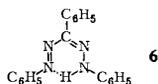


PAGES ARE MISSING FROM 2520 TO 2524

Tab. 4. IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) von **6a**, die bei ^{15}N -Markierung (**6b**, bzw. **6c**) verschoben sind, verglichen mit den Mittelwerten der Tab. 3. I = relativer Extinktionswert, bezogen auf die stärkste Bande = 10. **6a**: ^{14}N ; **6b**: 2,4- $^{15}\text{N}_2$; **6c**: 2- oder 4- ^{15}N

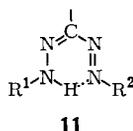
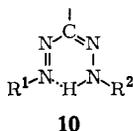


Schwingung	ν 6a	ν a- ν b	I	ν a- ν c	Mittelwerte (7-9)		
					ν a	ν a- ν b	I
a) Festzustand							
C=N	1513	6	9	6 br	1511	9	8
N=N	1351	9	6	3-9	1349	10	6
C-N	1234	17	10	~12 br	1289	5	6
N-N	1043	3	4	3	1272	13	8
	1018	5	7	5			
	982	10	1	6			
	804	3	2	2			
	651	3	5	3			
	588	2	2	3			
	543	5	0.5	5	552	3	1
b) Lösung (CCl_4)							
C=N	1512	8	10	7	1510	12	8
N=N	1353	10	6	2-8 br	1349	10	5
C-N					1285	4	6
	1227	12	9	5-12 br	1265	14	8
N-N	1042	2	5	2	1003	18	2
	1016	3	6	3			
	980	8	1	5			
	649	2	3	1			
	585	2	1	2			
	545	5	0.5	5			

Während die Banden bei 1510 und 1350/cm für alle hier untersuchten roten Formazane in einem recht engen Bereich liegen, unterscheidet sich das rote Triphenylformazan **6** von den C-3-alkoxycarbonylsubstituierten Formazanen (**7**, **8**, **9**) in den Banden um 1250 und 1000/cm deutlich. Bei **7**, **8** und **9** liegt die „1250/cm-Bande“ [$\nu(\text{C}-\text{N})$] etwa 40/cm kürzerwellig als die entsprechende von **6** bei 1234/cm und damit im Bereich der Ester-C-O-Schwingung. Als Folge der stärkeren Kopplung ist ihre Isotopenverschiebung geringer als beim Triphenylformazan (**6**) und verteilt sich außerdem auf weitere kürzerwellig liegende Banden.

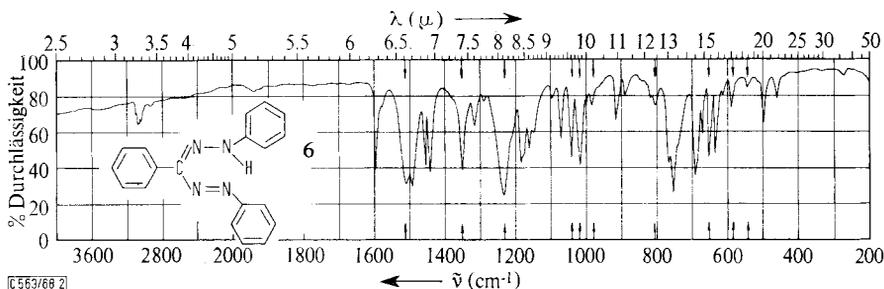
Umgekehrt zeigt die 982/cm-Bande [$\nu(\text{N}-\text{N})$] des Triphenylformazans eine kleinere Isotopenverschiebung als die Absorption bei ~1006/cm von **7**, **8** und **9**. An dieser Isotopenverschiebung von **6** sind weitere kürzerwellig liegende Banden beteiligt.

$\nu(\text{C}=\text{N})$ und $\nu(\text{N}=\text{N})$ des roten Triphenylformazans liegen etwa 60/cm längerwellig als die entsprechenden Banden der gelben Form **4** und zeigen eine wesentlich geringere Isotopenverschiebung. Bei **7** trifft das nur für $\nu(\text{N}=\text{N})$ zu, denn $\nu(\text{C}=\text{N})$ des gelben **5** ist Bestandteil des wasserstoffbrückegebundenen Rings. Die geringere Isotopenverschiebung ist Ausdruck des stark gekoppelten Schwingungscharakters der beteiligten Atomgruppen, die Teile des wasserstoffbrückegebundenen Rings sind und deshalb stärkeren Ringschwingungscharakter besitzen.

