

Über Tetraaza-pentenyl-Radikale

(8. Mitt. über Verdazyle)¹

Von

F. A. Neugebauer und H. Trischmann

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Februar 1966)

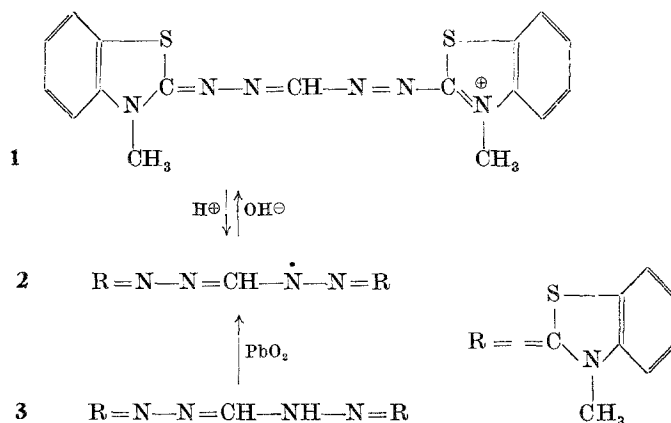
Die BF_3 -katalysierte Kondensation von Orthoameisensäure-ester mit asymmetrischen Diarylhydrazinen liefert 1,1,5,5-Tetraaryl-1,2,4,5-tetraaza-pentene. Ihre Dehydrierung mit PbO_2 ergibt blaugrüne Tetraaza-pentenyl-Radikale vom Typ **11**, die Oxydation im sauren Medium führt zu Diaza-trimethin-Farbstoffen. Die thermische Zersetzung liefert u. a. Azoverbindungen (z. B. **12**). Die Absorptions- und ESR-Spektren werden im Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen diskutiert.

Condensation of orthoformic esters with asymmetric diarylhydrazines affords 1.1.5.5-tetraphenyl-1.2.4.5-tetraaza-pentenes. Their dehydrogenation with PbO_2 results in bluish-green free radicals, oxydation in acidic solution leads to diaza-trimethine-dyes, while thermal decomposition gives rise to azo compounds. The absorption- and ESR-spectra are related to the structure of the compounds.

Bei Tetraaza-pentamethincyaninen (**1**) findet man Farberscheinungen, die sich auf die Bildung von stickstoffhaltigen Radikalen zurückführen lassen. Lösungen von **1** ergeben nach *Hünig* und *Fritsch*² bei Zusatz von Alkali schmutzgrüne Niederschläge, die mit Säuren das ursprüngliche blaue Farbsalz **1** zurückbilden. Wie wir ESR-spektroskopisch fanden, entsteht dabei zum Teil das grüne Radikal **2**, das wir auch durch Dehydrierung der Leukobase **3** (z. B. mit PbO_2 , Ag_2O) erhielten.

¹ 7. Mitt. *R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann*, *Mh. Chem.* **97**, 525 (1966).

² *S. Hünig und K. H. Fritsch*, *Ann. Chem.* **609**, 172 (1957).



Dieses Ergebnis veranlaßte uns, auch 1,1,5,5-Tetraaryl-1,2,4,5-tetraaza-pentene darzustellen und sie auf ihre Eigenschaften zu prüfen.

Hydrazidine

Die Kondensation von Orthoameisensäureester mit asymmetrischen Diarylhydrazinen in Gegenwart von BF_3 liefert die farblosen Hydrazidine³ 4 bis 8 (Tab. 1).

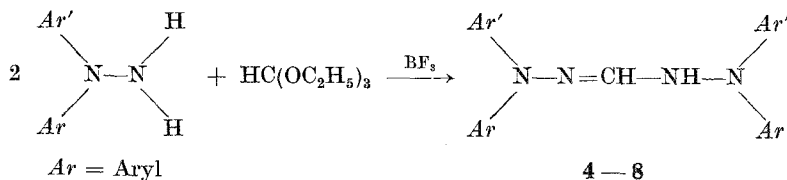
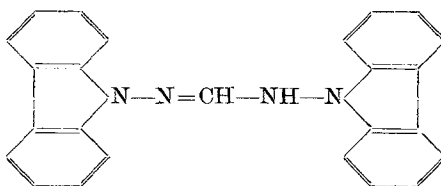


Tabelle 1. 1,1,5,5-Tetraaryl-1,2,4,5-tetraaza-pentene

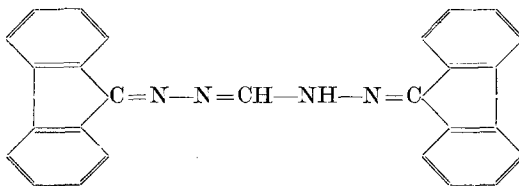
Nr.	Ar	Ar'	Zersp., °C	Ausb., % d.Th.
4	Phenyl	Phenyl	121—123	69
5	p-Tolyl	p-Tolyl	112—113	41
6	4-Fluor-phenyl	4-Fluor-phenyl	122—123	70
7	4-Brom-phenyl	4-Brom-phenyl	138—139	38
8	Phenyl	4-Chlor-phenyl	118—120	51

Entsprechend erhält man aus 9-Amino-carbazol das 1,1,5,5-Bis-biphenylen-1,2,4,5-tetraaza-penten (9) und aus Fluorenonhydrazon das 1,1,7,7-Bis-biphenylen-2,3,5,6-tetraaza-hepta-1,3,6-trien (10).

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



9



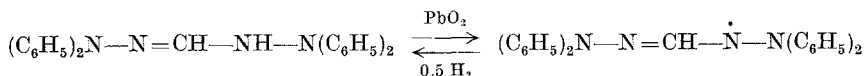
10

Die Hydrazidine der Tab. 1 sind mit Ausnahme von 7 wenig beständig und lassen sich nur unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Säurespuren über Monate ohne Zersetzung aufbewahren. Die NH-Gruppe von 4 reagiert mit Acetanhydrid unter schonenden Bedingungen zur 4-Acetylverbindung. Die kaum basischen stabilen Verbindungen 9 und 10 lassen sich unter robusten Bedingungen acetylieren und methylieren.

