

Das einfachste Biformazan: 1,1',5,5'-Tetraphenyl-3,3'-biformazan

Franz Alfred Neugebauer* und Hans Fischer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

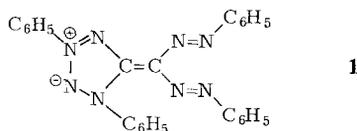
Eingegangen am 25. Juni 1979

Darstellung und Eigenschaften des Biformazans **9** werden beschrieben. Die Dehydrierung von **9** ergibt das Betain **20**, das wie das Salz **21** der mittleren Oxidationsstufe zwischen dem Biformazan **9** und dem Bis(tetrazoliumsalz) **22** entspricht.

The Simplest Biformazan: 1,1',5,5'-Tetraphenyl-3,3'-biformazan

The synthesis and the properties of the biformazan **9** are reported. Dehydrogenation of **9** yields the betain **20**, which like the salt **21** represents the middle oxidation state between the biformazan **9** and the bis(tetrazolium salt) **22**.

Das bekannte „Diformazyl“^(1–4) besitzt nicht die ihm zugeschriebene Konstitution **9**, sondern ist das zwitterionische 1,3-Diphenyltetrazolin-Derivat **1**⁵⁾. Wir berichten hier über die Darstellung und die Eigenschaften des einfachsten Biformazans **9**.



Da unsere Versuche, das Biformazan **9** auf konventionelle Weise herzustellen, zum Beispiel durch Reaktion von Glyoxal-bis(phenylhydrazon) mit Benzoldiazoniumchlorid, erfolglos waren, haben wir den Grundkörper der C(3)–C(3')-verknüpften Biformazane stufenweise aufgebaut. Die Umsetzung von Acetoacetaldehyd-dimethylacetal (**2**) mit Benzoldiazoniumchlorid lieferte 3-(Dimethoxymethyl)-1,5-diphenylformazan. Die saure Spaltung des Acetals ergab 3-Formylformazan (**3**), das als rotes *trans-syn,s-cis*-Formazan vorliegt. Durch Belichtung kann die intramolekulare Wasserstoffbrücke geöffnet werden (*syn-anti*-Isomerisierung). Bei der Umsetzung von **3** mit Acetanhydrid wird kein *N*-Acetylformazan, sondern als Hauptprodukt der Divinylether **4**, ein Derivat des tautomeren Enols, erhalten. Hydroxylamin reagiert mit **3** zum Oxim **5**, das beim Kochen in Eisessig/Acetanhydrid unter Wasserabspaltung zum Triazol **7** cyclisiert. **7** wird auch bei der Oxidation von **5** mit Bleitetraacetat beobachtet, die als Hauptprodukt das Nitrosoethylen **6** ergibt.

Das Biformazan **9** liegt in Lösung erwartungsgemäß als Isomergemisch vor; NMR-spektroskopisch findet man bei $\delta = 10-12$ neben zwei dominierenden acht weitere NH-Resonanzlinien. Die intramolekularen Wasserstoffbrücken der *trans-syn,s-cis*-Anordnungen lassen sich durch kurzzeitige Belichtung (5 min, 100-W-Glühbirne) größtenteils öffnen. Das resultierende Elektronenspektrum (Abb. 1) entspricht dann weitgehend dem eines gelben *trans-anti*-Formazans^{3,8}). In Gegenwart von Raney-Nickel wird **9** unter Aufnahme von 4 mol Wasserstoff zum bekannten Bis(amidrazon) **15**⁹⁾ hydriert. Die Hydrierungskurve zeigt ab 2 mol Wasserstoff eine deutliche Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme. Unterbricht man an dieser Stelle, wird das als freie Base stabile Bis(hydrazidin) **16** isoliert.

