

ESR-Untersuchungen an 1,2,4,5-Tetraazapentenylen

Franz Alfred Neugebauer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Abt. Molekulare Physik, D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29

Eingegangen am 13. Februar 1973

Spezifisch substituierte (^2H , ^{15}N) Tetraazapentenyle (**13**–**21**) liefern aufgelöste, analysierbare ESR-Spektren. Die ESR-Ergebnisse zeigen den ausgeprägten Allyl-Charakter der linearen Hydrazidinylen.

E.S.R. Studies of 1,2,4,5-Tetraazapentenyls

Specifically substituted (^2H , ^{15}N) tetraazapentenyls (**13**–**21**) yield resolved, analyzable e.s.r. spectra. The e.s.r. results demonstrate the distinct allylic character of the linear hydrazidinylen.

In den 1,2,4,5-Tetraazapentenylen **1**^{1,2)} liegt das Hydrazidinyl-System, das sich als neutrales Azamethin-System mit ungerader Methingruppen- und π -Elektronenzahl beschreiben läßt, in linearer Form vor. Verdazyle **2**³⁾ enthalten dasselbe System in einer cyclischen *cis-cis*-Anordnung, und die direkte Verknüpfung der endständigen Stickstoffatome ergibt den Tetrazolinyl-Typ **3**⁴⁾. Charakteristisches Merkmal der stabilen cyclischen Hydrazidinylen ist die nahezu gleichwertige Spindichtenverteilung auf alle vier Stickstoffatome^{4,5)}. Entsprechend werden im IR-Spektrum des 1,3,5-Triphenylverdazyls durch 2,4- ^{15}N -Markierung zahlreiche Banden verschoben⁶⁾. Die langwellige Lage aller dieser Banden (1390 – 426 cm^{-1}) im Vergleich zu einer reinen $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande (1600 cm^{-1}) zeigt, daß das *cis-cis*-Hydrazidinyl-System stark gekoppelt ist und als Gesamtsystem typische Schwingungen besitzt. Das IR-Spektrum des linearen 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-2-pentenyls (**13**) dagegen zeigt auffallende Banden bei 2100 und 2130 cm^{-1} ²⁾, die im Bereich der Allen- und Carbodiimid-Valenzschwingungen liegen und als Valenzschwingungen des Systems $\text{---N}=\text{CH}-\dot{\text{N}}\text{---}$ \leftrightarrow $\text{---}\dot{\text{N}}\text{---CH}=\text{N}\text{---}$ gedeutet werden können. Nach diesem Hinweis auf einen allylartigen Charakter der linearen Hydrazidinylen war es von Interesse, an Hand der ESR-Spektren festzustellen, welche Spindichtenverteilung in den linearen Hydrazidinylen vorliegt. Die bereits aufgenommenen ESR-Spektren der Tetraazapentenyle **13** und **16** sind für eine eindeutige Analyse ungenügend aufgelöst. Wir vereinfachten

¹⁾ R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Angew. Chem. **76**, 230 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 232 (1964).

²⁾ F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Monatsh. Chem. **97**, 554 (1966).

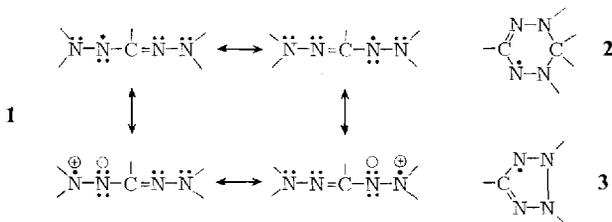
³⁾ R. Kuhn und H. Trischmann, Monatsh. Chem. **95**, 457 (1964).

⁴⁾ F. A. Neugebauer und G. A. Russell, J. Org. Chem. **33**, 2744 (1968).

⁵⁾ F. A. Neugebauer, Monatsh. Chem. **98**, 231 (1967).

