

NMR-Spektren von Verdazylen¹

(14. Mitt. über Verdazyle²)

Von

F. A. Neugebauer, H. Trischmann und G. Taigel

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1967)

Die NMR-Spektren von Verdazylen, deren Arylreste Methoxy-, Äthyl- und *tert.*-Butylgruppen tragen, ergeben aus den paramagnetischen Verschiebungen der Protonenresonanz-Linien die isotropen Kopplungskonstanten mit ihren Vorzeichen für die C-6-Methylenprotonen im Verdazyling und für die Protonen der eingeführten Substituenten. Die Vorzeichen der gemessenen Kopplungskonstanten stimmen mit den Vorzeichen der berechneten Spindichten überein.

From the paramagnetic shifts of the proton resonance lines in the NMR spectra of methoxy, ethyl and *tert.*-butyl substituted verdazyls, the isotropic coupling constants as well as their signs are obtained for the C-6-methylene protons in the verdazyl ring and for the protons of the substituents. The signs of the measured coupling constants agree with the signs of the calculated spin densities.

Kleine Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten (< 0.4 Gauß) organischer Radikale, die sich mit der ESR nicht oder gerade noch erfassen lassen, können nach Hausser, Brunner und Jochims³ gleichzeitig mit ihren Vorzeichen aus den paramagnetischen Verschiebungen⁴ der entsprechenden Protonenresonanz-Banden erhalten werden.

¹ Vorgetragen auf der Euchem-Konferenz über *Organische Radikale* am 25. Oktober 1966 auf Schloß Elmau.

² 13. Mitt.: F. A. Neugebauer, Mh. Chem. **98**, 231 (1967).

³ K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, Mol. Physics **10**, 253 (1966).

⁴ H. M. McConnell und D. B. Chesnut, J. Chem. Physics **28**, 107 (1959); H. S. Gutowsky, H. Kysumoto, T. H. Brown und D. H. Anderson, J. Chem. Physics **30**, 860 (1959); **33**, 720 (1960).

Die Beziehung zwischen der paramagnetischen Verschiebung $\delta_p(T) = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{H_a - H_p}{H_0}$ und der Kopplungskonstanten a_i , die die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kern i angibt, ist bei Raumtemperatur (295° K)³:

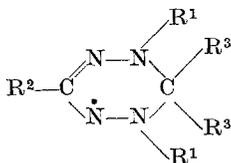
$$\delta_p(295^\circ \text{K})/a_i = 75 \text{ p. p. m./G.}$$

NMR-Untersuchungen an Verdazylen können nicht nur durch die Bestimmung kleiner und kleinster Kopplungskonstanten die *ESR*-Ergebnisse an substituierten Verdazylen² ergänzen, sondern unter bestimmten Voraussetzungen auch die Vorzeichen berechneter Spindichten der Verdazyle⁵ experimentell sichern und Aussagen über die Fortpflanzung von Spindichten einschließlich ihrer Vorzeichen in Alkylsubstituenten am 1.3.5-Triphenyl-verdazylyl-System liefern.

Darstellung der Verbindungen

Die untersuchten Verdazylyle (**1**) sind auf bekannten Wegen⁶ aus den entsprechenden Formazanen⁷ mit Formaldehyd in Gegenwart von KHSO_4

Tabelle 1. Dargestellte Verdazylyle



Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmp. (Zers.), °C
4	Phenyl	Phenyl	D	160—161
5	4-Methyl-phenyl	4-Methyl-phenyl	H	139—140
6	4-Äthyl-phenyl	4-Äthyl-phenyl	H	146—147
7	4-Äthyl-phenyl	Phenyl	H	128—129
8	4- <i>tert.</i> -butyl-phenyl	4- <i>tert.</i> -butyl-phenyl	H	202—203
9	3.5-Di- <i>tert.</i> -butyl-phenyl	3.5-Di- <i>tert.</i> -butyl-phenyl	H	183—184
12	Phenyl	3.4-Dimethoxy-phenyl	H	127—128
13	Phenyl	4-Methoxy-phenyl	D	138—139
14	Phenyl	4-Trideuteromethoxy-phenyl	D	138—139
15	Phenyl	2.6-Dimethoxy-phenyl	H	141—142
16	3-Methoxy-phenyl	Phenyl	H	143—144