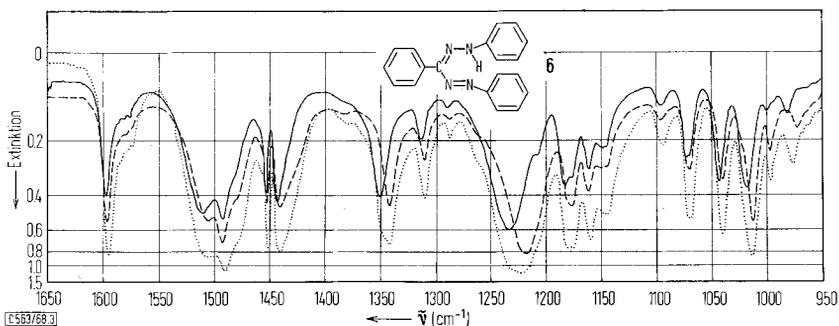


Unsymmetrisch substituierte rote Formazane ergeben formal zwei tautomere Isomere **10** und **11**. Die Tatsache, daß auf verschiedenen Synthesewegen stets identische Produkte erhalten werden, war Anlaß, die Strukturen **10** und **11** mit Einschränkungen als Resonanzhybride zu betrachten⁸⁾, weil eine außerordentlich schnelle Einstellung des Tautomeriegleichgewichts angenommen werden mußte. Jüngste NMR-Untersuchungen⁹⁾ zeigen, daß die Lebensdauer der Tautomeren im Fall **6** kleiner als 10^{-3} Sek. und die Lage des Gleichgewichtes eine Funktion der *N*-Phenylsubstituenten ist.

Bei unsymmetrischer Markierung nur eines „Amidinstickstoffs“ durch ^{15}N im Fall **6c** beobachtet man bei den gut auswertbaren, intensitätsstarken Banden mit größerer Isotopenverschiebung (vgl. Abbild. 2) eine Verbreiterung, die den Absorptionsbereich der entsprechenden Banden von unmarkiertem **6a** und doppelt markiertem **6b** umfaßt (Abbild. 3). Eine auffallende Ausnahme bildet die Bande um $980/\text{cm}$ von **6c**, die sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz keine Linienverbreiterung aufweist und deutlich zwischen den erhaltenen Banden von **6a** und **6b** liegt.



Abbild. 2. IR-Spektrum des unmarkierten roten Triphenylformazans **6a** (KJ-Preßling). Die bei ^{15}N -Markierung (**6b** und **6c**) verschobenen Banden sind durch Pfeile gekennzeichnet



Abbild. 3. IR-Spektrum (KJ) im Bereich $1650\text{--}950/\text{cm}$ des unmarkierten (**6a** —) und markierten (**6b** - - - - -; **6c** ·····) roten Triphenylformazans

⁸⁾ L. Hunter und C. B. Roberts, *J. chem. Soc. [London]* **1941**, 820, 823; J. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, *Chem. Ber.* **82**, 515 (1949): Man kann die Formazane in ihrer chelierten Form unter dem Gesichtspunkt der „Mesomerie“ betrachten und damit die Frage nach der Lokalisation der Doppelbindung als unwesentlich erachten. Diese Betrachtungsweise enthebt jedoch den experimentellen Chemiker nicht der Aufgabe, die Verwirklichung der klassisch möglichen Isomeriefälle anzustreben.

⁹⁾ P. B. Fischer, B. L. Kane und H. Zollinger, *Helv. chim. Acta* **51**, 1449 (1968).

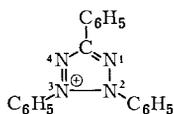
Wir deuten diesen Befund so, daß im roten Triphenylformazan **6c** sowohl im Festzustand als auch in Lösung zwei Markierungstautomere mit einer Lebensdauer zwischen 10^{-3} und 10^{-13} Sek. vorliegen, die sich in den Banden mit relativ ausgeprägtem Valenzschwingungscharakter zwischen zwei benachbarten Atomen (CN, NN) in ihrer Frequenz unterscheiden. Die Banden um $980/\text{cm}$ wurden bereits auf S. 2523 als Pulsationsfrequenz gedeutet. An dieser Schwingung sind die beiden Stickstoffatome N-2 und N-4 annähernd gleich stark beteiligt. Für die Frequenzlage ist es deshalb unerheblich, welches der beiden Stickstoffatome die größere Masse 15 aufweist, so daß für diese Schwingung nur *eine* Bande zwischen den entsprechenden Banden von **6a** und **6b** zu erwarten ist.

