

Stabile N-haltige Biradikale und Triradikale

(7. Mitt. über Verdazyle)¹

Von

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

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Februar 1966)

Darstellung und Eigenschaften von kristallisierten freien Radikalen, die zwei und drei Verdazyl-Ringsysteme pro Molekül enthalten, werden beschrieben. Während der Paramagnetismus der drei dargestellten Triradikale 3 ungepaarten Elektronen entsprach und bis 77° K unverändert blieb, fand sich unter den neun dargestellten Biradikalen eines, das beim Abkühlen reversibel diamagnetisch wurde. Die Absorptionsspektren und ESR-Spektren werden im Zusammenhang mit Strukturfragen diskutiert.

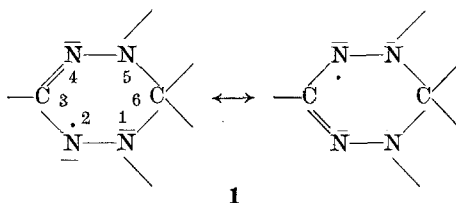
The preparation and properties of crystalline free radicals containing two or three „verdazyl“-groups per molecule are described. Though the paramagnetism of the three triradicals, corresponding to three unpaired electrons, remained unchanged when cooled to a temperature of 77° K, one of the nine biradicals showed a reversible change to diamagnetic form under these conditions. The absorption and ESR spectra are related to the structures of the radical species.

Die Bildungsfreudigkeit der Verdazyle auf verschiedenen Synthesewegen² hat die Darstellung von Verbindungen möglich gemacht, in denen zwei und drei derartige paramagnetische Zentren miteinander verknüpft sind. Das System des Verdazyls (1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,4,5-tetrazyl)

¹ Vorgetragen aus Anlaß des 60. Geburtstages von Herrn Prof. Dr. *Eugen Müller* vor dem Ortsverband Tübingen der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 25. 6. 1965. 5. Mitt.: *R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann*, *Angew. Chem.* **77**, 43 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 72 (1965). 6. Mitt.: *R. Kuhn und G. Fischer-Schwarz*, *Mh. Chem.* **97**, 517 (1966).

² *R. Kuhn und H. Trischmann*, *Mh. Chem.* **95**, 457 (1964).

bietet Verknüpfungsmöglichkeiten in 1-, 3-, 5- und 6-Stellung, wobei aus Symmetriegründen 1- und 5-Stellung identisch sind (1):



Zur Darstellung von Biradikalen konnten alle angeführten Möglichkeiten ausgenutzt werden. Die Verknüpfung von Verdazyresten über eine π -Elektronenbrücke (z. B. 1,4-Phenylen) zwischen den 1(5)- oder 3-Stellungen ließ, wenn sich die Teilsysteme koplanar einstellen können, größere π -Elektronensysteme erwarten, deren ungepaarte Elektronen mehr oder weniger in Wechselwirkung treten können.

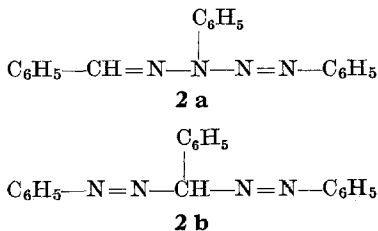
Darstellung

Formazane: Zur Gewinnung reiner Bis- und Trisformazane, deren Löslichkeit sehr gering ist, haben wir bekannte Darstellungsverfahren³ modifiziert. Auf üblichem Weg erhält man zwar Reaktionsprodukte mit richtigen Analysenwerten, doch erreicht die beobachtete Absorption des Formazan-Chromophors bei 480—490 m μ nur selten die erwartete Extinktion. Kupplung der Aldehyd-arylhydrazone in *DMF**/Pyridin statt in Äthanol/Pyridin/Natriumacetat verhindert ein *vorzeitiges Ausfallen* von Reaktionsprodukten, so daß alle aufeinander folgenden Reaktionsschritte (Kupplungen und Umlagerungen⁴) ablaufen können.

* *DMF* = Dimethylformamid

³ A. W. Nineham, Chem. Reviews **55**, 355, 379 (1955).

⁴ Vgl. R. Pütter, Houben-Weyl-Müller, Meth. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 633 (1965), Thieme, Stuttgart (1955). Die bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Benzaldehydphenylhydrazon im pH-Bereich 3—8 entstehende Zwischenverbindung⁵ ist kein Tetrazen (**2 a**), sondern ein Bis-(arylazo)-phenyl-methan (**2 b**). UV-Spektrum in Dioxan: 410 m μ ($\epsilon = 450$), 278 m μ ($\epsilon = 23300$). IR-Spektrum in KBr: scharfe aliphatische C—H-Absorption bei 2910 cm⁻¹.

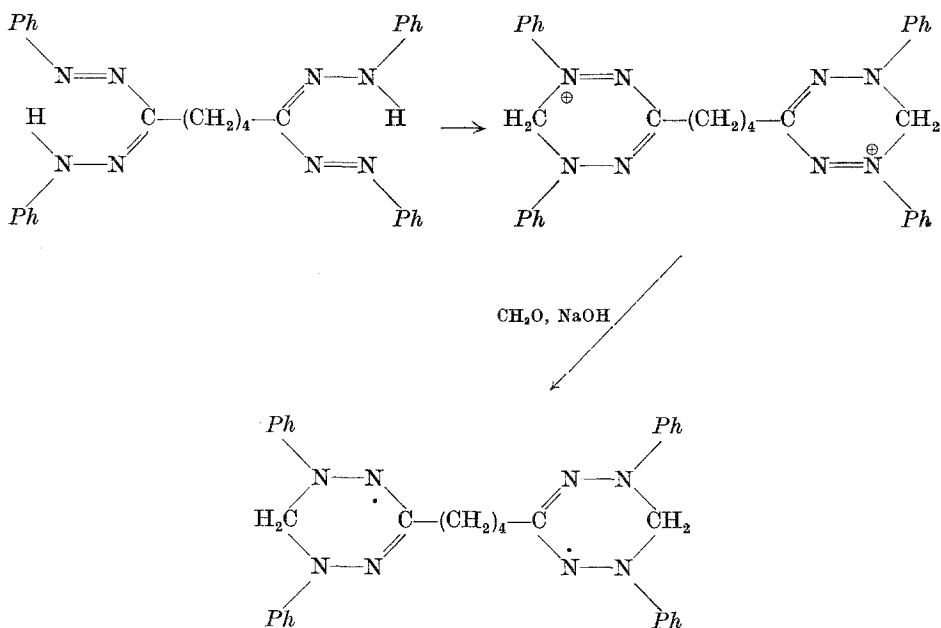


⁵ M. Busch und H. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1162 (1926); H. Hauptmann und A. C. De Mello Périssé, Chem. Ber. **89**, 1081 (1956).

Bei der Darstellung der Trisformazane haben wir die wäßrige Diazoniumsalzlösung durch kristallisierte Aryldiazoniumsalze ersetzt. Die nahezu unlöslichen Trisformazane ließen sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren; zur Reinigung haben wir sie mit *DMF* ausgekocht.

Verdazyle: Wir haben zwei Wege benutzt, um entsprechende Formazane in Bis- und Trisverdazyle überzuführen:

1. Umsetzung von Bisformazanen mit wäßrigem 40proz. Formaldehyd (oder mit Paraformaldehyd) und KHSO_4 in *DMF*². Dabei entstehen unter Cyclisierung direkt die entsprechenden Verdazyliumsalze, die anschließend mit Formaldehyd und Lauge (oder Ammoniak) zu den Verdazylen reduziert werden.



Ph = Phenyl

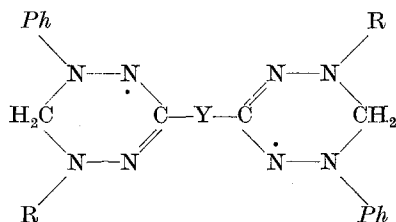
3

Mit diesem Verfahren haben wir verschiedene 3,3-*verknüpfte* Bisverdazyle (Tab. 1) dargestellt. Beim 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-butan (3) sind die Verdazylreste durch eine elektronisch isolierende Tetramethylen-Brücke miteinander verbunden. Es sollte im Sinne *E. Müllers*⁶ ein „Doppelradikal“ sein mit einer nur geringen Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen. Anders liegen die Verhältnisse beim 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (4) und 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-

⁶ *E. Müller*, Houben-Weyl-Müller, Meth. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. III, Tl. 2, S. 932, Thieme, Stuttgart, 1955.

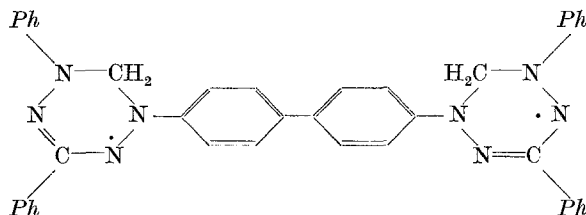
verdazyl-3-yl]-benzol (5). Hier sind die Verdazyle durch eine π -Elektronenbrücke (1,3-Phenylen und 1,4-Phenylen) miteinander verknüpft. Die koplanare Einstellung der Verdazylsysteme ist sterisch nicht behindert.

Tabelle 1. 3,3'-verknüpfte Bisverdazyle der allgemeinen Formel



Y	R	Schmp., °C (Zers.)	λ_{\max_1} in Dioxan m μ	ϵ
3 (CH ₂) ₄	C ₆ H ₅	184—185	675	9850
4 C ₆ H ₄ (m)	C ₆ H ₅	184—185	719	8200
5 C ₆ H ₄ (m)	CH ₃ —C ₆ H ₄ (p)	163—164	725	8000
6 C ₆ H ₄ (m)	CH ₃ O—C ₆ H ₄ (p)	131—132	729	8350
7 C ₆ H ₄ (p)	C ₆ H ₅	195—196	732	7400
8 C ₆ H ₄ (p)	CH ₃ —C ₆ H ₄ (p)	164—165	738	7700
9 C ₆ H ₄ (p)	CH ₃ O—C ₆ H ₄ (p)	157	742	8350

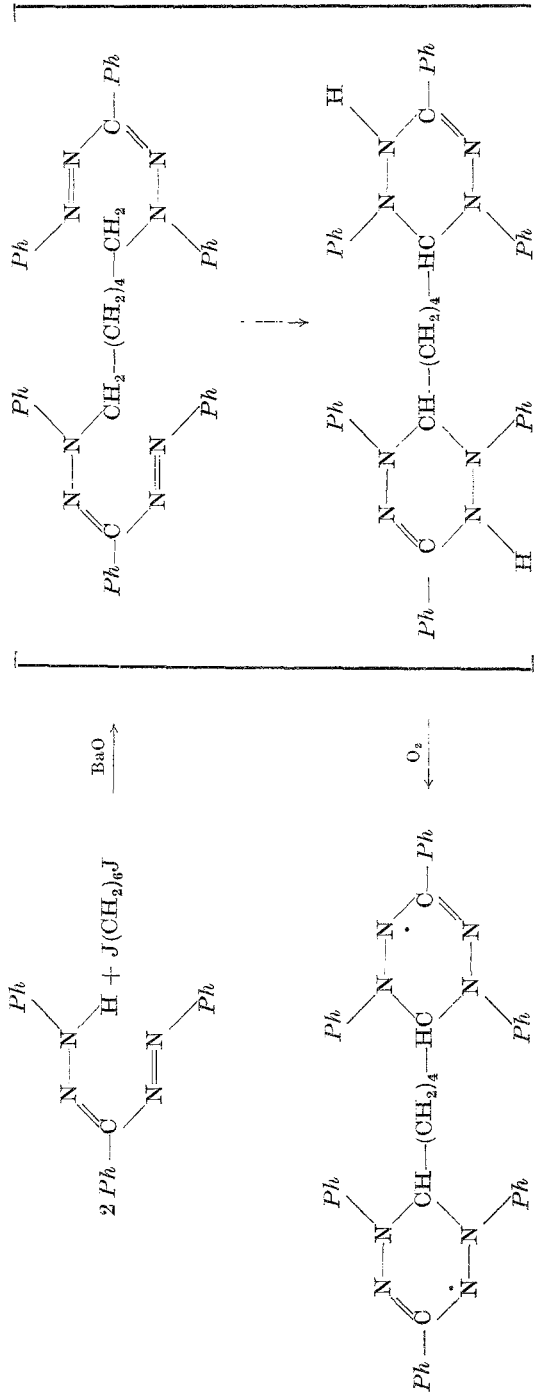
Eine 5,5'-(1,1')-Verknüpfung von zwei Verdazylsystemen durch 4,4'-Biphenylen als π -Elektronenbrücke erkennt man im 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (10).



