

Für den Ansatz von theoretischen Berechnungen ist es notwendig, experimentelle Aussagen über die Spindichte am C-6-Methylenkohlenstoffatom, das zwei N-Atome mit hoher Spindichte verbindet, zu erhalten. Die *ESR*-Kopplungskonstanten weiterer Wasserstoffkerne, z. B. am Ringkohlenstoff C-3 oder in den Phenylresten der Ringatome N-1, N-5 und C-3 liefern Informationen über die Delokalisation des ungepaarten Elektrons in den einzelnen Verdazylen; sie ermöglichen eine Kontrolle theoretischer Berechnungen in dieser Radikalklasse.

Da sich für die *ESR*-Spektren der Verdazyle sehr hohe Linienzahlen — für 1,5-Diphenyl-verdazyl 11 250, für 1,3,5-Triphenyl-verdazyl nahezu 100 000 Linien — ergeben, sind aus den *ESR*-Spektren nur Aussagen über die größte Kopplungskonstante (N) zu erwarten. Die angedeutete Hyperfeinstruktur im *ESR*-Spektrum des 1,5-Diphenyl-verdazyls² und das komplexe *ESR*-Spektrum des 1,3,5-Tris-(4-fluor-phenyl)-verdazyls wiesen auf die Möglichkeit hin, daß bei geeigneter Substitution hochaufgelöste und analysierbare *ESR*-Spektren einzelner Verdazyle zu erhalten sind.

Der Austausch von Wasserstoff an Positionen mit niedriger Spindichte durch Deuterium, das die H-Kopplung durch eine im gyromagnetischen Verhältnis 1 : 6,5 verkleinerte D-Kopplung ersetzt, und der Ersatz von Wasserstoff durch Cl, Br, Phenyl³ oder Äthoxycarbonyl, die an Orten niedriger Spindichte keine *ESR*-Aufspaltung verursachen, ermöglichen es, die Zahl der beobachtbaren Linien erheblich zu vermindern. Fluor⁴ statt Wasserstoff an aromatischen Systemen führt zu einer etwa 2,5fach größeren Kopplungskonstanten. Bei Überlagerung mehrerer nahezu gleich großer Kopplungskonstanten ist es so möglich, Kopplungen selektiv zu vergrößern und bestimmten Positionen zuzuordnen.

Darstellung der Verbindungen

Die als Ausgangsverbindungen erforderlichen Formazane (**2**) sind auf bekannten Synthesewegen⁵ dargestellt worden. Ihre Alkylierung ergibt² die entsprechenden N-Alkylformazane (**3**), die sich in vielen Fällen sofort cyclisieren (**4**) und durch Luftsauerstoff zu Verdazylen (**1**, Tab. 2) oxydiert werden. Isolierte N-Alkylformazane (**3**, Tab. 1) haben wir für die *ESR*-Messungen in Lösung thermisch umgelagert und mit PbO₂⁶ zu Verdazylen oxydiert (s. S. 243 f.).

In der N-Methylgruppe deuterierte N-Methylformazane und an der C-6-Methylenbrücke deuterierte Verdazyle besitzen durchweg höhere Zersetzungspunkte als die entsprechenden nicht deuterierten Verbindungen.

² E. Wertz und J. L. Vivo, J. Chem. Physics **23**, 2441 (1955).

⁴ A. H. Maki und D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1852 (1961); D. H. Anderson, P. J. Frank und H. S. Gutowsky, J. Chem. Physics **32**, 196 (1960); und andere.

⁵ Vgl. R. Pütter, Meth. zur Herst. und Umwandl. von Formazanen, in Houben—Weyl—Müller, Meth. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. **10/3**, S. 627, Thieme Stuttgart (1965).

⁶ R. Kuhn und I. Hammer, Chem. Ber. **83**, 413 (1950).

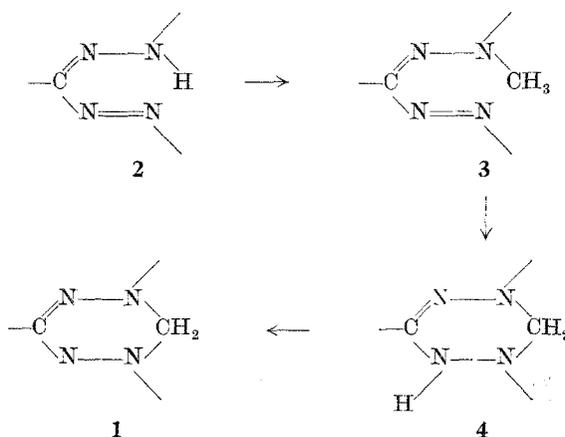
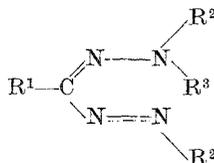
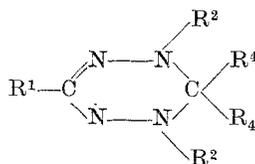


Tabelle 1. Dargestellte N-Alkylformazane



R ¹	R ²	R ³	Schmp. (Zers.)
H	4-fluor-phenyl	CH ₃	139—140°
H	4-fluor-phenyl	CD ₃	139—140°
biphenyl-yl-(4)	3,5-dibrom-phenyl	CH ₃	208—210°
H	3,5-dichlor-phenyl	CH ₃	176—177°
H	3,5-dichlor-phenyl	CD ₃	182—183°