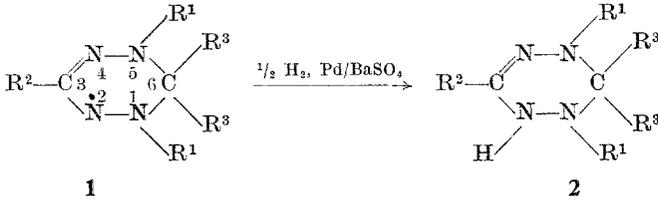
⁵ P. H. H. Fischer, *Tetrahedron* **23**, im Druck (1967).

⁶ R. Kuhn und H. Trischmann, *Mh. Chem.* **95**, 457 (1964); R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Mh. Chem.* **97**, 1280 (1966).

⁷ Vgl. R. Pütter, *Meth. zur Herstellung und Umwandlung von Formazanen*, in *Houben-Weyl-Müller*, *Meth. organ. Chemie*, 4. Aufl., Bd. **10/3**, S. 627, Thieme Stuttgart (1965).

oder mit Methyljodid oder Trideuteromethyljodid in Gegenwart von BaO dargestellt worden. Die neuen Verdazyle sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die als Bezugssubstanzen notwendigen, um ein Wasserstoffatom reicheren diamagnetischen Leukoverdazyle (**2**) haben wir durch Hydrierung der Verdazyle mit 5proz. Pd/BaSO₄ in Benzol erhalten.



Ergebnisse

Das *NMR*-Spektrum des 1.3.5-Triphenyl-verdazyls (**3**) besteht aus nur einer breiten Bande mit der Verschiebung von +7,35 p. p. m. (bezogen auf Tetramethylsilan), die, wie der Vergleich mit dem bandenlosen *NMR*-Spektrum des 6.6-Dideutero-1.3.5-triphenylverdazyls (**4**) zeigt, durch die C-6-Methylenprotonen verursacht wird. Die C-6-Methylenprotonen des diamagnetischen 1.3.5-Triphenyl-leukoverdazyls besitzen eine chemische Verschiebung von 5,07 p. p. m. Die paramagnetische Verschiebung ergibt sich also zu $\delta_p (295^\circ) = +2,28$ p. p. m. und liefert für die C-6-Methylenprotonen von **3** eine positive Kopplungskonstante von 30 mG. Auch im *NMR*-Spektrum des 1.3.5-Tris-(4-methyl-phenyl)-verdazyls (**5**) wird nur die C-6-Methylenprotonen-Resonanz beobachtet; die gemessene paramagnetische Verschiebung δ_p beträgt +2,27 p. p. m. (+30 mG).

Das *NMR*-Spektrum des 1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-verdazyls (**6**, Abb. 1) besteht aus der schwachen, breiten C-6-Methylenprotonen-Resonanz ($\delta_p = +2,25$ p. p. m.) und zwei schmalen Banden, die durch die Methylenprotonen der zwei verschiedenen 4-Äthyl-phenyl-Reste verursacht werden. Der Vergleich mit dem *NMR*-Spektrum des 3-Phenyl-1.5-bis-(4-äthyl-phenyl)-verdazyls (**7**) zeigt, daß die stärkere, zu tieferem Feld verschobene Bande bei 1,90 p. p. m. mit der paramagnetischen Verschiebung von $\delta_p = +0,65$ p. p. m. zu den Methylenprotonen der N-(4-Äthyl-phenyl)-Reste gehört. Für die Methylenprotonen der C-(4-Äthyl-phenyl)-Gruppe ergibt sich keine paramagnetische Verschiebung.

