

Über Verdazyliumsalze

(11. Mitt. über Verdazyle¹)

Von

R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 6. Juni 1966)

Verdazyle reagieren mit FeCl_3 und anderen Metallhalogeniden in HCOOH unter Bildung von Doppelsalzen. Mit Tetranitromethan erhält man Verdazylium $^{\oplus} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3^{\ominus}$ und Verdazylium $^{\oplus} \text{NO}_3^{\ominus}$. Verdazyliumsalze und Tetramethyl-p-phenylendiamin ergeben unter Elektronenübergang Verdazyle und *Wursters* Blau. Dabei werden aus 2 diamagnetischen Verbindungen 2 paramagnetische Radikale gebildet. Die Absorptionsspektren verschiedenartig substituierter Verdazyliumsalze werden im Zusammenhang mit den Spektren der entsprechenden Verdazyle diskutiert.

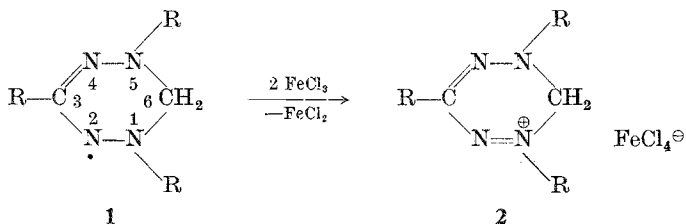
Verdazyls react with FeCl_3 and other metal halides in formic acid to give double-salts. Verdazylium $^{\oplus} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3^{\ominus}$ and Verdazylium $^{\oplus} \text{NO}_3^{\ominus}$ were obtained with tetranitromethane. Verdazylium-salts and tetramethyl-p-phenylenediamine yield, in an electron transfer reaction, the corresponding verdazyls and *Wurster's* blue; i. e. two diamagnetic compounds react to give two stable paramagnetic species. The absorption spectra of different substituted verdazylium salts are discussed in relation to the spectra of the corresponding verdazyls.

Verdazyliumsalze entstehen aus Verdazylen in saurer Lösung² sowie durch Oxydation mit Cl_2 , Br_2 usw. Mit überschüssigem FeCl_3 als Oxydationsmittel erhält man aber aus einer Lösung von 1,3,5-Triphenylverdazyl (1, R = Phenyl) in Ameisensäure nicht Triphenylverdazyliumchlorid, sondern ein Verdazyliumsalz der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{FeN}_4$ (2), das

¹ 10. Mitt.: *F. A. Neugebauer*, Mh. Chem. **97**, 853 (1966).

² *R. Kuhn* und *H. Trischmann*, Mh. Chem. **95**, 457 (1964). In saurer Lösung wird zunächst unter Disproportionierung ein äquimolares Gemisch von Leukoverdazyl und Verdazyliumsalz gebildet.

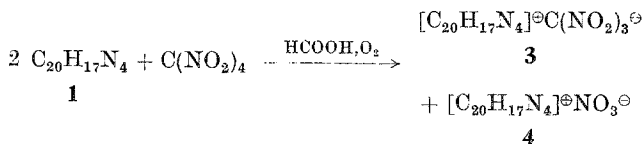
in hoher Ausbeute analysenrein auskristallisiert und bei 162—163° schmilzt.



Die magnetische Messung des Salzes **2** mit einer *Gouyschen* Waage ergibt 6 *Bohrsche* Magnetonen. Dieser Wert entspricht dem Eigenmagnetismus des $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ions (theor. Wert 5,92) und zeigt, daß es sich um ein Doppelsalz handelt, was man z. B. auch bei der Darstellung von Pyrroliumsalzen³ beobachtet.

Mit anderen Metallhalogeniden lassen sich weitere Verdazylium-Doppelsalze erhalten. Präparativ dargestellt haben wir (*Verd*[⊕]=1,3,5-Triphenyl-verdazylium): *Verd*[⊕] AuCl_4^{\ominus} , (*Verd*[⊕])₂ $\text{PdCl}_4^{2\ominus}$ und (*Verd*[⊕])₂- $\text{PtCl}_6^{2\ominus}$. So wie **1** lassen sich — mit Ausnahme von Aminoverdazylen⁴ — verschiedenartige Verdazyle in Verdazylium· FeCl_4 -Salze umwandeln (Tab. 1, S. 1282). Wegen ihrer Bildungsfreudigkeit und Beständigkeit bieten sie sich zur Charakterisierung von Verdazylium-Kationen an. Die Rückverwandlung der Doppelsalze zu den entsprechenden Verdazylen gelingt mit feinverteiltem Silber.