Tabelle 2. Dargestellte Verdazyle



Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmp. (Zers.)
5	4-fluor-phenyl	4-fluor-phenyl	H	185—186°
6	4-fluor-phenyl	4-fluor-phenyl	D	198—199°
7	biphenyl-yl-(4)	4-fluor-phenyl	H	158—159°
8	biphenyl-yl-(4)	4-fluor-phenyl	D	167—168°
9	äthoxycarbonyl	3,5-dichlor-phenyl	H	158—159°
10	äthoxycarbonyl	phenyl	H	127—128°
11	äthoxycarbonyl	phenyl	D	132—133°

Ergebnisse

Um Aufschluß über die Größe der *ESR*-Kopplung der C-6-Methylenprotonen zu erhalten, haben wir diese Wasserstoffe beim 1,3,5-Tris-(4-fluor-phenyl)-verdazyl (5, Tab. 2), das ein relativ hochaufgelöstes *ESR*-Spektrum (13 Gruppen mit ca. 15 Linien) liefert, durch Deuterium ersetzt. Das neue Verdazyl (6, Tab. 2) ergibt aber ein für eine Analyse ungenügend

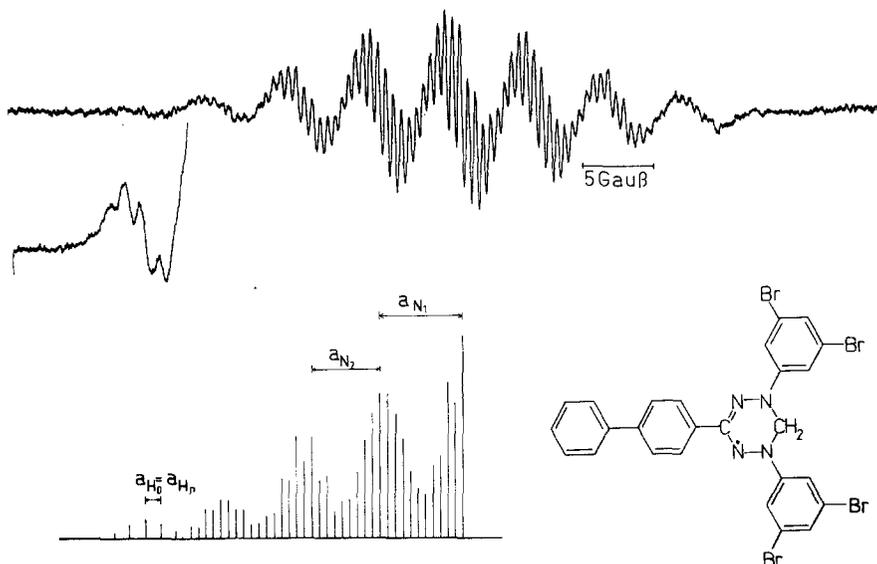


Abb. 1. *ESR*-Spektrum des 3-[Biphenyl(4)]-1,5-bis-(3,5-dibromophenyl)-verdazyls (12) in Benzol, zusammen mit der theoret. Rekonstruktion

aufgelöstes *ESR*-Spektrum. Ebenso liefert die Einführung einer Methyl- bzw. einer Phenylgruppe am C-6 keine Information über die Kopplung des einen Wasserstoffs am C-6. Der Austausch des 4-Fluor-phenyl-Restes am C-3 durch Biphenyl(4) (7, Tab. 2) ergibt ebenfalls nur ein komplexes, ungenügend aufgelöstes *ESR*-Spektrum, während zum Beispiel der Austausch des 2-Phenyl-Restes am *Koelsch*-Radikal (Bis-biphenylen-2-phenylallyl) durch Biphenyl(4) an einer dem C-3 vergleichbaren Position zu einem voll aufgelösten *ESR*-Spektrum geführt hat⁷.

Wir haben nun die 4 äquivalenten *m*-Wasserstoffe der N-1, N-5-Phenylringe durch Brom ersetzt. Das *ESR*-Spektrum des 3-[Biphenyl(4)]-1,5-bis-(3,5-dibromophenyl)-verdazyls (12, Abb. 1, Tab. 3) besteht aus 9 Gruppen und liefert für die bei gleichen N-Arylresten äquivalenten Stickstoffpaare N-1, N-5 und N-2, N-4 die Kopplungskonstanten $a_{N_x} = 5,97$ und $a_{N_y} = 5,41$ Gauß. Unter der Annahme, daß die *o*- und *p*-Pro-

⁷ R. Kuhn und F. A. Neugebauer, Mh. Chem. 95, 3 (1964).

tonen der N-Phenylringe äquivalent ($a_{H_o} = a_{H_p} = 1,08$ G), und die Kopplungskonstanten der Wasserstoffe am C-6 und im 3-[Biphenyl-(4)]-Rest kleiner als die Linienbreite sind, läßt sich die Hyperfeinstruktur der einzelnen Gruppen befriedigend deuten.