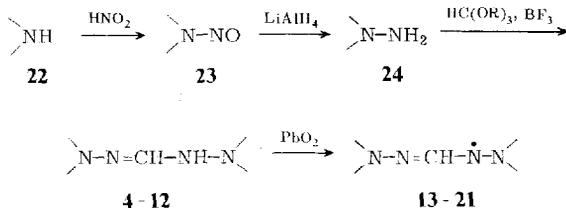
⁶⁾ F. A. Neugebauer, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1969; Angew. Chem. **85** (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12** (1973), im Druck.

deshalb die komplexe Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren durch gezielte Substitution der Tetraazapentenyle und ordneten einzelne Kopplungen durch Isotopenmarkierung zu.



		R			
R-N=CH-NH-R 4-10	4 ²⁾	(C ₆ H ₅) ₂ N	13 ²⁾	R-N=CH-N [•] -R 13-19	
	5	(C ₆ D ₅) ₂ N	14		
	6	Bis(3,5-dideuterio-phenyl)amino	15		
	7 ²⁾	9-Carbazolyl	16 ²⁾		
	8	Perdeuterio-9-carbazolyl	17		
	9	2,4,5,7-Tetradeuterio-9-carbazolyl	18		
	10	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-9-carbazolyl	19		
	11	(C ₆ D ₅) ₂ N	20		R- ¹⁵ N=CH- ¹⁵ N [•] -R 20, 21
	11, 12	9-Carbazolyl	21		

Das zur Darstellung von **9** notwendige 2,4,5,7-Tetradeuteriocarbazol wird aus 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeuteriocarbazol durch Deuteriumaustausch in siedender äthanolischer Salzsäure erhalten. Dieses und die anderen Amine (**22**) liefern in saurer Lösung mit Natriumnitrit bzw. mit Natrium-[¹⁵N]nitrit glatt die entsprechenden Nitrosamine (**23**)^{7,8)}, die durch Lithiumaluminiumhydrid⁹⁾ zu den asymmetrisch substituierten Hydrazinen (**24**) reduziert werden. Die Kondensation der Hydrazine **24** mit Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat liefert schließlich die farblosen Hydrazidine **4-12**, die leicht zu den entsprechenden Tetraazapentenyl-Radikalen **13-21** dehydriert werden. Lösungen von **4-12** nehmen beim Schütteln mit Luft und besonders bei Zusatz von Silberoxid oder Bleidioxid eine intensiv grüne Farbe an.



⁷⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 (1878), und zwar S. 174.

⁸⁾ O. Zeidler, Liebigs Ann. Chem. **191**, 303 (1878).

⁹⁾ R. H. Potrier und F. Benington, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3192 (1952).

Das ESR-Spektrum des Tetraazapentenyls **13** ist ungenügend aufgelöst²⁾. Die komplexe Hyperfeinstruktur läßt sich jedoch erheblich vereinfachen, wenn alle Protonen der Phenylreste durch Deuterium ersetzt werden. Die Analyse des ESR-Spektrums von **14** ergibt $a(\text{N}) = 6.5$ (2N), $a(\text{N}) = 3.75$ (2N) und $a(\text{H}) = 2.70$ G (1H). Das ESR-Spektrum des *m*-deutერიerten **15** zeigt beim Vergleich mit dem ESR-Spektrum von **14** eine zusätzliche, angedeutete Protonenkopplung $a(\text{H}) \approx 0.8$ G (geradzählige Protonenzahl), die man – mit Vorbehalt – den *o*- und *p*-Protonen zuordnen kann. Um die Stickstoff-Kopplungskonstanten experimentell zuzuordnen, ersetzen wir die „Amidin-Stickstoffatome“ in **14** durch ¹⁵N. Wie das ESR-Spektrum von **20** (Abb. 1) mit $a(^{15}\text{N}) = 9.06$ (2¹⁵N), $a(\text{N}) = 3.73$ (2 N) und $a(\text{H}) = 2.63$ G (1 H) zeigt, bleibt die kleinere Stickstoff-Kopplungskonstante im Vergleich zu **14** nahezu unverändert und ist den phenyl-substituierten Stickstoffatomen (N-1, N-5) zuzuordnen. In Übereinstimmung mit dem gyromagnetischen Verhältnis $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 1.40$ ergibt der Ersatz der „¹⁴N-Amidin-Stickstoffatome“ durch ¹⁵N eine experimentelle Vergrößerung der ¹⁴N-Kopplungskonstanten um den Faktor 1.39.