10

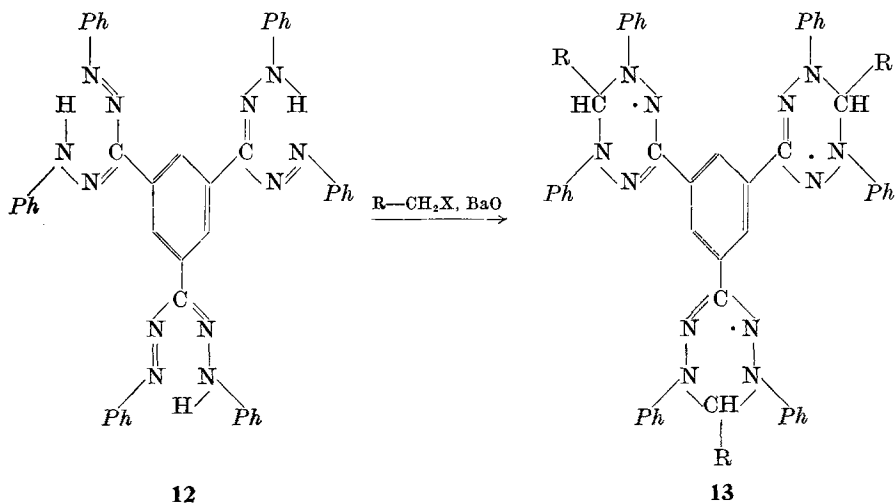
2. Umsetzung von Mono-, Bis- und Trisformazanen mit Alkylhalogeniden und Bariumoxid in DMF². Die entstehenden N-Alkyl-formazane cyclisieren sich (spontan oder beim Erhitzen auf ca. 100°) zu den Leukoverbindungen, die bei Zutritt von Luft in die entsprechenden Verdazyle übergehen.

Setzt man auf diese Weise 2 Mol Triphenylformazan mit 1 Mol 1,6-Dijodhexan um, so erhält man 1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazyl-6-yl]-butan (11) als Beispiel einer 6,6'-Verknüpfung. Biradikale des Typs 11 sollten eine nur geringe Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elek-



tronen besitzen, da die tetraedrischen C-Atome in 6-Stellung keine durchgehende Konjugation zulassen.

Dieses Alkylierungsverfahren hat auch die Darstellung von *Tri-radikalen* möglich gemacht. Aus 1,3,5-Tris-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol (**12**) erhielten wir mit BaO und Alkylhalogeniden die in Tab. 2 aufgeführten Trisverdazyle, die 10 in Konjugation stehende Sechsringe (7 Benzolkerne und 3 Heterocyklen) enthalten.



Die Absorptionsspektren aller dargestellten Bi- und Triradikale sind konzentrationsunabhängig und erfüllen das *Beersche Gesetz*. In vielen Fällen sind Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Osmometer Mechrolab möglich gewesen, die alle den Werten für monomere Biradikale entsprechen.

Tabelle 2. Triradikale der allgemeinen Formel **13**

R	Schmp., °C (Zers.)	λ_{max} , in DMF m μ	ϵ
14 —H	242—243	721	12 500
15 —CH ₃	279—280	725	13 100
16 —CH ₂ —	220—221	705	11 800

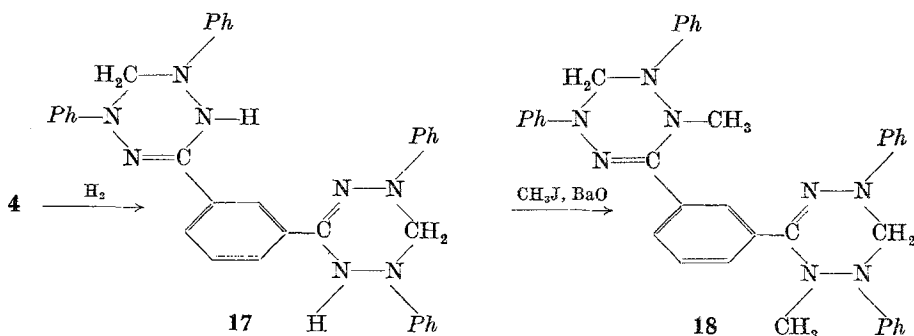
Reinheitskriterien: Für die Bestimmung der Anzahl ungepaarter Elektronen pro Molekül hat sich die Mikrohydrierung⁷ der Bi- und Triradikale besonders bewährt. Mit grauem 5proz. Pd/BaSO₄ werden die

⁷ R. Kuhn und E. F. Möller, *Angew. Chem.* **47**, 145 (1934).

Bis- und Trisverdazyle innerhalb weniger Minuten unter Aufnahme von 1,0 bzw. von 1,5 Mol H_2 zu den entsprechenden Leukoverbindungen hydriert (17). Bis auf eine Ausnahme (10, s. S. 528) entspricht die Wasserstoffaufnahme genau der Anzahl ungepaarter Elektronen im Molekül. In den Fällen 3, 4, 9 und 14 haben wir mit einer magnetischen Waage (Tab. 4) die paramagnetische Suszeptibilität der Festsubstanz bestimmt und die Werte der Mikrohydrierung bestätigt gefunden. Im Falle des konjugierten Biradikals 10 ergab die magnetische Waage einen geringeren Radikalgehalt als die Mikrohydrierung. In vielen Fällen sind die ϵ -Werte der Absorptionsspektren ein weiteres Reinheitskriterium.

Chemische Eigenschaften

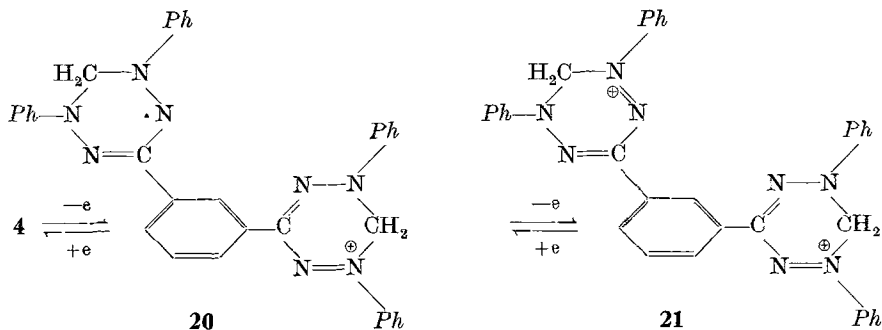
Stabilität: Die dargestellten Bi- und Triradikale haben sich in Substanz seit 1—2 Jahren als stabil erwiesen. Nur bei den OCH_3 -haltigen Biradikalen (6 und 9 der Tab. 1) beobachtet man nach mehreren Monaten Zersetzung. Die thermische Empfindlichkeit der Biradikale nimmt mit der Natur der p-Substituenten im N-ständigen Phenylring in folgender Reihe zu: 4 (H) < 5 (CH_3) < 6 (OCH_3), ebenso 7 (H) < 8 (CH_3) < 9 (OCH_3). Diese abnehmende Stabilität mit zunehmender Elektronendonatoreigenschaft des p-Substituenten ist wahrscheinlich der Grund für das Mißlingen von Versuchen, reine Triradikale, ausgehend von 1,3,5-Tris-[N-phenyl-N'-(4-methoxy-phenyl)-formazyl-(C)]-benzol und 1,3,5-Tris-[N-phenyl-N'-(4-tolyl)-formazyl-(C)]-benzol, durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden darzustellen.



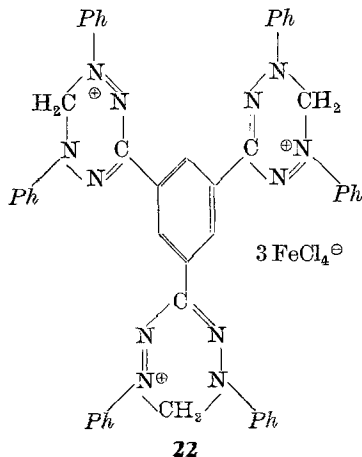
Reduktion: Bei der katalytischen Hydrierung genügt schon 0,02proz. $Pd/BaSO_4$, um die Bis- und Trisverdazyle in die Leukoverbindungen (17) überzuführen. Die vom Katalysator abfiltrierten Lösungen liefern bei Luftzutritt wieder die grünen Radikale. Die Leukoverbindungen wurden in zwei Fällen (4 und 7) mit Methyljodid und Bariumoxid umgesetzt und die oxydationsunempfindlichen N-Methylverbindungen (18 und 19) kristallisiert erhalten.

Auch H_2S und Thiophenol entfärben in wenigen Minuten benzolische Bis- und Trisverdazyl-Lösungen. Mit O_2 werden die grünen Radikale zurückerhalten.

Oxydation: Die reversible polarographische Oxydation⁸ in *DMF* führt über das violette Monoradikal-Monokation **20**, das ein typisches Monoverdazyl-ESR-Spektrum mit 9 Linien besitzt, zum diamagnetischen Dikation **21**.



Bis-verdazylumsalze des Typs **21** werden aus den Biradikalen mit der äquivalenten Menge Br_2 erhalten. Das Halogen übernimmt schlagartig das ungepaarte Elektron. Präparative Versuche, Monoradikal-Monokationsalze des Typs **20** darzustellen (aus 1 Mol Biradikal und $\frac{1}{2}$ Mol Br_2), haben Bis-verdazylumsalz und Ausgangsbiradikal ergeben.