Tetraaza-pentenyl-Radikale

Darstellung

Lösungen der Hydrazidine 4—8 (Tab. 1) nehmen bei Luftzutritt, schneller beim Erwärmen und besonders bei Zusatz von Ag_2O oder PbO_2 eine intensive blaugrüne Farbe³ an. Schonende Oxydation der Leukobase 4 mit PbO_2 liefert das Radikal 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl (11), das aus Benzol/Benzin in nahezu schwarzen Prismen kristallisiert. Unter Aufnahme von 0,5 Mol H_2 wird bei der Hydrierung das Hydrazidin 4 zurückgebildet.



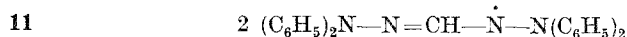
4

11

Die Hydrazidine 5, 6, 7, 8 liefern mit PbO_2 blaugrüne Lösungen, die sich aber bei der Aufarbeitung zum Teil zersetzen. Es ist uns nicht gelungen, reine kristallisierte Radikale zu gewinnen. Das kaum basische 9 ergibt mit PbO_2 in trockenem Benzol schwach grüne Lösungen mit geringer und nur wenige Stunden nachweisbarer (ESR) Radikalkonzentration. Die Verbindung 10 mit der aciden NH-Gruppe (10 löst sich in DMF mit roter Anionfarbe) wird durch PbO_2 oxydativ zerstört.

Zersetzung

Das reine kristallisierte Radikal **11** ist wochenlang unzersetzt haltbar. In Lösung zersetzt es sich wie die Radikale der Hydrazidine **5—8** innerhalb von 2 Tagen (Farbumschlag blaugrün—>braunrot). Es entstehen 1,1,8,8-Tetraaryl-1,2,4,5,7,8-hexaaza-octa-2,4,6-trien (**12**), Diphenylamin und Harze.

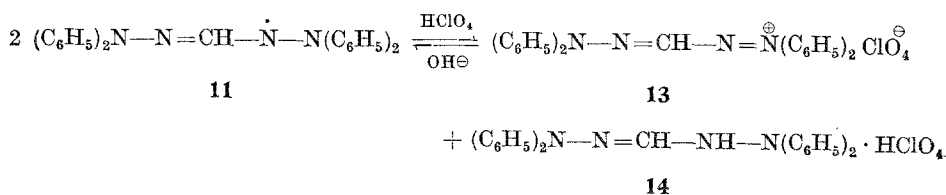


Die Konstitution des orangeroten Azokörpers **12** ergibt sich aus dem UV-Spektrum [λ_{max} , 470 m μ ; $\epsilon = 53\,500$], dem IR-Spektrum [Valenzschwingungen des konjugierten Doppelbindungssystems bei 1530 cm⁻¹, für Phenyl-Wasserstoffe typische γ -Schwingungsbanden bei 745 und 695 cm⁻¹, Phenylring-Schwingungsbanden bei 1585, 1595 und 1485 cm⁻¹ und ν -(CH)-Schwingungsbanden bei 2975, 3005, 3025 und 3055 cm⁻¹] und aus dem Massenspektrum [Molgewicht 418; die Fragment-Ionen entsprechen dem Diphenylstickstoff-Rest + 1, 2, 3, 5 und 6 Kettengliedern mit wechselnden Wasserstoffmengen: 167—168—169, + N **182—183**, + CH **194—195**, + N **208—209**, + N—CH **236**, + N **250**].

12 und Diphenylamin bilden sich auch als Hauptprodukte bei der thermischen Zersetzung von **4** in siedendem Xylol oder *DMF*, wobei das Radikal **11** als Zwischenstufe auftritt (Farbumschlag farblos—>grün—>rotbraun). Auf diesem Weg setzten wir die Hydrazidine **5—8** zu den entsprechenden 1,1,8,8-Tetraaryl-1,2,4,5,7,8-hexaaza-octa-2,4,6-trienen um.

Oxydation

In Gegenwart von Säuren disproportionieren Tetraaza-pentenyle wie Verdazyle⁴ in Leukoverbindung und violetter Tetraaza-pentadienium-Salz (**13**). Diese Disproportionierung läßt sich durch Abfangen der Säure (Zusatz von Basen) wieder rückgängig machen: **13** und **14** komproportionieren zu **11**.



⁴ R. Kuhn und H. Trischmann, Mh. Chem. **95**, 457 (1964).

