

Verdazyle, 22<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktionen amino-substituierter Verdazyle

Franz Alfred Neugebauer\* und Ralph Bernhardt

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

Eingegangen am 15. Oktober 1973

---

Die Synthese der nitro-substituierten (7–13, 16) und amino-substituierten Verdazyle (14, 15, 17) wird beschrieben. Die Aminoverdazyle lassen sich unter Beibehaltung der Radikalnatur mit Säurechloriden acylieren und mit Aldehyden zu Aldiminen umsetzen. Bifunktionelle Säurechloride oder Aldehyde ergeben Bisverdazyle; deren ESR-Spektren werden diskutiert.

Verdazyls, 22<sup>1)</sup>

### Synthesis and Reactions of Amino-Substituted Verdazyls

The synthesis of the nitro-substituted (7–13, 16) and amino-substituted verdazyls (14, 15, 17) is reported. The aminoverdazyls can be acylated with acyl chlorides or converted into imines with aldehydes without effect on the unpaired electron. Bifunctional acyl chlorides or aldehydes yield bisverdazyls, the e.s.r. spectra of which are discussed.

---

Geeignet substituierte Verdazyle, an denen chemische Umsetzungen unter Erhaltung der freien Valenz durchführbar sind, können als Ausgangsverbindungen für die Synthese spezieller Verdazyle, zum Beispiel für den gezielten Aufbau von Mehrfachverdazylen durch Verknüpfung einzelner Verdazyl-Einheiten, Bedeutung erlangen. Unter diesem Aspekt prüften wir die Eigenschaften amino-substituierter Verdazyle.

Aminoverdazyle sind, wie wir bereits früher an einem Beispiel zeigten<sup>2)</sup>, durch Hydrierung von Nitroverdazylen präparativ zugänglich. Die Nitroverdazyle 7–13 und 16 erhielten wir über die bekannten Reaktionswege a (1 → 2 → 3) und b (1 → 4 → 5 → 3)<sup>3)</sup>, wobei jedoch die üblichen Reaktionsbedingungen zum Teil modifiziert werden mußten. Bei der Darstellung von 7–9 durch Methylierung der entsprechenden Formazane in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid wird ein beträchtlicher Teil der intermediär auftretenden Leukoverdazyle 5 zu *N*-Methylverbindungen 6 (18–20) alkyliert. Diese sind beim üblichen Alkylierungsverfahren<sup>3)</sup> in Dimethylformamid + BaO das Hauptprodukt, da die Nitroverdazyle 7–9 hydrolyseempfindlich sind und unter diesen Bedingungen rasch abgebaut werden.

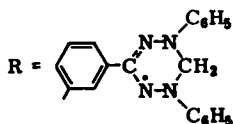
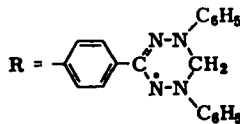
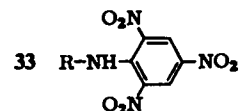
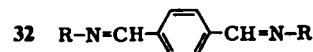
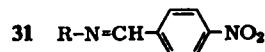
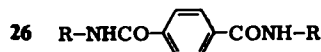
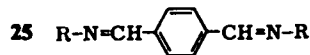
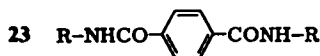
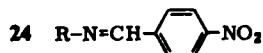
<sup>1)</sup> 21. Mittel.: F. A. Neugebauer, W. Otting, H. O. Smith und H. Trischmann, Chem. Ber. 105, 549 (1972).

<sup>2)</sup> F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Polym. Lett. 6, 255 (1968).