Das *NMR*-Spektrum des 1.3.5-Tris-(4-*tert.*-butyl-phenyl)-verdazyls (**8**, Abb. 2) besteht aus einer breiten und einer schmalen Bande, deren Intensitätsverhältnis 2 : 1 beträgt. Die Protonenresonanz der *tert.*-Butyl-Gruppen in 4-Stellung der N-Phenylringe wird zu tieferem Feld ($\delta_p = +2,66$ p. p. m.) entsprechend einer positiven Kopplungskonstanten von 35 mG verschoben. Umgekehrt wandert die Protonenresonanz der *tert.*-

Butyl-Gruppe in 4-Stellung des C-Phenylrestes etwas zu höherem Feld ($\delta_p = -0,56$ p. p. m.) und ergibt eine kleine negative Kopplungskonstante von -7 mG. Die in 3- und 5-Stellung angeordneten *tert.*-Butyl-

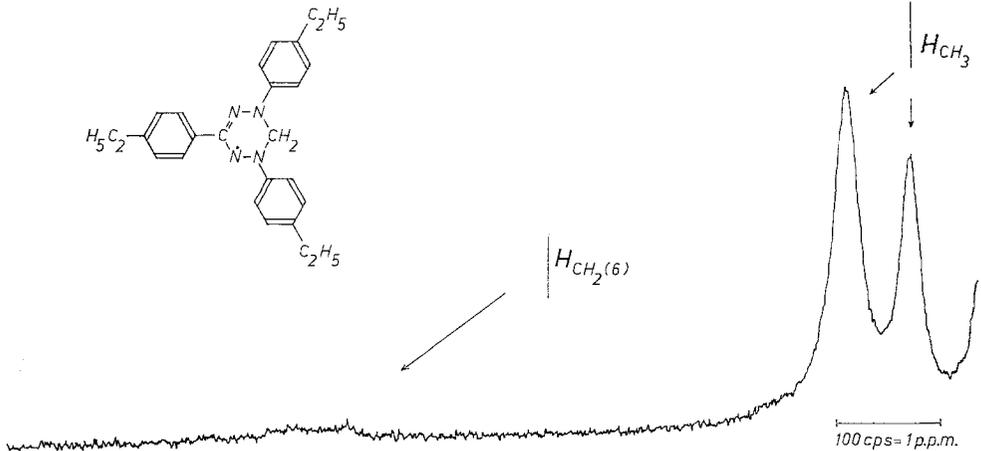


Abb. 1. *NMR*-Spektrum des 1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-verdazyls (6) in CDCl_3 . Die Lage der entsprechenden Protonenresonanzen des diamagnetischen 1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-leukoverdazyls wird durch die senkrechten Markierungen angegeben

Gruppen des 1.3.5-Tris-(3.5-di-*tert.*-butyl-phenyl)-verdazyls (9) zeigen im *NMR*-Spektrum keine paramagnetische Verschiebung.

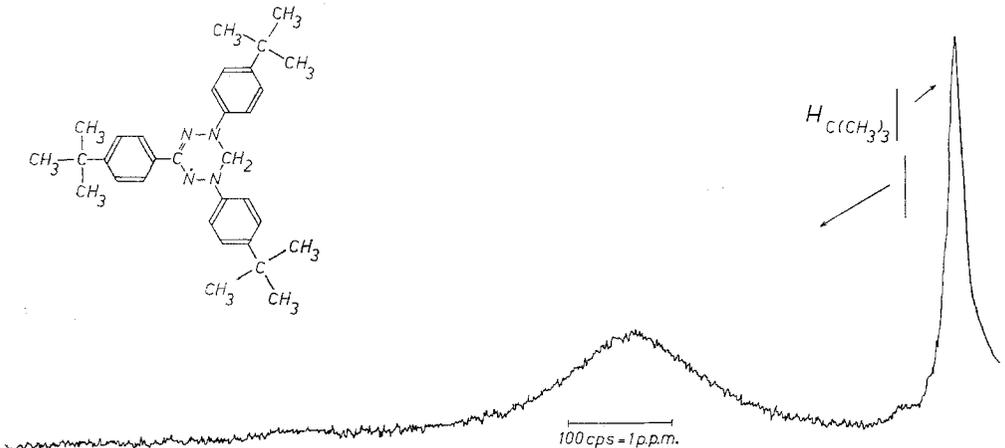


Abb. 2. *NMR*-Spektrum des 1.3.5-Tris-(4-*tert.*-butyl-phenyl)-verdazyls (8) in CDCl_3

Abb. 3 zeigt das *NMR*-Spektrum des 3-*tert.*-Butyl-1.5-diphenyl-verdazyls¹³ (10), das aus einer breiten Bande mit einer Schulter auf der Hochfeldseite besteht. Bei diesem Radikal wird die C-6-Methylenprotonen-Resonanz wie bei den anderen Beispielen ($\delta_p = +2,35$ p. p. m.), die

tert.-Butylprotonen-Resonanz beträchtlich ($\delta_p = + 8,25$ p. p. m.; $a = + 110$ mG) zu tieferem Feld verschoben.