Das sehr reaktive⁵ Tetranitromethan oxydiert 1,3,5-Triphenyl-verdazyl zu Triphenyl-verdazylium[⊕] $\text{C}(\text{NO}_2)_3^{\ominus}$ (**3**) und Triphenyl-verdazylium[⊕] NO_3^{\ominus} (**4**).



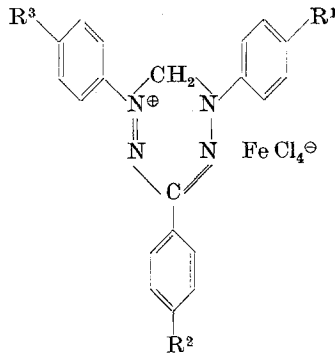
Das formal zu erwartende Verdazyliumnitrit wird durch Luftsauerstoff zum Nitrat oxydiert (während der Umsetzung beobachtet man nitrose Gase). Die Konstitution der Salze **3** und **4** wurde wie folgt gesichert: 1,3,5-Triphenyl-verdazyl in Ameisensäure liefert mit $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ unter Luftzutritt das Salz **3** und mit konz. Salpetersäure das Nitrat **4**. Mit Tetranitromethan oxydierte Verdazyliumsalz-Lösungen geben mit Perchlorsäure die entsprechenden Verdazyliumperchlorate.

³ *W. Diltthey*, J. prakt. Chem. [2] **94**, 53 (1916).

⁴ Unveröffentlicht.

⁵ Vgl. *W. E. Thun*, *D. W. Moore* und *W. R. McBride*, J. Org. Chem. **31**, 923 (1966); *E. Schmidt* und *H. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1529, 1537 (1920).

Tabelle 1. Absorptionsspektren von Verdazylium · FeCl₄-Salzen in HCOOH:CH₃OH = 9:1

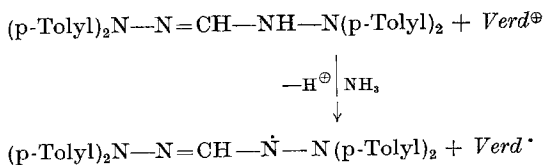


Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ_{\max} (log ϵ)		
8	H	NO ₂	H	340	(4,52)	542 (4,14)
9	H	OCOCH ₃	H	319	(4,37)	550 (4,08)
10	H	H	H	317	(4,34)	548 (4,08)
11	H	OCH ₃	H	331	(4,44)	405 (3,82) 578 (3,90)
12	OCH ₃	H	H	328	(4,25)	403 (3,89) 576 (4,24)
13	OCH ₃	H	OCH ₃	336	(4,17)	415 (4,15) 601 (4,30)
14	OCH ₃	OCH ₃	H	270 (4,34) 337 (4,34)	430 (3,93)	598 (4,13)
15	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	273 (4,40) 344 (4,23)	417 (4,19)	617 (4,22)

In Gegenwart von Basen komproportionieren diamagnetisches Verdazyliumsalz und diamagnetisches Leukoverdazyl zu 2 paramagnetischen Verdazylen:

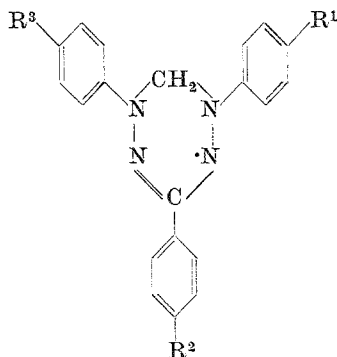


Bei günstigem Redoxpotential lassen sich die Leukoform oder das Kation durch andere Verbindungen ersetzen. So erhält man zum Beispiel aus 1,3,5-Triphenyl-verdazylium-perchlorat und 1,1,5,5-Tetrakis-(p-tolyl)-1,2,4,5-tetraaza-penten⁶ bei Zusatz einer Base 1,3,5-Triphenyl-verdazyl und 1,1,5,5-Tetrakis-(p-tolyl)-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl im Verhältnis 1 : 1 (nachgewiesen durch das Absorptionsspektrum der Reaktionslösung):



⁶ F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Mh. Chem. **97**, 544 (1966).