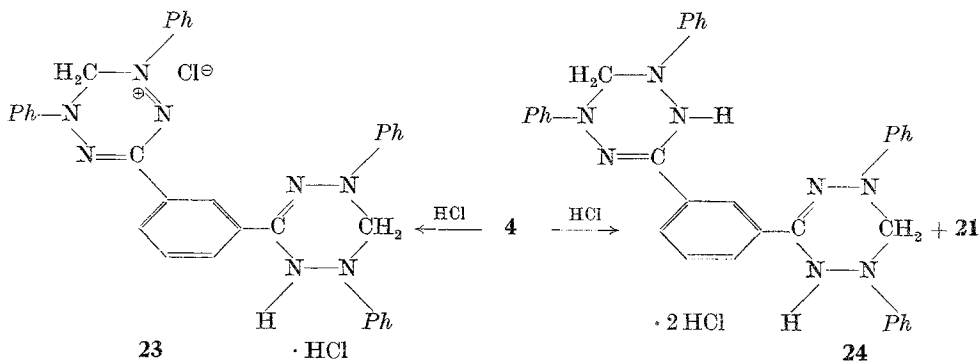
Auffallend ist die Bildungsfreudigkeit und Beständigkeit der *Verdazylum-FeCl₄-Salze*, die wir zur Charakterisierung der Kationen von Bis- und Trisverdazylen benutzt haben. Diese Salze (**22**) kristallisieren

⁸ R. Kuhn und P. H. H. Fischer, *Angew. Chem.* **76**, 691 (1964).

bei Zusatz von FeCl_3 zu violetten (s. u.) Verdazyl-Lösungen in Ameisensäure sofort analysenrein aus. Sie ergeben beim Lösen in Dioxan unter Zusatz von 70proz. Perchlorsäure und Fällen mit Wasser die entsprechenden Verdazyliumperchlorate.

Alle dargestellten Radikale sind stabil gegenüber O_2 . Bei Zusatz von Peroxiden, z. B. von Cumolhydroperoxid, zu 1,4-Bis-[1,3,5-triphenylverdazyl-6-yl]-butan in Benzol entstehen blaugrüne, noch paramagnetische Lösungen, die sich bald unter Farbaufhellung weiter verändern.

Disproportionierung in Säuren: Wie Monoverdazyle² und Tetraaza-pentenyle⁹ disproportionieren Bis- und Trisverdazyl-Lösungen bei Zusatz starker Säuren zu Verdazylium-Kationen und Salzen der Leukoverbindungen. Es ist ungeklärt, ob dabei z. B. aus **4** das Monoleuko-Monokation **23** oder die Dileuko-Verbindung **24** und das Dikation **21** entsteht.




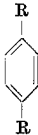
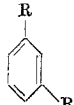
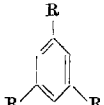
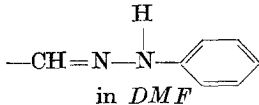
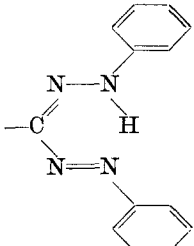
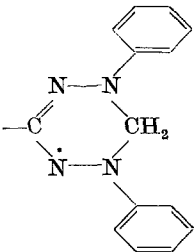
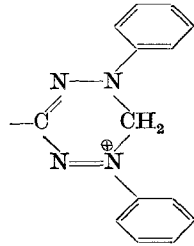
Physikalische Eigenschaften

Absorptionsspektren: In Tab. 3 sind 4 Reihen von untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Lage und Intensität der Vorbande und 1. Hauptbande der Aldehyde ($\text{R} = \text{CHO}$) entsprechen den Verschiebungsregeln¹⁰ für substituierte Benzole. Bei den folgenden N-haltigen Aldehydderivaten wird die Wechselwirkung zwischen den Substituenten geringer. Unter der Annahme, daß die Richtung des Übergangsmomentes mit der Bindung des Substituenten R an dem Phenylring zusammenfällt, waren bathochrome Verschiebungen und verstärkte Intensitäten (im Vergleich zum Grundkörper R—Phenyl) zu erwarten, wenn die Substituenten in p-Stellung angeordnet sind. Bei m-Stellung der N-haltigen

⁹ R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Angew. Chem.* **76**, 230 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 232 (1964). F. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Mh.* **97**, 554 (1966).

¹⁰ L. Doub und J. H. Vandenberg, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2414 (1949); **69**, 2714 (1947); Th. Förster, *Z. Naturforsch.* **2 a**, 149 (1947).

Tabelle 3. Absorptionsspektren: $m\mu$ ($\log \epsilon$).

R				
—CHO in Äthanol	244 (4,11) 279 (2,98)	254 (4,22) 298 _s (3,14)	225 (4,28) 243 _s (4,1) 290 (3,01)	227 (4,34) 245 _s (4,08) 293 (2,99)
 in DMF	307 (4,00) 350 (4,35)	305 (4,01) 405 (4,73)	307 (4,31) 360 (4,61)	306 (4,42) 361 (4,79)
 in N-Methylpyrrolidon	302 (4,34) 487 (4,18)	334 (4,56) 504 (4,37)	308 (4,68) 488 (4,46)	311 (4,87) 488 (4,59)
 in DMF	282 (4,36) 411 (3,92) 720 (3,64)	328 (4,78) 428 (4,16) 730 (3,87)	284 (4,65) 308 (4,57) 413 (4,18) 720 (3,91)	289 (4,81) 312 (4,86) 415 (4,37) 721 (4,10)
 in HCOOH	317 (4,34) 548 (4,08)	351 (4,79) 554 (4,33)	323 (4,66) 543 (4,39)	327 (4,86) 536 (4,56)

Substituenten, sollte die Lage der längstwelligen Bande nahezu unabhängig von der Anzahl der Substituenten (2 oder 3) sein, die Intensität der Bande aber angenähert additiv aus den Werten für R—Phenyl abzuleiten sein. Das ist bei zwei bzw. drei in m-Stellung angeordneten Resten, R = Formphenylhydrazonoyl, R = N,N'-Diphenyl-formazyl-(C) und R = 1,5-

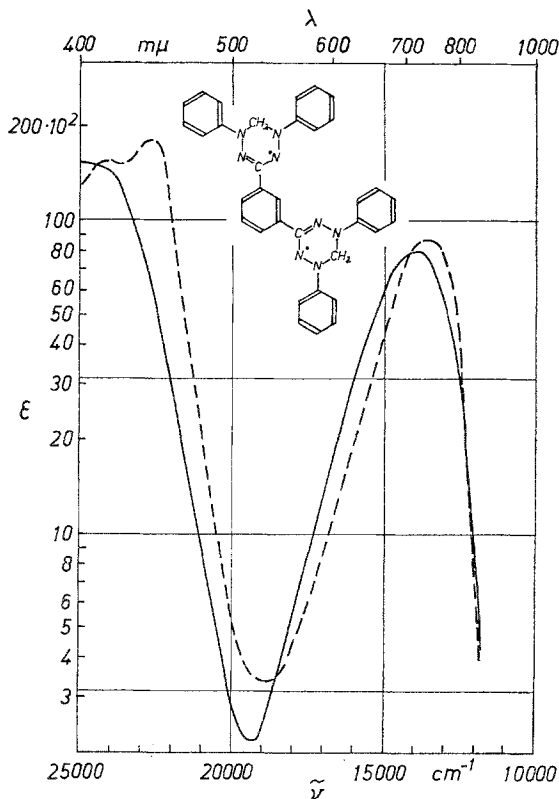


Abb. 1. Absorptionsspektren: 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (4) in Toluol; i-Pentan-Methylcyclohexan = 1:3:6 bei 300°K ———— und bei 77°K — (19,5% Volumenkontraktion berücksichtigt).

Diphenyl-verdazyl-3-yl nach Tab. 3 recht gut erfüllt. Die Wechselwirkung der Substituenten bei p-Anordnung nimmt beim Übergang vom Formphenylhydrazonoyl- zum Verdazyl-Rest ab. Beim Bisverdazyl 7 ist λ_{max_1} nur noch 10 $m\mu$ längerwellig als beim 1,3,5-Triphenyl-verdazyl. Die mehrfach positive Ladung der Bis- und Tris-verdazylumsalze erhöht die Energie des tiefsten angeregten Zustands und bewirkt einen hypsochromen Effekt beim Übergang vom 1,3,5-Triphenyl-verdazylum $\cdot FeCl_4$ zum 1,3,5-Tris-[1,5-diphenyl-verdazylum-3-yl]-benzol $\cdot 3 FeCl_4$.

Vom 1,3,5-Triphenyl-verdazyl sowie von den Biradikalen 4, 7 und 10 haben wir Tieftemperaturspektren aufgenommen. Bei 4 (Abb. 1) und 7

beobachtet man — wie auch im Falle des Triphenylverdazyls — bei 77° K eine nur geringe spektrale Veränderung, die der bekannten Temperaturabhängigkeit anderer Elektronenspektren entspricht. Beim 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**) tritt dagegen bei tiefen Temperaturen eine starke Bande bei 570 m μ auf (Abb. 2), die beim Erwärmen wieder verschwindet. Dieser Effekt muß von einer elektronischen Veränderung der Verbindung **10** begleitet sein (s. S. 544). Wie die

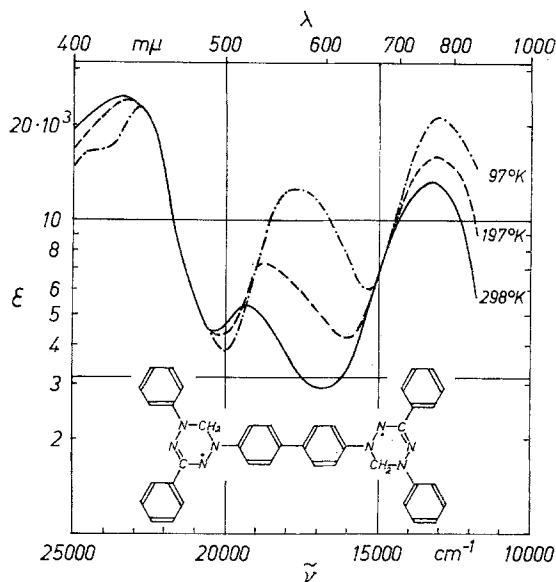


Abb. 2. Absorptionsspektren: 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**) in Tetrahydrofuran: Methylcyclohexan: Diäthyläther: i-Pentan = 1:1:2:1 bei 298°K, 197°K (11% Volumenkontraktion berücksichtigt) und bei 97°K (21.5%).

Konzentrationsunabhängigkeit der Spektren zeigt, tritt bei tiefen Temperaturen weder eine Dimerisierung noch eine Assoziation von **10** ein.