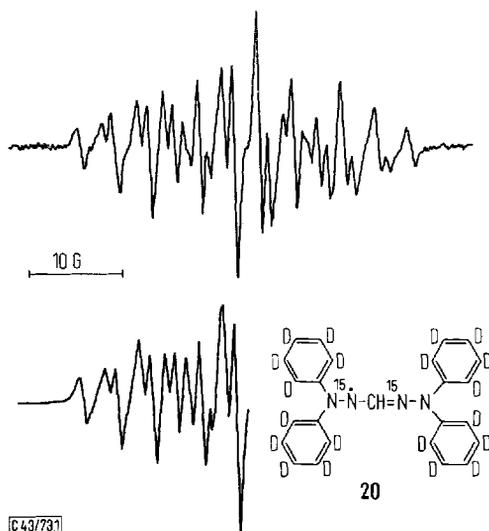


Abb. 1. ESR-Spektrum von **20** in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.8 G)

Der Ersatz aller Protonen der Carbazoyl-Reste durch Deuterium erlaubt, die dominierenden Kopplungen des weitgehend aufgelösten ESR-Spektrums von **16**²⁾ herauszufiltern. Das ESR-Spektrum von **17** liefert $a(\text{N}) = 6.4$ (2N), $a(\text{N}) = 1.8$ (2N) und $a(\text{H}) = 3.75$ G (1H). Durch spezifische Deuterierung der Carbazoyl-Reste in den Positionen 2,4,5 und 7 ist es zusätzlich möglich, die Kopplungskonstante der 1,3,6,8-Protonen eindeutig zu bestimmen. **18** ergibt $a(\text{N}) = 6.4$ (2N), $a(\text{N}) = 1.75$ (2N), $a(\text{H}) = 3.8$ (1H) und $a(\text{H}) = 0.86$ G (8H). **16** zeigt gegenüber **18** eine zusätzliche Protonenkopplung von $a(\text{H}) \approx 0.24$ (geradzählige Protonenzahl). Simulationsversuche konnten jedoch nicht eindeutig klären, ob es sich dabei um 4 oder 8 Protonen handelt. Die experimentelle Zuordnung der Stickstoff-Kopplungskonstanten folgt aus

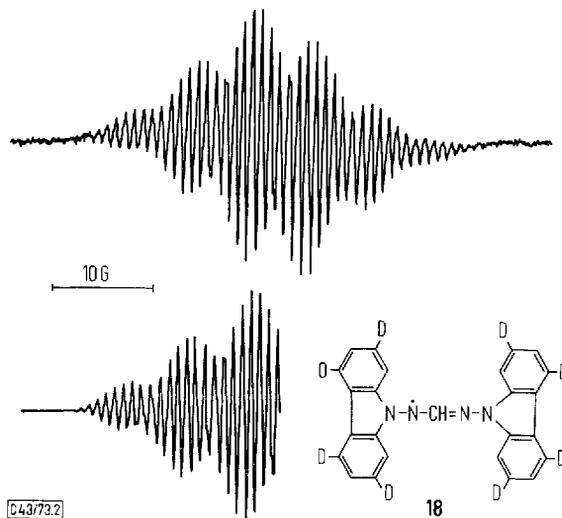


Abb. 2. ESR-Spektrum von **18** in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.34 G)

der ^{15}N -Markierung der „Amidin-Stickstoffatome“ in **16**. Im ESR-Spektrum von **21** ist $a(^{14}\text{N}) = 6.4$ durch $a(^{15}\text{N}) = 9.08$ G [$a(^{15}\text{N})/a(^{14}\text{N}) = 1.42$] ersetzt. Das schlecht aufgelöste ESR-Spektrum des *tert*-butyl-substituierten Radikals **19** liefert keine zusätzlichen Informationen.