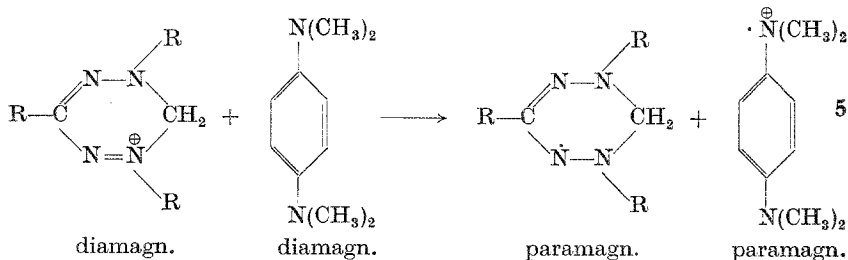
Absorptionsspektren der entsprechenden Verdazyle in Dioxan



λ_{\max} (log ϵ)

243 (4,30)	253 s (4,27)	341 (4,39)	506 (3,73)	734 (3,61) ²
244 (4,15)	282 (4,44)	315 s (4,19)	405 (3,97)	722 (3,66)
244 (4,15)	281 (4,40)	318 (4,15)	402 (3,95)	720 (3,66) ²
246 (4,15)	281 (4,48)	318 s (4,18)	385 (3,97)	732 (3,62)
244 (4,19)	287 (4,42)		409 (3,98)	728 (3,70)
244 (4,26)	289 (4,43)		419 (4,00)	738 (3,73)
244 (4,20)	286 (4,49)	320 s (4,13)	392 (3,97)	741 (3,64) ²
244 (4,24)	288 (4,51)	320 s (4,14)	398 (4,01)	750 (3,71) ²

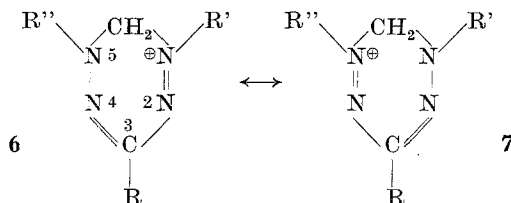
Solche Umladungen zwischen 2 diamagnetischen Verbindungen zu 2 Radikalen sind auch ohne Zusatz einer Base möglich, wenn der Elektronendonator ein Radikal-Kation bilden kann. Bei Zusatz von Tetramethyl-p-phenylendiamin (Elektronendonator) zu einem violetten Verdazyliumsalz (Elektronenacceptor) erfolgt sofort ein Farbumschlag nach blau. Arbeitet man in Benzol, so kristallisiert das Perchlorat von *Wursters* Blau (5) analysenrein aus:



Verdazylium-Salze lassen sich als Aza-cyanin-Farbstoffe auffassen⁷, wobei zwei —CH = -Gruppen durch zwei —N= ersetzt sind; die Methylenebrücke verknüpft die Endglieder der Aza-cyanin-Kette zu einem Sechs-

⁷ Vgl. dazu *S. Dähne*, Z. Chem. 5, 441 (1965).

ring und fixiert das System in *cis-cis*-Anordnung. Die niedrige Anregungsenergie des für die Farbe verantwortlichen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs beruht in beiden Fällen auf der hohen Ladungsresonanz von zwei symmetrischen Hauptgrenzstrukturen (z. B. 6 und 7).



Die Lage der längstwelligsten Bande hängt von den Substituenten in 1- und 5-Stellung ab. Das zeigt für $R^1 = R^3$ der Übergang von **10** zu **13** mit einer Rotverschiebung um $53 \text{ m}\mu$ (Tab. 1). Bei Substituenten (R^1 und R^3) mit ungefähr gleicher Elektronendonatoreigenschaft (Basizität) sollte die Mittelwertsregel⁸ für Polymethinfarbstoffe gelten. Wie Vergleiche von **12** mit **10** und **13** sowie von **14** mit **11** und **15** in Tab. 1 zeigen, ergeben sich nur geringe Abweichungen vom erwarteten Mittelwert.

Großen Einfluß auf die Lage der längstwelligsten Bande hat der *meso*-Substituent R, dessen koplanare Einstellung ($R = \text{Phenyl}$) zum Verdazylring sterisch unbehindert ist.