Beim nächsten Verdazyl (9) haben wir die 4 äquivalenten *m*-Wasserstoffe der N-1, N-5-Phenylringe durch Chlor ersetzt und als Rest am Ring-

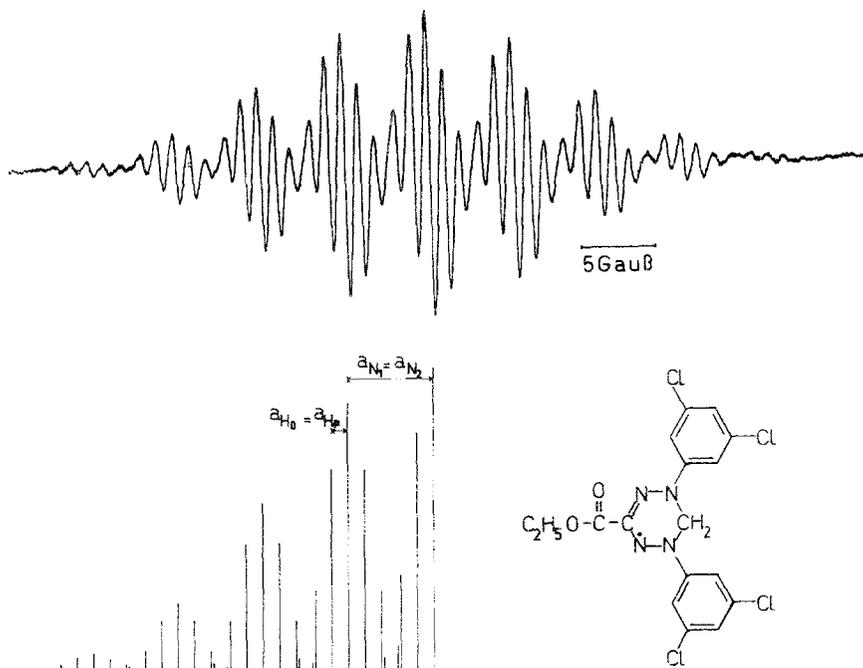
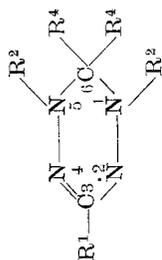


Abb. 2. ESR-Spektrum des 3-Äthoxycarbonyl-1,5-bis-(3,5-dichlorphenyl)-verdazyls (9) in Benzol, zus. mit der theoret. Rekonstruktion

kohlenstoff C-3 die Äthoxycarbonylgruppe verwendet. Das gut aufgelöste ESR-Spektrum des 1,5-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-3-äthoxycarbonyl-verdazyls (9, Abb. 2, Tab. 3) besteht aus 9 Gruppen zu je 7 Linien im Intensitätsverhältnis 1:6:15:20:15:6:1 und zeigt, daß die Kopplungskonstanten der Stickstoffpaare N-1, N-5 und N-2, N-4 innerhalb der Linienbreite gleich groß ($a_{N_x} = a_{N_y} = 5,82$ G) und die *o*- und *p*-Protonen der N-Phenylringe — insgesamt 6 — im Bereich der Linienbreite äquivalent ($a_{H_o} = a_{H_p} = 1,09$ G) sind. Die gute Auflösung ließ erwarten, daß der Ersatz der Äthoxycarbonylgruppe am C-3 durch Wasserstoff Aufschluß über die Kopplungskonstante des C-3-Wasserstoffs liefert. Liegt die Kopplungskonstante dieses Wasserstoffs sehr nahe bei den Kopplungskonstanten der *o*- und *p*-Protonen der N-Phenylringe, dann sind für jede Gruppe 8 Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1:7:21:35:35:21:7:1 zu erwarten.

Tabelle 3. *g*-Faktoren ($\pm 0,0002$) und Kopplungskonstanten ($\pm 0,02$ Gauß) substituierter Verdazyle in Benzol



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	g	a_{N_x}	a_{N_y}	R ¹ a_{H}	a_{H_o}	a_{H_m}	R ² a_{H_p}	a_{F}
12	biphenyl-(4)			H	2,0030	5,97	5,41	—	1,08	—	1,08	—
9	äthoxycarbonyl			H	2,0034	5,82	5,82	—	1,09	—	1,09	—
13	H			H	2,0034	5,79	5,79	1,09	1,09	—	1,09	—
14	H			D	2,0033	5,76	5,76	1,07	1,07	—	1,07	—
10	äthoxycarbonyl		phenyl	H	2,0034	6,34	5,75	—	1,09	0,49	1,09	—
11	äthoxycarbonyl		phenyl	D	2,0034	6,34	5,75	—	1,09	0,47	1,09	—
15	H		4-fluorphenyl	D	2,0036	6,14	6,14	0,84	1,06	0,41	—	2,55

Diesem Intensitätsverhältnis entsprechen die nicht überlagerten Linien der einzelnen Gruppen im *ESR*-Spektrum des 1,5-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-verdazyls (13, Abb. 3, Tab. 3). Es werden die Kopplungskonstanten $a_{N_x} =$