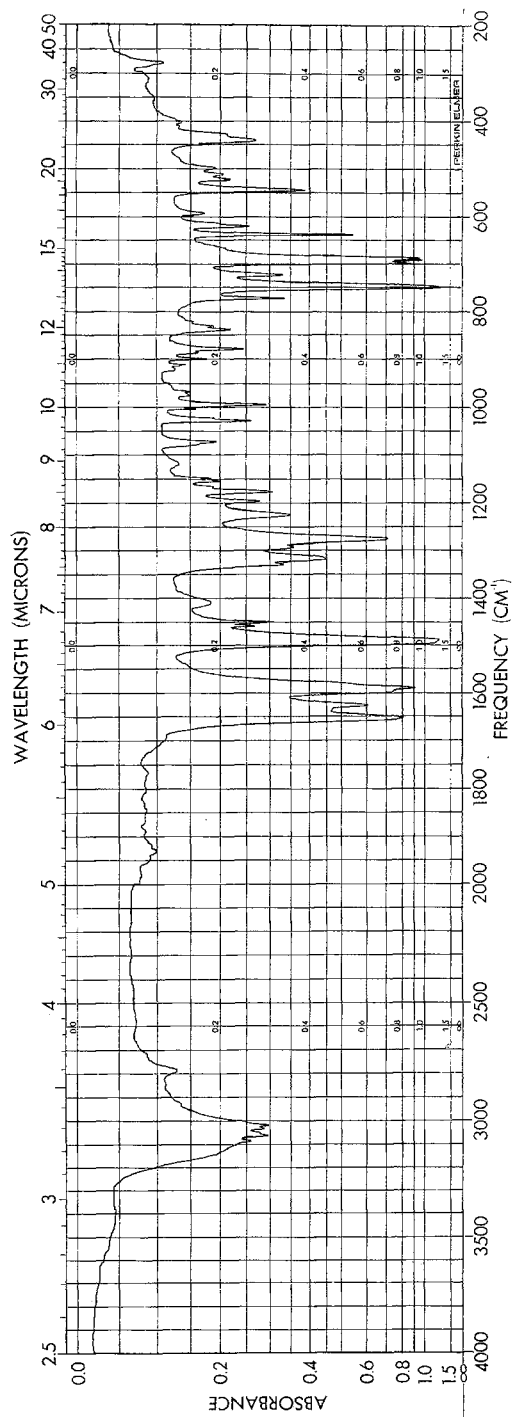


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,1,5,5-Tetraazaphenyl-1,2,4,5-tetraaza-penten (4) in KBr.

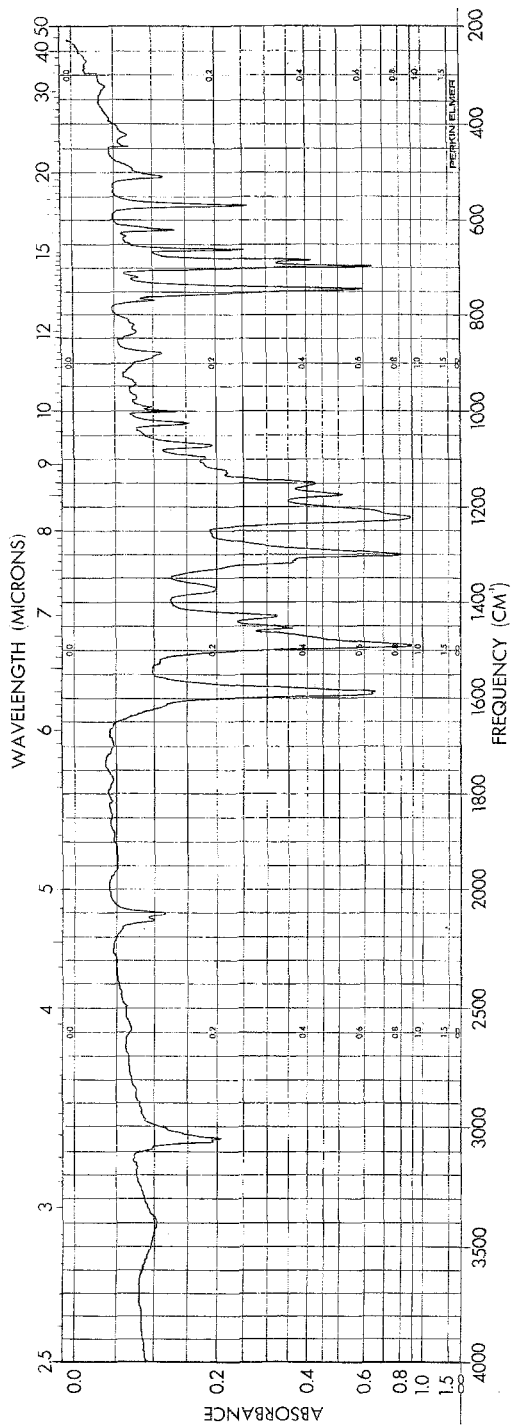


Abb. 2. IR-Spektrum von 1,1,5,5-Tetraazaphenyl-1,2,4,5-tetraaza-penteny (11) in KBr.

Mit Cl_2 , Br_2 und $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ erhält man unter Übergang des ungepaarten Elektrons sofort die entsprechenden Salze. Auffallend ist die Kristallisationsfreudigkeit der Doppelsalze mit FeCl_4^\ominus und AuCl_4^\ominus , die bei Zusatz von FeCl_3 und AuCl_3 zu den violetten Lösungen in Ameisensäure sofort analysenrein auskristallisieren. Zur Darstellung dieser Salze geht man zweckmäßig nicht von den Radikalen, sondern von den entsprechenden Hydrazidinen 4—8 aus, die durch FeCl_3 oder $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ zum Farbstoff-Kation 13 oxydiert und durch Perchlorsäure als Perchlorate oder durch FeCl_3 bzw. AuCl_3 als Doppelsalze gefällt werden. Das kaum basische Hydrazidin 9 sowie die Verbindung 10 liefern bei der Oxydation in saurer Lösung keine Farbsalze.

Physikalische Eigenschaften

Tetraaza-pentenyle erfüllen das Beersche Gesetz; sie liegen in Lösung monomer vor. Magnetische Messungen am kristallisierten Radikal 11 mit einer Gouyschen Waage (Tab. 2) ergeben, daß auch im festen Zustand keine Assoziation eintritt und selbst bei 90°K der monomere Zustand erhalten bleibt. Die Zahl der Bohrschen Magnetonen (gef. $\mu_{\text{eff.}}/\mu_{\text{B}} = 1,65$) entspricht nahezu dem theoretischen Wert (1,73) für ein Monoradikal und ergibt einen Radikalgehalt von 90% (Mikrohydrierung 92%).