Paramagnetische Suszeptibilität: An einigen Vertretern haben wir Messungen mit der magnetischen Waage durchgeführt. Tab. 4 zeigt, daß die Radikale (bis auf **10**) auch im Festzustand monomer vorliegen und keine Assoziation (Dimerisierung) eintritt. Die gefundenen Magnetonzahlen für **3**, **4** und **9** entsprechen dem theoretischen Wert (2,45) für Biradikale mit 2 unabhängigen ungepaarten Elektronen oder einem entarteten Singlett-Triplett-Grundzustand. Bei **3**, **4** und **9** tritt auch bei 77° K noch keine Änderung ein. Das *Curie-Weiss*sche Gesetz ist mit kleinen Δ -Werten erfüllt (Abb. 3). Dasselbe gilt für das Triradikal **14**, dessen gemessene Magnetonzahl 3 unabhängigen ungepaarten Elektronen oder einem entarteten Doublett-Quartett-Grundzustand entspricht.

Die Suszeptibilitätswerte des 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-benzols (**10**) sind wie die Absorptionsspektren sehr stark temperaturabhängig. Das *Curie-Weissche* Gesetz wird über einen größeren Tem-

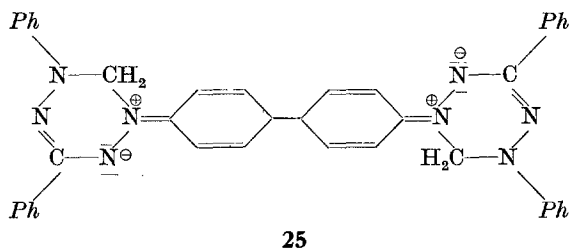
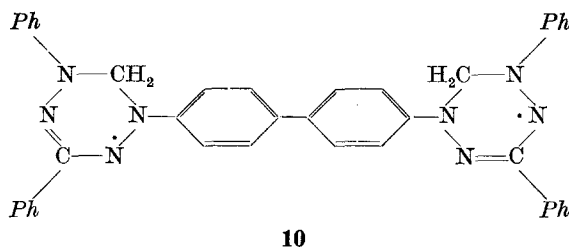
Tabelle 4. Magnetische Messungen mit einer *Gouyschen* Waage in vertikaler Anordnung nach der Zylindermethode (Fehlergrenze $\pm 2\%$)

1,3,5-Triphenyl-verdazyl (**A**), 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-butan (**3**), 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**4**), 1,4-Bis-[1-phenyl-(4-methoxyphenyl)-verdazyl-3-yl]-benzol (**9**), 1,3,5-Tris-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**14**) und 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**).

	T_K	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3$ Gef.	$\chi_d \cdot 10^6$ (Pascal)	$\chi_p \cdot 10^6$	μ_{eff}/μ_B	Δ	$\chi_p(T_K - \Delta) \cdot \mu/\mu_B$
A	298°	989	— 200	1 189	1,685	— 8°	0,364 1,71
	195°	1 596	— 200	1 796	1,675	— 8°	0,364 1,71
	77°	4 082	— 200	4 282	1,63	— 8°	0,364 1,71
3	298°	2 076	— 438	2 514	2,45	— 2°	0,753 2,455
	195°	3 413	— 438	3 851	2,45	— 2°	0,757 2,46
	77°	8 995	— 438	9 433	2,41	— 2°	0,745 2,445
4	298°	2 196	— 334	2 530	2,46	— 1,3°	0,757 2,465
	195°	3 502	— 334	3 836	2,45	— 1,3°	0,753 2,455
	77°	9 340	— 334	9 674	2,44	— 1,3°	0,757 2,465
9*	298°	1 935	— 380	2 315	2,35	— 26°	0,755 2,46
	195°	3 043	— 380	3 423	2,31	— 26°	0,756 2,46
	77°	6 780	— 380	7 160	2,10	— 26°	0,740 2,44
14	298°	3 201	— 486	3 687	2,96	+ 4°	1,085 2,97
	195°	5 200	— 486	5 686	2,97	+ 4°	1,085 2,97
	77°	14 324	— 486	14 810	3,02	+ 4°	1,085 2,97
10	348°	1 126	— 390	1 516	2,05		
	298°	1 277	— 390	1 667	1,99		
	195°	1 462	— 390	1 852	1,71		
	90°	1 012	— 390	1 402	1,00		
	77°	981	— 390	1 371	0,92		

* Kristalllösungsmittel, das sich nur bei hohen Temperaturen unter Zersetzung der Substanz vollständig entfernen läßt, bedingt zu niedrige χ_p -Werte und ein zu großes Δ .

peraturbereich nicht erfüllt. Diese Beobachtungen zeigen, daß bei **10** ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einem paramagnetischen Biradikal und einer diamagnetischen energieärmeren Verbindung vorliegt. Das Biradikal **10** geht bei tiefen Temperaturen unter Spinkompensation offenbar in die diamagnetische Verbindung **25** über:



Die polare Formulierung **25** erinnert an diejenigen des Nitrons, der Sydnone und anderer Zwitterionen, die nur aus C, H und N aufgebaut sind¹¹.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität läßt sich für das Gleichgewicht $25 \rightleftharpoons 10$ ($K = c_{10} : c_{25}$) die Änderung der Gesamtenergie $\left(W = 4,573 T_1 \cdot T_2 \frac{\log K_2 - \log K_1}{T_2 - T_1} \right)$ beim Übergang der paramagnetischen Form **10** in den diamagnetischen Zustand **25** ermitteln. Dabei wird für das Biradikal **10** $\mu/\mu_B = 2,45$ (s. S. 545) angenommen. Die Konzentrationen c_{10} und c_{25} (%) und damit K erhält man aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen paramagnetischen Molsuszeptibilitäten, wenn man sie mit den berechneten für $c_{10} = 100\%$ vergleicht. Wie Tab. 5 und Abb. 4 zeigen, ist $\log K$ im Bereich $350\text{--}190^\circ\text{K}$ eine lineare Funktion von $1/T$, die Umwandlungsenergie beträgt in diesem Bereich $0,84$ Kcal/Mol. Unterhalb 190°K ist $\log K$ keine lineare Funktion von $1/T$, die Umwandlungswärmen werden kleiner. Die Ursache kann eine Nichteinstellung des Gleichgewichtes im Festkörper bei diesen tiefen Temperaturen sein.

Elektronenspinresonanz: Das ESR-Spektrum² des 1,3,5-Triphenylverdazyls (Abb. 5) zeigt auf Grund inhomogener Linienverbreiterung¹² nur die bekannte 9-Linien-Hyperfeinstruktur (*HFS*) mit dem Intensitäts-

¹¹ R. Kuhn und H. Kainer, Angew. Chem. **65**, 17 (1953).

¹² ESR-Spektren mancher Monoverdazyle [1,3,5-Tris-(4-fluor-phenyl)-verdazyl] zeigen eine weiter aufgelöste *HFS* bis zu einer Linienbreite von ca. $0,05$ Gauß. Eine Linienbreite dieser Größenordnung kann bei Stickstoffradikalen durch eine Spin—Bahn-Kopplung bedingt sein.

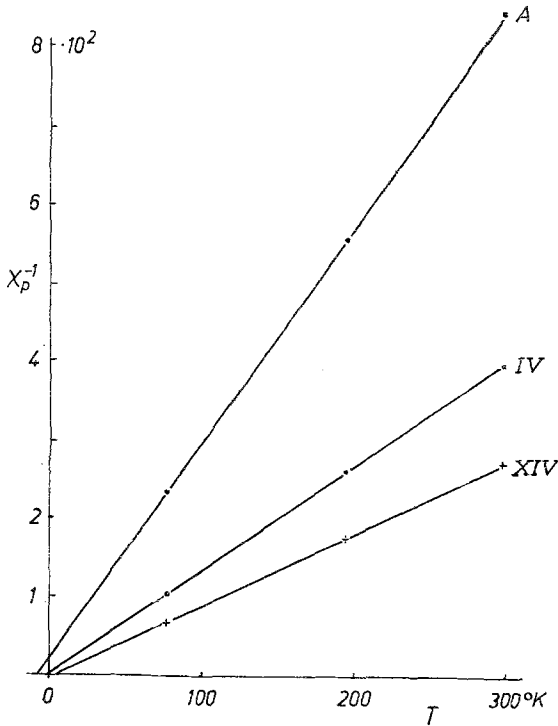


Abb. 3. χ_p^{-1} - T -Diagramm der Radikale A, 4 und 14 (vgl. Tab. 4).

Tabelle 5. Für $c_{10} = 100\%$ berechnete molare paramagnetische Suszeptibilitäten (χ_p ber.), gefundene paramagnetische Suszeptibilitäten (χ_p), Biradikalkonzentration c_{10} , Gleichgewichtskonstanten und Umwandlungsenergien für das thermische Gleichgewicht $25 \rightleftharpoons 10$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Festkörpermessung)

T_K	χ_p ber. $\cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	c_{10} %	c_{25} %	K	W (Kcal/Mol)
348°	2160	1516	70,6	29,4	2,4	0,84
298°	2520	1667	66,2	33,8	1,96	
195°	3850	1852	48,1	51,9	0,927	0,51
90°	8340	1402	16,8	83,2	0,202	
77°	9740	1371	14,1	85,9	0,164	0,22

verhältnis 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1, wie es sich für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 4 innerhalb der Linienbreite gleichwertigen N-Atomen errechnet. Die N-Kopplungskonstante in DMF beträgt 5,9 Gauß.

Die ESR-Spektren der durchkonjugierten Biradikale 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**4**), 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**7**) und 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**) (Abb. 5 und 6) und des nicht durchkonjugierten Biradikals 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-butan (**3**) ergeben eine angedeutete 9-Linien-*HFS* entsprechend 4 nahezu gleichwertigen N-Atomen des Verdazylsystems mit einer Kopplungskonstante von ca. 5,8 Gauß. Die schlechtere Auflösung

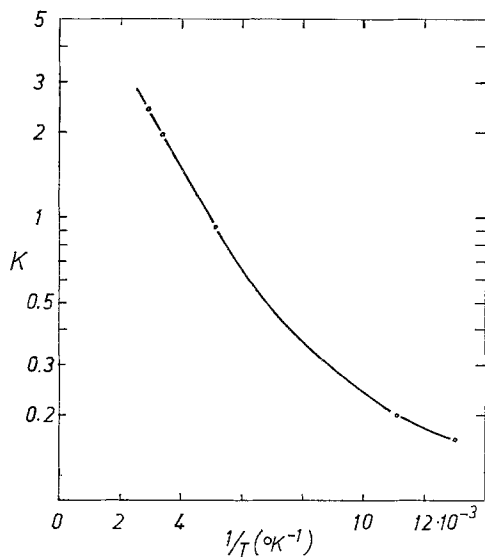


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von K für das Gleichgewicht zwischen **25** und **10** (Festkörpermessung).

wird durch eine schwache Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen verursacht. Es bleibt offen, ob es sich dabei überwiegend um eine Dipol—Dipol-Kopplung oder um eine intramolekulare Austausch-Wechselwirkung handelt. Auffallend sind die nur geringen Unterschiede zwischen den ESR-Spektren der durchkonjugierten Biradikale **4**, **7**, **10** und des Biradikals **3**, dessen Verdazylsysteme durch eine $(\text{CH}_2)_4$ -Brücke in 3,3'-Stellung verknüpft sind.

Das ESR-Spektrum des 1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazyl-6-yl]-butans (**11**) (Abb. 7) zeigt keine *HFS*-Aufspaltung.

