

Verdazyle, 25<sup>1)</sup>

## ***N*-1,*N*'-Verknüpfte Bisverdazyle mit Phenyl- und Naphthylbrücken, Thermochromie und magnetische Eigenschaften**

*Franz Alfred Neugebauer*\*, *Ralph Bernhardt* und *Hans Fischer*

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 8. September 1976

Die Darstellung der Bisverdazyle **1a–14a** entweder stufenweise aus einem Monoverdazyl unter Verwendung der 1-Cyano-1-methylethyl-Gruppe als Schutzfunktion der freien Valenz (**1a**) oder aus den entsprechenden Bisformazanen wird beschrieben. **1a** mit der 1,4-Phenylbrücke liegt bis 300 K diamagnetisch vor,  $J > 3000$  cal/mol. In **6a**, **2a** und **7a** ist der thermisch besetzte Triplettzustand vom Singulett-Grundzustand durch 1500, 600 bzw. 400 cal/mol getrennt. **3a–5a** und **10a–13a** besitzen praktisch entartete Singulett-Triplett-Zustände. Die magnetischen Eigenschaften, die Nullfeldparameter  $D$  und die Thermochromie-Erscheinungen der Absorptionsspektren werden im Zusammenhang mit der Struktur von **1a–14a** und der Verdrillung um die Brückenachse diskutiert.

Verdazyls, 25<sup>1)</sup>

## ***N*-1,*N*'-Linked Bisverdazyls with Phenylene and Naphthylene Bridges, Thermochromism and Magnetic Properties**

The synthesis of the bisverdazyls **1a–14a** starts either from a monoverdazyl and uses 1-cyano-1-methylethyl as protecting group for the free valence (**1a**) or from the corresponding bisformazans. **1a** with the 1,4-phenylene bridge is diamagnetic up to 300 K,  $J > 3000$  cal/mol. In **6a**, **2a**, and **7a** the thermally populated triplet state is separated from the singlet ground state by 1500, 600, or 400 cal/mol. **3a–5a** and **10a–13a** have almost degenerate singlet triplet states. The magnetic properties, the zero field parameters  $D$ , and the thermochromic effects of the absorption spectra are discussed with respect to the structure of **1a–14a** and the distortion around the bridge axis.

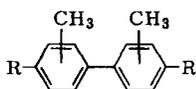
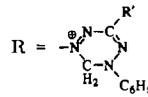
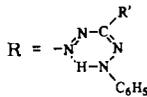
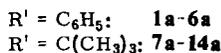
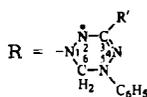
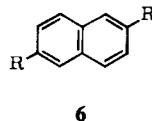
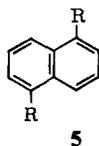
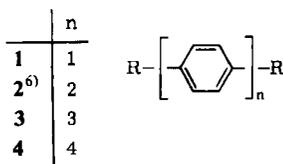
Die Verknüpfung von Verdazyl-1-yl-Resten durch  $\pi$ -Elektronenbrücken (z. B. 1,4-Phenyl) ergibt, wenn sich die Teilsysteme ausreichend koplanar einstellen, ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme, deren ungepaarte Elektronen in Wechselwirkung treten. *N*-1,*N*'-Verknüpfte Bisverdazyle mit 1,4-Phenylbrücken stehen strukturell in naher Beziehung zu entsprechend verbrückten Diphenylmethyl-Derivaten, dem Thiele<sup>2)</sup>, dem Tschitschibabin<sup>3)</sup> und dem Müller-Kohlenwasserstoff<sup>4)</sup>, von denen sich die beiden letzteren durch einen niedrig liegenden thermisch besetzbaren

<sup>1)</sup> 24. Mitteil.: *F. A. Neugebauer, H. Fischer* und *R. Bernhardt*, *Chem. Ber.* **109**, 2389 (1976).

<sup>2)</sup> *J. Thiele* und *H. Balhorn*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 1463 (1904); *G. J. Sloan* und *W. R. Vaughan*, *J. Org. Chem.* **22**, 750 (1957).

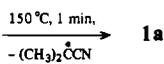
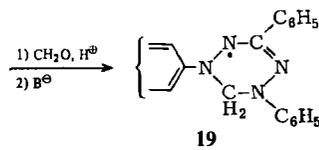
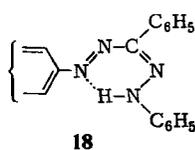
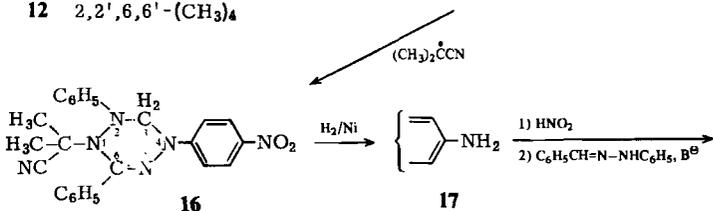
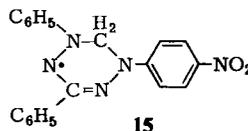
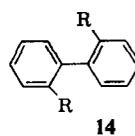
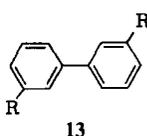
<sup>3)</sup> *A. E. Tschitschibabin*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 1810 (1907).

<sup>4)</sup> *E. Müller* und *H. Pfanz*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1051 (1941).



Methylsubstitution

- 7** —  
**8** 2-CH<sub>3</sub>  
**9** 3-CH<sub>3</sub>  
**10** 2,2'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**11** 3,3'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**12** 2,2',6,6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>



Tripletzustand auszeichnen<sup>5)</sup>. Auch das Bisverdazyl **2a** mit einer 4,4'-Biphenylylenbrücke, dessen Aufbau mit dem Tschitschibabin-Kohlenwasserstoff vergleichbar ist, besitzt einen thermisch besetzbaren Tripletzustand, der weniger als 1 kcal/mol über dem Singulett-Grundzustand liegt<sup>6)</sup>. Dieser Energieabstand wie auch andere Eigenschaften von **2a** (Nullfeldparameter, paramagne-

<sup>5)</sup> H.-D. Brauer und E.-A. Reinsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**, 348 (1973), und dort angegebene Literatur; R. Schmidt und H.-D. Brauer, Z. Naturforsch. Teil B **28**, 554 (1973); R. Satorius und H.-D. Brauer, ebenda **29**, 278 (1974); R. Satorius, E.-A. Reinsch und H.-D. Brauer, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **92**, 281 (1974).

<sup>6)</sup> R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Monatsh. Chem. **97**, 525 (1966).

tische Verschiebungen im NMR, Absorption usw.) sollten empfindlich auf Änderungen der Brücke ansprechen. Wir haben deshalb die  $\pi$ -Elektronenbrücke in **2a** variiert <sup>7)</sup> (**1a**–**6a**), die Biphenylylenbrücke durch Methylsubstitution zusätzlich verdrillt (**7a**–**12a**) und die Anordnung der Verdazylreste an der Biphenylylenbrücke geändert (**13a**, **14a**). Bei **7a**–**14a** sind die *C*-Phenylreste von **2a** durch *tert*-Butylgruppen ersetzt worden, um die Löslichkeit der Bisverdazyle insbesondere für die NMR-Untersuchungen zu verbessern.

## Darstellung

Die Bisverdazyle **3a**, **4a** und **7a**–**14a** wurden durch Umsetzung der Bisformazane **3b**, **4b** und **7b**–**14b** <sup>8)</sup> mit Paraformaldehyd in Gegenwart von  $\text{KHSO}_4$  und anschließende Reduktion der gebildeten Bisverdazylium-Ionen **3c**, **4c** und **7c**–**14c** hergestellt <sup>9)</sup>. **5a** und **6a** erhielten wir nach dem Methylierungsverfahren <sup>9, 10)</sup>. Nach chromatographischer Reinigung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Brockmann) fielen die Bisverdazyle, wie die ESR-Spektren und die Suszeptibilitätsmessungen zeigen, weitgehend rein an. Die Mikrohydrierung <sup>11)</sup>, bei der **1a**–**14a** in die entsprechenden Leukoverbindungen ( $-\dot{\text{N}}- \rightarrow -\text{NH}-$ ) übergeführt werden, ergab Werte zwischen 0.97–1.03 Moläquiv.  $\text{H}_2$ . In einigen Fällen, **1c**, **7c** und **10c**–**14c**, wurden die Bisverdazylium-Ionen als  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Salze isoliert.

Da unsere Versuche, das Bisformazan **1b** auf übliche Weise <sup>8)</sup> herzustellen, erfolglos waren, haben wir den Grundkörper der *N*-1,*N*-1'-verknüpften Bisverdazyle **1a** stufenweise aufgebaut. Die Synthese geht vom nitro-substituierten Monoverdazyl **15** aus, dessen freie Valenz durch Kombination mit dem Radikal 1-Cyan-1-methylethyl [aus 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) in siedendem Benzol] abgedeckt wurde. Aus der vorliegenden Reaktionsmischung konnten wir nur das Isomere **16** (53% Ausbeute) rein isolieren. Die Struktur von **16** wurde durch <sup>15</sup>N-Markierung gesichert: <sup>15</sup>N in Position 5 von **16** ersetzt im IR-Spektrum  $\nu(\text{C}=\text{}^{14}\text{N})$  bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  durch  $\nu(\text{C}=\text{}^{15}\text{N})$  bei  $1535\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>15</sup>N in Position 1 dagegen läßt  $\nu(\text{C}=\text{}^{14}\text{N})$  bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  unverändert, beeinflusst jedoch eine Reihe von Banden im langwelligen Bereich ( $1300-800\text{ cm}^{-1}$ ). Das elektrophile 1-Cyan-1-methylethyl-Radikal kombiniert bevorzugt mit dem Verdazyl-Stickstoff höherer Elektronendichte. Die Nitrogruppe von **16** wurde hydriert, die Aminofunktion diazotiert und das Diazoniumsalz mit Benzaldehyd-phenylhydrazon gekuppelt. Das gebildete Monoformazan **18** setzten wir auf übliche Weise <sup>9)</sup> mit Formaldehyd zum Monoverdazyl **19** um, das sich jedoch nicht isolieren ließ. Die Schutzgruppe von **19** wurde deshalb unmittelbar durch kurzes Erhitzen auf  $150^\circ\text{C}$  thermisch eliminiert. Die Chromatographie der Reaktionsprodukte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab das gesuchte **1a** in Form von violetten Nadeln vom Schmp.  $177-178^\circ\text{C}$  (Zers.).

## Suszeptibilitätsmessungen

Die molare paramagnetische Suszeptibilität  $\chi_{M,p}$  eines Moleküls mit zwei ungepaarten Elektronen, bezogen auf die Suszeptibilität  $\chi_{M,p,D}$  eines Monoradikals (*D* = Dublett), wird gegeben durch <sup>12)</sup>

$$\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D} = 8/3 [1 + e^{\Delta G/RT}] = 8/3 [1 + e^{J/RT} \cdot e^{-\Delta S/R}] \quad (1)$$

<sup>7)</sup> Vorläufige Mitteilung: F. A. Neugebauer, H. Trischmann und M. Jenne, *Angew. Chem.* **79**, 317 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 362 (1967).