<sup>3)</sup> R. Kuhn und H. Trischmann, Monatsh. Chem. 95, 457 (1964).



kondensiert mit **14** bzw. **15** zu den Aldiminen **31** bzw. **24**. Bifunktionelle Aldehyde wie Terephthalaldehyd liefern unter gleichen Bedingungen entsprechend aufgebaute Bisverdazyle (**25** und **32**). Auf die Polykondensation des Bisaminoverdazyls **17** wird an anderer Stelle<sup>4)</sup> eingegangen.

für **22-25**für **26-33**

Die ESR-Spektren von Lösungen konjugierter Biradikale bestehen wegen der sehr starken dipolaren Wechselwirkung in der Regel nur aus einer breiten Resonanzlinie. Die ESR-Spektren nicht konjugierter Biradikale mit schwacher Dipol-Wechselwirkung dagegen können aufgelöst sein und aus der beobachtbaren Hyperfeinstruktur Informationen über die vorhandene Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung liefern<sup>5)</sup>. Zur letzten Gruppe zählen die dargestellten Bisverdazyle, und besonders die Reihe **27-30** zeigt deutlich die Abhängigkeit der Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung von der Kettenlänge. Das ESR-Spektrum des Bisverdazyls **30** mit der längsten Brücke (Abb. 1) zeigt das typische 9-Linienspektrum ( $a^N \approx 5.8$  G, 4 N) der Monoverdazyle und entspricht dem Habitus zweier ungekoppelter Monoverdazyle mit vernachlässigbarer Austausch-Wechselwirkung (Austauschintegral  $J \rightarrow 0$ ). Mit zunehmender Verkürzung der Kettenlänge (**30**  $\rightarrow$  **29**  $\rightarrow$  **28**) beobachtet man zunehmende Verbreiterung der Hyperfeinstruktur, und bei **27** wird eine zusätzliche Aufspaltung sichtbar (Abb. 2). Bei diesem Bisverdazyl ist die Elektronen-Austausch-Wechselwirkung groß gegenüber  $a^N$ , so daß beide Elektronen mit allen Stickstoff-Kernen in gleicher Weise koppeln ( $a^N = 2.9$  G, 8 N,  $J > 6$  G). In den ESR-Spektren der Bis-

<sup>4)</sup> Vgl. auch Lit.<sup>2)</sup>.

<sup>5)</sup> K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, S. 227, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970.

verdazyl-Lösungen bei Raumtemperatur ist keine ausgeprägte dipolare Wechselwirkung sichtbar. In Übereinstimmung damit beobachtet man in den Gläsern der Bisverdazyle **26–30** und **32** bei 70°K keine Nullfeldaufspaltungen ( $D < 10$  G).

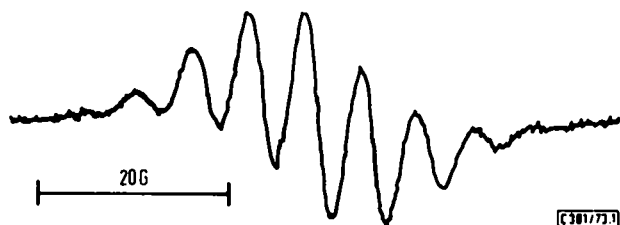


Abb. 1. ESR-Spektrum von **30** in 2-Methyltetrahydrofuran bei 22°C

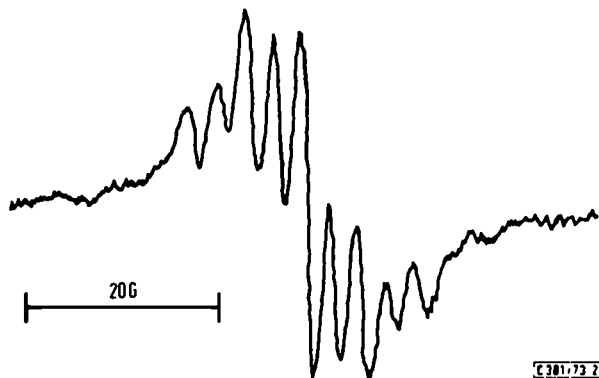


Abb. 2. ESR-Spektrum von **27** in 2-Methyltetrahydrofuran bei 22°C

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit den Geräten Cary 14, Varian HA 100 und Varian V 4500 aufgenommen.