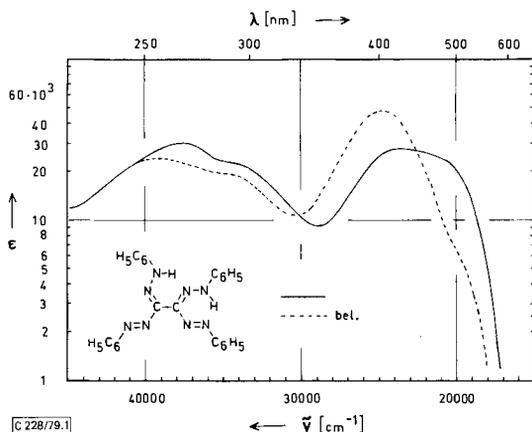
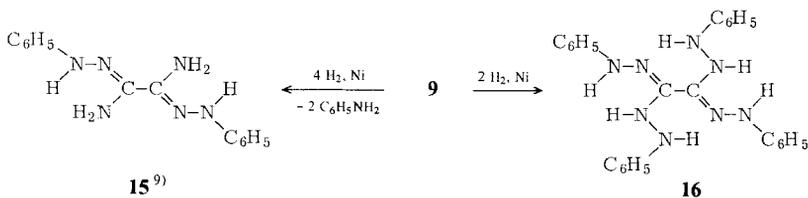


Abb. 1. Elektronenspektrum von **9** in Dioxan ———, belichtet (5 min, 100-W-Glühbirne) - - - -



Bis(4-methylphenyl)aminyl (DTA) dehydriert Formazane unter Bildung von Tetraazapentadienyl-Radikalen, die sofort zu persistenten Tetrazolinyl-Radikalen cyclisieren¹⁰⁾. Bei der Dehydrierung von C(3)–C(3')-verknüpften Biformazanen mit Phenylenbrücken werden, wie ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, Bitetrazolinyle gebildet¹¹⁾. Das einfachste Biformazan **9** könnte allerdings auch, wie Glyoxal-bis(phenylhydrazon) oder **5**, bei der Dehydrierung ein Ethylenderivat ergeben, also anstelle des Biradikals **17** möglicherweise das Tetrakis(phenylazo)ethylen (**18**). Bei der Umsetzung von **9** mit Bis(4-methylphenyl)aminyl wird eine diamagnetische und stark basische, instabile Verbindung erhalten. Ihre tiefrote Farbe beruht auf der intensitätsstarken dominierenden ersten Absorptionsbande bei 477 nm (Abb. 2). Das IR-Spektrum zeigt bei 1150, 1185 und 1250–1330 cm^{-1} Banden auffallend hoher Intensi-