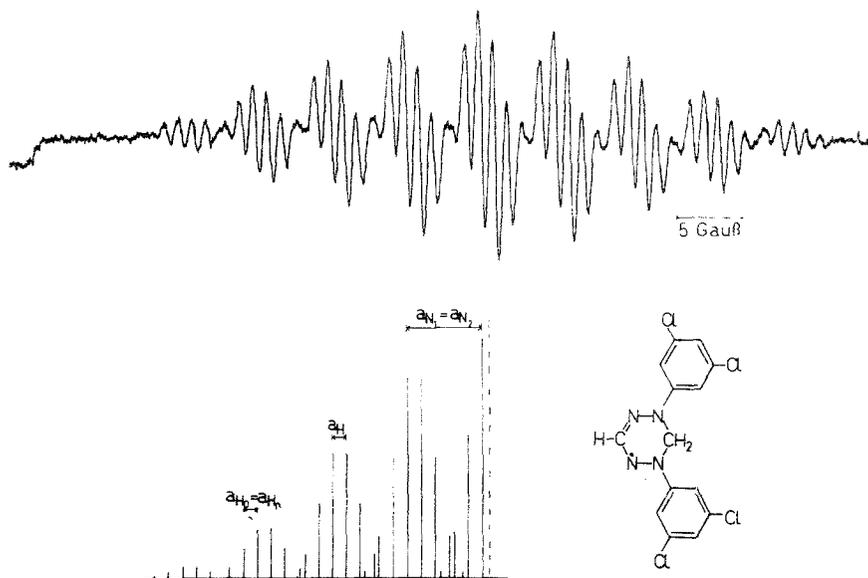


Abb. 3. *ESR*-Spektrum des 1,5-Bis-(3,5-dichlorphenyl)-verdazyls (13) in Benzol, zus. mit seiner theoret. Rekonstruktion

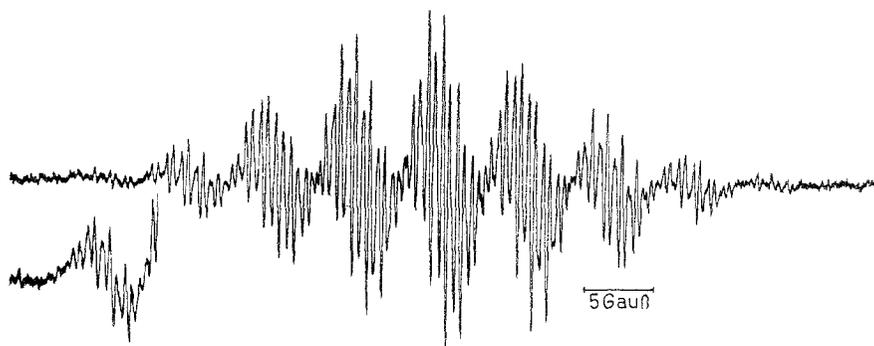


Abb. 4. *ESR*-Spektrum des 1,5-Diphenyl-3-äthoxycarbonylverdazyls (10) in Benzol

$= a_{N_y} = 5,79$ G und $a_{H_{C-3}} \approx a_{H_o} = a_{H_p} = 1,09$ G erhalten. Die Deuterierung der C-6-Methylenprotonen (14, Tab. 3) bleibt auf das *ESR*-Spektrum ohne Einfluß.

Die Größe der *m*-Wasserstoff-Kopplung der N-1, N-5-Phenylringe erhält man aus dem *ESR*-Spektrum des 1,5-Diphenyl-3-äthoxycarbonylverdazyls (10, Abb. 4, Tab. 3), das die gleichen Kopplungskonstanten be-

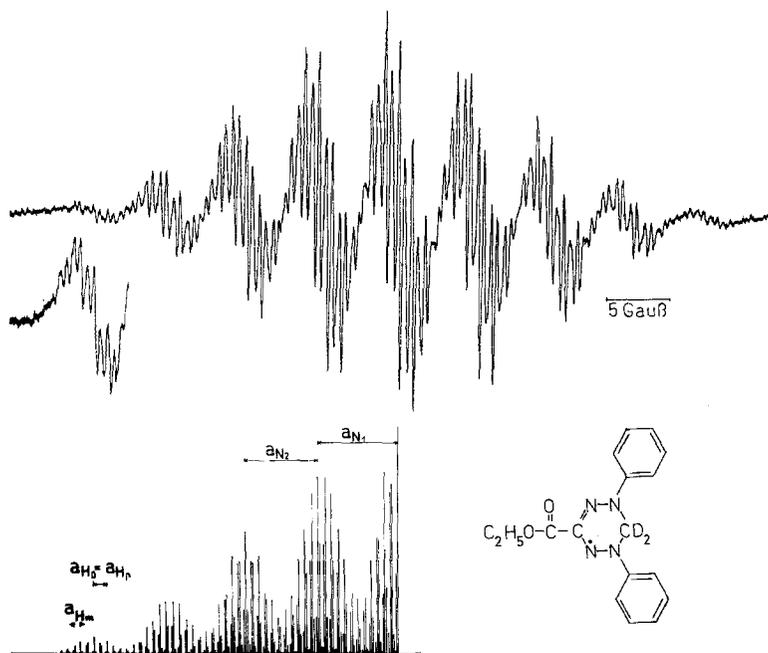


Abb. 5. ESR-Spektrum des 6,6-Dideutero-1,5-diphenyl-3-äthoxycarbonyl-verdazyls (11) in Benzol, zus. mit seiner theoret. Rekonstruktion

sitzt, wie die am C-6 deuterierte entsprechende Verbindung (11, Abb. 5, Tab. 3): $a_{N_x} = 6,32$, $a_{N_y} = 5,75$, $a_{H_o} = a_{H_p} = 1,09$ und $a_{H_m} = 0,47$ (0,49) G.