Dies kann dadurch verursacht sein, daß die durch die CH-Gruppe in 6-Stellung resultierende geradzahlige Aufspaltung zu einer erhöhten inhomogenen Linienverbreiterung führt. Doch ist auch eine am Modell erkennbare Einschränkung der sterischen Anordnungsmöglichkeiten der Verdazylsysteme durch die kurze $(\text{CH}_2)_4$ -Brücke und die Phenylreste in 1,1',5,5'-Stellung in Betracht zu ziehen.

Infolge schwacher Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen nimmt die Linienverbreiterung in der Reihenfolge Monoverdazyl, Bisverdazyl (**4**), Trisverdazyl (**14**) zu (Abb. 5).

Die g -Faktoren der Biradikale und Triradikale, die wir entweder in Benzol, *DMF* oder im Festzustand ermittelt haben, liegen bei $2,0033 \pm 0,0002$.

Das in *DMF* gemessene ESR-Signal des Biradikals 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**), das mit der diamagnetischen

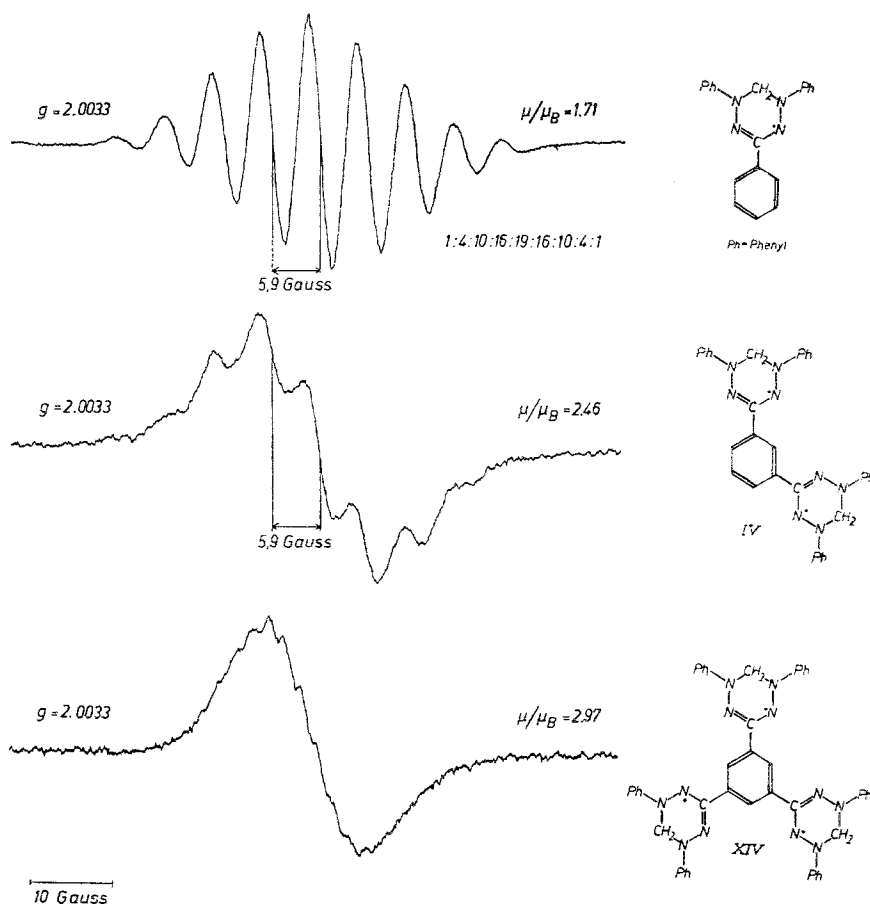
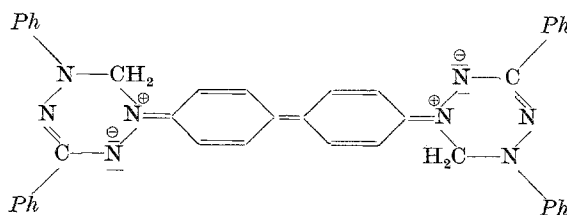


Abb. 5. ESR-Spektren in DMF: 1,3,5-Triphenyl-verdazyl ($g = 2,0033 \pm 0,0001$ in Benzol), 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**4**) ($g = 2,0033 \pm 0,0002$ in Benzol) und 1,3,5-Tris-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**14**) ($g = 2,0033 \pm 0,0002$ im Festzustand)

Form **25** im Gleichgewicht steht, haben wir bei Raumtemp. über einen Feldbereich von 100 Gauß elektronisch integriert und mit integrierten ESR-Signalen eingestellter 1,3,5-Triphenyl-verdazyl-Lösungen verglichen. Dabei ergeben sich Biradikalkonzentrationen von 74 und 78% ($\pm 10\%$).



Dieses Ergebnis für die Lösung zeigt gute Übereinstimmung mit den Suszeptibilitätsmessungen des Biradikals **10** im Festzustand.

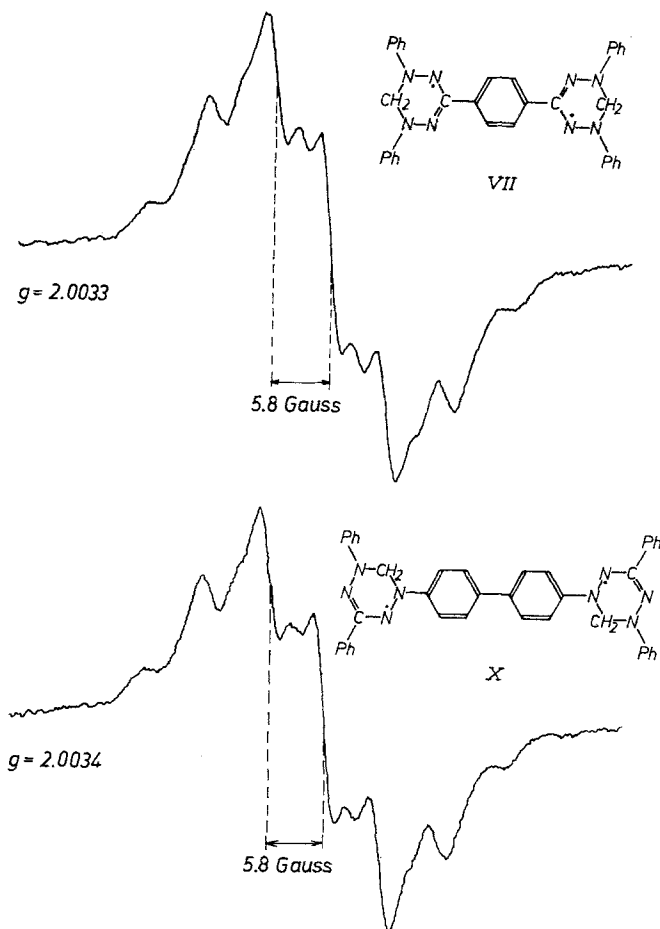


Abb. 6. ESR-Spektren in Benzol: 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**7**) ($g = 2,0033 \pm 0,0002$ in Benzol) und 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**) ($g = 2,0033 \pm 0,0002$ in Benzol)

Diskussion

Zwei Typen von Biradikalen¹³ lassen sich je nach der Wechselwirkung der zwei ungepaarten Elektronen unterscheiden.

¹³ Vgl. E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler und A. Moosmayer, *Angew. Chem.* **78**, 98 (1966); a) E. Müller, *Houben-Weyl-Müller, Meth. organ. Chemie*, 4. Aufl., Bd. III, Tl. 2, S. 932, Thieme, Stuttgart 1955; b) D. J. Ingram, *Free Radicals*, Butterworth, London (1958); c) P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wag-nière und H. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **48**, 751 (1965).

a) Die Wechselwirkung ist sehr gering und kleiner als die Wechselwirkung der einzelnen Radikalelektronen mit dem angelegten Magnetfeld (ESR ca. 3000 Gauß), so daß sie sich praktisch unabhängig von-

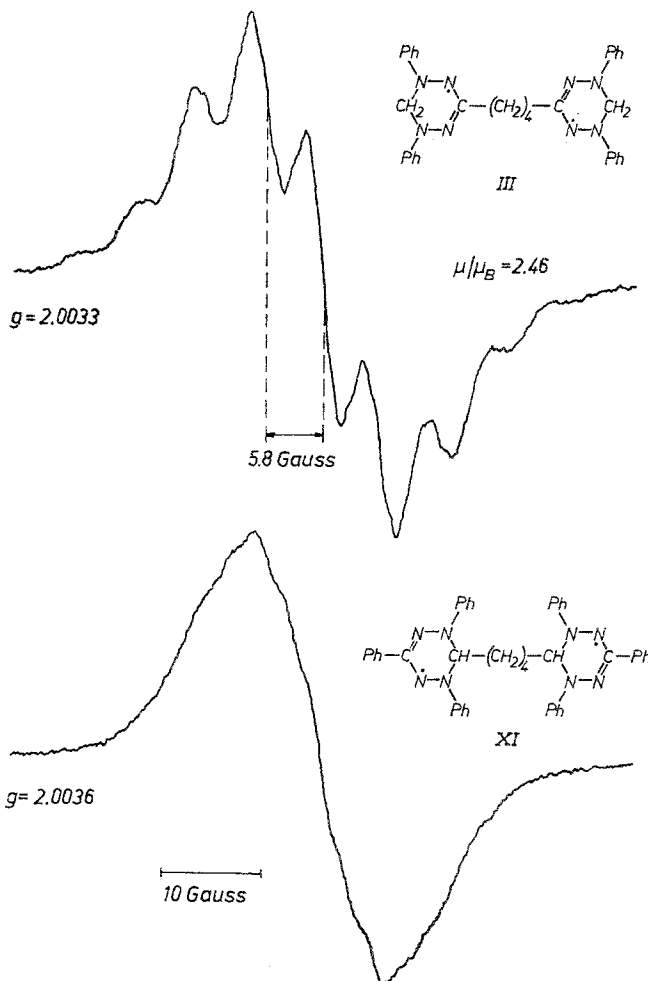


Abb. 7. ESR-Spektren in Benzol: 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-butan (**3**) ($g = 2,0033 \pm 0,0002$ in Benzol) und 1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazyl-6-yl]-butan (**11**) ($g = 2,0036 \pm 0,0003$ im Pestzustand)

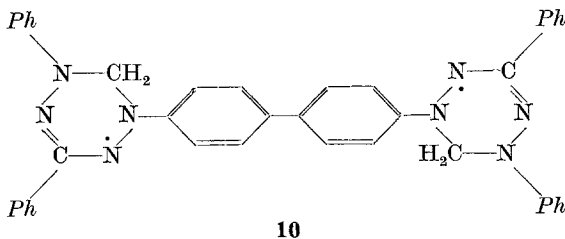
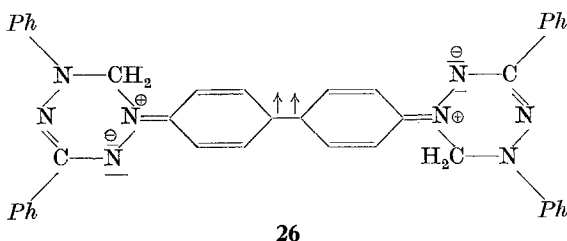
einander zum äußeren Magnetfeld orientieren. Solche Biradikale verhalten sich chemisch und physikalisch wie zwei in einem Molekül vereinigte voneinander unabhängige Monoradikale und besitzen ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{2 \cdot 3} \mu_B$.

b) Die Wechselwirkung ist stark. Die Spins $\frac{1}{2}$ beider Elektronen koppeln und ergeben den Gesamtspin $S = 1$ (Triplet). Der Triplett-

Zustand eines solchen Biradikals läßt sich durch ESR-Untersuchungen und Suszeptibilitätsmessungen ($\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8} \mu_{\text{B}}$) nachweisen.