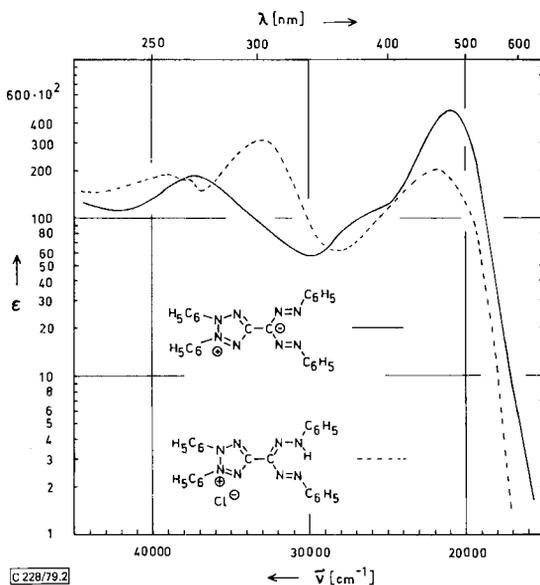
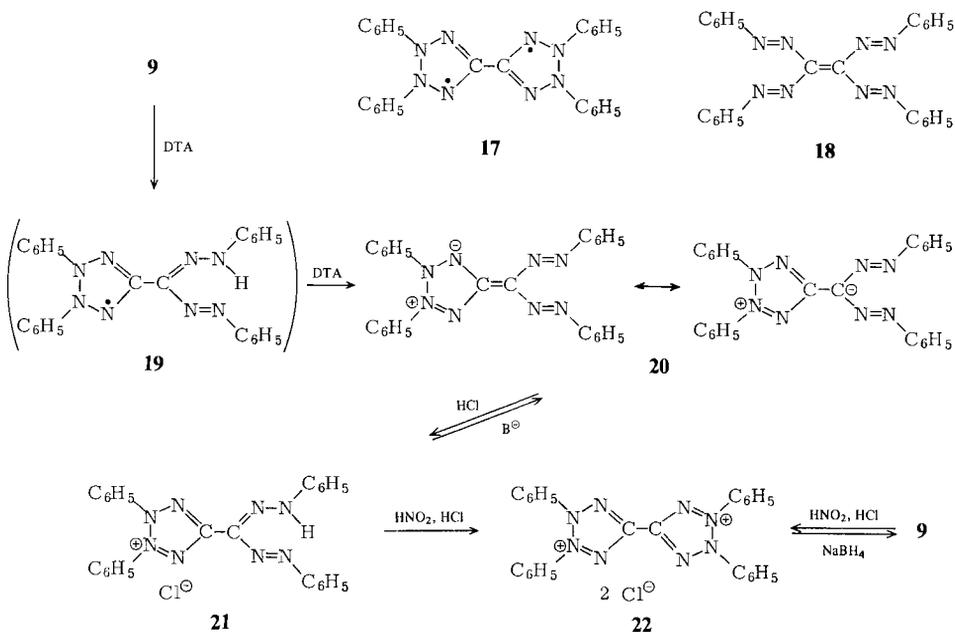


Abb. 2. Elektronenspektren von **20** (—) und **21** (-----) in Ethanol

tät, die auf polare Strukturen mit Bindungsstärken von $1^{1/2}$ -fach-Bindungen hinweisen. Im Kernresonanzspektrum findet man zwei verschiedene Phenylreste im Verhältnis 1:1, die in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bis 80°C (darüber Zersetzung) nicht äquilibrieren. Diese Eigen-

schaften lassen sich mit der zum „Diformazyl“ **1** analogen Zwitterion-Konstitution **20** vereinbaren. Bei der Dehydrierung des Biformazans **9** cyclisiert das primär gebildete Radikal offenbar sofort zum Tetrazolinyl **19**. Dadurch ist eine Weiterreaktion zu Tetraakis(phenylazo)ethylen (**18**) nicht mehr möglich, stattdessen wird das zwitterionische Ethylenderivat **20** gebildet.

Die stark basische, labile Dehydroverbindung **20** bildet mit Salzsäure ein stabiles Salz **21**, das sich aus einer Tetrazolium- und einer Formazan-Hälfte zusammensetzt. Das Elektronenspektrum (Abb. 2) entspricht nahezu dem des roten 1,3,5-Triphenylformazans. Mittlere Oxidationsstufen des Typs **21** sind bislang bei der Oxidation von Biformazanen nicht beobachtet worden. Das Biformazan **9**, die Dehydroverbindung **20** und ihr Salz **21** werden mit HNO_2/HCl glatt in das entsprechende farblose Bis(tetrazoliumchlorid) **22** übergeführt, das sich wie **20** und **21** mit Natriumborhydrid in das Biformazan **9** zurückverwandeln läßt.

Wir danken Herrn D. Griebel für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Cary 14. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 621. – NMR-Spektren: Bruker-Spektroskop WP-80 und HX-360.