**3-Nitro-1,5-diphenylverdazyl (7)**: 5.0 g 3-Nitro-1,5-diphenylformazan<sup>6)</sup> in 50 ml DMSO + 5.0 g Kalium-*tert*-butylat + 5 ml Methyljodid wurden 3 h gerührt. Die Mischung wurde anschließend zwischen Äther und Wasser aufgetrennt, die Ätherphase mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand chromatographierten wir mit Benzol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann). Die Eluatfraktionen, die dünnschichtchromatographisch kontrolliert wurden, lieferten nacheinander 1.0 g orangerote Kristalle (aus Äthanol): 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-6-nitro-2,4-diphenyl-*s*-tetrazin (**18**) vom Schmp. 123–124°C; 1.2 g blauschwarze Kristalle (aus Benzol): **7** vom Zers.-P. 170–171°C; 1.3 g Ausgangsformazan (aus Benzol) vom Zers.-P. 155–156°C.

**18**: NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H (10) m  $\tau$  2.5–3.3; –CH<sub>2</sub>– (2) br. s 5.0; CH<sub>3</sub> (3) s 6.97.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (297.3) Ber. C 60.59 H 5.09 N 23.56 Gef. C 60.37 H 5.11 N 23.97

**7**: UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  718 nm (lg  $\epsilon$  3.46), 517 (3.86), 340 s (3.90), 314 (4.12), 230 (4.11).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (282.3) Ber. C 59.57 H 4.29 N 24.81 Gef. C 59.30 H 4.44 N 25.01

<sup>6)</sup> D. M. Hubbard und E. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2390 (1942).

**3-Nitro-1,5-di-*p*-tolylverdazyl (8):** 5.0 g 3-Nitro-1,5-di-*p*-tolylformazan<sup>6)</sup> wurden wie bei 7 umgesetzt. Der Abdampfrückstand wurde mit Cyclohexan/Benzol (1:1) über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) chromatographiert: 250 mg orangefarbene Kristalle (aus Äthanol), 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-6-nitro-2,4-di-*p*-tolyl-*s*-tetrazin (**19**) vom Schmp. 132–133°C; 1.1 g schwarze Kristalle (aus Benzol): **8** vom Zers.-P. 169–170°C; 1.2 g Ausgangsformazan (aus Benzol) vom Zers.-P. 172–173°C.

**19:** NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H (8) m τ 2.7–3.3; –CH<sub>2</sub>– (2) br. s 5.0; NCH<sub>3</sub> (3) s 6.97; CH<sub>3</sub> (3) s 7.71; CH<sub>3</sub> (3) s 7.82.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (325.4) Ber. C 62.75 H 5.89 N 21.53 Gef. C 62.66 H 6.15 N 21.91

**8:** UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> 733 nm (lg ε 3.54), 528 (3.91), 345 s (3.95), 311 (4.15), 234 (4.17).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (310.3) Ber. C 61.92 H 5.20 N 22.57 Gef. C 62.16 H 5.16 N 22.42

**1,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3-nitroverdazyl (9):** 5.0 g 1,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3-nitroformazan<sup>7)</sup> wurden wie bei 7 umgesetzt. Der Abdampfrückstand wurde mit Benzol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) chromatographiert: 1.0 g orangefarbene Kristalle (aus Äthanol), 1,2,3,4-Tetrahydro-2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1-methyl-6-nitro-*s*-tetrazin (**20**) vom Schmp. 133 bis 134°C; 1.3 g braunviolette Kristalle (aus Benzol): **9** vom Zers.-P. 148–149°C; 2.0 g Ausgangsformazan (aus Benzol) vom Zers.-P. 163–164°C.