Die Abb. 4 stellt die *NMR*-Spektren des 1.5-Diphenyl-3-(4-methoxyphenyl)-verdazyls (**11**) und des 1.5-Diphenyl-3-(3.4-dimethoxy-phenyl)-verdazyls (**12**) dar. Werden die C-6-Methylenprotonen in **11** deuteriert (**13**), dann verschwindet im *NMR*-Spektrum die breite Resonanz bei tiefem Feld; wird zusätzlich die OCH₃-Gruppe in **11** deuteriert (**14**), dann fällt auch die starke Resonanz bei hohem Feld heraus. Die dritte schwache Resonanz im *NMR*-Spektrum von **11** (Abb. 4), wie die entsprechende Bande im *NMR*-Spektrum von **12** (Abb. 4), wird durch eine Verunreinigung des Lösungsmittels (Wasserprotonen) verursacht. Der Vergleich der Spektren von **11** und **12** in Abb. 4 zeigt, daß die Methylenprotonen- und die 3-Methoxylprotonen-Resonanz zu tieferem Feld verschoben werden und positive Kopplungskonstanten ergeben. Umgekehrt wird die 4-Methoxylprotonen-Resonanz bei höherem Feld gefunden und liefert eine negative Kopplungskonstante. Die Methoxylprotonen-Resonanz des 1.5-Diphenyl-3-(2.6-dimethoxy-phenyl)-verdazyls (**15**) wird überraschenderweise zu tieferem Feld verschoben ($\delta_p = + 0,80$ p. p. m.) und ergibt eine positive Kopplungskonstante von 11 mG für die Methoxylprotonen in 2,6-Stellung des C-Phenylrings.

Schließlich zeigt Abb. 5 *NMR*-Spektren von Verdazylen mit Methoxygruppen in den N-Phenylringen. Die Resonanz im oberen Spektrum des 3-Phenyl-1.5-bis-(3-methoxy-phenyl)-verdazyls (**16**) bei tiefem Feld und die entsprechende angegedeutete Schulter auf der Hochfeldseite der breiten Bande im unteren Spektrum

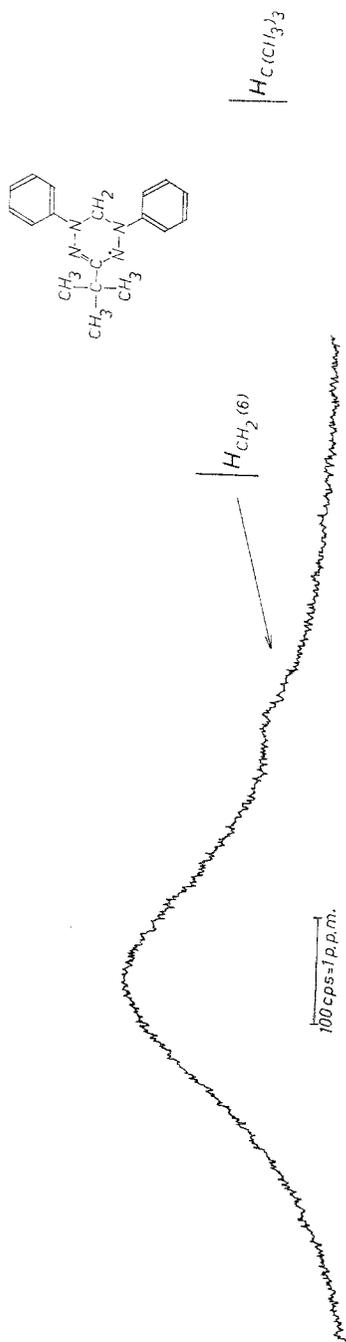


Abb. 3. *NMR*-Spektrum des 3-*tert.*-Butyl-1.5-diphenyl-verdazyls (**10**) in (CD₃)₂SO

des 3-Phenyl-1.5-bis-(4-methoxyphenyl)-verdazyls (**17**) wird durch die C-6-Methylenprotonen verursacht. Die Methoxylprotonen-Resonanz von **16** im oberen Spektrum findet man bei geringfügig höherem Feld entsprechend einer kleinen negativen Kopplungskonstanten. Die Methoxylprotonen-Resonanz von **17** im unteren Spektrum ist weit zu tieferem Feld