3-(Dimethoxymethyl)-1,5-diphenylformazan: 78 g Anilin in 200 ml Wasser + 170 ml konz. Salzsäure wurden unter Rühren bei 0°C mit 58 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert. Anschließend wurde in 1 l –10°C-kalte 2 N NaOH gegossen. Zu dieser Benzoldiazoniumhydroxid-Lösung gab man unter Rühren innerhalb 1 min 50 g Acetoacetaldehyd-dimethylacetal. Die ausfallende Schmiere wurde von der Lösung abgetrennt, gut mit Wasser gewaschen, in Benzol aufgenommen und durch Chromatographie über Al_2O_3 (Brockmann) gereinigt. Aus Cyclohexan/Benzin 20 g (16%) rote Kristalle vom Schmp. 94–95°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (294.4) Ber. C 64.41 H 6.08 N 18.78 Gef. C 64.44 H 6.47 N 19.00

5-(Dimethoxymethyl)-2,3-diphenyltetrazoliumbromid: 1.3 g 3-(Dimethoxymethyl)-1,5-diphenylformazan, in 25 ml Essigsäure-ethylester gelöst, wurden mit der Lösung von 1.0 g *N*-Bromsuccinimid in 100 ml Essigsäure-ethylester versetzt. Das Tetrazoliumbromid fiel sofort aus. Nach Zusatz von 100 ml Diethylether wurde das Produkt abgesaugt. Aus Methanol/Diethylether 1.0 g (60%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 276–277°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 80 MHz): $\delta = 3.60$ (s, 6H, CH_3), 6.26 (s, 1H, CH), 7.5–8.0 (m, 10H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}_2$ (377.3) Ber. C 50.94 H 4.54 N 14.85 Gef. C 50.82 H 4.50 N 15.02

3-Formyl-1,5-diphenylformazan (3): 20 g 3-(Dimethoxymethyl)-1,5-diphenylformazan, in 200 ml Methanol gelöst, wurden langsam mit 20 ml 1 N HCl versetzt. Nach 5 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurden die ausgefallenen roten Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: 14.5 g (85%) vom Schmp. 121–122°C. – IR (KI): 1688 cm^{-1} $\nu(\text{CH}=\text{O})$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 80 MHz): $\delta = 7.25\text{--}7.95$ (m, 10H, Aromaten-H), 9.69 (s, 1H, CHO), 14.30 (s, 1H, NH). – MS: $m/e = 252$ (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (252.3) Ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21 Gef. C 66.88 H 4.86 N 22.02

3,3'-[2-Oxa-1,3-propandiyliden]bis(1,5-diphenylformazan) (4): Zu 4.0 g **3** in 30 ml Acetanhydrid wurden 0.5 ml Bortrifluorid-etherat getropft. Die rotbraune Farbe schlug sofort nach Braun um, und es fiel eine gelbe Substanz aus. Abfiltriert und aus Tetrahydrofuran/Methanol

umkristallisiert: 1.6 g (41%) orangefelbe Nadeln vom Schmp. 259–261 °C (Zers.). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 384 (4.69), 253 nm (4.49). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz): δ = 6.98 (s, 2H, CH), 7.05–7.90 (m, 20H, Aromaten-H). – MS: m/e = 486 (M^+).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}$ (486.6) Ber. C 69.12 H 4.56 N 23.03 Gef. C 69.00 H 4.28 N 23.07

3-(Hydroxyiminomethyl)-1,5-diphenylformazan (5): Zur heißen Lösung von 2.5 g **3** in 100 ml Ethanol wurden 1.4 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ml 2 N NaOH gegeben. Nach Aufkochen der Mischung fällte man das Produkt mit Wasser. Aus Ethanol 1.85 g (70%) braune Kristalle vom Schmp. 174–175 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz): δ = 6.90–8.00 (m, 10H, Aromaten-H), 8.65 (s, 1H, CH), 12.1–12.6 (2 br. s, 1H, NH, 1H, NOH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ (267.3) Ber. C 62.91 H 4.90 N 26.20 Gef. C 63.03 H 5.12 N 26.36