**20:** NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H (8) m τ 2.5–3.5; –CH<sub>2</sub>– (2) br. s 5.08; OCH<sub>3</sub> (3) s 6.26; OCH<sub>3</sub> (3) s 6.33; NCH<sub>3</sub> (3) s 6.98.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (357.4) Ber. C 57.13 H 5.36 N 19.60 Gef. C 57.33 H 5.31 N 19.58

**9:** UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> 755 nm (lg ε 3.53), 543 (3.88), 350 s (3.93), 315 (4.15), 237 (4.19).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (342.3) Ber. C 56.14 H 4.71 N 20.46 Gef. C 56.18 H 4.99 N 20.31

**3-(4-Nitrophenyl)-1,5-diphenylverdazyl (10):** 1.0 g Paraformaldehyd und 4 ml BF<sub>3</sub>-Ätherat in 40 ml CHCl<sub>3</sub> wurden 15 min gerührt, anschließend wurden innerhalb 1 h 2.0 g 3-(4-Nitrophenyl)-1,5-diphenylformazan<sup>8)</sup> in 150 ml CHCl<sub>3</sub> zugetropft, und die Mischung wurde weitere 5 h gerührt. Zur filtrierten Lösung in einem Scheidetrichter gaben wir 20 ml 40proz. wäbr. Formaldehyd und 100 ml 1 N NaOH und schüttelten kräftig durch. Die Farbe der Lösung schlug von violett nach dunkelbraun um, notfalls mußte weitere 1 N NaOH zugesetzt werden. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus DMF/Methanol 1.45 g grünschwarze Kristalle vom Zers.-P. 206–207°C.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (358.4) Ber. C 67.02 H 4.50 N 19.54 Gef. C 66.84 H 4.49 N 19.63

#### **3-(3-Nitrophenyl)-1,5-diphenylverdazyl (11)**

a) 2.0 g 3-(3-Nitrophenyl)-1,5-diphenylformazan<sup>9)</sup> wurden wie bei **10** umgesetzt. Der Rückstand lieferte aus Aceton/Methanol 1.6 g grüne Kristalle vom Zers.-P. 167–168°C.

b) 6.0 g 3-(3-Nitrophenyl)-1,5-diphenylformazan<sup>9)</sup> in 300 ml DMF + 20 g pulv. BaO + 1.0 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O + 10 ml Methyljodid wurden 1 h gerührt. Die Mischung wurde zwischen Benzol und Wasser verteilt, die Benzolphase mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Benzol/Methanol 3.4 g dunkelgrüne Kristalle vom Zers.-P. 166–167°C.

UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> 720 nm (lg ε 3.64), 412 (3.89), 307 (4.36), 280 (4.41), 245 (4.21).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (358.4) Ber. C 67.02 H 4.50 N 19.54 Gef. C 67.30 H 4.26 N 19.79

<sup>7)</sup> P. S. Pel'kis, L. S. Pupko und R. G. Dubenko, Zh. Obshch. Khim. **27**, 1854 (1957) [C. A. **52**, 4531 c (1958)].

<sup>8)</sup> J. N. Asley, B. M. Davis, A. W. Nineham und R. Slack, J. Chem. Soc. **1953**, 3881.

<sup>9)</sup> M. Busch und H. Pfeifer, Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 1162 (1926).

*5-(4-Nitrophenyl)-1,3-diphenylverdazyl (12)*: 2.0 g *5-(4-Nitrophenyl)-1,3-diphenylformazan*<sup>10)</sup> wurden wie bei **10** umgesetzt. Der Rückstand ergab aus Aceton/Methanol 1.2 g grünschwarze Kristalle vom Zers.-P. 153–154°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  740 nm (lg  $\epsilon$  3.76), 537 (3.88), 415 (4.17), 348 (4.14), 270 (4.36).