Tetrazoliumsalze

Wir haben die Tetrazoliumsalze (Perchlorate und Bromide) **12a**, **12b** und **12c** der Formazane **6a**, **6b** und **6c** hergestellt. In der Tab. 5 sind die bei der ^{15}N -Markierung eindeutig verschobenen IR-Banden zusammengestellt.

Die IR-Spektren der Perchlorate liefern bei verschiedenen Banden eine besser aufgelöste Feinstruktur. Vor allem sind eine Reihe sehr schwacher Banden, die bei den Bromiden im Untergrund verschwinden, bei den Perchloraten deutlich zu erkennen. Möglicherweise gehören diese schwachen Banden zu Gitterschwingungen des Kristallgitters.

Tab. 5. IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) von **12a** als Perchlorat oder Bromid (KJ-Preßling), die bei ^{15}N -Markierung (**12b** und **12c**) verschoben beobachtet werden. I = Intensität ist ein relativer Extinktionswert, bezogen auf die stärkste Bande = 10



12a: durchweg ^{14}N

b: 1,4- $^{15}\text{N}_2$

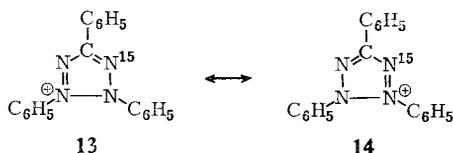
c: 1- oder 4- ^{15}N

ν_{12a} (ClO_4^\ominus)	$\nu_a - \nu_b$	$\nu_a - \nu_c$	I	ν_{12a} (Br^\ominus)	$\nu_a - \nu_b$	$\nu_a - \nu_c$	I
1528	2	1	5	1527	2	1	5
1455	2	1	10	1453	2	1	10
1402	4	2	0.25				
1364	13	6	0.25				
1278	6	3	0.25				
1230	5	4 br	0.25				
1163	13	8	?(ClO_4)	1160	10	5	3
1145	11	6	?(ClO_4)	1143	11	5	1
997	4	2	5	996	3	1	4
992 sh	17	9	2				
770	2	1	9				
733	4	2	5				
727	5	2	7	719	9	5	4
ClO_4^\ominus				617	4	2	0.5
606	4	2	3	606	3	2	3
508	2	1	0.5				
497	2	1	3				

Ganz besonders auffallend ist die unerwartet geringe Isotopenverschiebung der kurzwelligen starken Banden bei 1528 und 1455/cm. In Analogie zu einer großen Anzahl heterocyclischer, ungesättigter 5-Ringsysteme sind in diesem Bereich starke Banden von Ringschwingungen zu erwarten, die neben den Banden der aromatischen Substituenten auftreten sollten. Wenn bei der ^{15}N -Markierung am N-1 und N-4 nur sehr kleine Isotopenverschiebungen dieser Banden beobachtet werden, muß daraus geschlossen werden, daß die Stickstoffatome N-1 und N-4 an den Bewegungen der betreffenden Schwingungsformen nur geringfügig beteiligt sind.

Relativ starke Isotopenverschiebungen weisen die Banden um 1160 und 1145/cm auf. Die größte Verschiebung wird bei der Absorption 992/cm im Perchlorat beobachtet. Diese Bande tritt bei **12a** nur als schlecht erkennbare langwellige Schulter der lagekonstanten Bande bei 994/cm auf. Ihre Zuordnung ergibt sich eindeutig aus dem Vergleich mit **12b** und **12c**. Im entsprechenden Bromid ist die Schulter nicht mehr ausgeprägt und die ^{15}N -verschobenen Banden so schwach, daß sie im Untergrund nur noch eben erkennbar sind.

Bei unsymmetrischer Markierung durch ^{15}N (**12c**) werden alle Banden mit Isotopenverschiebung ohne wesentliche Verbreiterung genau in der Mitte der Banden von **12a** und **12b** erhalten (die Banden um 1163 und 1145/cm im Perchlorat werden durch die langwellige Bandenflanke des ClO_4^- -Ions gestört). Das zeigt, daß die zwei formalen Markierungsisomeren **13** und **14** im IR identisch sind. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in der Literatur vertretenen Auffassung, daß Tetrazoliumsalze mesomere Resonanzsysteme sind¹⁰.



Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Gittergerät Perkin-Elmer Modell 621 aufgenommen. Die Belichtungsversuche wurden wie früher⁵) durchgeführt.

Darstellung der Verbindungen

Die nicht markierten Formazane und Tetrazoliumsalze wurden nach Literaturangaben hergestellt: **6a**¹¹⁾, **8a**¹²⁾, **9a**¹³⁾ und **12a**^{14,15)}.