Die Biradikale **3** und **11**, deren Verdazylsysteme durch eine $(\text{CH}_2)_4$ -Kette verknüpft wurden, sind offensichtlich zwei in einem Molekül vereinigte voneinander praktisch unabhängige Monoradikale (Doppelradikale^{13a}). Bei den konjugiert verknüpften Verdazylsystemen aller anderen Bisverdazyle orientieren sich die Radikalelektronen, wie die ESR-Untersuchungen ergaben, auch praktisch unabhängig voneinander zum äußeren Magnetfeld. Diese Biradikale verhalten sich chemisch und physikalisch wie zwei in einem Molekül vereinigte Monoradikale mit geringer Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen.

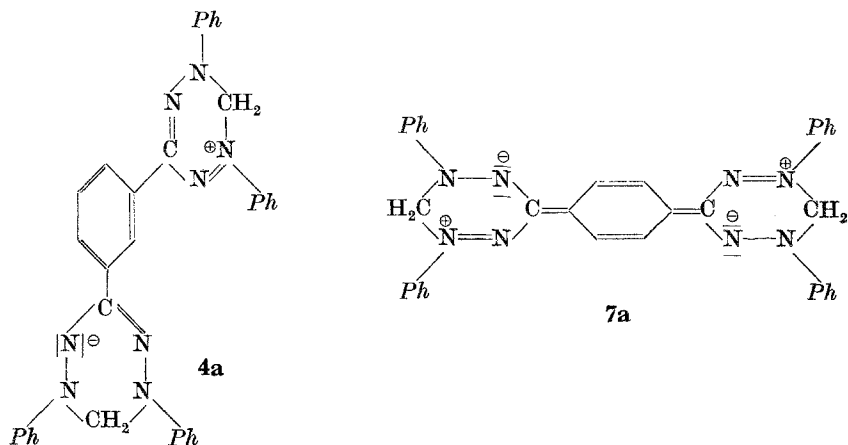
Besondere Verhältnisse liegen vor beim Biradikal **10**, das mit der diamagnetischen Form **25** im thermischen Gleichgewicht steht und mit seiner zentralen Struktur an den *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoff erinnert.



Die bei tiefen Temperaturen vorliegende diamagnetische Form **25** geht bei höherer Temperatur in einen paramagnetischen Zustand über, der einem Triplett-Zustand (Grenzform **26**) entsprechen und eine starke Wechselwirkung zwischen beiden ungepaarten Elektronen ergeben könnte. Da sich aber im Temperaturbereich $300\text{--}100^\circ\text{K}$ keine Resonanz (weder $\Delta m = 2$ noch $\Delta m = 1$) auffinden ließ, die einem Triplett-Zustand zugeordnet werden kann, sondern nur die Intensität des ESR-Spektrums (Abb. 6, vgl. auch S. 540) mit fallender Temperatur abnahm, wird ein wahrer Triplett-Zustand unwahrscheinlich. Die Lebensdauer des Triplett-Zustandes könnte allerdings so kurz sein, daß er von der ESR nicht mehr erfaßt wird. Da sich eine

stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen nicht nachweisen ließ, scheint die Formulierung **10** dem paramagnetischen Zustand des Biradikals am nächsten zu kommen.

Wie die Formelbilder **4a** und **7a** zeigen, lassen sich auch bei anderen Biradikalen polare diamagnetische Formeln (Zwitterionen) schreiben

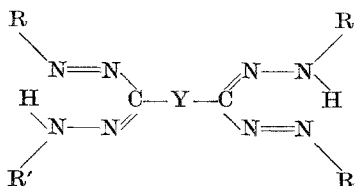


Da die gemessenen Magnetonenzahlen der Biradikale **4** und **7** zwischen 77° und 300° K genau dem theoretischen Wert (2,45) entsprechen, scheinen die Zustände **4a** und **7a** so ungünstig zu liegen, daß sie nicht beobachtet werden. Man beachte, daß beim thermischen Gleichgewicht **25** \rightleftharpoons **10** die Verdazyllringe mit N-Atomen verknüpft sind, während bei allen anderen Bi- und Triradikalen, die ihren Paramagnetismus bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs behalten, eine Verknüpfung über die C-Atome der Verdazyllringe vorliegt.

Wir danken Herrn Dr. *H. Brunner* für seine Hilfe bei den ESR-Untersuchungen und Fräulein *M. Röhm* für ihre fleißige experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Bisformazane



1,3-Bis-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol

13,7 g Anilin in 35,5 cm³ konz. HCl + 30 cm³ Wasser wurden bei 0° mit 10,1 g NaNO₂ in möglichst wenig Wasser diazotiert. Die filtrierte Diazoniumsalzlösung tropften wir bei 0° unter Rühren zu 20,5 g Isophthalaldehyd-bisphenylhydrazon in 250 cm³ DMF + 250 cm³ Pyridin. Nach 12 Stdn. wurde abgesaugt und gut mit Methanol, Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Wir erhielten 24,3 g (69%) dunkelrotes Formazan vom Schmp. 204—206° (Zers.).

C₃₂H₂₆N₈. Ber. C 73,54, H 5,02, N 21,44.
Gef. C 73,64, H 5,19, N 21,32.

Trisformazane

1,3,5-Tris-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol (12)

21,6 g 1,3,5-Triformyl-benzol-tris-phenylhydrazon in 3 l DMF + 0,75 l Pyridin versetzten wir unter Rühren bei 0° portionsweise innerhalb 1 Stde. mit 65 g krist. Benzoldiazoniumchlorid. Nach 12 Stdn. wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und gut mit DMF, Aceton und Äther gewaschen: 29,8 g rohes Trisformazan vom Schmp. 255—260° (Zers.). Dieses wurde in 10 g-Portionen mit je 500 cm³ DMF unter Rühren 5 Min. auf 150° erhitzt, heiß abfiltriert und der Filtrückstand mit heißem DMF, Aceton und Äther gewaschen. Wir erhielten 16 g (43%) Trisformazan **12**, das bei 272—273° verpuffte.

C₄₅H₃₆N₁₂. Ber. C 72,56, H 4,87, N 22,57.
Gef. C 72,72, H 5,11, N 22,88.

Absorptionsmaxima in N-Methyl-pyrrolidon, mμ (ε):

Triphenylformazan	487 (15300),	302 (22000)
1,3-Bis-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol	488 (29000),	308 (48000)
1,3,5-Tris-[N,N'-triphenyl-formazyl-(C)]-benzol (12)	488 (38600),	311 (74000)

1,3,5-Tris-[N-phenyl-N'-(p-tolyl)-formazyl-(C)]-benzol¹⁴

17,3 g 1,3,5-Triformyl-benzol-tris-phenylhydrazon in 2 l DMF + 0,5 l Pyridin wurden bei 0° unter Rühren innerhalb 1 Stde. mit 35 g p-Toluoldiazoniumchlorid versetzt. Wir erhielten 17,4 g (55%) Formazan, das nach dem Auskochen mit DMF bei 255° verpuffte.

C₄₈H₄₂N₁₂. Ber. C 73,26, H 5,38, N 21,36.
Gef. C 73,37, H 5,31, N 21,65.

1,3,5-Tris-[N-phenyl-N'-(4-methoxy-phenyl)-formazyl-(C)]-benzol¹⁴

15,5 g 1,3,5-Triformyl-benzol-tris-[4-methoxy-phenylhydrazon]* vom Schmp. 238—240° (Zers.) in 250 cm³ DMF + 250 cm³ Pyridin wurden bei 0° unter Rühren tropfenweise mit der Diazoniumsalzlösung aus 9,25 g Anilin in 24 cm³ konz. HCl + 12 cm³ Wasser und 6,85 g NaNO₂ in 20 cm³ Wasser versetzt. Nach 4 Stdn. saugten wir ab, wuschen mit Aceton, Wasser, Aceton und Äther und erhielten 17 g (68%) dunkelrotes Formazan (Schmp. 227—228°, Zers.). Aus DMF/Methanol Schmp. 238—239° (Zers.).

C₄₈H₄₂N₁₂O₃. Ber. C 69,09, H 5,07, N 20,13.
Gef. C 69,43, H 5,12, N 20,53.

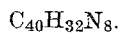
* C₃₀H₃₀N₆O₃. Ber. C 68,94, H 5,79, N 16,08. Gef. C 69,11, H 5,83, N 16,44.

¹⁴ W. Ried und F.-J. Königstein, Chem. Ber. **92**, 2532 (1959).

Bisverdazyle

4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (10)

2 g 4,4'-Bis-[N,C-diphenylformazyl-(N')]-biphenyl in 400 cm³ DMF wurden mit 10 g KHSO₄ und 20 g Paraformaldehyd 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die filtrierte Reaktionsmischung versetzten wir unter Rühren mit 75 cm³ 40proz. wäbr. Formaldehyd und tropften bis zum Umschlagpunkt (violett → oliv) 2 n-NaOH zu. Dann wurde auf 50° erhitzt und unter Rühren weiter 2 n-NaOH zugetropft, bis die Lösung ca. pH 10 erreichte. 30 Min. später fällten wir mit Wasser; das Reaktionsprodukt wurde abzentrifugiert und gut mit Wasser und Methanol gewaschen. Aus DMF/Methanol 630 mg (30%) schwarze, kristalline Substanz (Schmp. 181°, Zers.). Mehrmaliges Umkristallisieren aus DMF/Methanol erhöhte den Schmp. auf 193—194° (Zers.).



Ber. C 76,89, H 5,16, N 17,93.
Gef. C 77,01, H 5,54, N 17,90.

Mikrohydrierung: 9,34 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 9,1 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 3 Min. 0,98 Mol H₂ (Endwert).— Absorptionsmaxima in DMF, m_μ (ε): 762 (13 600), 528 (5560), 433 (23 800), 307 (39 200).