$C_{20}H_{16}N_5O_2$  (358.4) Ber. C 67.02 H 4.50 N 19.54 Gef. C 67.31 H 4.63 N 19.66

*5-(3-Nitrophenyl)-1,3-diphenylverdazyl (13)*: 5.0 g *5-(3-Nitrophenyl)-1,3-diphenylformazan*<sup>10)</sup> in 250 ml DMF + 2.0 g Paraformaldehyd + 15 g  $KHSO_4$  wurden 15 h gerührt. Die filtrierte Lösung kühlten wir auf 0°C ab, setzten 20 ml 40proz. wäbr. Formaldehyd zu und tropften unter Rühren 2 N NaOH bis zum Umschlagspunkt schnell, dann langsam weiter zu, bis die grünbraune Lösung alkalisch reagierte. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt ergab aus Benzol/Benzin 2.2 g dunkelgrüne Kristalle vom Zers.-P. 134–135°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  720 nm (lg  $\epsilon$  3.61), 395 (3.95), 320 (4.05), 275 (4.47), 245 s (4.28).

$C_{20}H_{16}N_5O_2$  (358.4) Ber. C 67.02 H 4.50 N 19.54 Gef. C 67.18 H 4.56 N 19.42

*1,4-Bis[3-(4-nitrophenyl)-1,5-diphenylverdazyl-6-yl]butan (16)*: 7.0 g *3-(4-Nitrophenyl)-1,5-diphenylformazan*<sup>8)</sup> in 150 ml DMF + 15 g pulv. BaO + 750 mg  $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$  wurden gerührt und 3.4 g 1,6-Dijodhexan in 20 ml DMF innerhalb 1 h zugetropft. Nach 16 h Rühren verdünnten wir mit 100 ml DMF, zentrifugierten den anorganischen Rückstand ab und fällten das Reaktionsprodukt mit Eiswasser. Aus DMF/Methanol 1.5 g braune Kristalle vom Zers.-P. 226–227°C.

UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  745 nm (lg  $\epsilon$  3.84), 535 (3.96), 355 (4.58).

$C_{44}H_{38}N_{10}O_4$  (770.8) Ber. C 68.56 H 4.97 N 18.17 Gef. C 68.43 H 4.89 N 17.92

Mikrohydrierung: 3.26 mg Substanz in 2 ml DMF + 8 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 4 h 7.06 Moläquiv. H<sub>2</sub> (Endwert).

*3-(4-Aminophenyl)-1,5-diphenylverdazyl (14)*: Die Hydrierung von 3.6 g **10** in 100 ml DMF in Gegenwart von 1.0 g 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub> blieb nach Aufnahme von 3.5 Moläquiv. Wasserstoff stehen. Das Filtrat wurde mit 2.7 g  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  in 20 ml 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 min intensiv geschüttelt und anschließend zwischen Benzol und 0.1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufgetrennt. Die Benzolphase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Essigester/Ligroin 2.6 g grünschwarze Kristalle vom Zers.-P. 158–159°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  760 nm (lg  $\epsilon$  3.51), 381 (4.02), 312 (4.45), 291 (4.48), 253 s (4.05).

$C_{20}H_{18}N_5$  (328.4) Ber. C 73.15 H 5.53 N 21.33 Gef. C 73.16 H 5.64 N 21.57

Mikrohydrierung: 9.51 mg Substanz in 2 ml DMF + 10.8 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 3 min 0.50 Moläquiv. H<sub>2</sub> (Endwert).

*3-(3-Aminophenyl)-1,5-diphenylverdazyl (15)*: 3.6 g **11** wurden wie bei **14** umgesetzt. Der Rückstand ergab aus Essigester/Ligroin 2.7 g dunkelgrüne Kristalle vom Zers.-P. 149–150°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  720 nm (lg  $\epsilon$  3.60), 398 (3.90), 318 (4.24), 279 (4.37), 249 (4.38).

$C_{20}H_{18}N_5$  (328.4) Ber. C 73.15 H 5.53 N 21.33 Gef. C 73.16 H 5.57 N 21.15

Mikrohydrierung: 10.54 mg Substanz in 2 ml DMF + 10 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 4 min 0.49 Moläquiv. H<sub>2</sub> (Endwert).