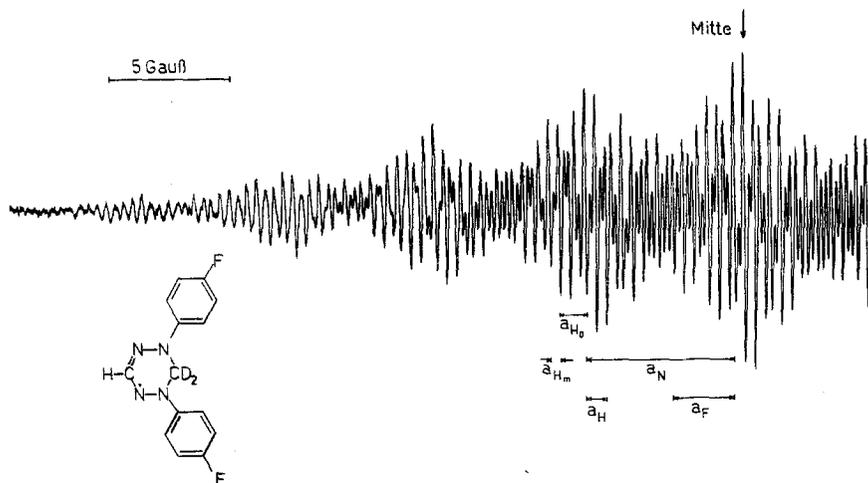


Abb. 6. Hälfte des ESR-Spektrums des 6,6-Dideutero-1,5-bis-(4-fluorphenyl)-verdazyls (15) in Benzol

Zur Kontrolle der a_{H_o} - und der a_{H_p} -Zuordnung haben wir die *ESR*-Spektren des 1,5-Bis-(4-fluor-phenyl)-verdazyls und des 6,6-Dideutero-1,5-bis-(4-fluor-phenyl)-verdazyls (**15**, Abb. 6, Tab. 3) aufgenommen. Bei diesen Beispielen wird die Deuterierung am C-6 für die *ESR*-Auflösung entscheidend, nur die deuterierte Verbindung **15** ergibt ein analysierbares, hochaufgelöstes *ESR*-Spektrum. Es liefert die Kopplungskonstanten $a_{N_x} = a_{N_y} = 6,14$, $a_{HC-3} = 0,84$, $a_{H_o} = 1,06$, $a_{H_m} = 0,41$ und $a_{H_p} = 2,55$ G. Die obere Grenze der C-6-Methylenprotonenkopplung läßt sich aus dem Vergleich der Linienbreiten in den *ESR*-Spektren des am C-6 deuterierten und nicht deuterierten 1,5-Bis-(4-fluor-phenyl)-verdazyls abschätzen. Diese Kopplung liegt unter 100 mG.

Diskussion

Die Kopplungskonstanten der analysierten *ESR*-Spektren und die *g*-Faktoren sind in der Tab. 3 zusammengefaßt. In den meisten Fällen werden die Kopplungskonstanten der Stickstoffpaare N-1, N-5 und N-2, N-4 im Bereich der Linienbreite gleich groß gefunden, nur bei **10**, **11** und **12** unterscheiden sich die Kopplungen um ca. 10%.

Der Ersatz des Phenylrestes durch die 4-Fluor-phenyl-Gruppe bei stabilen Radikalen der Klasse O^8 , z. B. bei den Diaryl-pikryl-hydrazylen⁹, Nitrobenzol-Anion-Radikalen¹⁰ und Diarylstickoxiden¹¹, führt zu etwas höheren Kopplungskonstanten für das substituierte N-Atom. Dasselbe ergibt sich auch für a_{N_y} beim Vergleich von **11** und **15** (Tab. 3), denn der Äthoxycarbonylrest R^1 beeinflusst die N-Kopplung praktisch nicht (**9** → **13**). Dieser analoge Substituenteneffekt ist ein Hinweis für eine Zu-

Tabelle 4. Vergleich der experimentell gefundenen Kopplungskonstanten ($a_{exp.}$) der Verdazyle **9**, **10**, **11**, **13**, **14** und **15** (Tab. 3) mit den in einer *McLachlan*-Näherung berechneten¹ Spindichten (ρ_i^{π}) und Kopplungskonstanten ($a_{ber.}$) des 1,5-Diphenyl-verdazyls

a	$a_{exp.}$ (G)	$a_{ber.}$ (G)	ρ_i^{π}	i
a_{N_y}	5,75—6,14	5,77	0,2019	N-1, N-5
a_{N_x}	5,76—6,34	5,50	0,1923	N-2, N-4
a_{HC-3}	0,84—1,09	1,21	— 0,0531	C-3
a_{HC-6}	< 0,1 ¹²	—	—	C-6
a_{H_o}	1,06—1,09	1,86	0,0786	C_o
a_{H_m}	0,41—0,49	0,74	— 0,0312	C_m
a_{H_p}	1,07—1,09	1,71	0,0719	C_p

⁸ R. I. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1923 (1966).