<sup>8)</sup> Nach üblichen Verfahren hergestellt: A. W. Nineham, *Chem. Rev.* **55**, 355 (1955).

<sup>9)</sup> R. Kuhn und H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* **95**, 457 (1964).

<sup>10)</sup> G. McConnachie und F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* **31**, 555 (1975).

<sup>11)</sup> R. Kuhn und E. F. Möller, *Angew. Chem.* **47**, 145 (1934).

<sup>12)</sup> W. D. Horrocks, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3779 (1965).

In dieser Gleichung entspricht  $J$  dem Energieunterschied ( $J = E_{\text{Triplet}} - E_{\text{Singulett}} = \Delta H$ ) und  $\Delta S$  der Entropiedifferenz zwischen Triplet- und Singulettzustand im Zweispin-System. Wichtige Beiträge zu  $\Delta S$  liefern die elektronische Entropiedifferenz ( $R \ln 3$ ), Rotations- und Schwingungsänderungen und Unterschiede in der Solvation. Erfolgt der Singulett-Triplett-Übergang im Zweispin-System ohne zusätzliche Änderungen anderer Eigenschaften ( $\Delta S = R \ln 3 = 2.18 \text{ e. u.}$ ), vereinfacht sich (1) zu

$$\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D} = 8/[3 + e^{J/RT}] \quad (2)$$

Ein Meßergebnis  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D} = 2$  bedeutet, daß im untersuchten Temperaturbereich eine Triplet-Singulett-Energiedifferenz von  $|J| \ll RT$  vorliegt. Triplet- und Singulettzustand sind nahezu entartet und werden thermisch im Verhältnis 3:1 besetzt. Im Fall der Entartung ( $J = 0$ ) ist  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  temperaturunabhängig. Bei  $|J| \neq 0$  liefert die graphische Darstellung von  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  gegen  $T$  S-förmige Kurven. Ist der Singulettzustand energieärmer als der Tripletzustand (positives  $J$ ), ergibt sich für  $T = 0$  der Wert  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D} = 0$ ; bei hohen Temperaturen wird der Grenzwert 2 erreicht. Berechnete Kurven für  $J = 100, 600$  und  $1500 \text{ cal/mol}$  zeigt die Abb. 1. Handelt es sich dagegen um einen Triplet-Grundzustand und einen thermisch besetzten Singulettzustand (negatives  $J$ ), folgt für  $T = 0$  der Wert  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D} = 8/3$  und für hohe Temperaturen ebenfalls der Grenzwert 2.

Die relativen Suszeptibilitäten der Bisverdazyle **1a**–**6a** im Festzustand wurden mit Hilfe der Gouyschen Waage über einen weiten Temperaturbereich gemessen. An **2a**, **3a**, **6a** und **7a** führten wir zum Vergleich auch Spinzählungen<sup>13)</sup> (Messung der dynamischen Suszeptibilität mit Hilfe der ESR) in Lösung bzw. Glas durch. Als Solvens setzten wir bei **2a**, **3a** und **7a** Diethylether/Tetrahydrofuran/Methylcyclohexan/Isopentan (2:1:1:1) (Temperaturbereich 93–303 K) ein, bei **6a** verwendeten wir Dimethylformamid (243 bis 363 K). Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, daß die Fehlergrenzen der Spinzählungen bei etwa  $\pm 5\%$  und der Suszeptibilitätsbestimmungen an der Gouyschen Waage bei etwa  $\pm 2\%$  liegen.

Die relativen molaren Suszeptibilitäten  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  des Grundkörpers **1a**<sup>14)</sup> sind im Bereich 40–160 K annähernd konstant. Die gefundenen Werte von etwa 0.02 weisen auf eine paramagnetische Verunreinigung des Grundkörpers **1a** hin. Dabei handelt es sich, wie die ESR-Untersuchung von **1a** zeigt, offenbar um einen 2proz. Monoverdazyl-Anteil, der sich auch durch wiederholte Reinigungsverfahren nicht abtrennen ließ und möglicherweise in den Reinigungsoperationen immer wieder nachgebildet wird. Oberhalb 160 K nimmt  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  langsam zu und erreicht bei 292 K den Wert 0.04. Diese geringe Zunahme kann, obwohl sie nicht genau dem nach Gleichung (2) erwarteten Kurvenverlauf entspricht, mit einer thermischen Besetzung des Tripletzustandes von **1a** in Zusammenhang stehen;  $J > 3000 \text{ cal/mol}$ .

Die gemessenen relativen Suszeptibilitäten  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  von **2a**, **3a** und **6a** sind in Abb. 1 gegen Taufgetragen. Zum Vergleich zeigt Abb. 1 auch berechnete Kurven, die Gleichung (2) für  $J = 100, 600$  und  $1500 \text{ cal/mol}$  liefert. Die Meßwerte des *p*-terphenyl-4,4''-ylen-verbrückten Bisverdazyls **3a** liegen um 1.92 und zeigen zwischen 90 und 350 K keine Temperaturabhängigkeit. Gleichartige Ergebnisse liefern das *p*-quaterphenyl-4,4''-ylen- und das 1,5-naphthylenverbrückte Bisverdazyl (**4a** und **5a**, in Abb. 1 nicht berücksichtigt). Bei

<sup>13)</sup> E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 895 (1971).

<sup>14)</sup> Herrn Prof. Dr. B. Kanellakopulos, Institut für Heiße Chemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe, danken wir für diese Suszeptibilitätsmessung.

3a, 4a und 5a handelt es sich also um Zweispin-Systeme, in denen Singulett- und Triplettzustand nahezu entartet vorliegen. Dies ist nicht der Fall bei 2a, 6a und 7a. In den 4,4'-biphenylen-verbrückten Vertretern sind Singulett-Grundzustand und thermisch besetzter Triplettzustand durch ca. 600 cal/mol (2a, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bzw. 400 cal/mol (7a, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; in Abb. 1 nicht berücksichtigt), im 2,6-naphthylen-verbrückten 6a durch ca. 1500 cal/mol getrennt. Wie die Abb. 1 zeigt, stimmen die Meßwerte der Spinzählungen in Lösung bzw. Glas mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsbestimmungen im Festzustand innerhalb der Fehlergrenzen beider Meßmethoden recht gut überein, die Suszeptibilitätskurven der Vertreter 2a und 6a scheinen jedoch im Festzustand etwas flacher als in Lösung (Glas) zu verlaufen.

Diese relativ geringen Unterschiede können durch Annahme einer zusätzlichen Entropieänderung im Falle der Lösung ausgeglichen werden. Bei 2a zum Beispiel lassen sich die in Lösung gemessenen Suszeptibilitätswerte am besten durch eine Kurve wiedergeben, die Gleichung (1) für  $J = 730$  cal/mol und  $\Delta S = R \ln 3 + 0.84 = 3.02$  e. u. ergibt. Obwohl die Übereinstimmung durch die Annahme einer zusätzlichen Entropieänderung deutlich verbessert wird, möchten wir angesichts der Streuung der Meßwerte vorläufig nicht den Schluß ziehen, daß bei 2a und 6a der Übergang vom Singulett-Grundzustand in den thermisch besetzten Triplettzustand in Lösung mit einer größeren Entropieänderung verbunden ist als im Festzustand.

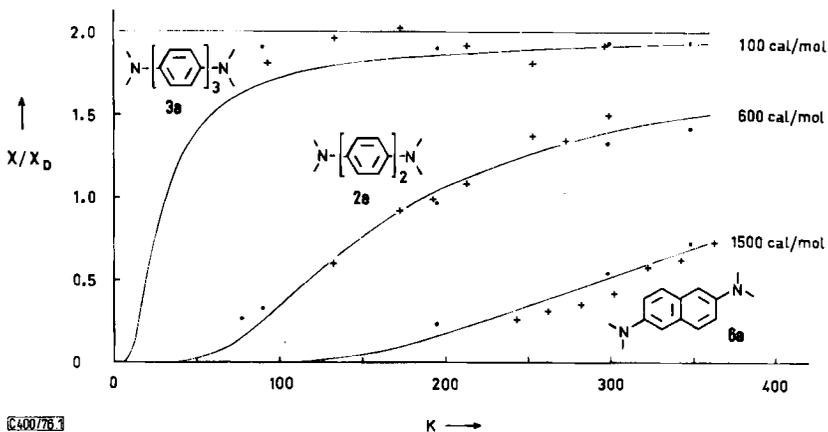


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der relativen molaren paramagnetischen Suszeptibilitäten  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  von 2a, 3a und 6a im Festzustand (Meßpunkte ·) und in Lösung bzw. Glas [Meßpunkte +; 2a und 3a: Diethylether/Tetrahydrofuran/Methylcyclohexan/Isopentan (2:1:1:1); 6a: Dimethylformamid]; die ausgezogenen Linien sind nach Gleichung (2) berechnete Kurven für  $J = 0, 100, 600$  und  $1500$  cal/mol

Die relativen molaren paramagnetischen Suszeptibilitäten  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  der Bisverdazyle 7a–14a (Tab. 1) wurden bei Raumtemperatur nach der NMR-Methode von Evans<sup>15)</sup> und Friedrich<sup>16)</sup> aus der Verschiebung eines Standard-Resonanzsignals bestimmt. Die Vertreter 10a–13a sind Zweispinssysteme, in denen Singulett- und Triplettzustand nahe-

<sup>15)</sup> D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.

<sup>16)</sup> H. J. Friedrich, Z. Naturforsch., Teil B 19, 280, 663 (1964).

zu entartet vorliegen,  $|J| \ll RT$ . Die Abweichungen bis zu etwa 5% vom Wert 2 bei **10a**, **11a** und **12a** werden wahrscheinlich durch diamagnetische Verunreinigungen verursacht. Bei **7a** dagegen ist  $J$  mit  $RT$  vergleichbar. Die Auswertung der relativen Suszeptibilitätswerte (Tab. 1 und Spinzählung von **7a** in Abhängigkeit von der Temperatur) mit Gleichung (2) ergibt, daß Singulett-Grundzustand und thermisch besetzter Triplettzustand in **7a** durch ca. 400 cal/mol getrennt sind. Bei **8a**, **9a** und **14a** erlauben die vorliegenden Ergebnisse der Suszeptibilitätsbestimmungen vorläufig keine genauen Aussagen über den Triplett-Singulett-Unterschied,  $J$  sollte jedoch kleiner als 200 cal/mol sein.