Tabelle 2. Magnetische Messungen an 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl (11)

Temp., °K	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ Gef.	$\chi_{\text{d}} 10^6$ (Pascal)	$\chi_{\text{p}} \cdot 10^6$ Gef.	$\mu_{\text{eff.}}/\mu_{\text{B}}$
298	890	246	1126	1,65
195	1390	246	1636	1,61
90	3150	246	3396	1,58

Den Gewinn an Symmetrie beim Übergang vom Hydrazidin 4 zum Radikal 11 zeigt der Vergleich der IR-Spektren. Die schwache NH-Valenzschwingungsbande (in CCl_4 bei 3400 cm^{-1}) und die Valenzschwingungsbande der C=N-Doppelbindung bei 1650 cm^{-1} (Abb. 1) ist beim Radikal verschwunden; dafür erscheinen Banden bei 2100 und 2130 cm^{-1} (Abb. 2), die im Bereich der Valenzschwingungsbanden von Allen- oder Dreifachbindungen liegen. Sie sind als Valenzschwingungen des Systems $-\text{N}=\text{CH}-\dot{\text{N}}-\leftrightarrow-\dot{\text{N}}-\text{CH}=\text{N}-$ zu deuten. Die Phenyling-Schwingungsbanden bei 1590 und 1490 cm^{-1} , wie die γ -Schwingungsbanden der Phenyl-Wasserstoffe bei 745 und 695 cm^{-1} ändern sich beim Übergang von 4 zu 11 nicht.

Auch die Absorptionsspektren im Sichtbaren der Radikale und der violetten Farbsalze (13) zeigen die hohe Symmetrie ihrer π -Elektronen-

systeme. Die Radikale und die Azamethine besitzen langwellige Banden starker Intensität (Abb. 3) und zeigen eine beachtliche Abhängigkeit von der Natur der Endgruppen (Tab. 3).

Alle Tetraaza-pentenyl-Radikale liefern ESR-Spektren mit Hyperfeinstruktur (*HFS*). Das übermodulierte ESR-Spektrum des Radikals **11**

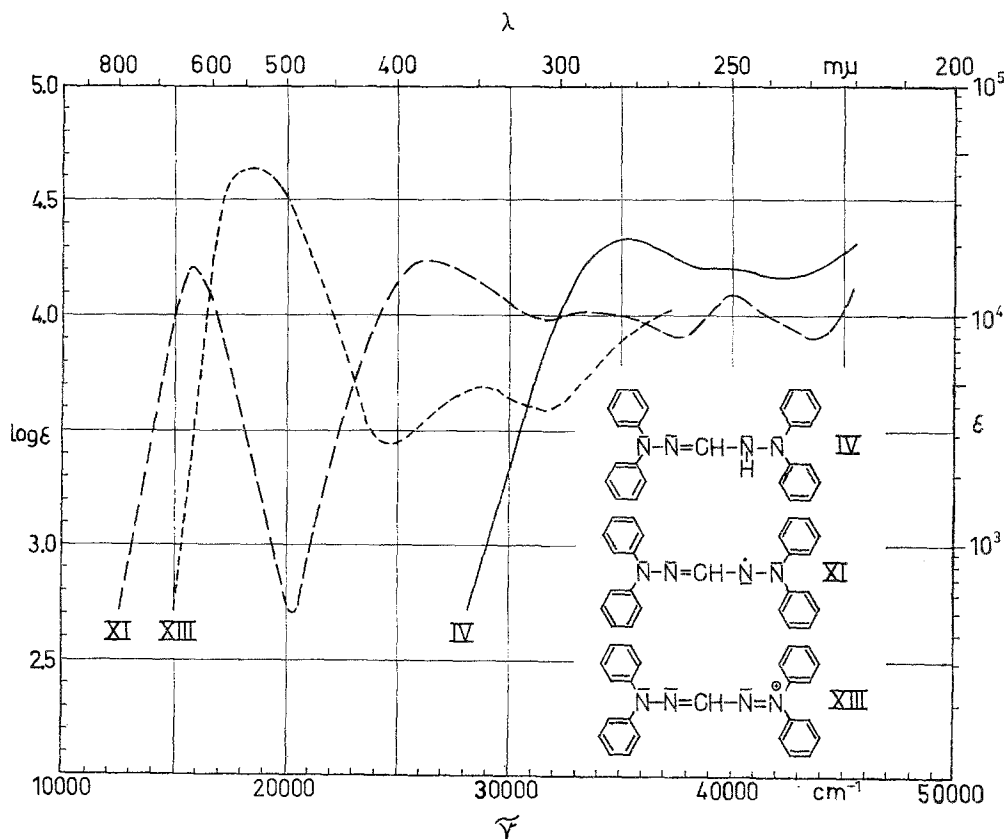


Abb. 3. Absorptionsspektren: 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-penten (**4**) in Dioxan; 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl (**11**) in Dioxan; 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentadienyl-perchlorat (**13**) in HCOOH .

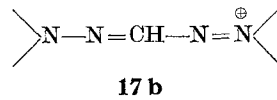
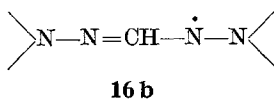
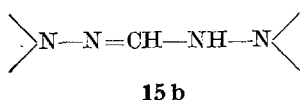
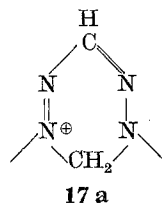
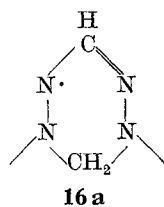
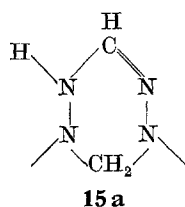
(Abb. 4 oben) läßt sich — mit Vorbehalt — so deuten, als käme es durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 4 angenähert gleichwertigen N-Atomen (9 Linien, $a_1 = 7,1$ G) und einem H-Atom (Aufspaltung in 2 Linien, $a_2 = 3,4$ G) zustande. Die beste erhaltene Auflösung der *HFS* (Abb. 4 unten) reicht für eine Analyse des ESR-Spektrums nicht aus. Auch die für ein Radikal mit 4 N-Atomen im Molekül auffallend hoch aufgelöste *HFS* im ESR-Spektrum des 1,1,5,5-Bis-biphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyls (Abb. 5) ließ sich nicht eindeutig analysieren.