Dehydrierung von 5: 1,1-Bis(phenylazo)-2-nitrosoethylen (6) und 2-Phenyl-4-phenylazo-1,2,3-triazol (7): 1.0 g **5** in 150 ml Methylenchlorid wurde mit Bleitetraacetat in Methylenchlorid dehydriert (2 Oxidationsäquiv.; Farbumschlag orangerot → gelb). Anschließend wurde die Mischung mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Nach Chromatographie des Rückstandes mit Toluol und anschließend mit Methylenchlorid über Al_2O_3 (Brockmann) ergab die erste gelbe Fraktion aus Ethanol 40 mg (4%) gelbe Kristalle (**7**) vom Schmp. 121–122 °C. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 430 s (2.92), 339 (4.38), 274 (4.00), 230 nm (4.15); (Ethanol): 425 s (2.94), 338 (4.39), 275 (3.99), 229 nm (4.15). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz): δ = 7.4–8.25 (m, 10H, Aromaten-H), 8.43 (s, 1H, CH). – MS: m/e = 249 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (249.3) Ber. C 67.45 H 4.45 N 28.10 Gef. C 67.67 H 4.49 N 28.19

Die zweite gelbe Fraktion lieferte aus Ethanol 430 mg (43%) **6**, gelbe Nadeln vom Schmp. 121–122 °C. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 440 s (2.92), 323 (4.26), 238 nm (4.23); (Ethanol): 430 s (2.99), 326 (4.33), 236 nm (4.27). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz): δ = 7.5–8.1 (m, 10H, Aromaten-H), 8.36 (s, 1H, CH). – MS: m/e = 265 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$ (265.3) Ber. C 63.39 H 4.18 N 26.40 Gef. C 63.17 H 4.29 N 26.62

7: Die Mischung von 200 mg **5**, 5 ml Eisessig und 0.5 ml Acetanhydrid wurde kurz aufgeköcht (Farbumschlag orange → gelb) und das Produkt mit Wasser gefällt. Aus Ethanol 130 mg (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 121–122 °C, Misch.-Schmp. 121–122 °C.

1,5-Diphenyl-3-(phenylhydrazonomethyl)formazan (8): 5.0 g **3**, in 50 ml Ethanol in der Wärme gelöst, wurden mit 2.3 g Phenylhydrazin versetzt. Nach 3 h Stehenlassen wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, 6.4 g (94%) vom Schmp. 201–202 °C. Aus Ethanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 203–204 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz): δ = 6.8–8.0 (m, 15H, Aromaten-H), 8.52 (s, 1H, CH), 11.10 (s, 1H, Hydrazon-NH), 13.14 (s, 1H, Formazan-NH). – MS: m/e = 342 (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6$ (342.4) Ber. C 70.16 H 5.30 N 24.55 Gef. C 69.92 H 5.41 N 24.38

1,1',5,5'-Tetraphenyl-3,3'-biformazan (9), 1,5-Diphenyl-3-[phenyl(phenylhydrazono)methyl]formazan (10) und 2-Phenyl-4,5-bis(phenylazo)-1,2,3-triazol (13): 35 g **8** in 1.4 l Dimethylformamid wurden bei –30 °C mit 250 ml 3.3 N NaOCH_3 /Methanol versetzt. Dazu tropfte man bei –50 °C unter Rühren innerhalb 30 min die Lösung von 30 g Benzoldiazoniumchlorid in ca. 250 ml Methanol und ließ anschließend die Temperatur der Mischung auf 0 °C ansteigen. Nach Zusatz von 1 kg Eis wurde die Mischung mit 2 N Essigsäure nahezu neutralisiert. Das ausgefallene Produkt (halb Schmiere, halb fest) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in ca. 500 ml Diethylether aufgenommen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat dampfte man i. Vak. (<25 °C) ein, nahm den Rückstand in ca. 100 ml Benzol auf und filtrierte die Lösung über eine kurze (10 cm) Kieselgelsäule. Das Filtrat wurde i. Vak. abgedampft (<25 °C) und der Rückstand

in 100 ml Diethylether aufgenommen. Nach längerem Stehenlassen bei -10°C fielen 5.8 g (11%) rote Kristalle aus, $\mathbf{9} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}$ (520.7) Ber. C 69.21 H 6.20 N 21.52 Gef. C 68.95 H 6.01 N 22.20