Tab. 1. Relative molare paramagnetische Suszeptibilitäten  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  der Bisverdazyle **7a** – **14a** bei 303 K

	<b>7a</b>	<b>8a</b>	<b>9a</b>	<b>10a</b>	<b>11a</b>	<b>12a</b>	<b>13a</b>	<b>14a</b>
$\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$	1.62	1.80	1.79	1.90	1.92	1.98	1.92	1.81

### ESR-Spektren

Lösungen des Grundkörpers **1a** lieferten bis 80°C ein schwaches temperaturunabhängiges 9-Linien-ESR-Spektrum, das durch Monoverdazyl-Radikale verursacht wird. Oberhalb 80°C nahm die Signalintensität laufend zu. Diese Monoverdazyl-Verunreinigung ließ sich zwar durch wiederholte Reinigungsverfahren (Umkristallisation, Chromatographie) herabsetzen, aber nicht vollständig entfernen, weil sich **1a** sowohl thermisch (> 80°C) als auch photolytisch unter Bildung von Monoradikalen zersetzt. Auch bei Bestrahlung der Lösung mit Licht (Quecksilber-Hochdrucklampe) konnte ein Triplett-ESR-Signal nicht nachgewiesen werden, wir beobachteten nur einen irreversiblen Abbau von **1a**. In Substanz ergab **1a** neben einem  $\Delta m = 1$ -Signal zusätzlich ein sehr schwaches Halbfeld-Signal, dessen Intensität oberhalb 50°C ebenfalls irreversibel zunahm. Das beobachtete Halbfeld-Signal wird wahrscheinlich durch schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Monoverdazylen verursacht, die in **1a** als Verunreinigung vorhanden sind. In keinem der durchgeführten ESR-Experimente konnten wir beim 1,4-phenylen-verbrückten Bisverdazyl eine thermische Besetzung des Triplettzustandes eindeutig nachweisen.

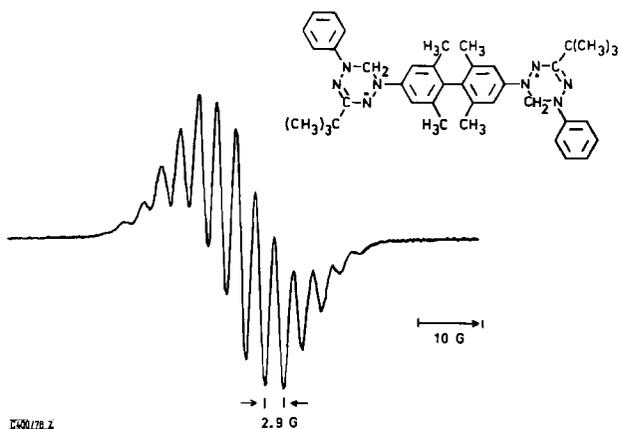


Abb. 2. ESR-Spektrum von **12a** in Benzol bei 23°C

Alle anderen Bisverdadzyle (**2a**–**14a**) sind paramagnetisch. Die ESR-Spektren der Vertreter **2a**, **5a**, **6a** und **14a** in Benzol bei Raumtemperatur zeigen wegen der starken magnetischen Dipolkopplung der beiden Radikalelektronen nur eine breite Resonanzlinie. Die dipolare Kopplung nimmt jedoch mit  $r^3$  ( $r$  = mittlerer Abstand der beiden ungepaarten Elektronen) bzw. mit wachsender Verdrillung in der Brückenachse schnell ab und ist bei den Vertretern **3a**, **4a** und **7a**–**13a** (Abb. 2) so klein, daß im ESR-Spektrum Hyperfeinstruktur (HFS) auftritt. Wie die HFS-Aufspaltung von etwa 2.9 G anzeigt, stehen die beiden Radikalelektronen untereinander in endlicher Wechselwirkung:  $|J| \gg a(N)$ , 17 Linien im Abstand von  $a(N)/2$ .

Die ESR-Spektren in Lösung bei Raumtemperatur sind ein empfindlicher Indikator für die Reinheit der untersuchten Bisverdadzyle. In Anwesenheit von Monoverdadzyl tritt zusätzlich ein 9-Linien-Signal auf, das sich dem Bisverdadzyl-ESR-Spektrum überlagert. In dem breiten 1-Linien-ESR-Signal von **2a**, **5a**, **6a** und **14a** würden Monoverdadzyl-Verunreinigungen zu einer 9-Linien-HFS ( $a(N) \approx 5.8$  G), in den 17-Linien-ESR-Spektren von **3a**, **4a** und **7a**–**13a** (vgl. Abb. 2) zu einer Verstärkung jeder zweiten Linie führen. Da die Linien der ESR-Spektren dieser Vertreter die erwarteten Intensitäten aufweisen, sind **3a**, **4a** und **7a**–**13a** weitgehend frei von Monoverdadzyl. Dasselbe gilt für **2a**, **5a** und **14a**; nur bei **6a**, das selbst bei Raumtemperatur noch überwiegend im Singulett-Grundzustand vorliegt, zeigt eine angedeutete 9-Linien-HFS die Anwesenheit einer geringen Monoverdadzyl-Verunreinigung an.

Der Triplettscharakter der Bisverdadzyle **2a**–**14a** wurde auch durch Untersuchung der Nullfeldparameter im isotropen 2-Methyltetrahydrofuran-Glas (MTHF,  $-185^\circ\text{C}$ ) und in flüssig-kristalliner Lösung (Nematische Phase 5, Merck) gesichert. Aus der Größe des Nullfeldparameters  $D$  bzw.  $D'$  ( $D = g\beta D'$ ) läßt sich über  $D = 3g^2\beta^2/2r^3$  der effektive mittlere Abstand  $r$  der beiden ungepaarten Elektronen abschätzen. Messungen in nematischer Phase besitzen wegen der bevorzugten Ausrichtung der zylinderartigen Bisverdadzyle mit einer Hauptachse parallel zum äußeren Magnetfeld den Vorteil, in den ESR-Spektren kleinere Signaltbreiten zu ergeben, so daß  $D'$ -Werte hinunter bis zu etwa 20 G gemessen werden können. Die Nullfeldparameter  $E$ , die ein Maß für die Nichtäquivalenz der x- und y-Achse der Moleküle sind, sollten wegen des zylinderartigen Aufbaus der Bisverdadzyle insbesondere von **2a**–**4a** und **6a**–**12a** sehr klein ( $< 5$  G) ausfallen. Da sich die Nullfeldaufspaltung  $E$  auch in den ESR-Spektren von **5a**, **13a** und **14a** nicht direkt nachweisen ließ, wurde in den Simulationen nur der Nullfeldparameter  $D$ , die Halbwertsbreite  $HB$  und der Ordnungsparameter  $\bar{P}_2$  berücksichtigt<sup>17)</sup>. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Nullfeldparameter  $D'$  von **4a** und **12a** sind so klein, daß sie auch in nematischer Phase nicht mehr bestimmt werden konnten. Als Maximalwerte sind in Tab. 2 die Halbwertsbreite der simulierten Signale eingesetzt. Die einebnungsfähigen Bisverdadzyle **2a**, **3a**, **6a**, **7a**, **9a** und **13a** zeigen hohe Ordnungsparameter ( $\bar{P}_2$ )<sup>17)</sup>.

In Tab. 2 mit aufgenommen sind auch die Abstände  $A$  zwischen den N-1-Atomen der Verdadzylreste (anhand von Dreiding-Modellen abgeschätzt) und die effektiven Abstände  $r$  der mittleren Aufenthaltsorte der ungepaarten Elektronen. Die errechneten  $r$ -Werte der Bisverdadzyle **2a**–**4a** und **6a** liegen bei etwa 85% der  $A$ -Abstände. Diese kleineren  $r$ -Werte erklären sich durch die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ungepaarten

<sup>17)</sup> Verfahren und Theorie: G. Kothe und E. Ohmes, unveröffentlicht.

Tab. 2. Nullfeldparameter  $|D|$  bzw.  $|D'|$ , Halbwertsbreiten HB, Ordnungsparameter  $\bar{P}_2$ , effektive Entfernungen  $r$  zwischen den mittleren Aufenthaltsorten der ungepaarten Elektronen (aus  $D = 3q^2\beta^2/2r^3$ )<sup>18)</sup> und Abstände  $A$  zwischen den N-1-Atomen der Verdazylringe (MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran)

	MTHF-Glas			Nematische Phase 5 <sup>17)</sup>					
	$ D $ [cm <sup>-1</sup> ]	$ D' $ [G]	HB [G]	$ D $ [cm <sup>-1</sup> ]	$ D' $ [G]	HB [G]	$\bar{P}_2$	$r$ [Å]	$A$ [Å]
2a				0.0043	46	18	0.68	8.5	10.0
3a				0.00145	15.5	16.5	0.72	12.3	14.4
4a				≤0.0008	≤8.6	8.6		≥14.3	18.6
5a	0.0049	53.5	32	0.0046	49	23		8.3	6.0
6a				0.0076	81.5	20	0.50	7.0	7.8
7a	0.0036	39	27	0.0040	42.5	20	0.63	8.7	10.0
8a	0.0025	27	33	0.0031	33	21.5	0.41	9.5	10.0
9a	0.0025	27	31	0.0031	33	20	0.48	9.5	10.0
10a	≤0.0026	≤28	26	0.0024	25.5	21	0.30	10.3	10.0
11a	≤0.0023	≤25	26.5	0.0023	25	19.5	0.45	10.4	10.0
12a				≤0.00145	≤15.5	15.5		≥12.2	10.0
13a	0.0031	33.5	26	0.0043	46	20	0.48	8.5	8.7 (trans)
14a	0.0096	102.5	30	0.0105	113	28	0.22	6.3	5.1 (trans)

<sup>18)</sup> N. Hirota und S. Weisman, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2538 (1964); H. R. Falle, G. R. Luckhurst, H. Lemaire, Y. Marechal, A. Rassat und P. Rey, Mol. Phys. **11**, 49 (1966).

Elektronen in der Brücke des Konjugationssystems. Beim 1,5-naphthylen-verbrückten **5a** dagegen verhindern die 4,8-*peri*-Wasserstoffe eine planare Einstellung des Konjugationssystems. Die starke Verdrillung der Verdazyreste um die Brückenachse führt zu einer Änderung der Spindichtenverteilung und damit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen und äußert sich in einer scheinbaren Abstandsvergrößerung, so daß bei **5a** das aus *D* berechnete *r* sogar größer als *A* ausfällt.

Die zunehmende Methylsubstitution an der Biphenylylenbrücke in den Bisverdazylen **7a**–**12a** bei gleichbleibender Brückenlänge und gleicher Verknüpfungsart führt zu einer ansteigenden Verdrillung des Bisverdazyls **7a** um die Brücken- bzw. *z*-Achse. In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen<sup>5,19,20)</sup> nimmt die Größe von *D'* bzw. *D* mit zunehmender Verdrillung um die zentrale 1,1'-Bindung ab: 42.5 G (**7a**) > 33 G (**8a**) > 25.5 G (**10a**) > ≤ 15.5 G (**12a**). Experimentell zeigt sich kein Unterschied in *D'*, wenn die Methylsubstitution in 2- oder 3-Stellung der Biphenylylenbrücke erfolgt. Dieses Ergebnis bedeutet jedoch nicht, daß in beiden Verbindungspaaren **8a** und **9a** bzw. **10a** und **11a** gleichgroße Verdrillungswinkel in der 1,1'- bzw. N-1,4-Bindung vorliegen, denn einerseits sind die sterischen Verhältnisse um die 1,1'- und N-1,4-Bindung in **7a** verschieden, andererseits wird *D'* bzw. *D* auch durch die Bindungsordnung der verdrillten Bindung und durch die Spindichtenverteilung im Gesamtsystem beeinflusst.

Bei **13a** und **14a** sind die beiden Verdazyreste nicht mehr in 4,4'-, sondern in 3,3'- bzw. 2,2'-Stellung an der Biphenylylenbrücke angeordnet. Das 3,3'-verknüpfte **13a** scheint, wie die deutlich verschiedenen *D'*-Werte anzeigen, in Nematischer Phase 5 eine andere Konformation als im MTHF-Glas einzunehmen. In abgeschwächter Form wird derselbe Effekt auch bei anderen Bisverdazylen beobachtet und kann möglicherweise mit einer stärkeren Einebnung des Bisverdazyl-Systems in der nematischen Phase in Zusammenhang stehen.