Tabelle 3. Absorptionsmaxima (λ_{\max_1}) und molare Extinktionen (ϵ) der Tetraaza-pentenyle in Dioxan und der Tetraaza-pentadienium-Salze in Ameisensäure

R	R'	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{--N=CH--}\overset{\cdot}{\text{N}}\text{--}\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{--N=CH--N=N}^{\oplus}\text{--}\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	
		λ_{\max_1} (m μ)	ϵ	λ_{\max_1} (m μ)	ϵ
Phenyl	Phenyl	631	12 600	537	47 500
p-Tolyl	p-Tolyl	646		567	51 000
4-Fluor-phenyl	4-Fluor-phenyl	634		544	47 000
4-Brom-phenyl	4-Brom-phenyl	645		566	48 800
Phenyl	4-Chlor-phenyl	639		550	32 700

Vergleich mit Verdazylen

Verdazyle und Tetraaza-pentenyle zeichnen sich durch symmetrische π -Elektronensysteme (**16a** und **b**) mit einem weitgehend delokalisierten ungepaarten Elektron aus und stellen die Radikalstufen von Verbindungen dar, die in 3 stabilen Oxydationsstufen auftreten: Leukoverdazyl (**15a**) bzw. Tetraaza-penten (**15b**), Verdazyl (**16a**) bzw. Tetraaza-pentenyl (**16b**) und Verdazylium-Salz (**17a**) bzw. Tetraaza-pentadienium-Salz (**17b**).



Dementsprechend zeigen diese Verbindungen das analoge chemische Verhalten. Bei Zusatz von Säuren zu den Radikalen **16** entstehen durch Disproportionierung Azamethin-Kationen (**17**) und Salze der Leukoverbindungen (**15**), Zusatz von Basen zu den Salzen **15** und **17** ergibt durch Komproportionierung die Radikale **16**. In der „Spannungsreihe der Stickstoff-Radikale“ nach fallendem Dehydrierungsvermögen⁵ ordnen sich beide (**16a** und **b**) zwischen N,N-Diphenyl-N'-pikryl-hydrazyl (**18**)

⁵ R. Kuhn und H. Kainer, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **12**, 325 (1953); R. Kuhn, Angew. Chem. **76**, 691 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 762 (1964).

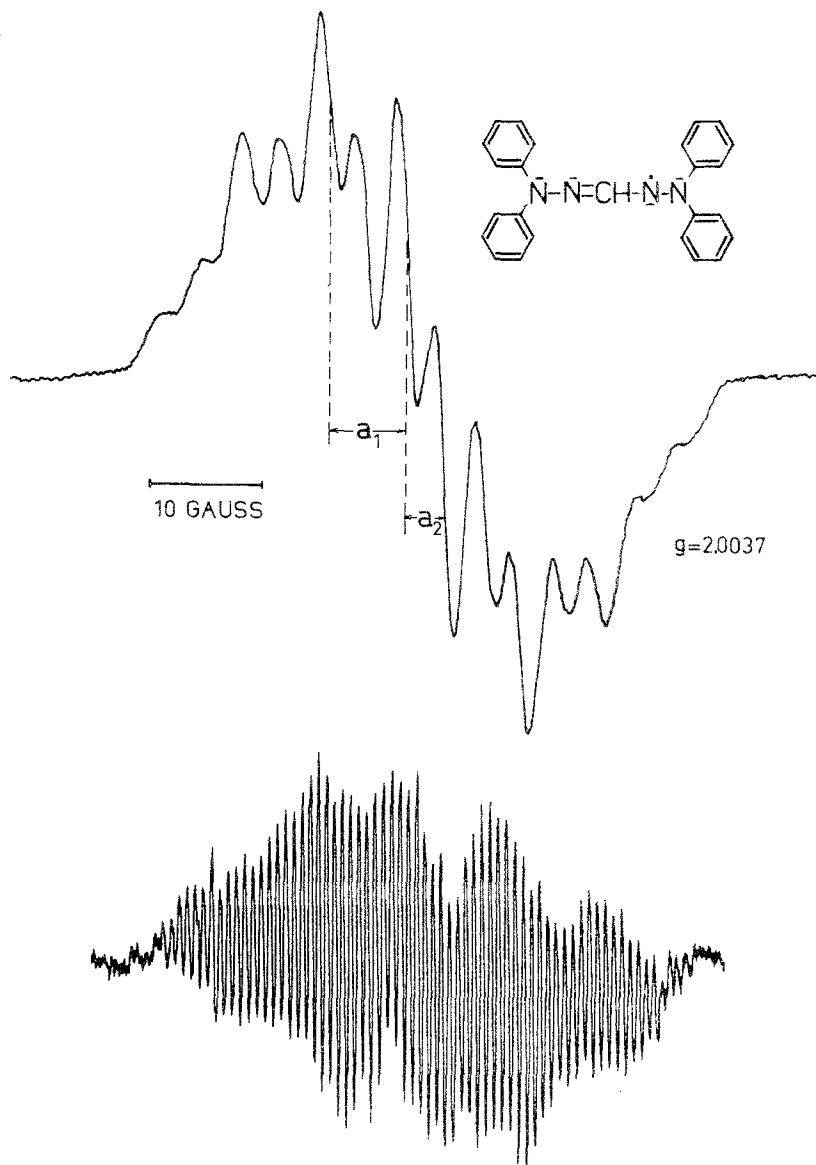


Abb. 4. ESR-Spektrum von 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl (11) in Benzol, oben übermoduliert ($a_1 = 7,1$ G, $a_2 = 3,4$ G).

und 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (19) ein. 18 übernimmt von 15 ein Wasserstoffatom und geht unter Bildung von 16 in *N,N*-Diphenyl-*N'*-pikrylhydrazin über (Farbumschlag der Reaktionslösung violett \rightarrow grün). 16 dehydriert Leuko-1,3,5-triphenyl-verdazyl zu 1,3,5-Triphenyl-verdazyl

und wird selbst zur Leukoverbindung **15** reduziert [Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums von 631 m μ (**16b**) nach 720 m μ].