In der Verdazyl-Reihe findet man beim Übergang von $R = \text{H}$ ($\lambda_{\text{max}1} = 658 \text{ m}\mu$ in Dioxan) zu $R = \text{Phenyl}$ (**10**) eine bathochrome Verschiebung von $62 \text{ m}\mu$, in der Verdazylum-salz-Reihe von $42 \text{ m}\mu$. Diese Verschiebungen sind bedingt durch die Erweiterung des Konjugationssystems, die den tiefsten angeregten Zustand stärker stabilisiert als den Grundzustand (Verminderung der Anregungsenergie). Während aus gleichen Gründen jeder bisher untersuchte Substituent in 4-Stellung des Phenylrestes (R^2 in Tab. 1) in der Verdazylreihe bathochrom wirkt, wirken in der Verdazylum-salz-Reihe nur Substituenten mit Elektronendonator-Eigenschaften (OCH_3 , **11**, **14**, **15**) in diesem Sinne. Substituenten, welche die Elektronendichte im aromatischen Ring vermindern (**8**, NO_2), erhöhen die Energie des tiefsten angeregten Zustands und wirken hypsochrom (**8** \rightarrow **10**). Substituenten in 6-Stellung haben wie in der Verdazylreihe^{2, 9} nur geringen Einfluß.

Wir danken Frau *M. Jenne-Röhm* für ihre experimentelle Mitarbeit. Fräulein *E. Crummenerl* und Herrn *G. Riethmüller* sind wir für die vielen, manchmal schwierigen Mikrobestimmungen zu Dank verpflichtet.

⁸ B. Beilenson, N. J. Fisher und F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. [London] A **163**, 138 (1937).

⁹ R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Mh. Chem. **97**, 846 (1966).

Experimenteller Teil

Verdazyle

1,5-Diphenyl-3-(4-acetoxy-phenyl)-verdazyl

5 g N,N'-Diphenyl-C-(4-acetoxy-phenyl)-formazan¹⁰, 15 g KHSO₄ und 150 cm³ 38proz. Formaldehyd wurden in 500 cm³ DMF 1 Stde. gerührt. Dann wurde abfiltriert und mit 900 cm³ 2*n*-NH₃ alkalisch gemacht. Die grüne Lösung wurde mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphase 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Aceton/Methanol 3,5 g (68%) grüne Kristalle, Schmp. 149—150°.

C₂₂H₁₉N₄O₂. Ber. C 71,14, H 5,16, N 15,09.
Gef. C 71,39, H 5,14, N 15,22.

1,5-Diphenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-verdazyl

a) 1 g N,N'-Diphenyl-C-(4-acetoxy-phenyl)-formazan¹⁰, 10 g pulv. BaO, 300 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 5 cm³ CH₃J in 100 cm³ DMF wurden 24 Stdn. gerührt. Die Reaktionsmischung nahmen wir in Benzol auf, schüttelten die Benzolphase 3mal mit Wasser aus und dampften i. Vak. ein. Der Rückstand wurde in 15 cm³ DMF auf 100° erhitzt (Farbumschlag olive → leuchtend grün) und das Verdazyl mit Methanol/Wasser gefällt. Aus Aceton/Methanol/Wasser 350 mg dunkelgrüne Prismen, Schmp. 127—128°.

C₂₁H₁₉N₄O. Ber. C 73,44, H 5,58, N 16,32.
Gef. C 73,67, H 5,40, N 16,30.

b) 5 g N,N'-Diphenyl-C-(4-methoxy-phenyl)-formazan, 10 g KHSO₄ und 50 cm³ 38proz. CH₂O in 200 cm³ DMF wurden 2 Stdn. gerührt. Die filtrierte Reaktionsmischung versetzten wir bis zur alkalischen Reaktion mit ca. 60 cm³ 2*n*-NaOH und fällten das Reaktionsprodukt mit Eis. Aus Aceton/Methanol 3,25 g (63%) grüne Prismen, Schmp. 129°; Mischprobe mit a) 128—129°.