Die g -Faktoren (2.0036–2.0037) der untersuchten Radikale liegen sehr nahe bei den g -Faktoren der Verdazyle (2.0034–2.0036)⁵⁾ und der Tetrazolinyle (2.0037–2.0038)⁴⁾.

Die ESR-Ergebnisse von **13**–**21** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In Tab. 2 werden die abgeleiteten experimentellen Kopplungskonstanten für die Grundkörper **13** und **16** mit berechneten Kopplungskonstanten verglichen. Bei der Berechnung der Spindichtenverteilung von **13** und **16** nach *McLachlan*¹⁰⁾ wurden die Parameter der Spindichtenberechnung für Diphenylpikrylhydrazyl¹¹⁾ weitgehend übernommen; **13**: $\beta_{\text{NcD}} = 0.8 \beta_{\text{CC}}$, $a_{\text{N}} = a_{\text{C}} + 0.5 \beta_{\text{CC}}$, $\lambda = 1.2$; **16**: $\beta_{\text{C}_1\text{C}_2} = 0.8 \beta_{\text{CC}}$ ¹²⁾, $a_{\text{N}} = a_{\text{C}} + 0.5 \beta_{\text{CC}}$, $\lambda = 1.2$. Die erhaltenen Spindichten liefern über $a(\text{H}) = -23.7 \rho(\text{C})$ ¹³⁾ und $a(\text{N}) = 28.6 \rho(\text{N})$ ¹⁴⁾ die entsprechenden Kopplungskonstanten. Beim Vergleich der berechneten Kopplungskonstanten mit den experimentellen Werten ergibt sich eine akzeptable Übereinstimmung. Die herausragende $a(\text{N}_{2,4})$ -Kopplungskonstante zeigt deutlich den ausgeprägten Allyl-Charakter der Tetraazapentenyle mit dominierenden Spindichten an N-2 und N-4. Die ESR-Ergebnisse bestätigen die Aussagen des IR-Spektrums von **13**.

¹⁰⁾ A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 (1960).

¹¹⁾ M.-M. Hegyháti, J. Chem. Phys. **50**, 3123 (1969).

¹²⁾ In Analogie zum Fluoren-System, R. Dehl und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **39**, 1793 (1963).

¹³⁾ H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 233 (1956).

¹⁴⁾ E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **39**, 1635 (1963).

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss) und g -Faktoren substituierter 1,2,4,5-Tetraazapentenyl-Radikale

	$a(N_{1,5})$	$a(N_{2,4})$	$a(^{15}N_{2,4})$	$a(H_3)$	$a(H_o)$	$a(H_m)$	$a(H_p)$	g
13								2.0037 ²⁾
14	3.75	6.5	—	2.70	—	—	—	2.0037
15	3.7	6.45	—	2.70	(0.8)	—	(0.8)	2.0037
20	3.73	—	9.06	2.63	—	—	—	2.0037

	$a(N_{1,5})$	$a(N_{2,4})$	$a(^{15}N_{2,4})$	$a(H_3)^*)$	$a(H_1)$	$a(H_2)$	$a(H_3)$	$a(H_4)$	g
16	1.78	6.42	—	3.78	0.88	(0.24)	0.88	(0.24)	2.0036
17	1.8	6.4	—	3.75	—	—	—	—	2.0036
18	1.75	6.4	—	3.80	0.86	—	0.86	—	2.0036
21	1.78	—	9.08	3.79	0.87	(0.24)	0.87	(0.24)	2.0036

* H-Atom von $\text{>N}-\overset{\cdot}{\text{N}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{N}}-\text{N}<$.

