 200 ccm DMF + 20 g $KHSO_4$ + 15 ccm Propionaldehyd läßt man 3 Tage bei 20° stehen. Die Farbe schlägt von rot nach violett um. Man versetzt mit Eis, macht mit verd. NH_3 alkalisch, schüttelt mit Benzol aus und wäscht das Benzol mit Wasser. Den Benzolrückstand nimmt man in Methanol auf. Beim Abkühlen erhält man 1 g grüne Prismen [Schmp. 173—176°; nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Methanol (1:5) blau-schwarze Prismen: Schmp. 189—190°].

$C_{22}H_{21}N_4$ (341,4). Ber. C 77,38, H 6,20, N 16,41.

Gef. C 77,09, H 6,29, N 16,65.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 5,87 Gauß.

Triphenylformazan + Isopropyljodid

Triphenylformazan gab mit Isopropyljodid, BaO und $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ dunkelgrüne Lösungen, die aber wenig stabil waren. Schon beim Trocknen der Benzol- oder Chloroformauszüge über Na_2SO_4 trat bald Entfärbung ein. Die grüne Benzollösung war paramagnetisch und zeigte 9 Linien im ESR-Spektrum. Bei Verwendung von Isopropylbromid entstand keine grüne Reaktionslösung.

1,3-Bis-[4-methoxyphenyl]-5-phenyl-verdazyl (XIII)

2 g N,C-Bis-[4-methoxy-phenyl]-N'-phenyl-formazan⁸, in 300 ccm DMF gelöst, werden mit 3 g $KHSO_4$ und 60 ccm 40proz. Formaldehyd versetzt. Nach 20 Min. ist die Lösung dunkelblau. Man versetzt mit Eis und macht mit 2 n-NaOH alkalisch. Dabei fällt das Radikal kristallin aus (1,2 g). Durch Umkristallisieren aus Aceton/Methanol/Wasser erhält man grüne Prismen vom Schmp. 147—148°.

$C_{22}H_{21}N_4O_2$ (373,4). Ber. C 70,75, H 5,67, N 15,0.

Gef. C 70,60, H 5,48, N 14,95.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 6,0 Gauß.

⁸ Dargestellt aus Anisaldehyd-phenylhydrazon und diazotiertem p-Anisidin; Schmp. 126—127°.

1,3,5-Tris-[4-methoxyphenyl]-verdazyl (XV)

2,0 g N,N',C-Tris-[4-methoxyphenyl]-formazan⁹, in 150 ccm DMF gelöst, werden mit 7,5 g KHSO₄ und 45 ccm 40proz. Formaldehyd versetzt. Nach 30 Min. ist die Lösung dunkelblau. Man gießt von ungelöstem KHSO₄ ab, versetzt mit Eis und macht mit 2 n-NaOH alkalisch. Dabei fallen grüne Prismen aus (1,6 g). Aus Aceton + Methanol erhält man 400 mg schwarzblaue Prismen vom Schmp. 124—125°.

C₂₃H₂₃N₄O₃ (403,4). Ber. C 68,80, H 5,72, N 13,90.

Gef. C 68,66, H 5,67, N 14,05.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 6,0 Gauß.

1,3,5,6-Tetraphenyl-verdazyl (XVII)

2 g Triphenylformazan in 80 ccm DMF werden auf 0° gekühlt und mit 14 g BaO + 700 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O versetzt. Dazu tropft man langsam unter Rühren und Luftzutritt 20 ccm Benzylbromid. Nach 6 Stdn. ist das Gemisch tief grün. Nach dem Verdünnen mit Benzol wird mit Wasser neutral gewaschen und im Vak. (12 Torr) verdampft. Unverändertes Benzylbromid destilliert man bei 1 Torr ab. Der Rückstand liefert aus Methanol 800 mg grüne Prismen vom Schmp. 180—181°.

C₂₆H₂₁N₄ (389,5). Ber. C 80,17, H 5,43, N 14,39.

Gef. C 80,22, H 5,39, N 14,64.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 5,8 Gauß.

1,3,5-Triphenyl-6-[4-bromphenyl]-verdazyl (XIX)

1 g Triphenylformazan wird in 50 ccm DMF gelöst, auf 0° gekühlt und mit 7 g BaO + 350 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O versetzt. Dazu gibt man 4 g 4-Brom-benzylbromid. Nach 7 Stdn. ist das Gemisch tief grün. Die Aufarbeitung liefert ca. 1 g grüne Prismen vom Schmp. 198—199° (aus Benzol—Benzin).

C₂₆H₂₀BrN₄ (468,4). Ber. C 66,66, H 4,30, N 11,96.

Gef. C 67,21, H 4,21, N 11,80.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 5,8 Gauß.

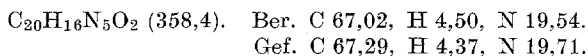
1,5-Diphenyl-3-[4-nitrophenyl]-verdazyl (XXI)

500 mg C-[4-Nitrophenyl]-N,N'-diphenyl-formazan¹⁰ werden in 50 ccm DMF gelöst, auf 0° gekühlt und mit 2 g BaO + 80 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 4 ccm Methyljodid versetzt. Man läßt unter Luftzutritt langsam auf 20° kommen und rührt 16 Stdn., worauf man mit Benzol versetzt und mit Wasser wäscht. Der Benzolrückstand (500 mg) wird mit Methanol verrieben, abgesaugt und mit Methanol gewaschen (Schmp. 198—199°; 300 mg). Aus DMF + H₂O erhält man lange braune Nadeln vom Schmp. 205—206°. Die Substanz löst sich in DMF mit *braunroter*, in CCl₄ oder Cyclohexan mit *grüner* und in konz. H₂SO₄ mit *violetter* Farbe (Ausgangsformazan in konz. H₂SO₄: grün). Das ESR-Spektrum in DMF (braune Lösung) oder in CCl₄

⁹ D. Jerchel und H. Fischer, Ann. Chem. **590**, 216 (1954).