Für das 2,2'-verknüpfte **14a** ergibt sich aus  $D = 3q^2\beta^2/2r^3$  ein *r*-Wert, der bei planarer *trans*-Anordnung der Biphenylylenbrücke über den N-1,N-1'-Abstand hinausgeht. Ein gleichartiges Ergebnis wurde beim 1,5-naphthylen-verbrückten **5a** gefunden. Wie bei diesem sind auch bei **14a** die beiden Verdazyllringe offenbar sehr stark (60–90°) gegen die Ringebene der Biphenylylenbrücke verdrillt, so daß eine erhebliche Änderung der Spindichtenverteilung insbesondere in der Brücke und damit des Nullfeldparameters *D* erfolgt. Dieses Bild wird auch durch die NMR-Ergebnisse und die kürzerwellige Lage der ersten Absorptionsbande von **14a** (647 nm) im Vergleich zum entsprechenden Monoverdazyl 3-*tert*-Butyl-1,5-diphenylverdazyl (**20**: 672 nm) bestätigt. Eine *cis*-Anordnung der beiden Verdazyllsysteme an der Brücke scheidet aus sterischen Gründen aus und läßt sich auch nicht mit dem niedrigen *D*-Wert von **14a** vereinbaren.

## NMR-Spektren

Größe und Vorzeichen der <sup>1</sup>H-Kopplungen stabiler Neutralradikale<sup>21)</sup> lassen sich aus den paramagnetischen Verschiebungen der Kernresonanzsignale bestimmen, wenn die Elektronen-Relaxationszeit *T*<sub>1</sub> und/oder die Elektronen-Austauschzeit *T*<sub>c</sub> genügend

<sup>19)</sup> G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli und M. Tiecco, J. Chem. Soc. B **1971**, 329.

<sup>20)</sup> W. Broser, H. Kurreck, W. Niemeier und M. Plato, Tetrahedron **31**, 1769 (1975).

<sup>21)</sup> K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, Mol. Phys. **10**, 253 (1966); R. W. Kreilick, J. Chem. Phys. **45**, 1922 (1966).

klein sind. Bei Verdazylen ist diese Voraussetzung erfüllt, und zahlreiche Vertreter<sup>22)</sup>, darunter auch einige Bisverdazyle<sup>23)</sup> und ein Tetrakisverdazyl<sup>1)</sup>, sind NMR-spektroskopisch untersucht worden.

Die paramagnetischen Verschiebungen der Tab. 3 beziehen sich auf die Kernresonanzsignale der diamagnetischen Bisformazane **7b**–**14b**. Als Solvens setzten wir Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) ein, um die Elektronen-Austauschzeit zu verkürzen und damit die Linienbreite der Kernresonanzsignale herabzusetzen<sup>24)</sup>. Die Kernresonanzsignale wurden durch Vergleich der Spektren von **7a**–**14a** unter Berücksichtigung bekannter Verdazyl-NMR-Daten<sup>1, 22, 23)</sup> zugeordnet.

Die Beziehung zwischen paramagnetischer Verschiebung  $\delta_p$  und der zugehörigen Kopplungskonstante  $a(H)$ <sup>25)</sup> in einem Zweispin-System mit der molaren paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi_{M,p}$  wird wiedergegeben durch

$$\delta_p = \frac{v_p - v_d}{v_d} \frac{a(H)\chi_{M,p}}{2Ng_H\beta_H} \quad (3)^{25)}$$

$\chi_{M,p}$  eines Zweispin-Systems ergibt sich aus

$$\chi_{M,p} = 2g^2\beta^2N/3kT [1 + e^{J/RT} \cdot e^{-\Delta S/R}] \quad (4)^{12)}$$

Erfolgt der Singulett-Triplett-Übergang ohne zusätzliche Änderungen anderer Eigenschaften des Zweispin-Systems ( $\Delta S = R \ln 3 = 2.18$  e. u.) gilt

$$\delta_p = a(H)g\beta\gamma_e/kT\gamma_H [3 + e^{J/RT}] \quad (5)$$

und bei  $T = 300$  K

$$\delta_p = 295 a(H)/[3 + e^{J/RT}] \text{ ppm} \quad (6)$$

Im Fall von  $RT \gg |J|$  erhält man

$$\delta_p = a(H)g\beta\gamma_e/4kT\gamma_H \quad (7)$$

und bei  $T = 300$  K

$$\delta_p = 74 a(H) \text{ ppm} \quad (8)$$

In den hier untersuchten Bisverdazylen **7a**–**14a** besteht, wie die ESR-Spektren zeigen, eine endliche Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalelektronen,  $|J| \gg a(N)$ . Da die durchgeführten Messungen (Suszeptibilität, NMR) bei **7a**–**14a** keinen Hinweis auf erhebliche zusätzliche Entropieänderungen ergaben, wird die Entropiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand offenbar überwiegend durch die elektronische Entropiedifferenz  $R \ln 3$  bestimmt. Für Bisverdazyle, die  $RT \gg |J| \gg a(N)$  erfüllen, gilt

<sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> F. A. Neugebauer, H. Trischmann und G. Taigel, *Monatsh. Chem.* **98**, 713 (1967). – <sup>22b)</sup> H. Brunner, K. H. Hausser und F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* **27**, 3611 (1971). – <sup>22c)</sup> F. A. Neugebauer, H. Brunner und K. H. Hausser, *ebenda* **27**, 3623 (1971). – <sup>22d)</sup> F. A. Neugebauer und H. Brunner, *ebenda* **30**, 2841 (1974).

<sup>23)</sup> P. Kopf, K. Morokuma und R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.* **54**, 105 (1971).

<sup>24)</sup> R. W. Kreilick, *Mol. Phys.* **14**, 495 (1968).

<sup>25)</sup> Die Kopplungskonstante  $a$  ist auf die Definition des Spin-Hamiltonian-Operators von Reitz und Weissman<sup>26)</sup> bezogen.

<sup>26)</sup> D. C. Reitz und S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **33**, 700 (1960).

Tab. 3. Paramagnetische  $^1\text{H}$ -Verschiebungen  $\delta_p = (v_p - v_0)/\nu_0$  und Kopplungskonstanten  $a(\text{H})$  der Bisverdzäyle **7a**–**14a** in Di-*tert*-butylnitroxid (DBNO) bei 300 K

	Signal-Zuordnung	$\delta_p$ [ppm]	$a(\text{H})$ [G] nach (6) <sup>a)</sup> bzw. (8)		Signal-Zuordnung	$\delta_p$ [ppm]	$a(\text{H})$ [G] nach (8)
<b>7a</b>	N-Phenyl	6.8	0.11 <sup>a)</sup>	<b>11a</b>	$\text{H}_C(\text{CH}_3)_3$	8.4	0.11
		-64.8	-1.09 <sup>a)</sup>		$\text{H}_o$	-80.7	-1.09
		23.4	0.39 <sup>a)</sup>		$\text{H}_m$	29.3	0.40
	Biphenylylen- brücke	-69.0	-1.16 <sup>a)</sup>		$\text{H}_p$	-86.4	-1.17
		14.9	0.25 <sup>a)</sup>		$\text{H}_{2,2',6,6'}$	10.9	0.15
<b>8a</b>		-62.1	-1.04 <sup>a)</sup>		-46.0	-0.62	
		7.8		$\text{H}_{5,5'}$	29.3	0.40	
	N-Phenyl	-73.0		$\text{H}_{6,6'}$	34.6	0.47	
		26.8		$\text{H}_{3,3'-(\text{CH}_3)_2}$	8.8	0.12	
		-78.7		$\text{H}_C(\text{CH}_3)_3$	-77.4	-1.05	
<b>9a</b>	Biphenylylen- brücke	20.5		N-Phenyl	28.9	0.39	
		-73.0		$\text{H}_m$	-83.2	-1.12	
		-21.6		$\text{H}_p$	-77.4	-1.05	
		7.9		$\text{H}_{3,3',5,5'}$	-26.5	-0.36	
		-74.6		$\text{H}_{2,2',6,6'-(\text{CH}_3)_4}$	8.4	0.11	
<b>10a</b>	N-Phenyl	27.7		N-Phenyl	-80.8	-1.09	
		-81.5		$\text{H}_o$	29.6	0.40	
	Biphenylylen- brücke	23.5		$\text{H}_m$	-86.0	-1.16	
		-40.6		$\text{H}_p$	-76.4	-1.03	
		-74.6		$\text{H}_{2,2'}$ (b)	-76.4	-1.03	
<b>11a</b>		28.7		Biphenylylen- brücke	27.3	0.37	
		8.2	0.11	$\text{H}_{4,4'}$ (b)	-80.8	-1.09	
		-77.0	-1.04	$\text{H}_{5,5'}$	8.4	0.11	
		0.38		$\text{H}_{6,6'}$ (b)	-82.9	-1.09	
		-82.0	-1.11	$\text{H}_C(\text{CH}_3)_3$	29.8	0.40	
<b>12a</b>	N-Phenyl	-77.0		N-Phenyl	-82.9	-1.09	
		28.4	0.38	$\text{H}_o$	29.8	0.40	
		-82.0	-1.11	$\text{H}_m$	-88.6	-1.16	
		-77.0	-1.04	$\text{H}_p$	-55.2	-0.52	
		25.0	0.34	$\text{H}_{3,3'}$ (b)	20.6	0.37	
<b>13a</b>	Biphenylylen- brücke	-25.0	-0.34	Biphenylylen- brücke	-57.6	-1.09	
				$\text{H}_{6,6'}$	33.4	0.47	
				$\text{H}_{3,3',5,5'}$ (c)			
				$\text{H}_{4,4'}$ (c)			
				$\text{H}_{5,5'}$ (c)			
<b>14a</b>				$\text{H}_{6,6'}$ (c)			
				$\text{H}_{3,3'}$ (c)			
				$\text{H}_{4,4'}$ (c)			
				$\text{H}_{5,5'}$ (c)			
				$\text{H}_{6,6'}$ (c)			

a)  $J = 400$  cal/mol.

b) Bzw. c) Diese Kopplungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen und sind untereinander austauschbar.

dann (8) mit der Folge, daß ihre NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrum des strukturverwandten Monoverdazyls **20** insbesondere im *N*-Phenylteil vergleichbar sein sollten. Zu dieser Gruppe zählen die Bisverdazyle **10a**–**13a**. Ihre NMR-Ergebnisse (Tab. 3, *N*-Phenylteil, *tert*-Butylgruppe) stimmen mit den NMR-Daten von **20** weitgehend überein. Kommt jedoch  $|J|$  in die Größenordnung von  $RT$ , gilt (6). In einem solchen Fall wird die Größe der paramagnetischen Verschiebungen im NMR-Spektrum des Biradikals durch  $J$  bzw. durch die veränderte Suszeptibilität  $\chi_{M,p}$  beeinflusst, die Größe der Kopplungskonstanten dagegen bleibt unverändert. In diese Gruppe ist der Grundkörper **7a** ( $J \approx 400$  cal/mol) einzuordnen. Seine Kopplungskonstanten (*N*-Phenylteil, *tert*-Butylgruppe, Tab. 3) besitzen dieselbe Größe wie im Monoverdazyl **20**.