1,3-Diphenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-verdazyl

5 g N,C-Diphenyl-N'-(4-methoxy-phenyl)-formazan, 10 g KHSO₄ und 50 cm³ 38proz. CH₂O in 200 cm³ DMF wurden 30 Min. gerührt. Dann wurde abfiltriert, mit 25 cm³ 38proz. CH₂O versetzt, mit 2*n*-NaOH alkalisch gemacht und wie oben aufgearbeitet. Aus Aceton/Methanol 2,85 g (55%) grüne Kristalle, Schmp. 119—120°.

C₂₁H₁₉N₄O. Gef. C 73,73, H 5,70, N 16,48.

3-Phenyl-1,5-bis-(4-methoxy-phenyl)-verdazyl

Analog aus 5,4 g C-Phenyl-N,N'-(4-methoxy-phenyl)-formazan¹¹, 10 g KHSO₄ und 50 cm³ 38proz. CH₂O in 200 cm³ DMF. Aus Aceton/Methanol 3,5 g (62%) dunkelgrüne Stäbchen, Schmp. 143—144°.

C₂₂H₂₁N₄O₂. Ber. C 70,75, H 5,67, N 15,00.
Gef. C 71,18, H 5,81, N 14,75.

¹⁰ Dargestellt durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 4-Acetoxybenzaldehyd-phenylhydrazon in DMF/Pyridin. Dunkelrote Plättchen, Schmp. 168—170°.

C₂₁H₁₈N₄O₂. Ber. C 70,37, H 5,06. Gef. C 70,41, H 4,84.

¹¹ Dargestellt durch Kupplung von diazotiertem p-Anisidin mit Benzaldehyd-4-methoxy-phenylhydrazon in DMF/Pyridin, Schmp. 159—160°.

C₂₁H₂₀N₄O₂. Ber. C 69,98, H 5,59. Gef. C 69,99, H 5,93.

Verdazyliumsalze

1,3,5-Triphenyl-verdazylium · FeCl₄

350 mg Triphenylverdazyl in 25 cm³ Ameisensäure versetzten wir mit 1 g FeCl₃ · 6 H₂O in 0,5 cm³ Wasser. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt: 450 mg dunkelrot-braune Kristalle, Schmp. 162—163°.

C₂₀H₁₇N₄ · FeCl₄. Ber. C 47,00, H 3,35, Fe 10,93, N 10,96.
Gef. C 47,36, H 3,55, Fe 10,70, N 11,31.

1,3,5,6-Tetraphenyl-verdazylium · FeCl₄

Dunkelbraune Kristalle, Schmp. 139—140°. λ_{max}¹²: 550 (12300), 323 (42900).

C₂₆H₂₁N₄ · FeCl₄. Ber. C 53,18, H 3,60, Fe 9,51, N 9,54.
Gef. C 53,28, H 3,63, Fe 9,08, N 9,43.

6-Äthynyl-1,3,5-triphenyl-verdazylium · FeCl₄

Violette Kristalle, Schmp. 124—125°. λ_{max}¹²: 553 (12000), 318 (16200).

C₂₂H₁₆N₄ · FeCl₄. Ber. C 49,48, H 3,02, Fe 10,46, N 10,49.
Gef. C 49,73, H 3,24, Fe 10,10, N 10,19.

1,5-Diphenyl-verdazylium · FeCl₄

Violette Prismen, Schmp. 133—134°. λ_{max}¹²: 506 (15000), 349 (6400).

C₁₄H₁₃N₄ · FeCl₄. Ber. C 38,66, H 3,01, Fe 12,84, N 12,88.
Gef. C 38,74, H 2,97, Fe 12,31, N 13,15.

1,5-Diphenyl-3-(4-nitro-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Violette Kristalle, Schmp. 161—162°.

C₂₀H₁₆N₅O₂ · FeCl₄. Ber. C 43,20, H 2,90, Fe 10,04, N 12,60.
Gef. C 43,07, H 2,88, Fe 9,76, N 12,57.

1,5-Diphenyl-3-(4-acetoxy-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Violette Kristalle, Schmp. 162°.

C₂₂H₁₉N₄O₂ · FeCl₄. Ber. C 46,43, H 3,37, Fe 9,81, N 9,85.
Gef. C 46,34, H 3,46, Fe 9,87, N 9,94.

1,5-Diphenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Schwarze Kristalle, Schmp. 145—146°.

C₂₁H₁₉N₄O · FeCl₄. Ber. C 46,61, H 3,54, Fe 10,32, N 10,36.
Gef. C 46,39, H 3,53, Fe 10,55, N 10,44.