*1,4-Bis[3-(4-aminophenyl)-1,5-diphenylverdazyl-6-yl]butan (17)*: 1.0 g **16** in 60 ml DMF wurde zu 1.0 g vorhydriertem 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub> in 20 ml DMF getropft (Tropfhydrierung). Nach 2 h war die berechnete Menge, 7 Moläquiv., Wasserstoff aufgenommen. Das Filtrat

<sup>10)</sup> E. Wedekind und L. Stauwe, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 1746 (1898).

wurde mit 705 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 13 ml 1 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wie bei **14** oxidiert und aufgearbeitet. Der Rückstand ergab, zweimal aus Essigester/Benzol umkristallisiert, 720 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 158–159°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  760 nm ( $\lg \epsilon$  3.85), 386 (4.70), 312 (4.73), 282 (4.76), 246 (4.32).

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_{10}$  (710.9) Ber. C 74.34 H 5.95 N 19.71 Gef. C 74.37 H 5.90 N 19.84

Mikrohydrierung: 8.57 mg Substanz in 2 ml DMF + 15 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 10 min 0.97 Moläquivv. H<sub>2</sub> (Endwert).

*3-(3-Benzamidophenyl)-1,5-diphenylverdazyl (22)*: Zu 100 mg **15** in 10 ml über Natrium dest. Tetrahydrofuran wurden 50 mg Benzoylchlorid und 0.5 ml Triäthylamin gegeben. Nach 12 h Stehenlassen wurde die Mischung zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Essigester/Methanol 61 mg grüne Nadeln vom Zers.-P. 190–191°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}$  (432.5) Ber. C 74.98 H 5.13 N 16.19 Gef. C 74.89 H 5.25 N 16.44

*Terephthalsäure-bis[3-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anilid] (23)*: Zu 370 mg **15** in 20 ml über Natrium dest. Tetrahydrofuran wurden 102 mg Terephthaloylchlorid und 0.5 ml Triäthylamin gegeben. Die Mischung wurde kurz aufgeköcht und nach 1 h Stehenlassen bei Raumtemp. i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte beim Behandeln mit wenig Methanol ein kristallisiertes Produkt, das aus DMF/Methanol 285 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 180 bis 182°C ergab.

$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_2$  (786.9) Ber. C 73.26 H 4.87 N 17.80 Gef. C 73.58 H 5.00 N 17.53

*Terephthalsäure-bis[4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anilid] (26)*: 370 mg **14** wurden mit 102 mg Terephthaloylchlorid wie bei **23** umgesetzt. Das Produkt lieferte aus DMF/Methanol 300 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 168–169°C.

UV (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  736 nm ( $\lg \epsilon$  3.83), 410 (4.12), 325 (4.81), 282 (4.62).

$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_2$  (786.9) Ber. C 73.26 H 4.87 N 17.80 Gef. C 73.05 H 5.06 N 17.81

*Oxalsäure-bis[4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anilid] (27)*: 370 mg **14** wurden mit 63.5 mg Oxalylchlorid wie bei **23** umgesetzt. Das Produkt wurde chromatographisch über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) mit Methylenechlorid als Laufmittel gereinigt. Der Abdampfrückstand der dunkelgrünen Eluatfraktion lieferte aus DMF/Methanol 40 mg dunkelgrüne Kristalle vom Zers.-P. 224°C.

UV (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  736 nm ( $\lg \epsilon$  3.88), 420 (4.16), 327 (4.82), 279 (4.51).

$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_2$  (710.8) Ber. C 70.96 H 4.82 N 19.71 Gef. C 70.63 H 5.10 N 19.82

*Bernsteinsäure-bis[4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anilid] (28)*: 370 mg **14** wurden mit 78 mg Bernsteinsäurechlorid wie bei **23** umgesetzt. Das Produkt ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus DMF/Methanol 120 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 183–184°C.

UV (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  735 nm ( $\lg \epsilon$  3.75), 410 (4.06), 302 (4.82), 288 (4.82).