Der selektive Einbau von ^{15}N in diese Formazane und Tetrazoliumsalze erfolgte durch $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (99.5proz., Isomet Co.) im Verlauf der Darstellung.

¹⁰) A. W. Nineham, Chem. Reviews **55**, 355 (1955); vgl. aber C. Schiele, Chimia [Zürich] **21**, 413 (1967).

¹¹) H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1690 (1894).

¹²) E. Bamberger und E. W. Wheelwright, J. prakt. Chem. **65**, 123 (1902).

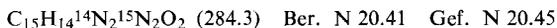
¹³) F. A. Neugebauer, Mh. Chem. **98**, 241 (1967).

¹⁴) R. Kuhn und W. Münzing, Chem. Ber. **86**, 858 (1953).

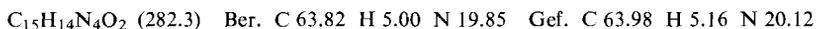
¹⁵) S. Weiner, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5814 (1954); C. Schiele, Liebigs Ann. Chem. **689**, 197 (1965).

1.3.5-Triphenyl-[2.4-¹⁵N₂]formazan (6b) (vgl. l. c.^{16,17}): 155 mg *Anilin* + 0.5 ccm Wasser + 0.35 ccm konz. *Salzsäure* wurden bei 0° portionsweise mit 114 mg *Na¹⁵NO₂* versetzt und bei 0° unter Rühren zur Lösung von 52 mg *Malonsäure* in 2.5 ccm Dimethylformamid + 0.5 ccm *Pyridin* gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stdn. später zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. eingeengt und über Al₂O₃ (Brockmann) mit Benzol chromatographiert. Die rote Zone ergab aus Aceton/Methanol 38 mg **6b**, Schmp. 171–172°.

1.5-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-[2.4-¹⁵N₂]formazan (7b): 408 mg *Anilin* + 0.7 ccm Wasser + 0.7 ccm konz. *Salzsäure* wurden mit 304 mg *Na¹⁵NO₂* in ~1 ccm Wasser bei 0° diazotiert und der Lösung von 232 mg *Acetessigsäure-methylester* in 5 ccm Dimethylformamid + 5 ccm 2*n* *KOH* bei 0° zugesetzt. Nach 10 Min. Rühren wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: 370 mg rote Kristalle, Schmp. 133–134°.



1.5-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-formazan (7a) wurde wie oben mit unmarkiertem *NaNO₂* hergestellt. Schmp. 133–134°.



Die doppelt markierten Formazane **8b** und **9b** wurden wie **7b** hergestellt, vgl. l. c.¹⁷.

¹⁵N-Monomarkiertes 1.3.5-Triphenyl-formazan (6c) (vgl. l. c.¹¹): 93 mg *Anilin* in 0.5 ccm Wasser + 0.3 ccm konz. *Salzsäure* wurden bei 0° mit 70 mg *Na¹⁵NO₂* diazotiert und der Lösung von 200 mg *Benzaldehyd-phenylhydrazon* in 3 ccm Dimethylformamid + 2 ccm *Pyridin* zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde 30 Min. später abgesaugt. Aus Aceton/Methanol 140 mg **6c**, Schmp. 173–174°.

2.3.5-Triphenyl-[1.4-¹⁵N₂]tetrazoliumbromid (12b, Br[⊖]) (vgl. l. c.¹⁴): 30 mg **6b** in 5 ccm Essigsäure-äthylester + 18 mg *N-Brom-succinimid* wurden 30 Min. gerührt, das ausgefallene Salz abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert: 19 mg, Schmp. 254°.

2.3.5-Triphenyl-[1.4-¹⁵N₂]tetrazoliumperchlorat (12b, ClO₄[⊖]) (vgl. l. c.¹⁵): 15 mg **12b** (Br[⊖]), in wenig Methanol gelöst, wurden in 2 ccm *NaClO₄*-gesättigte Methanollösung hineingefiltriert: farblose Nadeln, aus Methanol Schmp. 271–272°.

Die Salze **12c** (Br[⊖]), Schmp. 252–253°, und **12c** (ClO₄[⊖]), Schmp. 270–272°, wurden wie **12b** hergestellt.

¹⁶) F. A. Neugebauer und B. Kuchler, *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 104 (1967).

¹⁷) F. A. Neugebauer und G. A. Russell, *J. org. Chemistry* **33**, 2744 (1968).