	<b>20</b> <sup>2,2b)</sup> :	$\delta_p$ [ppm]	$a(H)$ [G]
	$H_{C(CH_3)_3}$	8.25	0.11
	$H_o$	-80.7	-1.08
	$H_m$	29.2	0.39
	$H_p$	-85.5	-1.14

**20**: R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
**21**: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(4)

Für die Bisverdazyle **8a**, **9a** und **14a** sind in Tab. 3 keine Kopplungskonstanten angegeben. Die paramagnetischen Verschiebungen von **8a** und **9a** im Vergleich zu denjenigen des Monoverdazyls **20** und der Bisverdazyle **10a** bzw. **12a** und **11a** deuten darauf hin, daß bei **8a** und **9a** Triplett-Singulett-Energieunterschiede in der Größenordnung von 100 cal/mol vorliegen. Diese Annahme ließe sich auch mit den Suszeptibilitätswerten von **8a** und **9a** (Tab. 1) vereinbaren. Da jedoch die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D}$  dieser Bisverdazyle nicht bekannt ist, sind genaue Aussagen über  $J$  von **8a** bzw. **9a** vorläufig nicht möglich. Dasselbe gilt für **14a**, dessen NMR-Ergebnisse sich wegen der andersartigen sterischen Verhältnisse (die starke Verdrillung in den N-1,2-Bindungen führt zu einer erheblichen Veränderung der Spindichtenverteilung) nicht direkt mit den NMR-Daten der anderen Bisverdazyle und des Monoverdazyls **20** vergleichen lassen.

## Absorptionsspektren

Das Absorptionsspektrum des „violetten“ Grundkörpers **1a** besitzt zwei langwellige Banden auffallend hoher Extinktion bei 773 und 525 nm (Abb. 3). Beim Übergang zu tiefen Temperaturen beobachtet man Veränderungen, die der bekannten Temperaturabhängigkeit von Elektronenspektren entsprechen. Die Absorptionsbanden werden bei tiefen Temperaturen schärfer, ihre Extinktion nimmt deshalb zu, und ihre Bandenmaxima verschieben sich zu etwas längeren Wellen. Das Absorptionsspektrum des 4,4'-biphenylylenverknüpften **2a** (Abb. 4) dagegen zeigt eine auffallende Temperaturabhängigkeit. Die Extinktion der Bande um 550 nm nimmt mit fallender Temperatur stark zu, die Bande um 400 nm deutlich ab. Dieser Vorgang ist innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  mol/Liter) streng reversibel und konzentrationsunabhängig. In abgeschwächter Form wird derselbe Effekt auch im Festkörper-Absorptionsspektrum von **2a** beobachtet (Abb. 5). Diese Ergebnisse schließen Änderungen der Lichtabsorption durch temperaturabhängige Assoziations- bzw. Dissoziationsvorgänge aus. Die Lösungs-

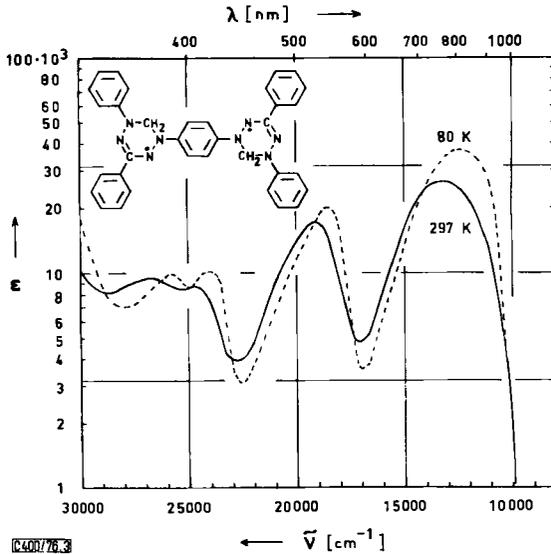


Abb. 3. Absorptionsspektrum von 1a in Tetrahydrofuran/Methylcyclohexan/Diethylether/Iso-pentan (1:1:2:1) bei 297 und 80 K (Volumenkontraktion berücksichtigt)

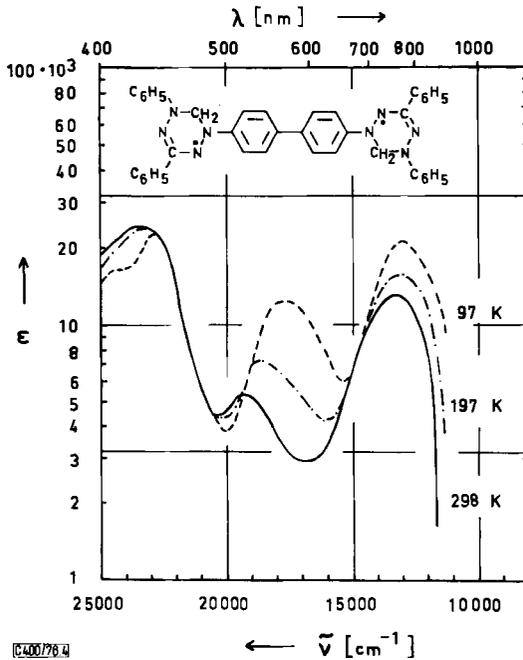


Abb. 4. Absorptionsspektrum von 2a<sup>6)</sup> bei 298, 197 und 97 K; Solvensgemisch wie bei Abb. 3

Absorptionsspektren der phenylogenen Systeme **3a** und **4a** zeigen nur noch eine erheblich herabgesetzte Temperaturabhängigkeit. Aus der Schulter um 500 nm im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum des *p*-terphenyl-4,4''-ylen-verbrückten **3a** (Abb. 6) entwickelt sich bei tiefen Temperaturen eine schwache Bande um 540 nm. Beim *p*-quaterphenyl-4,4'''-ylen-verbrückten **4a** wird in diesem Bereich erst bei tiefen Temperaturen eine schwache Schulter beobachtet. Die Festkörper-Absorptionsspektren von **3a** und **4a** zeigen keine auffallende Temperaturabhängigkeit.

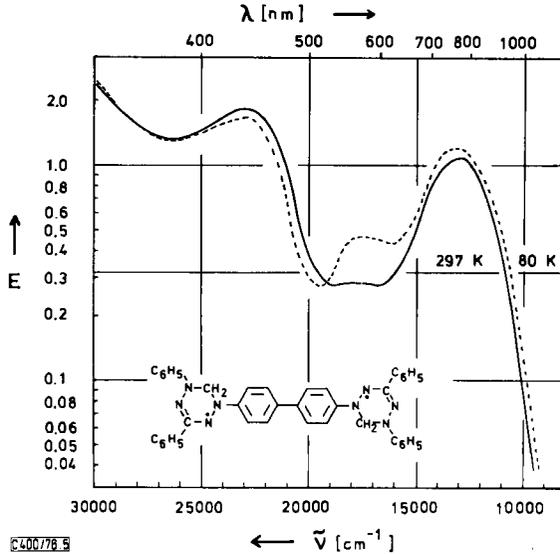


Abb. 5. Absorptionsspektrum von **2a** in Kaliumbromid bei 297 und 80 K

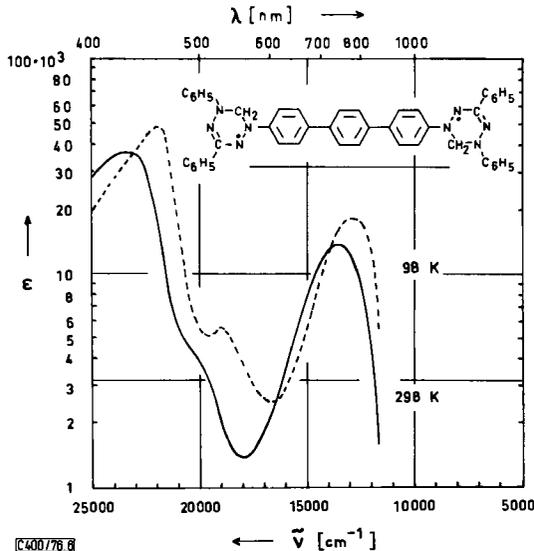


Abb. 6. Absorptionsspektrum von **3a** bei 298 und 98 K; Solvensgemisch wie bei Abb. 3

Tab. 4. Absorptionsspektren der Bisverdazyle **1a**–**14a** und der Monoverdazyle **20** und **21** in Dimethylformamid bei 300 K;  $\lambda_{\text{max}}$  in nm (lg  $\epsilon$ )

<b>21</b>	738 (3.65)		412 (4.11)	335 s (4.07)	296 (4.42)	
<b>1a</b>	773 (4.42)	525 (4.18)	410 (3.94)	377 (3.97)	299 (4.53)	
<b>2a</b> <sup>6)</sup>	762 (4.13)	528 (3.75)	433 (4.38)		307 (4.59)	
<b>3a</b>	758 (4.15)		436 (4.57)		307 (4.68)	
<b>4a</b>	758 (4.12)		435 (4.62)		313 (4.79)	
<b>5a</b>	715 (3.88)		424 (4.18)			
<b>6a</b>	754 (4.29)	550 (4.04) 460 s (3.90)	425 s (4.02)	392 (4.06)	303 (4.54)	
<b>20</b> <sup>a)</sup>	672 (3.77)		373 (3.88)	333 (4.05)	320 (4.05)	280 (3.69)
<b>7a</b>	710 (4.25)	505 (3.73)	407 (4.33)	331 (4.42)		282 (4.27)
<b>8a</b>	699 (4.16)		390 (4.28)	337 (4.36)		
<b>9a</b>	680 (4.11)	480 s (3.58)	401 (4.24)	331 (4.40)		282 (4.27)
<b>10a</b>	686 (4.14)		380 (4.28)	341 (4.41)	327 s (4.38)	
<b>11a</b>	660 (4.11)		394 (4.21)	331 (4.48)		281 (4.31)
<b>12a</b>	687 (4.13)		380 (4.26)	342 (4.42)	326 (4.35)	
<b>13a</b>	675 (4.14)		370 s (4.33)		322 (4.51)	
<b>14a</b>	647 (3.97)		375 s (4.01)	331 (4.40)		

<sup>a)</sup> In Dioxan, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. 706, 107 (1967).

Die längerwellige Lage der ersten Bande von **3a** und **4a** (758 nm) im Vergleich zum entsprechenden Monoverdazyl **21** (738 nm) zeigt an, daß in **3a** und **4a** eine Konjugationswechselwirkung zwischen beiden Verdazyl-Einheiten besteht. Beim 1,5-naphthylenverbrückten Bisverdazyl **5a** mit der ersten Absorptionsbande um 715 nm ist dies offenbar nur noch in einem sehr geringen Maß der Fall. Die starke Verdrillung in den N–Naphthylen-Bindungen, verursacht durch die sterische Wechselwirkung der 4,8-*peri*-Wasserstoffe mit den Verdazylringen, setzt die Konjugationswechselwirkung der beiden Verdazyl-Einheiten erheblich herab. Diese Verdrillung ist auch die Ursache des auffallend niedrigen *D*-Wertes von **5a**. Beim 2,6-naphthylenverbrückten Bisverdazyl **6a** dagegen steht einer koplanaren Einstellung des gesamten Konjugationssystems nichts im Wege. Sein Absorptionsspektrum mit der ersten Absorptionsbande bei 754 nm besitzt eine große Ähnlichkeit mit dem von **1a**. Die Absorptionsspektren sowohl von **5a** als auch von **6a** zeigen keine besonders auffallende Temperaturabhängigkeit.