1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazyl-6-yl]-butan (11)

Zu 5 g Triphenylformazan, 30 g pulverisiertem BaO und 1,5 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O in 100 cm³ DMF wurden bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb 4 Stdn. 2,8 g 1,6-Dijod-hexan in 50 cm³ DMF zuge-

R	R'	Y	Formel	Analyse		Schmp. (Zers.) °C
C ₆ H ₅	CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	C ₆ H ₄ (m)	C ₃₄ H ₃₀ N ₈	Ber. C 74,16 Gef. C 74,26	H 5,49 H 5,54	N 20,35 N 20,19
C ₆ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄ (p)	C ₆ H ₄ (m)	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₂	Ber. C 70,08 Gef. C 70,04	H 5,19 H 5,03	N 19,23 N 19,67
C ₆ H ₅	CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	C ₆ H ₄ (p)	C ₃₄ H ₃₀ N ₈	Ber. C 74,16 Gef. C 74,25	H 5,49 H 5,30	N 20,35 N 20,46
C ₆ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄ (p)	C ₆ H ₄ (p)	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₂	Ber. C 70,08 Gef. C 69,72	H 5,19 H 5,08	N 19,23 N 19,65
CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	C ₆ H ₄ (p)	C ₃₆ H ₃₄ N ₈	Ber. C 74,71 Gef. C 74,41	H 5,92 H 6,43	N 19,36 N 19,01

tropft. Dann wurde 20 Stdn. weitergerührt, in Benzol aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand 10 Min. im Dampfbad erhitzt. Zweimaliges Umkristallisieren aus *DMF*/Methanol ergab 800 mg (14%) grüne Kristalle, Schmp. 192—193°.

$C_{44}H_{40}N_8$ (680,8). Ber. C 77,62, H 5,92, N 16,46.
Gef. Molgew. 722. Gef. C 77,46, H 5,84, N 16,26.

Mikrohydrierung: 6,29 mg Substanz in 2 cm³ *DMF* + 8,2 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 25 Min. 0,99 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in *DMF*, m μ (ϵ): 720 (8800), 430 s (16400), 412 (16800). 283 (4500).

1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-butan (3)

5 g 1,4-Bis-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-butan, 25 g KHSO₄ und 25 cm³ 40proz. Formaldehyd in 450 cm³ *DMF* wurden 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Unter weiterem Rühren versetzten wir mit 50 cm³ 40proz. Formaldehyd und ließen 150 cm³ 2*n*-NaOH zutropfen. 30 Min. später wurde mit Eiswasser gefällt, abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Aus wenig Dioxan/Methanol 2,25 g (42%) grün-schwarze Prismen (Schmp. 127—128°); nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Methanol oder aus Benzol: Schmp. 137—138°.

$C_{32}H_{32}N_8$ (528,6). Ber. C 72,70, H 6,10, N 21,20.
Gef. Molgew. 553. Gef. C 72,64, H 5,79, N 20,96.

Mikrohydrierung: 5,93 mg Substanz in 2 cm³ *DMF* + 7,8 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 2 Min. 0,98 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 675 (9850), 374 (12700), 335 (22200), 321 (22000), 280 (11400), 251 (25000), 244 (25200). — Absorptionsmaxima in *DMF*, m μ (ϵ): 674 (9700), 375 (13000), 337 (20000), 320 (20300), 281 (10600).

1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (4)

1 g 1,3-Bis-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol in 600 cm³ *DMF* wurden mit 5 g KHSO₄ und 40 cm³ 40proz. Formaldehyd (oder 10 g Paraformaldehyd; die Reaktionsmischung muß dann vor der NaOH-Zugabe filtriert werden) versetzt und ca. 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Durch langsames Zugeben von 2*n*-NaOH unter Rühren machten wir die violette Reaktionsmischung alkalisch (Farbumschlag nach braun). 1 Stde. später fällten wir mit Wasser das inzwischen grün gewordene Reaktionsprodukt, das abgesaugt und mit H₂O und Methanol gewaschen wurde. Aus Dioxan/Methanol (1:1) 450 mg (43%) grüne Plättchen (Schmp. 180—182°, Zers.); mehrmaliges Umkristallisieren aus *DMF*/Methanol ergab den Schmp. 184—185°.

$C_{34}H_{28}N_8$ (548,6). Ber. C 74,43, H 5,14, N 20,43.
Gef. Molgew. 546. Gef. C 73,84, H 5,11, N 20,31.

Mikrohydrierung: 6,11 mg Substanz in 2 cm³ *DMF* + 8,2 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 3 Min. 1,00 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 719 (8200), 403 (16000), 281 (47500), 244 (23400). — Absorptionsmaxima in *DMF*, m μ (ϵ): 720 (8150), 413 (15200), 308 (37400), 284 (44200).

1,3-Bis-[1-phenyl-5-(*p*-tolyl)-verdazyl-3-yl]-benzol (5)

a) 1 g 1,3-Bis-[N-phenyl-N'-(*p*-tolyl)-formazyl-(C)]-benzol, 5 g KHSO₄ und 25 cm³ 40proz. Formaldehyd in 800 cm³ *DMF* wurden 16 Stdn. bei Raumtemp.

gerührt. Nach Zugabe von 25 cm³ 40proz. Formaldehyd machten wir unter Rühren die violette Reaktionsmischung durch Zutropfen von 2*n*-NaOH alkalisch (Farbumschlag violett → grün → braun), fällten 1 Stde. später das inzwischen dunkelgrüne Reaktionsprodukt mit Wasser, saugten ab und wuschen mit Wasser und Methanol. Die Substanz wurde mit Aceton ausgekocht und das Filtrat mit Methanol versetzt; es lieferte 290 mg unreines Verdazyl (Schmp. 153°; Zers.). Der in Aceton unlösliche Rückstand ergab aus Dioxan/Essigester/Ligroin 50 mg kristallisiertes Produkt **5** vom Schmp. 163—164° (Zers.).

b) 2 g 1,3-Bis-[N-phenyl-N'-(*p*-tolyl)-formazyl-(C)]-benzol, 10 g pulv. BaO, 600 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 20 cm³ Methyljodid in 200 cm³ DMF wurden 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die grüne Reaktionsmischung nahmen wir in Benzol auf und wuschen die Benzollösung mit Wasser neutral. Nach dem Abdampfen i. Vak. wurde in 10 cm³ DMF gelöst, kurz auf 90° erhitzt (leuchtend grün) und Methanol zugesetzt. Wir erhielten 1,4 g kristallines **5** (Schmp. 140°). Nochmals aus DMF/Methanol 400 mg (19%), Schmp. 158° (Zers.).

C₃₆H₃₂N₈ (578,7). Ber. C 74,97, H 5,59, N 19,43.

Gef. Mol.-Gew. 591. Gef. C 74,59, H 5,76, N 19,59.

Mikrohydrierung: 5,6 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 8,3 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 10 Min. 0,97 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, mμ (ε): 725 (8000), 406 (16000), 286 (50100), 248 (30600).

1,3-Bis-[1-phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-verdazyl-3-yl]-benzol (**6**)

1,5 g 1,3-Bis-[N-phenyl-N'-(4-methoxyphenyl)-formazyl(C)]-benzol, 7,5 g KHSO₄ und 25 cm³ 40proz. Formaldehyd in 450 cm³ DMF wurden 7 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann filtriert. Das Filtrat versetzten wir unter Rühren mit 35 cm³ 40proz. Formaldehyd und langsam mit 35 cm³ 2*n*-NaOH (dunkelviolett → tiefgrün). 20 Min. später wurde mit 1,5 l Wasser gefällt, abzentrifugiert und mit Methanol gewaschen. Aus wenig Aceton/Methanol 300 mg (19%) dunkelgrüne Prismen vom Schmp. 131—132°.

C₃₆H₃₂N₈O₂ (608,7). Ber. C 71,03, H 5,30, N 18,41.

Gef. Molgew. 593. Gef. C 71,18, H 5,39, N 18,05.

Mikrohydrierung: 6,57 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 10 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 8 Min. 0,98 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, mμ (ε): 729 (8350), 410 (15600), 290 (48900), 248 (29100).

1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**7**)

2 g 1,4-Bis-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol, 20 g KHSO₄ und 20 g Paraformaldehyd in 1,5 l DMF wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abfiltrieren setzten wir 100 cm³ 40proz. Formaldehyd zu, leiteten unter Rühren O₂ ein und tropften 200 cm³ 2*n*-NaOH zu. Das Einleiten von O₂ wurde 30 Min. fortgesetzt. Dann wurde mit Wasser gefällt, abzentrifugiert, gut mit Methanol gewaschen und aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Wir erhielten 445 mg grüne Plättchen (Schmp. 181—184°). Mehrmals aus DMF/Methanol Schmp. 195—196° (Kristall-DMF wird hartnäckig festgehalten).

C₃₄H₂₈N₈ (548,6). Ber. C 74,43, H 5,14, N 20,43.

Gef. Molgew. 567. Gef. C 73,92, H 5,36, N 20,67.

Mikrohydrierung: 6,17 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 8 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 2 Min. 0,95 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 732 (7400), 422 (14700), 326 (61100), 240 (21900).

1,4-Bis-[1-phenyl-5-(p-tolyl)-verdazyl-3-yl]-benzol (8)

1 g 1,4-Bis-[N-phenyl-N'-(p-tolyl)-formazyl-(C)]-benzol, 10 g KHSO₄ und 10 g Paraformaldehyd in 700 cm³ DMF wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Wir filtrierten, kühlten das Filtrat auf 0° und leiteten unter Rühren NH₃ bis zur bleibenden Grünfärbung ein. Dann wurde mit Eiswasser gefällt, der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen: 620 mg grünschwarze Kristalle (Schmp. 140°). Aus Dioxan/Methanol Schmp. 164—165°.

C₃₆H₃₂N₈ (578,7). Ber. C 74,97, H 5,59, N 19,43.

Gef. Molgew. 587. Gef. C 74,99, H 5,88, N 19,46.

Mikrohydrierung: 6,29 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 9,4 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 2 Min. 1,01 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 738 (7700), 424 (14700), 327 (59000), 243 (22600).

1,4-Bis-[1-phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-verdazyl-3-yl]-benzol (9)

2 g 1,4-Bis-[N-phenyl-N'-(4-methoxy-phenyl)-formazyl-(C)]-benzol in 600 cm³ DMF wurden mit 35 cm³ 40proz. Formaldehyd und 10 g KHSO₄ versetzt und 17 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abfiltrieren setzten wir 50 cm³ 40proz. Formaldehyd und unter Rühren langsam 50 cm³ 2*n*-NaOH zu. 30 Min. später wurde mit Wasser gefällt, abzentrifugiert und gut mit Wasser, Methanol und Aceton gewaschen. Der acetun unlösliche Anteil lieferte aus Dioxan/Methanol 420 mg (20%) olivgrüne Kristalle vom Schmp. 157°.

C₃₆H₃₂N₈O₂ (608,7). Ber. C 71,03, H 5,30, N 18,41.

Gef. Molgew. 632. Gef. C 70,59, H 5,51, N 18,50.

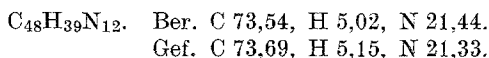
Mikrohydrierung: 6,52 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 10 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 2 Min. 1,00 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 742 (8350), 430 (15700), 328 (60500), 243 (26700).