¹⁰ J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham und R. Stack, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3381.

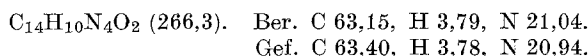
(grüne Lösung) entspricht demjenigen von 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (9 Linien, Abstand 6,0 Gauß), zeigt jedoch in Verdünnung weitere Auflösung.



Mikrohydrierung: 3,155 mg Subst. in 2 ccm DMF mit 9,8 mg Pd/BaSO₄: nach 15 Min. farblos unter Aufnahme von 3,65 Mol H₂ (ber. 3,5 Mol; 3 Mol für die NO₂-Gruppe, 0,5 Mol für das Radikal). Bei Luftzutritt wird die Lösung grün.

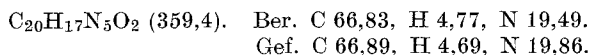
C-[4-Nitrophenyl]-N,N'-diphenyl-formazan + Formaldehyd + NaOH

1 g C-[4-Nitrophenyl]-N,N'-diphenyl-formazan¹⁰ in 150 ccm DMF + 10 ccm 2*n*-NaOH + 10 ccm 40proz. Formaldehyd. Bei Zugabe der NaOH-Lösung tritt tief violette Farbe auf, die nach 5 Min. verschwindet (danach hellbraun). Man läßt 6 Stdn. bei 20° stehen und versetzt dann mit 500 ccm Wasser. Es scheiden sich 200 mg Plättchen aus, die bei 184° schmelzen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol ist der Schmp. 188—189°. Die Analysen stimmen auf 1-Phenyl-3-[4-nitrophenyl]-1,2,4-triazol.



N-[4-Nitrophenyl]-C,N'-diphenyl-formazan¹⁰ + CH₃J + BaO + Ba(OH)₂

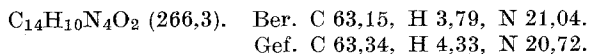
1 g Subst. wird in 100 ccm DMF gelöst, auf 0° gekühlt, mit 4 g BaO, 160 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 8 ccm CH₃J versetzt. Nach 16 Stdn. bei 20° unter Luftzutritt gibt die dann rotbraune Suspension auf Zusatz von NaOH keine Farbänderung mehr. (Die Ausgangssubstanz färbt in DMF mit NaOH blaugrün.) Man nimmt in Benzol auf und wäscht mit Wasser. Der Benzolrückstand (ca. 1 g) wird aus DMF + H₂O umkristallisiert. Schmp. 124 bis 125°; diamagnetisch. In konz. H₂SO₄: grün, Ausgangssubstanz: violett. Nach der Analyse kann es die N-Methylverbindung sein.



Setzt man das isomere C-[4-Nitrophenyl]-N,N'-diphenyl-formazan auf die gleiche Weise um, so erhält man das entsprechende Radikal XXI.

N-[4-Nitrophenyl]-C,N'-diphenyl-formazan + Formaldehyd + NaOH

1 g Subst. wird in 150 ccm DMF gelöst, mit 10 ccm 2*n*-NaOH (die Lösung wird blau) und 10 ccm 40-proz. Formaldehyd versetzt. Nachdem man 2 Min. auf 60° erhitzt hat, wird die Lösung grün und danach sofort braunrot. Bei erneuter Zugabe von 2*n*-NaOH wird die Lösung wieder blau, bei weiterem Erwärmen wieder braun. Dann wird mit 350 ccm H₂O versetzt, wobei ein dunkelbrauner kristalliner Niederschlag ausfällt, der bei ~ 100° sintert. Nach öfterem Umfällen aus DMF + H₂O, Umkristallisieren aus Aceton—Methanol und anschließendem Auskochen mit Methanol erhält man 2 Fraktionen. Die methanol-lösliche Fraktion (Schmp. 186—187°) ergibt aus Benzol—Benzin farblose Nadeln vom Schmp. 202—203°. Nach Analyse kann es 1-[4-Nitrophenyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol sein.



Der *methanol-unlösliche* Teil, Schmp. ca. 183°, ist wahrscheinlich 1-[4-Nitrophenyl]-3,5-diphenyl-verdazyl (XXIII).

$C_{20}H_{16}N_5O_2$ (358,4). Ber. C 67,02, H 4,50, N 19,54.

Gef. C 66,89, H 4,60, N 20,11.

ESR-Spektrum: 9 Linien, Abstand 6,0 Gauß. In konz. H_2SO_4 : blau, Ausgangssubstanz: grün.

Mikrohydrierung: 2,44 mg Subst. in 2 cem DMF + 9,4 mg Pd/BaSO₄. Nach 2 Stdn. 5,5 Mol H_2 , dann fast konstant. Bei Hydrierung von 1,5-Diphenyl-3-[4-nitrophenyl]-verdazyl bleibt die Hydrierung bei 3,5 Mol H_2 stehen.