Von **2a** mit den auffallenden thermochromen Veränderungen im Absorptionsspektrum nahmen wir auch das IR-Spektrum in Kaliumbromid in Abhängigkeit von der Temperatur (80–300 K) auf. Dabei ergaben sich jedoch keine auffallenden Änderungen, auch nicht im Bereich der C–N- bzw. C=N-Bindungen (1800–1000 cm<sup>-1</sup>).

Zur Diskussion der Absorptionsspektren von **7a**–**14a** ist es zweckmäßig, in drei Gruppen zu unterteilen, in Bisverdazyle mit zunehmender Verdrillung in der 1,1'-Bindung (**7a**, **8a**, **10a** und **12a**), in Bisverdazyle mit einer Verdrillung in der N-1,4-Bindung (**7a**, **9a**, **11a**) und in Bisverdazyle mit unterschiedlicher Anordnung der Verdazylreste an der Biphenylylenbrücke (**7a**, **13a**, **14a**).

Das Absorptionsspektrum von **7a** zeigt wie das entsprechende C-Phenylderivat **2a** eine auffallende Temperaturabhängigkeit. Die Extinktion der Bande um 505 nm nimmt mit fallender Temperatur stark zu, die der Bande um 400 nm deutlich ab. Der Vorgang

ist wie bei **2a** innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches ( $10^{-3} - 10^{-5}$  mol/Liter) konzentrationsunabhängig und streng reversibel. Dieses Phänomen wird jedoch nach Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung (**8a**), die zu einer Verdrillung der Biphenylylenbrücke in der 1,1'-Bindung führt, vollständig aufgehoben. Das Absorptionsspektrum von **8a** zeigt im Bereich um 500–600 nm auch bei 80 K keine Andeutung einer Bande. Die Verdrillung in der 1,1'-Bindung führt erwartungsgemäß zu einer hypsochromen Verschiebung der ersten Absorptionsbande (710 → 699 nm). Diese kurzwellige Verschiebung wird durch die Einführung einer zweiten Methylgruppe in 2'-Stellung verstärkt (**10a**: 686 nm). Die weitere Einführung von Methylgruppen in 6,6'-Stellung läßt das Absorptionsspektrum unbeeinflusst, die zunehmende Verdrillung in der 1,1'-Biphenylbindung setzt jedoch den Nullfeldparameter *D* noch erheblich herab (vgl. Tab. 2).

Eine Methylgruppe in 3-Stellung von **7a** führt zu einer Verdrillung des Bisverdazyl-Systems in der N-1,4-Bindung. Das Absorptionsspektrum von **9a** zeigt um 480 nm eine Schulter, aus der sich mit fallender Temperatur ein ausgeprägtes Maximum um 530 nm entwickelt. Im Vergleich zum Grundkörper **7a** sind die thermochromen Änderungen jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Die Thermochromie-Erscheinung wird nicht mehr beobachtet, wenn auch in 3'-Stellung eine Methylgruppe vorhanden ist (**11a**). Die kurzwellige Lage der ersten Absorptionsbande von **11a** (660 nm) – sie ist kürzerwellig als die erste Absorptionsbande des Monoverdazyls **20** (672 nm) – zeigt eine erhebliche Verdrillung der beiden Verdazylringe aus der Brückenebene an. Da die Thermochromie-Erscheinungen von **7a** in abgeschwächter Form auch bei **9a** auftreten, liegt die Annahme nahe, daß der Übergang bei 500 nm mit dem Biphenylylen-Verdazyl-Gerüst in Zusammenhang steht, das sich auch bei **9a** weitgehend koplanar anordnen kann, und von der Einstellung des zweiten Verdazylringes zur Biphenylylenbrücke unabhängig ist. Die andere Möglichkeit, daß die temperaturabhängige Bande um 500 nm von einer angenähert koplanaren Einstellung des gesamten Bisverdazyl-Systems abhängig ist, läßt sich jedoch nicht ausschließen. Bei **9a** ist eine annähernd koplanare Einstellung des Gesamt-moleküls möglich, wenn die 3-Methylgruppe *syn* zum N-2 des Verdazylringes angeordnet ist.

Das Bisverdazyl **13a** mit den Verdazylresten in 3,3'-Stellung der Biphenylylenbrücke zeigt erwartungsgemäß ein typisches Monoverdazyl-Absorptionsspektrum mit doppelter Extinktion. Die Anordnung der Verdazylreste in 2,2'-Stellung führt in **14a** zu sterisch gedrängten Verhältnissen, als deren Folge eine starke Verdrillung der Verdazylringe um die N-1,2-Bindung resultiert. Die erste Absorptionsbande von **14a** liegt erheblich kürzerwellig (647 nm) als die des zugrundeliegenden Monoverdazyls **20** (672 nm).

## Diskussion

Beim Vergleich der Absorptionsspektren, der ESR-Ergebnisse und der Suszeptibilitätsmessungen drängt sich die Frage auf: Welche Zusammenhänge bestehen zwischen den Absorptionsspektren, insbesondere den Thermochromie-Erscheinungen, und den magnetischen Eigenschaften der untersuchten Bisverdazyle? Auf den ersten Blick vermitteln die Absorptionsspektren den Eindruck, als ob die Bande bei 500–600 nm, deren Intensität bei **2a**, **3a**, **7a** und **9a** mit steigender Temperatur abnimmt, eine charakteristische Eigenschaft des Singulett-Grundzustandes der Bisverdazyle wäre. Dieser Annahme widersprechen jedoch eine Reihe von Beobachtungen. Bei **4a** zum Beispiel sind Singulett- und Triplett-

zustand sicher nahezu entartet und thermisch im Verhältnis 1:3 besetzt. Der 25proz. Singulett-Anteil sollte sich noch im Absorptionsspektrum von **4a** nachweisen lassen, das Raumtemperatur-Spektrum zeigt aber bei 500–600 nm keine Andeutung einer Absorptionsbande. Weiterhin stimmen bei **2a** und **6a** (vgl. Abb. 1) die jeweiligen temperaturabhängigen relativen Suszeptibilitätskurven in Lösung und im Festzustand innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Meßmethoden recht gut überein. Dasselbe gilt für **3a** bzw. **4a**, deren relative Suszeptibilitätswerte im untersuchten Temperaturbereich (80 bis 300 K) konstant sind. Anders die Absorptionsspektren. Im Festkörper-Absorptionsspektrum von **2a** ist gegenüber dem in Lösung die Intensität der thermochromen Änderungen deutlich herabgesetzt (Abb. 4 und 5). Bei den phenylogenen Systemen **3a** und **4a** werden die thermochromen Änderungen der Lösungsspektren in den jeweiligen Festkörperspektren nicht mehr beobachtet. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß in den untersuchten Bisverdazylen kein direkter Zusammenhang zwischen den Thermochromie-Erscheinungen und den magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes besteht.

Temperaturabhängige Änderungen der Lichtabsorption sind, sofern sie sich nicht auf temperaturabhängige Dissoziations- oder Assoziationsgleichgewichte zurückführen lassen, häufig mit temperaturabhängigen Änderungen der Molekülkonformation verbunden, die den Grundzustand wenig beeinflussen, jedoch Energieabstände zwischen Grundzustand und Anregungszuständen und insbesondere Absorptionsintensitäten erheblich verändern können. Bei den vorliegenden Bisverdazylen kann die koplanare Einstellung des Konjugationssystems durch eine Verdrillung in den formalen Einfachbindungen, die die einzelnen Ringsysteme miteinander verbrücken, gestört werden. Verdrillungen um Bindungen niedriger Bindungsordnung führen zu einer Anhebung des ersten Anregungszustandes. Im Biphenyl-System zum Beispiel ergibt eine durch Substituenten bewirkte Verdrillung der Biphenylbindung eine erhebliche Intensitätsminderung und eine kurzweilige Verschiebung der ersten Absorptionsbande. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Bisverdazyle **7a**, **8a**, **10a** und **12a**. Wir nehmen deshalb an, daß die auffallenden Unterschiede und die temperaturbedingten Änderungen in den Absorptionsspektren der Bisverdazyle **2a**, **3a**, **4a**, **7a** und **9a** mit Abweichungen der ausgedehnten Konjugationssysteme von der ebenen Anordnung insbesondere in der 1,1'-Bindung in Zusammenhang stehen, die nicht nur die Lage und Intensität der ersten, sondern auch der kürzerwelligen Banden erheblich beeinflussen können. Auf diese Weise kommen offenbar auch die Unterschiede der Absorptionsspektren in Lösung und im Festzustand zustande. Im Festzustand ist die innermolekulare Beweglichkeit eingeschränkt, und die Anordnung des Konjugationssystems wird durch die Energieverhältnisse im Kristall bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit einer Verdrillung um die Brückenachse nimmt mit steigender Zahl der ringverknüpfenden formalen Einfachbindungen bzw. mit wachsender Brückenlänge (**1a**–**4a**) zu. Die Verdrillung um die Brückenachse geht jedoch selbst beim *p*-quaterphenyl-4,4''-ylen-verbrückten **4a** nicht so weit, daß eine weitgehende Aufhebung der Konjugationswechselwirkung der beiden Verdazyl-Einheiten erfolgt und das Absorptionsspektrum des entsprechenden Mono-verdazyls **21** beobachtet wird.

Aus den experimentellen Ergebnissen zeichnet sich zusammen mit den ausgeführten Überlegungen folgendes Bild für die untersuchten Bisverdazyle ab. Der Grundkörper **1a**, der in Lösung und im Festzustand offenbar weitgehend planar vorliegt, kann bis 300 K als diamagnetische Verbindung angesehen werden. Im untersuchten Temperaturbereich

war es nicht möglich, die thermische Besetzung des Triplettzustandes eindeutig nachzuweisen,  $J > 3000$  cal/mol. Das offenbar ebenfalls nahezu planare **6a**, dessen 2,6-Naphthylenbrücke länger als die 1,4-Phenylenbrücke von **1a** ist, liegt auch bei Raumtemperatur noch überwiegend im Singulett-Grundzustand vor und besitzt einen Singulett-Triplett-Energieunterschied von ca. 1500 cal/mol. Im 4,4'-biphenylylen-verknüpften **2a** bzw. **7a** wird der Triplettzustand stärker besetzt ( $J \approx 600$  bzw. 400 cal/mol). Diese Differenz wird durch zunehmende Methylsubstitution an der Biphenylylenbrücke, die eine abgestuft ansteigende Verdrillung der Brückenachse bewirkt, weitgehend aufgehoben. Für die Vertreter mit je einer Methylgruppe in 2- (**8a**) bzw. 3-Stellung (**9a**) kann man aufgrund der paramagnetischen Verschiebungen in den NMR-Spektren ein  $J \approx 100$  cal/mol annehmen. Bei den Bisverdazylen **10a** und **11a** mit zwei Methylgruppen in 2,2'- bzw. 3,3'-Stellung handelt es sich um Zweispin-Systeme, in denen Singulett- und Triplettzustand bei Raumtemperatur nahezu entartet vorliegen. Dies gilt auch für das 2,2',6,6'-tetramethylsubstituierte **12a**. Die stärkere Verdrillung der Brücke in der 1,1'-Bindung durch die zusätzlichen Methylsubstituenten in 6,6'-Stellung äußert sich jedoch noch in der deutlich nachweisbaren, weiteren Abnahme des Nullfeldparameters  $D$ . In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen<sup>5, 19, 20</sup>) nimmt die Größe von  $D'$  (bzw.  $D$ ) mit zunehmender Verdrillung um die zentrale 1,1'-Bindung ab: 42.5 G (**7a**) > 33 G (**8a**) > 25.5 G (**10a**) >  $\leq 15.5$  G (**12a**). Die  $D'$ -Werte von **2a**, **6a**, **3a** und **4a** korrelieren erwartungsgemäß mit den N-1, N-1'-Abständen. Das 1,5-naphthylen-verbrückte Bisverdazyl **5a** jedoch fällt aus dieser Reihe heraus, weil die sterisch bedingte starke Verdrillung des Konjugationssystems in den N-Naphthylen-Bindungen die Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen drastisch herabsetzt.