Trisverdazyle

1,3,5-Tris-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (14)

Je 2,5 g 1,3,5-Tris-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol (**12**) wurden in 250 cm³ DMF suspendiert, mit je 12,5 g pulv. BaO, 750 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 25 cm³ Methyljodid versetzt und 48 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die in Benzol aufgenommenen vereinigten Reaktionsmischungen von 3 Ansätzen wuschen wir mit Wasser neutral, filtrierten und dampften i. Vak. ab. Der Rückstand wurde mit 75 cm³ DMF auf 90° erhitzt und mit 150 cm³ Methanol versetzt. Nach 4 Stdn. bei 0° saugten wir ab und erhielten 1,5 g (19%) grünes **14**, Schmp. 212° (Mikrohydrierung 1,38 Mol H₂). Es wurde mit 50 cm³ DMF auf 90° erhitzt und abfiltriert. Das Filtrat ergab nach Zusatz von 20 cm³ Methanol 800 mg **14** vom Schmp. 218—220°. Der Filtrerrückstand, mit 50 cm³ DMF auf 100° erhitzt, ging nicht vollständig in Lösung und wurde wieder abfiltriert. Das Filtrat lieferte nach Zusatz von 20 cm³ Methanol 150 mg **14** vom Schmp. 235—236°. Der letzte Filtrerrückstand, in 50 cm³ DMF bei 100° gelöst und filtriert, ergab nach Zusatz von 25 cm³ Methanol 160 mg

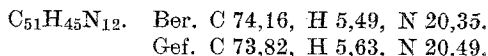
schwarze Prismen vom Schmp. 242—243° (Zers.). (Die Aufarbeitung der beiden letzten Mutterlaugen lieferte 100 mg vom Schmp. 227—228°.)



Mikrohydrierung: a) 5,45 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 9,7 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 6 Min. 1,48 Mol H₂ (Endwert). b) 5,2 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 5,7 mg Lindlar-Katalysator. Nach 6 Stdn. 1,52 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in DMF, m μ (ϵ): 721 (12 500), 415 (23 600), 312 (72 500), 289 (64 500).

1,3,5-Tris-[6-methyl-1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (15)

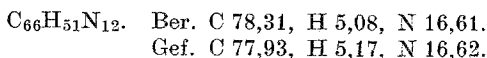
2,5 g 1,3,5-Tris-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol (12), in 250 cm³ DMF suspendiert, wurden mit 12,5 g pulv. BaO, 750 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 25 cm³ Äthyljodid versetzt und 48 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die grüne Reaktionsmischung arbeiteten wir wie oben auf. Der Benzolabdampfrückstand wurde in 25 cm³ DMF aufgenommen, auf 90° erhitzt und mit 75 cm³ Methanol versetzt. Nach 12 Stdn. bei 0° erhielten wir ca. 100 mg 15 (Schmp. 242°, Zers.); nach mehrmaligem Umkristallisieren aus DMF/Methanol 30 mg grünschwarze Kristalle vom Schmp. 279—280° (Zers.).



Mikrohydrierung: 6,03 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 8,1 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 9 Min. 1,53 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in DMF, m μ (ϵ): 725 (13 100), 415 (24 600), 319 (75 000), 313 (76 000), 288 (64 300).

1,3,5-Tris-[1,5,6-triphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (16)

Je 2,5 g 1,3,5-Tris-[N,N'-diphenyl-formazyl-(C)]-benzol (12), in 250 cm³ DMF suspendiert, wurden mit 25 g pulv. BaO und 1,5 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O gerührt, innerhalb 1 1/2 Stdn. 25 cm³ Benzylbromid zusetzt, 18 Stdn. weitergerührt und dann wie oben aufgearbeitet. Den Benzolabdampfrückstand von 2 Ansätzen behandelten wir mit Benzin; der ölige Rückstand wurde langsam fest. Die überstehende Lösung gossen wir ab, lösten den festen Niederschlag in DMF bei 90° und setzten heißes Methanol zu. Die ausgefallene Substanz 16, (Schmp. 206—208°) wurde in 50 cm³ DMF auf 90° erhitzt und die ungelösten Kristalle abgesaugt: 800 mg (12%) dunkelgrüne Plättchen, Schmp. 208—209° (Zers.). Umkristallisieren aus DMF/Methanol erhöhte den Schmp. auf 220—221° (Zers.).



Mikrohydrierung: 5,32 mg Substanz in 2 cm³ DMF + 9,8 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 10 Min. 1,51 Mol H₂ (Endwert). — Absorptionsmaxima in DMF, m μ (ϵ): 705 (11 800), 438 (22 600), 415 (23 000), 311 (71 500), 285 (64 000).

Verdazyliumsalsze

1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazylum-3-yl]-benzol · 2 FeCl₄

50 mg 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (4) in 10 cm³ Ameisensäure (kalt gelöst und abfiltriert) wurden mit 200 mg FeCl₃ · 6 H₂O in wenig

Wasser versetzt und die ausfallenden violetten Prismen nach 5 Stdn. abgesaugt: 40 mg, Schmp. 181°.

$C_{34}H_{28}Cl_3Fe_2N_8$. Ber. C 43,26, H 2,99, N 11,87, Fe 11,83.
Gef. C 43,57, H 3,16, N 11,58, Fe 11,72.

Absorptionsmaxima in HCOOH, $m\mu$ (ϵ): 543 (24400), 323 (45800).

1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazylum-3-yl]-benzol · 2 FeCl₄

50 mg 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**7**) in 10 cm³ HCOOH wurden mit 200 mg FeCl₃ · 6 H₂O in 1 cm³ H₂O versetzt. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen: 51 mg vom Schmp. 171—172°.

$C_{34}H_{28}Cl_3Fe_2N_8$. Ber. C 43,26, H 2,99, N 11,87, Fe 11,83.
Gef. C 43,59, H 3,63, N 12,07, Fe 11,39.

Absorptionsmaxima in HCOOH, $m\mu$ (ϵ): 554 (21200), 351 (61500).

1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazylum-3-yl]-butan · 2 FeCl₄

50 mg 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-butan (**3**) in 10 cm³ HCOOH wurden mit 200 mg FeCl₃ · 6 H₂O in 0,25 cm³ Wasser + 5 cm³ HCOOH versetzt. Das ausgefallene Kristallisat wurde nach 24 Stdn. abgesaugt: 45 mg, Schmp. 115—116°.

$C_{32}H_{32}Cl_3Fe_2N_8$. Ber. C 41,59, H 3,49, N 12,13, Fe 12,09.
Gef. C 41,74, H 3,39, N 12,28, Fe 11,66.

Absorptionsmaxima in HCOOH, $m\mu$ (ϵ): 506 (28100), 349 (13200).

4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazylum-5-yl]-biphenyl · 2 FeCl₄

100 mg 4,4'-Bis-[1,3-diphenyl-verdazyl-5-yl]-biphenyl (**10**) wurden in 10 cm³ HCOOH gelöst und mit 0,4 g FeCl₃ · 6 H₂O in 0,5 cm³ Wasser + 10 cm³ HCOOH versetzt. Das ausgefallene blauschwarze Kristallisat wurde nach 24 Stdn. abgesaugt: 170 mg, Schmp. 159—160°.

$C_{40}H_{32}Cl_3Fe_2N_8$. Ber. C 47,09, H 3,16, N 10,99, Fe 10,95.
Gef. C 47,18, H 3,29, N 10,89, Fe 10,45.

Absorptionsmaxima in HCOOH, $m\mu$ (ϵ): 610 (32300), 322 (35500).

1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazylum-6-yl]-butan · 2 FeCl₄

100 mg 1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazyl-6-yl]-butan (**11**) in 10 cm³ HCOOH wurden mit 0,4 g FeCl₃ · 6 H₂O in 0,5 cm³ Wasser + 10 cm³ HCOOH versetzt. Violette Kristalle (140 mg), Schmp. 171—172°.

$C_{44}H_{40}Cl_3Fe_2N_8$. Ber. C 49,10, H 3,75, N 10,41, Fe 10,38.
Gef. C 49,06, H 3,81, N 10,33, Fe 10,37.

Absorptionsmaxima in HCOOH, $m\mu$ (ϵ): 554 (23200), 320 (38400).

1,3,5-Tris-[1,5-diphenyl-verdazylum-3-yl]-benzol · 3 FeCl₄

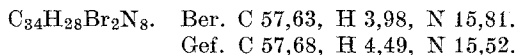
50 mg 1,3,5-Tris-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (**14**) in 10 cm³ HCOOH wurden mit 200 mg FeCl₃ · 6 H₂O in 0,25 cm³ Wasser + 5 cm³ HCOOH versetzt. Violette Kristalle (85 mg) vom Schmp. 174—175°.

$C_{48}H_{39}Cl_{12}Fe_3N_{12}$. Ber. C 41,87, H 2,86, N 12,21, Fe 12,21.
Gef. C 42,04, H 2,97, N 12,70, Fe 11,89.

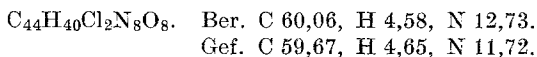
Absorptionsmaxima in HCOOH, $m\mu$ (ϵ): 536 (36200), 327 (71800).

1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazylum-3-yl]-benzol · Br₂

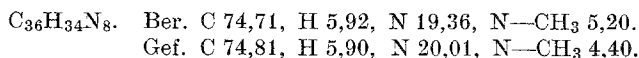
27,5 mg 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (4) wurden in 20 cm³ Benzol p. A. gelöst und mit 8 mg Brom in 1 cm³ CHCl₃ versetzt: 33 mg violette Kristalle, Schmp. 143°.

*1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazylum-6-yl]-butan · (ClO₄)₂*

50 mg 1,4-Bis-[1,3,5-triphenyl-verdazylum-6-yl]-butan · 2 FeCl₄ wurden in Dioxan—Perchlorsäure (1:1) gelöst und mit Eis versetzt: 30 mg Perchlorat, Schmp. 157—159°.

*1,3-Bis-[2-methyl-1,5-diphenyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetra-*zyl*-(3)]-benzol (18)*

200 mg 1,3-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (4) wurden in 40 cm³ Benzol + 40 cm³ Aceton gelöst und mit 100 mg 5proz. Pd/BaSO₄ unter Aufnahme von 8 cm³ H₂ hydriert. Die abfiltrierte Lösung wurde i. Vak. abgedampft. Unter Argon setzten wir den grünlichen Rückstand unter Rühren dem Methylierungsgemisch [20 cm³ DMF, 6 cm³ Methyljodid, 2 g BaO und 200 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O] zu. Nach 24 Stdn. wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase mit Wasser 2mal gewaschen, i. Vak. abgedampft und aus Aceton/Methanol, dann aus Benzol/Benzin umkristallisiert: 80 mg farblose Plättchen vom Schmp. 193—195°.

*1,4-Bis-[2-methyl-1,5-diphenyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetra-*zyl*-(3)]-benzol (19)*

200 mg 1,4-Bis-[1,5-diphenyl-verdazyl-3-yl]-benzol (7) in 80 cm³ Aceton wurden wie oben hydriert und anschließend methyliert. Aus Benzol/Methanol 70 mg schwach gelbe Prismen vom Schmp. 239—240°.