⁹ M. M. Chen, K. V. Sane, R. I. Walter und J. A. Weil, J. Physic. Chem. **65**, 713 (1961).

¹⁰ A. H. Maki und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1952 (1961).

¹¹ F. A. Neugebauer und P. H. H. Fischer, Z. Naturforsch. **21b**, 1036 (1966).

ordnung von a_{N_x} zu N-2, N-4 und a_{N_y} zu N-1, N-5 bei **10** und **11**. Die Zuordnung beim Verdazyl **12** (Tab. 3) bleibt unbestimmt. LCAO-Berechnungen an Verdazylsystemen von *Fischer*¹ ergeben für N-1, N-5 etwas höhere Spindichten als für N-2, N-4 (Tab. 4).

In Tab. 4 sind die berechneten¹ Spindichten und Kopplungskonstanten des 1,5-Diphenyl-verdazyls den gemessenen Kopplungskonstanten gegenübergestellt. Abhängig von der Substitution liegen die gemessenen Werte in dem in der Spalte 2 angegebenen Bereich. Der Einfluß der Substitution auf die Größe der Kopplungskonstanten ist klein. Innerhalb des Tetrazyrings erhält man eine gute Übereinstimmung, im Bereich der N-Phenylreste wird das Verhältnis der Kopplungskonstanten richtig wiedergegeben. Die theoretisch schwer abschätzbare a_{HC-6} -Kopplung ergibt sich als sehr klein¹².

Herrn Prof. *R. Kuhn* danke ich für sein reges, förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. *K. H. Hausser* und Herrn Dr. *P. H. H. Fischer* für anregende Diskussionsbeiträge und Herrn *B. Küchler* für die experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Formazane

N,N'-Bis-(4-fluor-phenyl)-formazan

6,5 g 4-Fluor-phenylhydrazin, 3,5 g Orthoameisensäureäthylester und 0,5 cm³ BF₃-Ätherat in 20 cm³ Äthanol (absol.) wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das Produkt mit Wasser gefällt. Aus Methanol 4,5 g orangerote Kristalle, Zersp. 139—140°.

C₁₃H₁₀F₂N₄. Ber. C 59,99, H 3,87, N 21,53.
Gef. C 59,58, H 3,79, N 21,69.

N,N'-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-formazan (**16**) und *N,N'*-Bis-(3,5)-dichlor-phenyl)-C-(3,5-dichlor-phenylazo)-formazan (**17**)

16,1 g 3,5-Dichlor-anilin in 20,5 konz. cm³ HCl + 30 cm³ H₂O wurden mit 7,2 g NaNO₂ in 20 cm³ Wasser diazotiert und mit 30 g Natriumacetat abgepuffert. Die filtrierte Lösung wurde der Mischung von 10,4 g Malonsäure in 150 cm³ Wasser + 20 g Natriumacetat bei 0° zugetropft. Das nach 2 Stdn. abgesaugte Produkt suspendierten wir in 200 cm³ Aceton und kristallisierten das Ungelöste aus Dimethylformamid (DMF) um: 4,2 g braunrote Kristalle (**17**), Zersp. 243—244°.

C₁₉H₁₀Cl₆N₆. Ber. C 42,64, H 1,88, N 15,71.
Gef. C 42,46, H 1,86, N 15,82.

¹² NMR-Untersuchungen nach der Methode von *K. H. Hausser, H. Brunner* und *J. C. Jochims*, Mol. Phys. **10**, 253 (1966) ergeben ein a_{HC-6} von etwa — 0,03 Gauß.

Das Aceton-Filtrat wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand über Al_2O_3 (Brockmann) mit Benzol chromatographiert: die 2. orangefarbene Zone ergab aus Aceton/Methanol/Wasser 900 mg orangefarbene Kristalle (16), Zersp. 188 bis 189°.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_4$. Ber. C 43,12, H 2,23, N 15,48.
Gef. C 43,41, H 2,08, N 15,71.

N,N'-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-*C*-[äthoxycarbonyl]-formazan

6,46 g 3,5-Dichlor-anilin + 7 cm³ konz. HCl + 20 cm³ Wasser wurden mit 2,76 g NaNO_2 in 10 cm³ Wasser bei 0° diazotiert und der Lösung von 2,6 g Acetessigester in 400 cm³ DMF + 75 cm³ 10proz. KOH bei 0° zugesetzt. 2mal aus DMF/Methanol: 650 mg orangefarbene Kristalle, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2^*$, Zersp. 160—161°.

N,N'-Bis-(3,5-dibrom-phenyl)-*C*-[biphenyl-(4)]-formazan

3,8 g 3,5-Dibrom-anilin + 10 cm³ konz. HCl + 20 cm³ Wasser wurden mit 1,5 g NaNO_2 in 10 cm³ Wasser bei 0° diazotiert und bei 0° der Lösung von 3,8 g 4-Phenyl-benzaldehyd-3,5-dibrom-phenylhydrazon¹³ in 100 cm³ DMF + 50 cm³ Pyridin zugesetzt. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt ergab aus DMF/Methanol 850 mg dunkelbraune Kristalle. Zersp. 212—213°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{N}_4$ Ber. C 43,38, H 2,33, N 8,09.
Gef. C 43,06, H 2,49, N 8,13.

