

Umkristallisation kein Lösungsmittel gefunden werden konnte. Die Jodtitration in Benzol ergab 10.8% Biradikalgehalt. Die Bestimmung des Paramagnetismus ergab 12.5%.

Aus 0.2 g des Photo-bis-tetrazoliumsalses, suspendiert in 30 ccm Alkohol und katalytisch hydriert (Raney-Nickel), waren 30 mg (29% d.Th.) 3.3'-Methylen-di-phenazon (IV, $-(R')- = -CH_2-$) zu erhalten, das nach der Sublimation (12 Torr) und der Kristallisation aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 243–245° anfiel.

$C_{25}H_{14}N_4$ (370.4) Ber. C 81.06 H 3.81 N 15.13 Gef. C 80.54 H 4.34 N 15.03

Wurde das Photo-bis-tetrazoliumsals (31 mg) der Zinkstaubdestillation (mit 0.5 g Zinkstaub) im Kugelrohr unterworfen, so entstanden 11 mg (77% d.Th.) 3.3'-Methylen-di-carbazol (V, $-(R')- = -CH_2-$) in analysenreiner Form vom Schmp. 234°.

$C_{25}H_{18}N_2$ (346.4) Ber. C 86.67 H 5.24 Gef. C 86.38 H 6.57

2.2'-Äthylen-bis-[2.3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat], (VII, $-(R)- = -CH_2-CH_2-$): Die 20 Stdn. dauernde UV-Belichtung von 2 g 5.5'-Äthylen-bis-[2.3-diphenyl-tetrazoliumchlorid]⁵⁾ (VI, $-(R)- = -CH_2-CH_2-$) in 500 ccm 50-proz. Alkohol mit 5 ccm 2*n*HNO₃ führte zu 1.6 g (73% d.Th.) des gesuchten Photoproduktes, das, aus Dimethylformamid/Äther zur Analyse gereinigt, sich bei 500° verfärbte.

$C_{28}H_{20}O_6N_{10}$ (592.5) Ber. N 23.64 Gef. N 23.49

Bei der Reduktion des Photo-bis-tetrazoliumsalses (0.25 g) mit Hydrazin in 0.5*n* NaOH entstand das Radikal (VIII, $-(R)- = -CH_2-CH_2-$) als tiefdunkles, infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht umkristallisierbares Produkt. 0.19 g Zersetzungsprodukt in geschl. Röhren bei 340°. Die Jodtitration ergab 30.5% an Biradikal; magnetische Messung: 10%. Dieser Wert liegt in der Fehlergrenze der Bestimmung. Das Präparat war etwas ferromagnetisch. Die Verunreinigung ließ sich nicht entfernen.

2.2'-*p*-Phenylen-bis-[2.3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat] (VII, $-(R)- = C_6H_4$): Aus 2 g 5.5'-*p*-Phenylen-bis-[2.3-diphenyl-tetrazoliumchlorid]⁵⁾ (VI, $-(R)- = C_6H_4$), gelöst in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm 2*n*HNO₃, konnten nach 20stdg. UV-Belichtung 1.4 g (60% d.Th.) an gewünschtem Photo-bis-tetrazoliumnitrat erhalten werden. Nach Umfällen aus Eisessig/Methanol mit Essigester Schmp. 420°.

$C_{32}H_{20}O_6N_{10}$ (640.6) Ber. C 60.00 H 3.15 N 21.85 Gef. C 59.39 H 3.19 N 21.87

Bei der Reduktion mit Natriumdithionit in alkohol. Medium bildete sich das gewünschte Radikal (VIII, $-(R)- = C_6H_4$) in 67-proz. Ausbeute. Das tiefdunkle Präparat zersetzte sich ab 197°. Die Jodtitration in Benzol ergab 27% an Biradikal. Die Bestimmung des Paramagnetismus wies auf das Vorliegen von 32% hin.

Die katalytische Reduktion (Raney-Nickel) der beiden letztgenannten Photo-bis-tetrazoliumsalse führte in guten Ausbeuten (80–90%) zum erwarteten Phenazon (IX).

Berichtigung zu der Arbeit von H. H. Inhoffen, K. Brückner, G. F. Domagk u. H.-M. Erdmann: Studien in der Vitamin D-Reihe, XI: Synthese eines Vitamin D-Modelltriens¹⁾

Für das 1-Cyclohexylen-2-[2-methylen-cyclohexylen]-äthan (Ib) stehen im theoretischen und experimentellen Teil voneinander etwas abweichende Werte. Die im experimentellen Teil angegebenen Zahlen: λ_{max} 269.5 m μ , $\epsilon = 21700$, sind gültig.

¹⁾ Chem. Ber. 88, 1415 [1955].