1,3-Diphenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Violette Stäbchen, Schmp. 147—148°.

C₂₁H₁₉N₄O · FeCl₄. Ber. C 46,61, H 3,54, Fe 10,32, N 10,36.
Gef. C 46,42, H 3,45, Fe 10,45, N 10,43.

¹² Lösungsmittel HCOOH, Werte in mμ (ε).

3-Phenyl-1,5-bis-(4-methoxy-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Violette Nadeln, Schmp. 143°.

C₂₂H₂₁N₄O₂ · FeCl₄. Ber. C 46,27, H 3,71, Fe 9,78, N 9,81.
Gef. C 45,73, H 3,71, Fe 9,93, N 9,58.

1-Phenyl-3,5-bis-(4-methoxy-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Schwarze Kristalle, Schmp. 128°.

C₂₂H₂₁N₄O₂ · FeCl₄. Ber. C 46,27, H 3,71, Fe 9,78, N 9,81.
Gef. C 46,08, H 3,40, Fe 10,17, N 9,88.

1,3,5-Tris-(4-methoxy-phenyl)-verdazylium · FeCl₄

Schwarze Kristalle, Schmp. 150°.

C₂₃H₂₃N₄O₃ · FeCl₄. Ber. C 45,95, H 3,86, Fe 9,29, N 9,32.
Gef. C 46,29, H 3,85, Fe 9,00, N 9,28.

*[1,3,5-Triphenyl-verdazylium]*₂ · PdCl₄

150 mg Triphenylverdazyl in 5 cm³ HCOOH blieben 2 Tage bei Raumtemp. stehen. Dann setzten wir 500 mg PdCl₂, in möglichst wenig konz. HCl und HCOOH gelöst, zu und saugten nach 5 Stdn. das ausgefallene violette Kristallisat ab: 110 mg, Schmp. 183—184°. λ_{max}¹²: 548 (23 200), 315 (41 800).

(C₂₀H₁₇N₄)₂PdCl₄. Ber. C 54,91, H 3,92, N 12,81.
Gef. C 54,76, H 4,03, N 12,93.

*[1,3,5-Triphenyl-verdazylium]*₂ · PtCl₆

200 mg Triphenylverdazyl in 10 cm³ HCOOH versetzten wir mit 250 mg PtCl₄ · 5 H₂O in 0,5 cm³ Wasser und saugten nach 12 Stdn. das ausgefallene Salz ab: 330 mg violette Prismen, Schmp. 183—184°. λ_{max}¹²: 548 (23 100), 315 (41 600).

(C₂₀H₁₇N₄)₂PtCl₆. Ber. C 46,43, H 3,31, N 10,83, Pt 18,86.
Gef. C 45,86, H 3,22, N 10,93, Pt 18,88.

1,3,5-Triphenyl-verdazylium · AuCl₄

150 mg Triphenylverdazyl in 5 cm³ HCOOH blieben 1 Tag bei Raumtemp. stehen, dann wurde 1 cm³ 10proz. wäßr. AuCl₃-Lösung zugesetzt und nach 5 Stdn. abgesaugt. Aus Methanol/Benzin 220 mg violette Nadeln, Schmp. 163—164°; λ_{max}¹²: 547 (12 000), 317 (25 600).

C₂₀H₁₇N₄ · AuCl₄. Ber. C 36,81, H 2,63, Au 30,22, N 8,59,
Gef. C 36,95, H 2,72, Au 30,18, N 8,50.

1,3,5-Triphenyl-verdazyl + Tetranitromethan

1,57 g Triphenylverdazyl in 100 cm³ CHCl₃ wurden unter Umschütteln mit 500 mg Tetranitromethan in 20 cm³ CHCl₃ versetzt und 100 cm³ CCl₄ + 20 cm³ Ligroin zugegeben. Nach 1 Stde. bei 0° saugten wir 950 mg (86%) violette Stäbchen (Schmp. [Zers.] 113—114°) ab, die, aus Methanol/Benzin umkristallisiert, bei 123° verpuffen. Mischprobe mit 1,3,5-Triphenyl-verdazylium[⊕](NO₂)₃[⊖]: Zersp. 123°, IR-Spektrum identisch.