Tab. 2. Kopplungskonstanten und Spindichten der Tetraazapentylene **13** und **16**

	Position	Experimentell $ a $ (Gauss)	Berechnet a (Gauss)	$\rho(X_i)$
13	a	$a(H) = 2.7$	$a(H) = 1.9$	-0.079
	b	$a(N) = 6.5$	$a(N) = 7.5$	0.262
	c	$a(N) = 3.75$	$a(N) = 4.1$	0.142
	d	—	—	-0.005
	e	$[a(H) = 0.8]$	$a(H) = -0.7$	0.031
	f	—	$a(H) = 0.3$	-0.012
	g	$[a(H) = 0.8]$	$a(H) = -0.8$	0.035
16	a	$a(H) = 3.78$	$a(H) = 1.8$	-0.074
	b	$a(N) = 6.42$	$a(N) = 8.2$	0.288
	c	$a(N) = 1.78$	$a(N) = 2.5$	0.087
	d	—	—	0.008
	e	$a(H) = 0.88$	$a(H) = -0.5$	0.020
	f	$[a(H) = 0.24]?$	$a(H) = -0.0$	-0.001
	g	$a(H) = 0.88$	$a(H) = -0.7$	0.029
	h	$[a(H) = 0.24]?$	$a(H) = 0.2$	-0.010
	i	—	—	0.035

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian V 4500 aufgenommen. 10 mg 1,2,4,5-Tetraaza-2-penten (4–12) in 3 ml Benzol dehydrierten wir durch Schütteln mit wenig Bleidioxid (farblos → grün). Zur Messung wurde die Lösung abfiltriert und durch 3maliges Ausfrieren und Abpumpen sauerstoff-frei gemacht, dann wurde i. Vak. abgeschmolzen.

Zur ^{15}N -Markierung wurde $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (99proz., Isomet) eingesetzt. Die Deuterierung der Präparate war massenspektroskopisch besser als 85%. Die Position der Deuterionen wurde NMR-spektroskopisch bzw. nach Umwandlung der Amine und Carbazole in die entsprechenden Nitroxid-Radikale¹⁵⁾ ESR-spektroskopisch kontrolliert.

2,4,5,7-Tetradeteriocarbazol: Die Lösung von 2.0 g 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeteriocarbazol¹⁵⁾ in 70 ml Äthanol wurde bei 30°C mit Chlorwasserstoff gesättigt und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen i. Vak. wurde der Rückstand in Benzol über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert und der Abdampfrückstand aus Tetrahydrofuran/Äthanol umkristallisiert: 1.7 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 240–241°C.

NMR (DMSO- D_6): 1-, 8-H (2) breit. τ 2.53; 3-, 6-H (2) breit. τ 2.86; NH (1) τ –1.2.

N-Nitrosobis(pentadeteriophenyl)amin: Zur Lösung von 3.6 g Bis(pentadeteriophenyl)amin¹⁶⁾ in 15 ml Äthanol wurden unter Rühren bei Raumtemp. 1.5 ml konz. Salzsäure und anschließend 1.4 g Natriumnitrit in 5 ml Wasser gegeben. Nach 10 min Rühren wurde auf 0°C abgekühlt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt ergab aus Äthanol 3.4 g (86%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 62–63°C.

$\text{C}_{12}\text{D}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (208.3) Ber. C 69.20 D 9.67 N 13.45 Gef. C 69.02 D 8.83 N 13.55

N-Nitrosobis(3,5-dideteriophenyl)amin: 900 mg Bis(3,5-dideteriophenyl)amin¹⁶⁾ in 5 ml Äthanol, 0.4 ml konz. Salzsäure und 350 mg Natriumnitrit in 1.5 ml Wasser wurden wie oben umgesetzt: 780 mg gelbliche Kristalle vom Schmp. 61–62°C.

N-([^{15}N])Nitrosobis(pentadeteriophenyl)amin: 900 mg Bis(pentadeteriophenyl)amin¹⁶⁾ in 5 ml Äthanol, 0.4 ml konz. Salzsäure und 350 mg Natrium-[^{15}N]nitrit in 1.5 ml Wasser wurden wie oben umgesetzt: 800 mg gelbliche Kristalle vom Schmp. 62–63°C.