Die Anordnung der Verdazylreste in 3,3'-Stellung der Biphenylylenbrücke (**13a**) ergibt ein Bisverdazyl mit nahezu entartetem Singulett-Triplettzustand,  $|J| \ll RT$ . Bei **14a** dagegen, in dem die Verdazylreste aus sterischen Gründen verdrillt in 2,2'-Stellung angeordnet sind, deutet das Verhältnis  $\chi_{M,p}/\chi_{M,p,D} = 1.81$  auf ein  $J \approx 150$  cal/mol hin. Da wir jedoch nicht ausschließen können, daß **14a** möglicherweise geringe Mengen diamagnetischer Verunreinigungen enthält, möchten wir für **14a** vorläufig keinen  $J$ -Wert angeben.

Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann, Herrn Dr. G. Kothe und Herrn Dr. E. Ohmes, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, sind wir für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Spinzählungen und bei der Auswertung der Triplett-ESR-Spektren dankbar. Herrn Dr. H. Brunner danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren zur Bestimmung der paramagnetischen Verschiebungen, Herrn H. Trischmann und Frau M. Jenne für experimentelle Mitarbeit. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Experimenteller Teil

Absorptionsspektren: Cary 14. — ESR-Spektren: Varian V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser). — NMR-Spektren: Varian HA 100.

*Spinzählungen:* Diese Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung ist publiziert<sup>13</sup>). Als primärer Standard diente 1,3,5-Triphenylverdazyl.

*ESR-Proben in nematischer Phase:* Bei 80°C wurden gesättigte (1a–6a) bzw. konzentrierte (7a–14a) Lösungen der Bisverdazyle in Nematischer Phase 5 (Merck) hergestellt und anschließend bei Raumtemp. durch eine G<sub>4</sub>-Fritte filtriert. Die ESR-Messungen wurden in einem Röhrchen mit 3 mm Durchmesser bei –35°C durchgeführt. Bis zu dieser Temperatur läßt sich die Nematische Phase 5 unterkühlen ohne auszukristallisieren. Die tiefstmögliche Temperatur wurde gewählt, um einen möglichst hohen Ordnungsgrad  $\bar{P}_2$  zu erreichen.

*NMR-Bestimmung der paramagnetischen Verschiebungen (7a–14a):* Bruker-Spectrospin HX-90 MHz Spektrometer, Breitlinientechnik (30 Hz, lineare Feldvariation). Jedes Spektrum wurde mehrere Male aufgenommen und ausgemessen.

*NMR-Suszeptibilitätsbestimmungen:* Bei dem angewandten Verfahren<sup>15,16)</sup> wird in einem Koaxialdoppelrohr das Resonanzsignal einer Standard-Lösung allein und unter Zusatz der zu untersuchenden paramagnetischen Verbindung gleichzeitig gemessen. Die Verschiebung des Resonanzsignals  $\Delta H/H$  hängt von der Änderung der Volumenssuszeptibilität  $\Delta\chi_v$  ab<sup>27)</sup>:

$$\Delta H/H = 2\pi\Delta\chi_v/3 \quad (9)$$

$$\chi = 3\Delta f/2\pi fm + \chi_0 + \chi_0(d_0 - d_s/m) \quad (10)^{28)}$$

$$\chi_M = \chi_{M,p} + \chi_{M,d} \quad (11)$$

Die Grammsuszeptibilität  $\chi$  der gelösten Substanz ergibt sich aus (10) und liefert über (11) die paramagnetische molare Suszeptibilität der untersuchten Verbindung. (9) setzt voraus, daß zwischen der eingesetzten Standard-Lösung und der untersuchten Verbindung keine Wechselwirkung eintritt, z. B. keine Wasserstoffbrücken-Bildung usw. Derartige Medieneffekte können den Verschiebungsfaktor  $2\pi/3$  erheblich beeinflussen<sup>16)</sup>. Wir verwendeten ein Gemisch aus 10 Volumenprozent Aceton in Dioxan ( $\chi_0 = -0.591 \cdot 10^{-6}$ ). Da der Verschiebungsfaktor dieses Gemisches<sup>16b)</sup> etwas größer als  $2\pi/3$  ist, eichten wir das Meßverfahren mit dem Standard-Radikal 3-*tert*-Butyl-1,5-diphenylverdazyl (Reinheit  $\approx 99\%$ ).

*1-(1-Cyan-1-methylethyl)-4-(4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-tetrazin (16):* 12.0 g 5-(4-Nitrophenyl)-1,3-diphenylverdazyl (15)<sup>29)</sup> und 12.0 g Azodiisobutyronitril in 1.5 Liter Benzol wurden unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 1 h schlug die dunkelbraune Farbe der Lösung nach gelb um. In die siedende Lösung wurde nun solange Sauerstoff eingeleitet, bis keine Braunfärbung mehr auftrat. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand, in wenig Benzol/Cyclohexan gelöst, mit Cyclohexan gefolgt von Benzol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) chromatographiert. Das farblose überschüssige Azodiisobutyronitril wurde mit Cyclohexan vor dem Produkt eluiert. Aus Benzol/Cyclohexan erhielten wir 7.6 g (53%) leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 164–165°C (Zers.). – IR (KI):  $\nu_{C=N}$  1555 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (426.5) Ber. C 67.59 H 5.20 N 19.71 Gef. C 67.76 H 5.33 N 19.69

*1-(1-Cyan-1-methylethyl)-4-(4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-[5-<sup>15</sup>N]-s-tetrazin:* 700 mg 5-(4-Nitrophenyl)-1,3-diphenyl-[4-<sup>15</sup>N]verdazyl und 700 mg Azodiisobutyronitril in 100 ml Benzol wurden wie bei 16 umgesetzt: 390 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 164–165°C (Zers.). – IR (KI):  $\nu_{C=N}$  1535 ( $\Delta\nu = -20$ ); 968 ( $\Delta\nu = -4$ ), 820 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = -5$ ).

<sup>27)</sup> W. C. Dickinson, Phys. Rev. **81**, 717 (1951).

<sup>28)</sup>  $\Delta f$  = Signalverschiebung in Hz,  $f$  = Meßfrequenz in Hz,  $m$  = g Substanz in 1 ml Lösung,  $\chi_0$  = Grammsuszeptibilität des Solvens,  $d_0$  = Dichte des Solvens,  $d_s$  = Dichte der Lösung,  $\chi_M = \chi \cdot M$  = molare Suszeptibilität,  $\chi_{M,d}$  = diamagnetische molare Suszeptibilität,  $\chi_{M,p}$  = paramagnetische molare Suszeptibilität.

<sup>29)</sup> F. A. Neugebauer und R. Bernhardt, Chem. Ber. **107**, 529 (1974).

*1-(1-Cyan-1-methylethyl)-4-(4-nitrophenyl)-2,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-[1-<sup>15</sup>N]-s-tetrazin*: 500 mg 5-(4-Nitrophenyl)-1,3-diphenyl-[2-<sup>15</sup>N]verdazyl und 500 mg Azodiisobutyronitril in 100 ml Benzol wurden wie bei 16 umgesetzt: 300 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 163–164°C (Zers.). – IR (KI):  $\nu_{\text{C}} = ^{14}\text{N}$  1555; 1290 ( $\Delta\nu = -5$ ), 1041 ( $\Delta\nu = -11$ ), 969 ( $\Delta\nu = -4$ ), 952 ( $\Delta\nu = -5$ ), 918 ( $\Delta\nu = -5$ ), 841  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = -4$ ).

*4-(4-Aminophenyl)-1-(1-cyan-1-methylethyl)-2,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-tetrazin (17)*: 7.0 g 16 in 150 ml Essigester wurden in Gegenwart von 5 g Raney-Nickel hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge (ca. 1.2 Liter  $\text{H}_2$ , 3 Moläquiv.  $\text{H}_2$ ) wurde die Lösung filtriert und i. Vak. abgedampft. Den öligen Rückstand nahmen wir in Benzol auf und fällten das Produkt mit Cyclohexan: 5.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 130–131°C (Zers.). – IR (KI):  $\nu_{\text{NH}_2}$  3455, 3375  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6$  (396.5) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.62 H 6.01 N 21.09

*Acetylierung von 17 zu 4-(4-Acetamidophenyl)-1-(1-cyan-1-methylethyl)-2,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-tetrazin*: 100 mg 17 in 1 ml Benzol wurden mit einigen Tropfen Acetanhydrid versetzt. Nach 5 h Stehenlassen saugten wir das ausgefallene Produkt ab und erhielten aus Methanol/Wasser 60 mg farblose Kristalle vom Schmp. 169–170°C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_6$  (438.5) Ber. C 71.21 H 5.98 N 19.17 Gef. C 70.82 H 5.86 N 19.07

*1-(1-Cyan-1-methylethyl)-4-[4-(3,5-diphenyl-1-formazanyl)phenyl]-2,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-tetrazin (18)*: 5.0 g 17 in 25 ml DMF + 5 ml konz. Salzsäure wurden bei 0°C mit 870 mg Natriumnitrit diazotiert, anschließend wurde noch 15 min bei 0°C gerührt, und 500 mg Harnstoff wurden zugesetzt. Die Diazoniumsalz-Lösung gaben wir zu einer auf 0°C gekühlten Mischung der Lösungen von 2.5 g Benzaldehyd-phenylhydrazon in 125 ml DMF und 10 g Natriumacetat  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 125 ml Methanol und ließen die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemp. kommen. Die Kupplungsreaktion setzte erst bei 10°C ein (Violett-färbung). Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Formazan mit Wasser gefällt, abgesaugt und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Brockmann) mit Benzol/Cyclohexan (3:2) chromatographiert (zweite rote Zone). Aus kaltem Benzol/Cyclohexan 3.5 g braunviolette Kristalle vom Schmp. 142–144°C (Zers.).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_9$  (603.7) Ber. C 73.61 H 5.51 N 20.88 Gef. C 73.74 H 5.46 N 20.72

*1,4-Bis(3,5-diphenylverdazyl-1-yl)benzol (1a)*: 3.0 g 18 in 400 ml DMF + 20 g  $\text{KHSO}_4$  + 1.8 g Paraformaldehyd wurden 12 h gerührt. Die filtrierte Lösung neutralisierten wir mit 12 ml konz. wäbr. Ammoniak und trennten zwischen Chloroform und Wasser auf. Die Chloroformphase wurde 2 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand nahmen wir in 100 ml DMF auf und erhitzen rasch zum Siedepunkt (Farbumschlag grün → braunviolett). Nach dem Abkühlen wurde die Lösung zwischen Chloroform und Wasser aufgetrennt, die Chloroformphase 3 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. auf 20 ml eingengt. Die braune Lösung chromatographierten wir über eine kurze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Brockmann). Mit Benzol/Methylenchlorid (9:1) wurden verschiedenfarbige Nebenprodukte eluiert, Benzol/Methylenchlorid (3:1) lieferte das gesuchte blauviolette Produkt. Aus DMF/Methanol 200 mg blauviolette Kristalle vom Schmp. 177–178°C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_8$  (548.6) Ber. C 74.43 H 5.14 N 20.43 Gef. C 74.21 H 5.03 N 20.26

Mikrohydrierung: 8.94 mg Substanz in 2 ml DMF + 22 mg 5proz. Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach 2 min Aufnahme von 1.02 Moläquiv.  $\text{H}_2$  (Endwert).