Absorptionsmaxima in Methanol, $m\mu$ (ϵ): 539 (11500), 347 (23600), 318 (24900), 242 (20800).

$C_{20}H_{17}N_4 \cdot C(NO_2)_3$. Ber. C 54,43, H 3,70, N 21,16.
Gef. C 54,59, H 3,64, N 21,28.

Dem Filtrat wurde weiter Ligroin zugesetzt, die geringe Fällung abgetrennt und i. Vak. (Bad 20°) abgedampft. Den Rückstand behandelten wir mit wenig Benzol und saugten ab (500 mg). Aus Methanol/Benzin violette Prismen, Schmp. 141—142°. Mischprobe mit *1,3,5-Triphenyl-verdazylium-nitrat* ohne Depression; IR-Spektrum identisch.

$C_{20}H_{17}N_4 \cdot NO_3$. Ber. C 63,99, H 4,56, N 18,66.
Gef. C 64,34, H 4,65, N 18,66.

1,3,5-Triphenyl-verdazylium-nitrat

300 mg Triphenylverdazyl in 50 cm³ Methanol wurden mit 70 mg rauch. HNO₃ versetzt, zum Sieden erhitzt und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand behandelten wir mit wenig Benzol und saugten ab. Aus Methanol/Benzin 150 mg violette Prismen, Schmp. 139—140°.

Absorptionsmaxima in Methanol, $m\mu$ (ϵ): 539 (11300), 314 (21200), 244 (15300).

$C_{20}H_{17}N_4 \cdot NO_3$. Ber. C 63,99, H 4,56, N 18,66.
Gef. C 63,85, H 4,39, N 19,05.

1,3,5-Triphenyl-verdazylium[⊕]C(NO₂)₃[⊖]

1,2 g Trinitromethan und 1 g Triphenylverdazyl, in 100 cm³ CHCl₃ gelöst, wurden 48 Stdn. unter Luftzutritt gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde CCl₄ (50 cm³) zugesetzt und mit Ligroin gefällt: 950 mg violette Kristalle. Aus Methanol/Ligroin Zersp. 124°.

$C_{20}H_{17}N_4 \cdot C(NO_2)_3$. Ber. C 54,43, H 3,70, N 21,16.
Gef. C 54,13, H 3,75, N 21,03.

1,5-Diphenyl-verdazylium-perchlorat

474 mg 1,5-Diphenyl-verdazyl in 10 cm³ HCOOH wurden mit 196 mg C(NO₂)₄ oxydiert, 20 cm³ 70proz. HClO₄ zugesetzt und mit wenig Wasser gefällt: 530 mg (79%) schwarze Kristalle, Schmp. 153—154° (Zers.).

$C_{14}H_{13}N_4 \cdot ClO_4$. Ber. C 49,93, H 3,89, N 16,64.
Gef. C 49,96, H 3,84, N 16,58.

1,3,5-Triphenyl-verdazylium-perchlorat

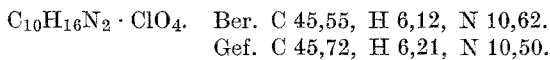
945 mg Triphenylverdazyl in 20 cm³ HCOOH wurden mit 300 mg C(NO₂)₄ oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zusatz von 70proz. HClO₄ gefällt: 1,15 g (93%) violette Kristalle, Zersp. 177°.

$C_{20}H_{17}N_4 \cdot ClO_4$. Ber. C 58,18, H 4,15, N 13,57.
Gef. C 57,90, H 4,22, N 13,28.

Umsetzung von Triphenylverdazyliumperchlorat mit Tetramethyl-p-phenylendiamin

413 mg 1,3,5-Triphenyl-verdazylium-perchlorat und 164 mg N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin in 50 cm³ trockenem Benzol wurden 30 Min.

bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen: 180 mg (68%) violette Kristalle, Schmp. 129—130°. Das UV-Spektrum ist mit dem von *Wursters Blau*¹³ identisch.



Das Filtrat (*nicht einengen, Zersetzung!*) wurde über Al_2O_3 (*Brockmann*) mit Benzol chromatographiert. Der Abdampfrückstand der grünen Zone ergab aus Methanol 190 mg (61%) Triphenylverdazyli, Schmp. 141—142°, (Mischprobe).

¹³ *A. C. Albrecht und W. T. Simpson, J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4454 (1955).