Unterschiede zwischen der cyclischen (**a**) und der offenkettigen (**b**) Verbindungsreihe ergeben sich beim Vergleich der Stabilitäten. Alle 3 Oxydationsstufen der cyclischen Reihe sind beständiger. Für die Bil-

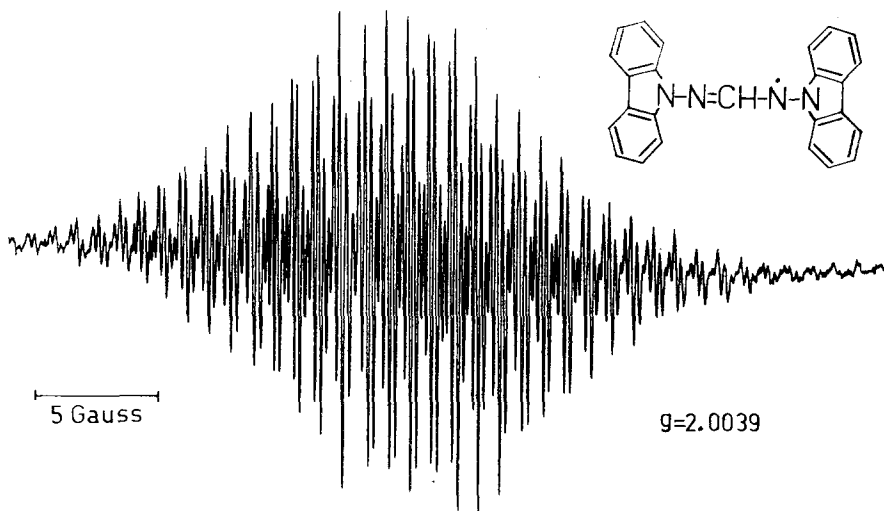


Abb. 5. ESR-Spektrum von 1,1,5,5-Bis-biphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl in Benzol.

dungsfreudigkeit und für die Delokalisation der π -Elektronensysteme von **16** und **17** kommt der Methylenbrücke in Reihe **a** nur beschränkte Bedeutung zu, sie besitzt aber eine stabilisierende Wirkung von ähnlicher Art wie sie der Methylen-Klammer beim 1,6-Methano-cyclodecapentaen⁶ zukommt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *R. Kuhn* für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. *W. Otting* und Herrn Dipl. Chem. *Chr. Wünsche* für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren und des Massenspektrums und Fräulein *M. Röhm* für die experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-penten (4)

7,36 g N,N-Diphenylhydrazin und 4 cm³ Orthoameisensäureäthylester versetzen wir unter N₂ mit 0,1 cm³ BF₃-Ätherat. Nach 30 Min. wurde der Kristallbrei mit 50 cm³ Methanol durchgerührt, wenige Tropfen konz. NH₃ bis zum Farbumschlag (violett→gelbbraun) zugesetzt, abgesaugt und mit

⁶ *E. Vogel* und *H. D. Roth*, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 228 (1964).

Methanol gewaschen. Aus Benzol/Benzin 5,2 g (69%) farblose Nadeln, Zersp. 121—123° (über 130° wird die Schmelze rot).

$C_{25}H_{22}N_4$ (378,5). Ber. C 79,33, H 5,86, N 14,81.

Gef. C 79,52, H 5,84, N 14,89 Molgew. 368.

Absorptionsmaxima in Dioxan, $m\mu$ (ϵ): 255 (16000), 284 (22100).

1,1,5,5-Tetrakis-[p-tolyl]-1,2,4,5-tetraaza-penten (5)

4,25 g N,N-Bis-[p-tolyl]-hydrazin, 5 cm³ Orthoameisensäureäthylester und 2 cm³ BF₃-Ätherat wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol/Benzin 1,8 g (41%) farblose Nadeln, Zersp. 112—113°.

$C_{29}H_{30}N_4$. Ber. C 80,15, H 6,96, N 12,89.

Gef. C 80,38, H 6,99, N 12,90.

1,1,5,5-Tetrakis-[4-fluor-phenyl]-1,2,4,5-tetraaza-penten (6)

7,7 g N,N-Bis-[4-fluor-phenyl]-hydrazin, 4 cm³ Orthoameisensäureäthylester und 0,2 cm³ BF₃-Ätherat. Aus Essigester/Benzin 5,5 g (70%) farblose Kristalle, Zersp. 122—123°.

$C_{25}H_{18}F_4N_4$. Ber. C 66,66, H 4,03, N 12,44.

Gef. C 66,69, H 4,28, N 12,19.

1,1,5,5-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-1,2,4,5-tetraaza-penten (7)

3,5 g N,N-Bis-[4-brom-phenyl]-hydrazin, 5 cm³ Orthoameisensäureäthylester und 2 cm³ BF₃-Ätherat. Aus Dioxan/Methanol 1,3 g (38%) farblose Kristalle, Zersp. 138—139°.

$C_{25}H_{18}Br_4N_4$. Ber. C 43,26, H 2,61, N 8,07.

Gef. C 43,06, H 2,70, N 7,87.

1,5-Diphenyl-1,5-bis-[4-chlor-phenyl]-1,2,4,5-tetraaza-penten (8)

11 g N-Phenyl-N-[chlor-phenyl]-hydrazin, 5 cm³ Orthoameisensäureäthylester und 0,2 cm³ BF₃-Ätherat. Aus Dioxan/Benzin 5,75 g (51%) farblose Nadeln, Zersp. 118—120°.

$C_{25}H_{20}Cl_2N_4$. Ber. C 67,12, H 4,51, N 12,53.

Gef. C 67,24, H 4,38, N 12,67.