Mehrmals aus Methylchlorid/Benzin: dunkelrote Kristalle, bei $120-135^{\circ}\text{C}$ Umwandlung in **13**, Schmp. $160-170^{\circ}\text{C}$. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 425 (4.44), 287 s (4.36), 266 nm (4.47); nach 5 min Belichtung mit einer 100-W-Glühbirne: λ_{max} (lg ϵ) = 406 (4.68), 287 s (4.28), 257 nm (4.39); (Benzol): 409 (4.55), 296 nm (4.29); nach 5 min Belichtung mit einer 100-W-Glühbirne: λ_{max} (lg ϵ) = 407 (4.57), 296 nm (4.28). – IR (KI): 3310 cm^{-1} v ($\text{NH}_{\text{asso.}}$). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 80 MHz): δ = 6.5–8.2 (m, 20H, Aromaten-H), 10.58 (s), 11.82 (s) neben ca. 8 weiteren kleinen s (insgesamt 2H, NH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8$ (446.5) Ber. C 69.94 H 4.97 N 25.10 Gef. C 69.81 H 5.07 N 24.89

Die Etherlösung wurde i. Vak. abgedampft ($<25^{\circ}\text{C}$) und der Rückstand über Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Die ersten roten Fraktionen lieferten aus Ethanol 2.1 g (5%) braune Kristalle von **10**, Schmp. $163-164^{\circ}\text{C}$. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 407 (4.41), 345 (4.46), 291 (4.25), 255 nm (4.42). – IR (KI): $3250, 3290\text{ cm}^{-1}$ v(NH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_6$ (418.5) Ber. C 74.62 H 5.30 N 20.08 Gef. C 74.90 H 5.52 N 19.83

Die zweiten roten Fraktionen ergaben aus Methylchlorid/Benzin 1.5 g (3%) **9** als rote Kristalle.

Die folgenden orangeroten Fraktionen lieferten aus Ethanol 4.4 g (12%) orangerote Kristalle von **13**, Schmp. $186-187^{\circ}\text{C}$. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 440 s (3.39), 345 s (4.43), 315 (4.49), 228 nm (4.26). – MS: m/e = 353 (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_7$ (353.4) Ber. C 67.97 H 4.28 N 27.75 Gef. C 67.97 H 4.58 N 27.69

2-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-diamin (**14**): 400 mg **13** in 25 ml Dimethylformamid/Ethanol (1:4) wurden in Gegenwart von 100 mg 10proz. Pd/Kohle bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (5 min, 4 mol H_2). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat i. Vak. abgedampft. Den Rückstand nahm man in Diethylether auf, filtrierte und ließ das Filtrat auf einem Uhrglas abdampfen. Die zurückbleibende Masse wurde auf einem Tonscherben abgepreßt und aus Wasser umkristallisiert: 35 mg (18%) farblose Nadeln vom Schmp. $146-147^{\circ}\text{C}$, (Lit.⁶) 143°C , Misch.-Schmp. $144-146^{\circ}\text{C}$. – MS: m/e = 175 (M^+).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5$ (175.2) Ber. C 54.84 H 5.18 N 39.98 Gef. C 55.14 H 5.15 N 39.75

2,5-Diphenyl-4-phenylazo-1,2,3-triazol (**11**): Die Lösung von 700 mg **10** in 5 ml Eisessig wurde 1 min zum Sieden erhitzt (Farbaufhellung). Das mit Wasser gefällte Produkt lieferte aus Methanol 400 mg (73%) gelbe Kristalle vom Schmp. $133-134^{\circ}\text{C}$. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 450 s (3.30), 364 (4.08), 285 nm (4.37). – MS: m/e = 325 (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5$ (325.4) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.53 Gef. C 73.96 H 4.52 N 21.75