9-[^{15}N]Nitrosocarbazol: Zu 835 mg Carbazol in 20 ml Eisessig heiß gelöst wurden bei 25°C unter Rühren 350 mg Natrium-[^{15}N]nitrit gegeben. Nach 10 min Rühren wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt. Aus Äthanol 780 mg (79%) gelbe Nadeln vom Schmp. 80–81°C.

9-Nitrosoperdeteriocarbazol: 1.5 g 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeteriocarbazol¹⁵⁾ in 40 ml Eisessig und 700 mg Natriumnitrit wurden wie oben umgesetzt: 1.4 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 82–83°C.

9-Nitroso-2,4,5,7-tetradeteriocarbazol: 1.5 g 2,4,5,7-Tetradeteriocarbazol in 40 ml Eisessig und 700 mg Natriumnitrit wurden wie oben umgesetzt: 1.35 g (77%) gelbe Nadeln vom Schmp. 80–81°C.

3,6-Di-tert-butyl-9-nitrosocarbazol: 2.8 g 3,6-Di-tert-butylcarbazol¹⁷⁾ in 150 ml Eisessig und 750 mg Natriumnitrit wurden wie oben umgesetzt. Aus Äthanol 2.7 g (87%) gelbe Kristalle vom Schmp. 130–131°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (308.4) Ber. C 77.88 H 7.84 N 9.08 Gef. C 77.92 H 7.63 N 8.78

¹⁵⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. **105**, 2694 (1972).

¹⁶⁾ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, Chem. Ber. **105**, 2058 (1972).

¹⁷⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. **105**, 2686 (1972).

9-[¹⁵N] Aminocarbazol: Zur Lösung von 750 mg 9-[¹⁵N]Nitrosocarbazol in 20 ml trockenem Äther wurden bei 10°C unter Rühren 67 ml 0.06 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung getropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, das überschüss. Lithiumalanat durch Zusatz von wenig Essigester zerstört und die Reaktionsmischung zwischen Äther und 20proz. Kaliumnatriumtartrat-Lösung aufgetrennt. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Äthanol 420 mg (60%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 145–146°C.

9-Amino-1,2,3,4,5,6,7,8-octadeuteriocarbazol: 1.02 g 9-Nitrosoperdeuteriocarbazol in 25 ml trockenem Äther wurden mit 77 ml 0.068 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung wie oben umgesetzt: 560 mg (59%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 146–147°C.

9-Amino-2,4,5,7-tetradeuteriocarbazol: 1.00 g 9-Nitroso-2,4,5,7-tetradeuteriocarbazol in 25 ml trockenem Äther wurde mit 81 ml 0.065 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung wie oben umgesetzt: 590 mg (63%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 145–147°C.

9-Amino-3,6-di-tert-butylcarbazol: 2.06 g 3,6-Di-tert-butyl-9-nitrosocarbazol in 25 ml trockenem Äther wurden mit 116 ml 0.06 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung wie oben umgesetzt. Aus Äthanol 900 mg (46%) farblose Kristalle vom Schmp. 129–130°C.

$C_{20}H_{26}N_2$ (294.4) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.52 Gef. C 81.67 H 8.84 N 9.50

1,1,5,5-Tetrakis(pentadeuteriophenyl)-1,2,4,5-tetraazapenten (5): Zur Lösung von 2.08 g *N*-Nitrosobis(pentadeuteriophenyl)amin in 50 ml trockenem Äther wurden bei 10°C unter Rühren 143 ml 0.073 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung getropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, das überschüss. Lithiumaluminiumhydrid durch Zusatz von wenig Essigester zerstört und die Reaktionsmischung zwischen Äther und 20proz. wäbr. Kaliumnatriumtartrat-Lösung aufgetrennt. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand nach Zusatz von wenig absol. Äthanol nochmals abgedampft. Den Rückstand, der überwiegend aus *N,N*-Bis(pentadeuteriophenyl)hydrazin besteht, versetzten wir mit 0.4 ml Orthoameisensäure-triäthylester und einigen Tropfen BF_3 -Ätherat. Nach 30 min wurde mit wenig Äther durchgerührt und das ausgefallene Produkt abgesaugt, das, 2mal aus Benzol/Benzin umkristallisiert, 1.1 g (55%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 119–120°C ergab.