1,1,5,5-Bis-biphenylen-1,2,4,5-tetraaza-penten (9)

5 g 9-Amino-carbazol, 8 cm³ Orthoameisensäureäthylester und 0,1 cm³ BF₃-Ätherat. Aus Toluol/Benzin 4,35 g (85%) farblose Nadeln, Zersp. 227 bis 229°.

$C_{25}H_{18}N_4$. Ber. C 80,19, H 4,85, N 14,96.

Gef. C 80,37, H 5,01, N 14,78.

1,1,7,7-Bis-biphenylen-2,3,5,6-tetraaza-hepta-1,3,6-trien (10)

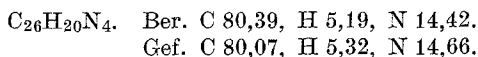
12 g Fluorenonhydrazon, 30 cm³ Orthoameisensäureäthylester und 0,2 cm³ BF₃-Ätherat erhitzen wir 30 Min. unter Rückfluß und setzten dann 100 cm³ Äthanol zu. Nach 2 Stdn. wurde abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert: 9,3 g (78%) gelbe Nadeln, Schmp. 231—232°.

$C_{27}H_{18}N_4$. Ber. C 81,38, H 4,55, N 14,07.

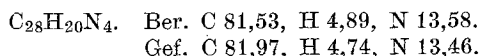
Gef. C 81,64, H 4,61, N 14,12.

4-Methyl-Verbindung von 9

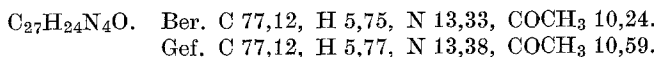
500 mg **9**, 1 g pulv. BaO, 100 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 3 cm³ Methyljodid in 25 cm³ DMF wurden 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung nahmen wir in Benzol auf und zentrifugierten den anorganischen Rückstand ab. Nach 3maligem Waschen mit Wasser wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 300 mg (58%) farblose Kristalle, Schmp. 160—161°.

*5-Methyl-Verbindung von 10*

1 g **10**, 6 g BaO, 240 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 6 cm³ Methyljodid in 30 cm³ DMF wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und wie oben aufgearbeitet. Aus Benzol/Benzin 900 mg (88%) gelbe Nadeln, Schmp. 203—205°.

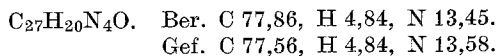
*4-Acetyl-Verbindung von 4*

500 mg **4** lösten wir in 10 cm³ warmen Ac₂O und ließen die Reaktionsmischung 1 Tag bei Raumtemp. stehen. Dann wurde i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Methanol behandelt und abgesaugt. Aus Benzol 410 mg (74%) farblose Kristalle, Zersp. 146—147°.

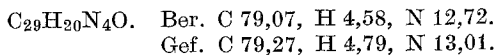
*4-Acetyl-Verbindung von 9*

500 mg **9** wurden mit 15 cm³ Ac₂O wie oben umgesetzt, der Abdampfückstand in wenig Essigester aufgenommen, etwas Benzol zugesetzt und die ausgeflockte Verunreinigung abfiltriert.

Weiterer Benzinzusatz zum Filtrat ergab 350 mg (63%) farblose Kristalle, Schmp. 167—168°.

*5-Acetyl-Verbindung von 10*

1 g **10** in 50 cm³ DMF + 20 cm³ Ac₂O + 18 cm³ Triäthylamin wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und dann i. Vak. abgedampft. Aus Essigester/Benzin erhielten wir 300 mg (27%) gelbe Kristalle, Schmp. 177—178°.

*1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentenyl (11)*

300 mg **4** in 20 cm³ trockenem Benzol wurden unter getrocknetem N₂ mit 200 mg PbO₂ 3 Min. gerührt. Nach Abfiltrieren des Bleioxids engten wir das Filtrat i. Vak. (Badtemp. unter 30°) auf 5 cm³ ein und setzten Pentan zu:

⁷ R. Kuhn und I. Hammer, Chem. Ber. **83**, 413 (1950).

190 mg (63%) blauschwarze Prismen, Zersp. 109—110°; der Zersp. erreicht bei manchen Präparaten 115—116°.

$C_{25}H_{21}N_4$. Ber. C 79,55, H 5,61, N 14,84.
Gef. C 79,11, H 5,78, N 14,68.

Mikrohydrierung: 5,17 mg **11** in 2 cm³ DMF + 7,8 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 4 Min. 0,46 Mol H₂.

Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 251 (12600), 298 (10500), 381 (17500), 631 (15800).

Hydrierung

120 mg **11** in 50 cm³ DMF wurden mit 100 mg 5proz. Pd/BaSO₄ hydriert; nach 5 Min. ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde mit Wasser gefällt: 90 mg farblose Nadeln, Zersp. 119 bis 120°; Mischprobe mit **4** keine Depression, IR-Spektrum identisch.

Zersetzung

200 mg **11** in Benzol ließen wir 2 Tage bei Raumtemp. stehen. Die blaugrüne Lösung wurde hellrot, die ausgefallenen orangefarbenen tafelförmigen Kristalle trennten wir ab: 100 mg (90%) 1,1,8,8-Tetraphenyl-1,2,4,5,7,8-hexaaza-octa-2,4,6-trien (**12**), Schmp. 241—242°.

$C_{26}H_{22}N_6$. Ber. C 74,62, H 5,30, N 20,08.
Gef. C 74,46, H 5,15, N 20,26.

Absorptionsmaxima in Dioxan, m μ (ϵ): 253 (17100), 470 (53500).

Die Mutterlauge wurde mit Kohle entfärbt, i. Vak. abgedampft und der Rückstand bei 10⁻³ Torr im Kugelrohr destilliert. Die Hauptfraktion zwischen 120—130° kristallisiert: Schmp. 50—52°, Mischprobe mit Diphenylamin keine Schmp.-Depression; IR-Spektrum identisch.