2,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-amin (**12**): 500 mg **11** in 50 ml Ethanol wurden in Gegenwart von 400 mg 5proz. Pd/ BaSO_4 bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (10 min, 2 mol H_2). Nach Abfiltrieren des Katalysators fällten wir das Produkt mit Wasser aus, nahmen es in Methylchlorid auf und filtrierten über Kieselgel. Der Abdampfückstand lieferte aus Methanol/Wasser 80 mg (22%) farblose Kristalle vom Schmp. $81-82^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁷) 83°C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 322 (4.38), 227 nm (4.15). – MS: m/e = 236 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (236.3) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71 Gef. C 71.32 H 5.12 N 23.58

Hydrierung von **9**

a) *Oxalamid-bis(phenylhydrazon)* (**15**): 500 mg **9** in 100 ml Ethanol wurden in Gegenwart von ca. 1 g Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (2 h, 4 mol H_2). Nach

Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Dioxan 200 mg (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 234–235 °C (Zers.), Misch.-Schmp. 234–236 °C (Zers.)⁹⁾. – MS: $m/e = 268 (M^+)$.

$C_{14}H_{16}N_6$ (268.3) Ber. C 62.67 H 6.01 N 31.32 Gef. C 62.46 H 5.98 N 31.21

b) *Oxalsäure-bis(phenylhydrazid)-bis(phenylhydrazon)* (**16**): Die Hydrierung von 500 mg **9** in 100 ml Ethanol in Gegenwart von ca. 1 g Raney-Nickel wurde nach Aufnahme von 2.1 mol Wasserstoff abgebrochen (15 min). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Essigsäure-ethylester 200 mg (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 110–112 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 6.5\text{--}7.5$ (m, 20H, Aromaten-H), 7.75 (s, 2H, NH), 7.90 (s, 2H, NH), 9.80 (s, 2H, NH).

$C_{26}H_{26}N_8$ (450.6) Ber. C 69.31 H 5.82 N 24.87 Gef. C 69.21 H 5.57 N 25.04

5-[Bis(phenylazo)methylen]-2,3-diphenyltetrazolin-Betain (**20**): Die Lösung von 2.0 g **9** und 1.8 g Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin in 25 ml Benzol wurde 2 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 800 mg (40%) rotbraune Nadeln vom Schmp. 188–189 °C (Zers.). – UV (Ethanol, über K₂CO₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 477 (4.67), 385 s (4.04), 266 nm (4.27). – IR (KI): 1150, 1185 und 1250–1330 cm⁻¹ Banden auffallend hoher Intensität, die auf polare Strukturen mit Bindungsstärken von ¹/₂-fach-Bindungen hinweisen. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 360 MHz): $\delta = 7.05$ [t, $J_{m,p} = 7$ Hz, 2 *p*-H(a)], 7.32 [t, $J_{o,m} \approx 8$ Hz, 4 *m*-H(a)], 7.56 [d, 4 *o*-H(a)], 7.65 [t, $J_{m,p} = 7$, $J_{o,m} \approx 8$ Hz, 4 *m*-H(b)], 7.72 [t, 2 *p*-H(b)], 7.90 [d, 4 *o*-H(b)].

$C_{26}H_{20}N_8$ (444.5) Ber. C 70.25 H 4.54 N 25.21 Gef. C 70.01 H 4.74 N 24.46

5-(1,5-Diphenylformazanyl)-2,3-diphenyltetrazoliumchlorid (**21**): In die Lösung von 200 mg **20** in 3 ml Methanol wurde Chlorwasserstoff eingeleitet (Farbaufhellung). Das mit Diethylether gefällte Salz ergab aus Ethanol/Diethylether 100 mg (46%) rote Nadeln vom Schmp. 260 °C (Zers.). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 458 (4.31), 303 (4.51), 265 (4.25), 257 nm (4.28). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 360 MHz): $\delta = 7.45$ [t, $J_{m,p} \approx 7$ Hz, 2 *p*-H(a)], 7.58 [t, $J_{o,m} \approx 7$ Hz, 4 *m*-H(a)], 7.73 [t, $J_{o,m} \approx J_{m,p} \approx 7$ Hz, 4 *m*-H(b)], 7.81 [t, 2 *p*-H(b)], 7.94 [d, 4 *o*-H(b)], 7.97 [d, 4 *o*-H(a)], 14.50 (s, 1H, NH).