*1,4-Bis(3,5-diphenylverdazylum-1-yl)benzol  $\cdot 2\text{FeCl}_4$  (1c  $\cdot 2\text{FeCl}_4$ )*: 40 mg 1a in 4 ml Ameisensäure versetzten wir mit 160 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 0.25 ml Wasser + 4 ml Ameisensäure. Nach 24 h

Tab. 5. Bisformazane<sup>a)</sup>

	Schmp. (Zers.) Solvens <sup>a)</sup>	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	N	
<b>3b</b>	231 – 232 °C	60	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> (674.8)	Ber.	78.31	5.08	16.60
	DMF			Gef.	78.31	5.23	16.68
<b>4b</b>	268 – 270 °C	52	C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> (750.9)	Ber.	79.97	5.10	14.92
	DMF			Gef.	79.96	5.09	14.76
<b>5b</b>	238 – 239 °C	19	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> (572.6)	Ber.	75.50	4.93	19.57
	DMF/Methanol			Gef.	75.69	5.09	19.66
<b>6b</b>	250 – 251 °C	53	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> (572.6)	Ber.	75.50	4.93	19.57
	DMF/Methanol			Gef.	75.37	4.87	19.79
<b>7b<sup>b)</sup></b>	197 – 198 °C	27	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> (558.7)	Ber.	73.09	6.86	20.06
	DMF/Methanol			Gef.	72.81	6.84	20.10
<b>8b<sup>b)</sup></b>	143 – 144 °C	49	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> (572.8)	Ber.	73.40	7.04	19.57
	Aceton/Methanol			Gef.	73.40	7.18	19.40
<b>9b<sup>b)</sup></b>	176 – 177 °C	38	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> (572.8)	Ber.	73.40	7.04	19.57
	Aceton/Methanol			Gef.	73.16	7.17	19.38
<b>10b<sup>b)</sup></b>	167 – 168 °C	40	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> (586.8)	Ber.	73.69	7.22	19.10
	Essigester/Methanol			Gef.	73.80	7.39	19.04
<b>11b<sup>b)</sup></b>	237 – 238 °C	52	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> (586.8)	Ber.	73.69	7.22	19.10
	DMF/Methanol			Gef.	73.62	7.47	19.00
<b>12b<sup>b)</sup></b>	183 – 184 °C	45	C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> (614.8)	Ber.	74.22	7.54	18.23
	Aceton/Ethanol/ Wasser			Gef.	74.37	7.73	18.26
<b>13b<sup>b)</sup></b>	95 – 97 °C	37	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> (558.7)	Ber.	73.09	6.86	20.06
	Essigester/Methanol			Gef.	73.31	6.97	20.01
<b>14b<sup>b)</sup></b>	134 – 135 °C	41	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> (558.7)	Ber.	73.09	6.86	20.06
	Essigester/Methanol			Gef.	73.30	6.97	20.03

a) Umkristallisation.

b) Umlagerung mit Kalium-*tert*-butylat bzw. mit KOH in DMF.

wurde das ausgefallene Salz abgesaugt: 40 mg blauviolette Kristalle vom Schmp. 178 °C (Zers.). – UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  885 (lg  $\epsilon$  4.34), 656 (4.27), 532 s (4.00), 361 (4.42), 312 nm (4.59).

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (944.0) Ber. C 43.26 H 2.99 N 11.87 Fe 11.83  
Gef. C 43.32 H 3.20 N 11.92 Fe 11.81

4,4'-Bis(3-*tert*-butyl-5-phenylverdazylum-1-yl)biphenyl · 2 FeCl<sub>4</sub> (7c · 2 FeCl<sub>4</sub>): Blauschwarze Kristalle vom Schmp. 193 – 194 °C (Zers.). – UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  568 (lg  $\epsilon$  4.49), 362 (4.35), 290 nm (4.46).

C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (980.1) Ber. C 44.11 H 4.11 N 11.43 Gef. C 43.84 H 4.08 N 11.38

4,4'-Bis(3-*tert*-butyl-5-phenylverdazylum-1-yl)-2,2'-dimethylbiphenyl · 2 FeCl<sub>4</sub> (10c · 2 FeCl<sub>4</sub>): Rote Kristalle vom Schmp. 189 – 190 °C (Zers.). – UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  534 (lg  $\epsilon$  4.49), 360 (4.35), 318 nm (4.32).

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (1008.2) Ber. C 45.27 H 4.40 N 11.12 Fe 11.08  
Gef. C 45.50 H 4.48 N 10.98 Fe 11.19

4,4'-Bis(3-*tert*-butyl-5-phenylverdazylum-1-yl)-3,3'-dimethylbiphenyl · 2 FeCl<sub>4</sub> (11c · 2 FeCl<sub>4</sub>): Dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 167 – 168 °C (Zers.). – UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  504 (lg  $\epsilon$  4.47), 363 (4.35), 310 nm s (4.36).

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (1008.2) Ber. C 45.27 H 4.40 N 11.12 Fe 11.08  
Gef. C 45.47 H 4.56 N 11.20 Fe 10.83

Tab. 6. Bisverdazyle **3a** – **14a** und Monoverdazyl **21**<sup>a)</sup>

	Schmp. (Zers.) Solvens <sup>b)</sup>	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	Moläquivv. H <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	Analyse		
					C	H	N
<b>3a</b>	190 – 191 °C DMF/Methanol	24	C <sub>46</sub> H <sub>36</sub> N <sub>8</sub> (700.8)	1.00	Ber. 78.83 Gef. 78.62	5.18 5.01	15.99 16.19
<b>4a</b>	204 – 205 °C DMF/Methanol	20	C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> (776.9)	0.99	Ber. 80.38 Gef. 80.18	5.19 5.33	14.42 14.58
<b>5a</b> <sup>d)</sup>	158 – 160 °C DMF/Methanol	8	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> (598.7)	0.97	Ber. 76.23 Gef. 76.44	5.05 5.20	18.72 18.83
<b>6a</b> <sup>d)</sup>	219 – 220 °C DMF/Methanol	12	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> (598.7)	1.01	Ber. 76.23 Gef. 76.10	5.05 5.11	18.72 18.88
<b>7a</b>	139 – 140 °C DMF/Methanol	30	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> (584.7)	1.02	Ber. 73.94 Gef. 74.22	6.90 6.83	19.16 18.98
<b>8a</b>	116 – 118 °C Methanol	13	C <sub>37</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> (598.8)	0.98	Ber. 74.22 Gef. 74.44	7.07 7.24	18.71 18.56
<b>9a</b>	156 – 157 °C Methanol	10	C <sub>37</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> (598.8)	0.99	Ber. 74.22 Gef. 74.39	7.07 7.30	18.71 18.51
<b>10a</b>	149 – 150 °C Cyclohexan/Benzin	29	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> (612.8)	1.01	Ber. 74.48 Gef. 74.29	7.24 6.94	18.29 18.44
<b>11a</b>	170 – 171 °C Cyclohexan/Benzin	33	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> (612.8)	1.03	Ber. 74.48 Gef. 74.42	7.24 7.30	18.29 18.38
<b>12a</b>	156 – 157 °C Cyclohexan/Benzin	29	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> (640.9)	1.00	Ber. 74.96 Gef. 75.23	7.55 7.71	17.49 17.29
<b>13a</b>	156 – 157 °C Benzol/Benzin	28	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> (584.7)	1.02	Ber. 73.94 Gef. 73.99	6.90 7.09	19.16 18.95
<b>14a</b>	151 – 152 °C Cyclohexan/Benzin	38	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> (584.7)	1.01	Ber. 73.94 Gef. 74.02	6.90 6.85	19.16 19.01
<b>21</b>	153 – 154 °C Aceton/Methanol	52	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> (389.5)		Ber. 80.18 Gef. 80.05	5.43 5.69	14.39 14.22

a) Paraformaldehyd-KHSO<sub>4</sub>-Verfahren<sup>9)</sup>.

b) Umkristallisation.

c) Mikrohydrierung.

d) Alkylierungsverfahren<sup>9, 10)</sup>.

*4,4'-Bis(3-tert-butyl-5-phenylverdazylium-1-yl)-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl · 2 FeCl<sub>4</sub>* (**12c** · 2 FeCl<sub>4</sub>): Rote Kristalle vom Schmp. 190 – 191 °C (Zers.). – UV (DMF): λ<sub>max</sub> 535 (lg ε 4.51), 362 (4.39), 313 (4.33), 283 nm s (4.35).

C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (1036.2) Ber. C 46.36 H 4.67 N 10.81 Fe 10.78  
Gef. C 46.34 H 4.86 N 10.99 Fe 10.19

*3,3'-Bis(3-tert-butyl-5-phenylverdazylium-1-yl)biphenyl · 2 FeCl<sub>4</sub>* (**13c** · 2 FeCl<sub>4</sub>): Rote Kristalle vom Schmp. 163 – 164 °C (Zers.). – UV (DMF): λ<sub>max</sub> 507 (lg ε 4.44), 360 (4.41), 322 nm (4.38).

C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (980.1) Ber. C 44.11 H 4.11 N 11.43 Fe 11.40  
Gef. C 44.24 H 4.39 N 11.17 Fe 11.15

*2,2'-Bis(3-tert-butyl-5-phenylverdazylium-1-yl)biphenyl · 2 FeCl<sub>4</sub>* (**14c** · 2 FeCl<sub>4</sub>): Rote Nadeln vom Schmp. 177 – 178 °C (Zers.). – UV (DMF): λ<sub>max</sub> 494 (lg ε 4.49), 359 (4.39), 321 nm (4.40).

C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (980.1) Ber. C 44.11 H 4.11 N 11.43 Fe 11.40  
Gef. C 44.38 H 4.19 N 11.15 Fe 11.49