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_2$  (738.8) Ber. C 71.52 H 5.18 N 18.96 Gef. C 71.32 H 5.43 N 19.03

*Adipinsäure-bis[4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anilid] (29)*: 370 mg **14** wurden mit 91.5 mg Adipinsäurechlorid wie bei **23** umgesetzt. Aus DMF/Methanol 80 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 204°C.

UV (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  736 nm ( $\lg \epsilon$  3.87), 413 (4.17), 317 (4.82), 303 (4.80).

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_2$  (766.9) Ber. C 72.04 H 5.52 N 18.27 Gef. C 71.73 H 5.66 N 18.20

*Korksäure-bis[4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anilid]* (30): 370 mg **14** wurden mit 106 mg Korksäurechlorid wie bei **23** umgesetzt. Aus DMF/Methanol 210 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 182–183°C.

UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  735 nm (lg  $\epsilon$  3.79), 410 (4.11), 315 (4.78), 300 (4.79).

C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (794.9) Ber. C 72.52 H 5.83 N 17.62 Gef. C 72.35 H 6.02 N 17.91

*4-Nitrobenzaldehyd-3-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anil* (24): 220 mg **15** + 100 mg 4-Nitrobenzaldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran + 1 ml Eisessig wurden kurz erwärmt. Nach 30 min Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt und aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 180 mg dunkelgrüne Kristalle vom Zers.-P. 161–162°C.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (461.5) Ber. C 70.27 H 4.59 N 18.21 Gef. C 70.37 N 4.61 N 18.12

*4-Nitrobenzaldehyd-4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anil* (31): 220 mg **14** wurden wie bei **24** umgesetzt. Aus Essigester/Methanol 200 mg schwarze Nadeln vom Zers.-P. 181–182°C.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (461.5) Ber. C 70.27 H 4.59 N 18.21 Gef. C 70.09 H 4.59 N 18.08

*Terephthalaldehyd-bis[3-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anil]* (25): 328 mg **15** + 67 mg Terephthalaldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran + 1 ml Eisessig wurden wie bei **24** umgesetzt. Aus DMF/Methanol 210 mg grüne Kristalle vom Zers.-P. 179–180°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  721 nm (lg  $\epsilon$  3.91), 350 s (4.58), 306 (4.79), 290 (4.78), 243 (4.56).

C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>10</sub> (754.9) Ber. C 76.37 H 5.07 N 18.56 Gef. C 76.64 H 5.25 N 18.53

Mikrohydrierung: 9.22 mg Substanz in 2 ml DMF + 9.6 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 7 h 1.00 Moläquivv. H<sub>2</sub> (Endwert).

*Terephthalaldehyd-bis[4-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)anil]* (32): 328 mg **14** wurden mit 67 mg Terephthalaldehyd wie bei **25** umgesetzt. Aus DMF/Methanol 320 mg braune Kristalle vom Zers.-P. 221–222°C.

UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  735 nm (lg  $\epsilon$  3.90), 380 (4.75), 318 (4.66), 307 (4.68), 288 (4.69), 246 (4.51).

C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>10</sub> (754.9) Ber. C 76.37 H 5.07 N 18.56 Gef. C 76.43 H 5.24 N 18.55

Mikrohydrierung: 7.98 mg Substanz in 2 ml DMF + 9.1 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 7 h 0.99 Moläquivv. H<sub>2</sub> (Endwert).

*1,5-Diphenyl-3-(4-pikrylaminophenyl)verdazyl* (33): Der Lösung von 125 mg Pikrylchlorid und 180 mg **14** in 10 ml Tetrahydrofuran wurde 1 ml Triäthylamin zugesetzt. Nach 30 min Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt mit Methanol gefällt: 100 mg braune Kristalle vom Zers.-P. 172–173°C.

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (539.6) Ber. C 57.88 H 3.55 N 20.77 Gef. C 57.66 H 3.76 N 20.49