$C_{26}H_{21}ClN_8$ (481.0) Ber. C 64.93 H 4.40 Cl 7.37 N 23.30
Gef. C 64.93 H 4.12 Cl 7.24 N 22.96

2,2'-3,3'-Tetraphenyl-5,5'-bitetrazolium-dichlorid · H₂O (**22 · H₂O**)

a) Zur Lösung von 1.0 g **9** in 20 ml Chloroform wurden 2 ml Isopentylnitrit gegeben, und etwas Chlorwasserstoff wurde eingeleitet. Das Tetrazoliumsalz fiel aus. Nach Zusatz von Diethylether wurde das Salz abfiltriert und aus Ethanol/Essigsäure-ethylester umkristallisiert: 600 mg (50%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 293–294 °C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 360 MHz): $\delta = 7.77$ (t, $J_{m,p} \approx J_{o,m} \approx 8$ Hz, 8 *m*-H), 7.87 (t, 4 *p*-H), 8.17 (d, 8 *o*-H).

$C_{26}H_{20}Cl_2N_8 \cdot H_2O$ (533.4) Ber. C 58.54 H 4.16 Cl 13.29 N 21.01
Gef. C 58.26 H 4.53 Cl 13.24 N 21.19

b) Zur Suspension von 200 mg **20** in 5 ml Essigsäure-ethylester wurden 5 Tropfen Isopentylnitrit gegeben, und etwas Chlorwasserstoff wurde eingeleitet. Die Aufarbeitung wie bei a) ergab 100 mg (42%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 292–293 °C, übereinstimmend mit dem Produkt nach a).

Rückreduktion zu 9

a) Zur Lösung von 1.0 g **22 · H₂O** in 5 ml Methanol + 20 ml Dimethylformamid wurden portionsweise 1.3 g Natriumborhydrid gegeben. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wurde in

wenig Benzol aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt. Aus Methylenchlorid/Benzin 280 mg (33%) rote Kristalle, die mit **9** identisch waren.

b) Zu 200 mg **20** in 2 ml Methanol + 5 ml Dimethylformamid wurden 300 mg Natriumborhydrid gegeben. Aufgearbeitet wie bei a): 80 mg (40%) rotbraune Kristalle, die mit **9** identisch waren.

Literatur

- 1) E. Bamberger und F. Kuhlemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2978 (1893).
- 2) E. Bamberger und J. Müller, J. Prakt. Chem. **64**, 199 (1901).
- 3) I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, Chem. Ber. **82**, 515 (1949).
- 4) D. Jerchel und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **563**, 208 (1949).
- 5) F. A. Neugebauer, H. Fischer und C. Krieger, Chem. Ber. **112**, 2369 (1979).
- 6) A. Matsumoto, M. Yoshida und O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1493 (1974); wir danken für die Vergleichsprobe.
- 7) M. Ruccia und D. Spinelli, Gazz. Chim. Ital. **89**, 1654 (1959).
- 8) R. Kuhn und H. M. Weitz, Chem. Ber. **86**, 1199 (1953).
- 9) E. L. Rinman, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1194 (1897); A. Senf, J. Prakt. Chem. **35**, 513 (1887).
- 10) F. A. Neugebauer, Tetrahedron Lett. **1968**, 2129; Angew. Chem. **85**, 485 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 455 (1973).
- 11) N. Azuma, K. Mukai und K. Ishizu, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 3960 (1970).

[228/79]