Thermische Zersetzung der Hydrazidine

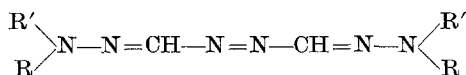
200 mg **4** in 5 cm³ Xylol wurden 2 Min. zum Sieden erhitzt (Farbumschlag farblos → blaugrün → braun → braunrot) und nach dem Abkühlen mit Benzin versetzt: 70 mg (63%) 1,1,8,8-Tetraphenyl-1,2,4,5,7,8-hexaaza-octa-2,4,6-trien (**12**), Schmp. 241—242°. Den Abdampfückstand des Filtrats destillierten wir bei 10⁻³ Torr und erhielten 85 mg (95%) Diphenylamin; Destillationsrückstand 30 mg.

1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentadienium-perchlorat (**13**)

1,4 g **4** in 50 cm³ Eisessig wurden zuerst mit 3,5 g FeCl₃ · 6 H₂O in 20 cm³ Eisessig, dann mit 70 cm³ 70proz. HClO₄ versetzt. Nach Zusatz von 150 cm³ Wasser kristallisierte das Perchlorat beim Anreiben aus. Um Hydrolyse zu vermeiden, wurde schon 2 Min. später abgesaugt und getrocknet: 650 mg (45%) violetschwarze Kristalle, Zersp. 120—122°.

$C_{25}H_{21}ClN_4O_4$. Ber. C 62,96, H 4,44, Cl 7,43, N 11,75;
Gef. C 62,95, H 4,45, Cl 7,81, N 11,79.

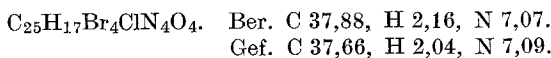
Absorptionsmaxima in HCOOH, m μ (ϵ): 264 (12000), 342 (4650), 537 (47500).



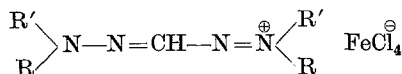
R	R	Ausb., (mg)	Schmp., °C	Bruttoformel	Analysen		
					Ber. C (Gef. C)	H H	N N
CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	65	275—276	C ₃₀ H ₃₀ N ₆	75,92 (76,34)	6,37 6,44	17,71 18,11
FC ₆ H ₄ (p)	FC ₆ H ₄ (p)	60	284—285	C ₂₆ H ₁₈ F ₄ N ₆	63,67 (63,44)	3,70 4,08	17,14 17,28
BrC ₆ H ₄ (p)	BrC ₆ H ₄ (p)	68	279—280	C ₂₆ H ₁₈ Br ₄ N ₆	42,54 (42,39)	2,47 2,78	11,45 11,44
C ₆ H ₅	ClC ₆ H ₄ (p)	60	256—258	C ₂₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₆	64,07 (64,12)	4,14 3,96	17,24 17,50

1,1,5,5-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-1,2,4,5-tetraaza-pentadienium-perchlorat

350 mg **7** in 50 cm³ Eisessig wurden mit 540 mg FeCl₃ · 6 H₂O und mit 50 cm³ 70proz. HClO₄ wie oben umgesetzt und mit 100 cm³ Wasser gefällt: 172 mg (43%) violettschwarze Kristalle, Zersp. 132—133°.



Absorptionsmaxima in HCOOH, mμ (ε): 268 (14300), 385 (6000), 566 (48800).



R	R'	Ausb., % d.Th.	Zersp., °C	Absorptionsmaxima in HCOOH, mμ (ε)			
CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	27	122—124	264 (16000),	360 (6500),	567 (51000)	
FC ₆ H ₄ (p)	FC ₆ H ₄ (p)	90	149—150		345 (5300),	544 (47000)	
BrC ₆ H ₄ (p)	BrC ₆ H ₄ (p)	67	152—154	266 (24600),	366 (7900),	567 (55000)	
C ₆ H ₅	ClC ₆ H ₄ (p)	59	106—107			550 (32700)	
		Ber. C (Gef. C)		Ber. H (Gef. H)	Ber. Fe (Gef. Fe)	Ber. N (Gef. N)	
		55,18 (55,42)		4,63 (4,30)	8,85 (8,72)	8,88 (9,02)	
		46,40 (46,58)		2,65 (2,57)	8,63 (8,72)	8,66 (8,48)	
		33,71 (33,91)		1,92 (1,87)	6,27 (5,94)	6,29 (6,34)	
		46,62 (47,01)		2,97 (3,05)	8,67 (8,35)	8,70 (8,87)	

1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentadienium · FeCl₄

1,14 g **4** in 50 cm³ HCOOH wurden mit 3,5 g FeCl₃ · 6 H₂O in 3 cm³ Wasser versetzt und die Kristalle nach 12 Stdn. abgesaugt: 1,35 g (78%), Zersp. 101—103°.

C₂₅H₂₁Cl₄FeN₄. Ber. C 52,21, H 3,68, Cl 24,66, Fe 9,71, N 9,74.

Gef. C 52,30, H 3,67, Cl 25,32, Fe 9,75, N 9,75.

Absorptionsmaxima in HCOOH, mμ (ε): 345 (6250), 538 (42200).

1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraaza-pentadienium · AuCl₄

190 mg **4** in 5 cm³ HCOOH wurden mit 100 mg Tetranitromethan oxydiert und dann mit 200 mg AuCl₃ in 0,5 cm³ Wasser + 3 cm³ HCOOH versetzt. Nach 10 Min. saugten wir das ausgefallene Kristallinat ab: 260 mg (73%) grün reflektierende Prismen, Zersp. 100°.

C₂₅H₂₁AuCl₄N₄. Ber. C 41,92, H 2,96, Au 27,50, N 7,82.

Gef. C 42,06, H 3,00, Au 27,25, N 7,89.

Absorptionsmaxima in HCOOH, mμ (ε): 315 (8600), 538 (44000).