N,N'-Bis-(4-fluor-phenyl)-*C*-[biphenyl-(4)]-formazan

1 g 4-Fluor-anilin in 3 cm³ konz. HCl + 5 cm³ Wasser wurde mit 620 mg NaNO_2 in 5 cm³ Wasser bei 0° diazotiert und bei 0° der Lösung von 2,3 g 4-Phenyl-benzaldehyd-4-fluor-phenylhydrazon (Schmp. 173—174°) in 50 cm³ DMF + 25 cm³ Pyridin zugesetzt. Aus DMF/Methanol 2,15 g rotbraune Kristalle, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_4^*$, Zersp. 185—186°.

Alkylierte Formazane

N-Methyl-*N,N'*-bis-(4-fluor-phenyl)-formazan

1 g *N,N'*-Bis-(4-fluor-phenyl)-formazan, 5 g BaO, 250 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und 8 cm³ CH_3J in 20 cm³ DMF wurden 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung trennten wir zwischen Benzol und Wasser auf, die Benzolphase wurde 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Aus Methanol 400 mg orangefarbene Prismen, Zersp. 139—140°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_4$. Ber. C 61,30, H 4,41, N 20,42.
Gef. C 61,24, H 4,43, N 20,38.

N-Äthyl-*N,N'*-bis-(4-fluor-phenyl)-formazan

1 g *N,N'*-Bis-(4-fluor-phenyl)-formazan + 5 g BaO + 250 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ + 6 cm³ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in 50 cm³ DMF wurden 6 Stdn. gerührt und wie oben

* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

¹³ Zersp. 167—169°; $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 53,05, H 3,28, N 6,51. Gef. C 53,89, H 3,23, N 6,32.

aufgearbeitet. Aus Benzol/Benzin 700 mg braune Prismen, $C_{15}H_{14}F_2N_4^*$, Zersp. 118—119°.

N-Methyl-N,N'-bis-(3,5-dibrom-phenyl)-C-[biphenyl-yl-(4)]-formazan

500 mg N,N'-Bis-(3,5-dibrom-phenyl)-C-[biphenyl-yl-(4)]-formazan + 4 g BaO + 200 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 6 cm³ CH_3J in 30 cm³ DMF wurden 4 Stdn. gerührt. Aus Aceton/Methanol 300 mg braune Kristalle, $C_{26}H_{18}Br_4N_4^*$, Zersp. 208—210°.

N-Methyl-N,N'-bis-(3,5-dichlor-phenyl)-formazan

400 mg N,N'-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-formazan + 2 g BaO + 400 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 5 cm³ CH_3J + 30 cm³ DMF wurden 30 Min. gerührt. Aus Benzol/Benzin 250 mg orangegelbe Prismen, $C_{14}H_{10}Cl_4N_4^*$, Zersp. 176—177°.

N-Trideuteromethyl-N,N'-bis-(4-fluor-phenyl)-formazan

500 mg N,N'-Bis-(4-fluor-phenyl)-formazan + 1 g BaO + 100 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 1,5 g Trideuteromethyljodid in 20 cm³ DMF wurden 4 Stdn. gerührt. Aus Benzol/Benzin 410 mg orangegelbe Prismen, Zersp. 139 bis 140°.

$C_{14}H_9D_3F_2N_4$. Ber. C 60,64, H + D 5,45, N 20,21.
Gef. C 60,86, H + D 5,34, N 20,50.

N-Trideuteromethyl-N,N'-bis-(3,5-dichlor-phenyl)formazan

300 mg N,N'-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-formazan + 2 g BaO + 400 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 0,5 cm³ Trideuteromethyljodid in 30 cm³ DMF wurden 30 Min. gerührt. Aus Benzol/Benzin 170 mg orangegelbe Prismen, Zersp. 182—183°.

$C_{14}H_7Cl_4D_3N_4$. Ber. C 44,35, H + D 3,45, N 14,78.
Gef. C 44,32, H + D 3,36, N 14,68.

Verdazyle

1,3,5-Tris-(4-fluor-phenyl)-verdazyl (5)

1,5 g N,N',C-Tris-(4-fluor-phenyl)-formazan, 10 g BaO, 500 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ und 10 cm³ CH_3J in 50 cm³ DMF wurden 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, die Reaktionsmischung dann zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die Benzolphase 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Aus Aceton/Methanol 600 mg dunkelgrüne Nadeln, Zersp. 185—186°.

$C_{20}H_{14}F_3N_4$. Ber. C 65,40, H 3,84, N 15,24.
Gef. C 65,31, H 4,20, N 15,40.

6-Methyl-1,3,5-tris-(4-fluor-phenyl)-verdazyl

1,5 g N,N',C-Tris-(4-fluor-phenyl)-formazan + 10 g BaO + 500 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 10 cm³ C_2H_5J in 50 cm³ DMF wurden 1 Stde. gerührt

* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

und wie oben aufgearbeitet. Aus Methanol 850 mg dunkelgrüne Kristalle, $C_{21}H_{16}F_3N_4^*$, Zersp. 163—164°.