$C_{25}H_2D_{20}N_4$ (398.6) Ber. C 75.33 H + D 10.61 N 14.06
Gef. C 75.13 H + D 10.15 N 13.95

1,1,5,5-Tetrakis(3,5-dideuteriophenyl)-1,2,4,5-tetraazapenten (6): 606 mg *N*-Nitrosobis(3,5-dideuteriophenyl)amin in 20 ml trockenem Äther, 10°C, 47 ml 0.065 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung; 0.15 ml Orthoameisensäure-triäthylester und 2 Tropfen BF_3 -Ätherat wurden wie bei 5 umgesetzt: aus Benzol/Benzin 230 mg (40%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 120–121°C.

1,1,5,5-Tetrakis(pentadeuteriophenyl)-[2,4-¹⁵N₂]-1,2,4,5-tetraazapenten (11): 520 mg *N*-([¹⁵N]-Nitroso)bis(pentadeuteriophenyl)amin in 20 ml trockenem Äther, 10°C, 36 ml 0.073 M Lithiumaluminiumhydrid-Ätherlösung; 0.1 ml Orthoameisensäure-triäthylester und 2 Tropfen BF_3 -Ätherat wurden wie bei 5 umgesetzt: aus Benzol/Benzin 180 mg (36%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 119–121°C.

N,N'-Bis(perdeuterio-9-carbazolyl)formamidin (8): 500 mg 9-Amino-1,2,3,4,5,6,7,8-octadeuteriocarbazol, 0.6 ml Orthoameisensäure-triäthylester und 3 Tropfen BF_3 -Ätherat wurden gut durchgerührt und anschließend 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der Kristallbrei

wurde mit wenig Methanol behandelt, abgesaugt und aus Toluol/Benzin umkristallisiert: 390 mg (76%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 227–228°C.

$C_{25}H_2D_{16}N_4$ (390.5) Ber. C 76.89 H 1 D 8.77 N 14.35

Gef. C 76.82 H 1 D 8.39 N 14.34

N,N'-Bis(2,4,5,7-tetradeuterio-9-carbazolyl)formamidin (**9**): 500 mg 9-Amino-2,4,5,7-tetra-deuteriocarbazol, 0.5 ml Orthoameisensäure-triäthylester und 3 Tropfen BF_3 -Ätherat wurden wie bei **8** umgesetzt: 340 mg (66%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 226–228°C.

$C_{25}H_{10}D_8N_4$ (382.5) Ber. C 78.50 H 1 D 6.85 N 14.65

Gef. C 78.61 H 1 D 6.59 N 14.82

N,N'-Bis(3,6-di-tert-butyl-9-carbazolyl)formamidin (**10**): 590 mg 9-Amino-3,6-di-tert-butyl-carbazol, 0.5 ml Orthoameisensäure-triäthylester und 3 Tropfen BF_3 -Ätherat wurden wie bei **8** umgesetzt: aus Benzol 290 mg (49%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 234–235°C.

$C_{41}H_{50}N_4$ (598.8) Ber. C 82.23 H 8.42 N 9.36 Gef. C 82.03 H 8.42 N 9.58

N,N'-Di(9-carbazolyl)-[$^{15}N_2$]formamidin (**12**): 400 mg 9-[^{15}N]Aminocarbazol, 0.5 ml Orthoameisensäure-triäthylester und 3 Tropfen BF_3 -Ätherat wurden wie bei **8** umgesetzt: 310 mg (75%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 226–227°C.

IR ($CHCl_3$): $\nu^{15}NH$ 3300 ($\Delta-12$), $\nu C=^{15}N$ 1626 cm^{-1} ($\Delta-12$).

$C_{25}H_{18}N_2^{15}N_2$ (376.4) Ber. C 79.79 H 4.82 N 15.39

Gef. C 79.65 H 4.76 N 14.99

[43/73]