6-Phenyl-1,3,5-tris-(4-fluor-phenyl)-verdazyl

1,5 g N,N',C -Tris-(4-fluor-phenyl)-formazan + 10 g BaO + 500 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 4 cm³ Benzylbromid in 50 cm³ DMF wurden 3 Stdn. gerührt. Aus Methanol dunkelgrüne Nadeln, $C_{26}H_{18}F_3N_4^*$, Zersp. 170—171°.

6,6-Dideutero-1,3,5-(4-fluor-phenyl)-verdazyl (6)

1 g N,N',C -Tris-(4-fluor-phenyl)-formazan + 1 g BaO + 100 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 1,3 g Trideuteromethyljodid in 30 cm³ DMF wurden 3 Stdn. gerührt. Aus Benzol/Benzin 230 mg dunkelgrüne Kristalle, Zersp. 198—199°.

$C_{20}H_{12}D_2F_3N_4$. Ber. C 65,03, H + D 4,36, N 15,17.
Gef. C 65,07, H + D 4,38, N 15,46.

1,5-Diphenyl-3-äthoxycarbonyl-verdazyl (10)

4 g N,N' -Diphenyl-C-äthoxycarbonyl-formazan + 5 g BaO + 500 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 6 cm³ CH_3J in 100 cm³ DMF wurden 2 Stdn. gerührt. 2mal aus Benzol/Benzin: 1,65 g grüne Plättchen, $C_{17}H_{17}N_4O_2^*$, Zersp. 127 bis 128°.

6,6-Dideutero-1,5-diphenyl-3-äthoxycarbonyl-verdazyl (11)

500 mg N,N' -Diphenyl-C-äthoxycarbonyl-formazan + 1,5 g BaO + 400 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 500 mg Trideuteromethyljodid in 25 cm³ DMF wurden 2 Stdn. gerührt. Der Abdampfrückstand wurde über Al_2O_3 (Brockmann) mit Benzol chromatographiert: aus Benzol/Benzin 250 mg dunkelgrüne Nadeln, Zersp. 132—133°.

$C_{17}H_{15}D_2N_4O_2$. Ber. C 65,58, H + D 6,15, N 18,00.
Gef. C 65,80, H + D 5,86, N 18,15.

1,5-Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-3-äthoxycarbonyl-verdazyl (9)

300 mg N,N' -Bis-(3,5-dichlor-phenyl)-C-äthoxycarbonyl-formazan + 2 g BaO + 500 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 5 cm³ CH_3J in 30 cm³ DMF wurden 3 Stdn. gerührt. Der Abdampfrückstand wurde in 20 cm³ Benzol mit 200 mg PbO_2^7 10 Min. gerührt und nach dem Abfiltrieren über Al_2O_3 (Brockmann) mit Benzol chromatographiert. Aus Benzol/Benzin 94 mg dunkelgrüne Kristalle, $C_{17}H_{13}Cl_4N_4O_2^*$, Zersp. 158—159°.

6,6-Dideutero-3-[biphenyl-(4)]-1,5-bis-(4-fluor-phenyl)-verdazyl (8)

60 mg N,N' -Bis-(4-fluor-phenyl)-C-[biphenyl-(4)]formazan + 1,4 g BaO + 100 mg $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ + 100 mg Trideuteromethyljodid in 10 cm³ DMF wurden 6 Stdn. gerührt. Aus Benzol/Benzin 15 mg grüne Nadeln, Zersp. 167—168°.

$C_{26}H_{17}D_2F_2N_4$. Ber. N 13,11. Gef. N 13,39.

* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

1,5-Bis-(4-fluor-phenyl)-3-[biphenyl-(4)]-verdazyl (7)

400 mg N,N'-Bis-(4-fluor-phenyl)-C-[biphenyl-(4)]-formazan + 2 cm³ 40proz. wäßr. Formaldehyd + 2 cm³ 2*n*-NaOH in 30 cm³ DMF wurden unter Einleiten von Sauerstoff 1 Stde. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Aceton/Methanol 100 mg grüne Kristalle, Zersp. 158—159°.

C₂₆H₁₉F₂N₄. Ber. C 73,39, H 4,50, N 13,16.
Gef. C 73,65, H 4,75, N 13,09.

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer V-4500 (100 kHz-Feldmodulation, 6-Zoll-Magnet) aufgenommen. Das Magnetfeld eichten wir direkt mit einem Protonenresonanz-Magnetometer.

Zur Messung wurden die benzol. Verdazyllösungen durch 3maliges Ausfrieren und Abpumpen sauerstofffrei gemacht und i. Vak. abgeschmolzen.

Die N-Alkylformazane (5 mg) erhitzen wir in 1 cm³ Dimethylsulfoxid auf 150°, kühlen ab, rühren nach Zugabe von 10 mg PbO₂ 7 Min. durch und trennen zwischen 3 cm³ Benzol und Wasser auf. Die benzolische Verdazyl-lösung wurde 3mal mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. abgeschmolzen.