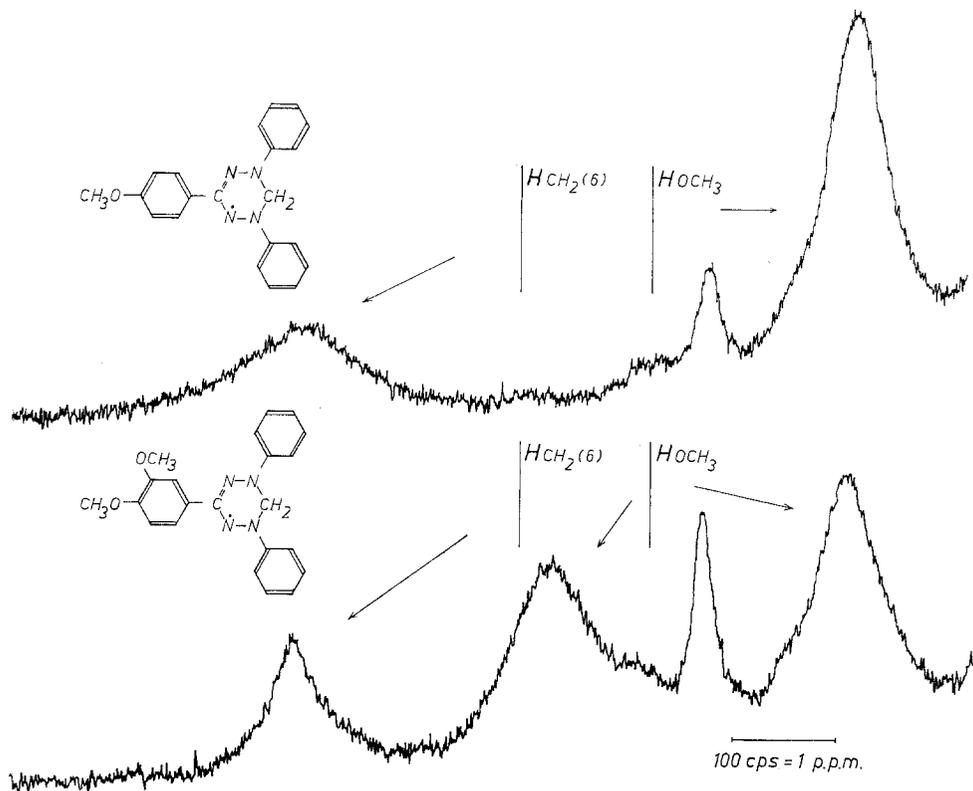


Abb. 4. NMR-Spektren des 1.5-Diphenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-verdazyls (**11**) und des 1.5-Diphenyl-3-(3,4-dimethoxy-phenyl)-verdazyls (**12**) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

verschoben ($\delta_p = +9,52$ p. p. m.; $a = 127$ mG). Die restlichen Resonanzen auf der Hochfeldseite werden durch Verunreinigungen des Lösungsmittels Hexadeuterodimethylsulfoxid und der Radikale verursacht.

Die Tab. 2 faßt die aus den NMR-Spektren der untersuchten Verdazyle erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Diskussion

Die Kopplungskonstante $a_{\text{HC-6}}$ der C-6-Methylenprotonen, die nach den ESR-Spektren kleiner als 100 mG sein muß, wird bei den Verdazylen der Tab. 2 positiv zwischen 28 und 31 mG gefunden.

NMR-Untersuchungen von *Eaton, Phillips* und Mitarbeitern⁸ über Spindichten in substituierten, paramagnetischen Nickel-Chelatkomplexen zeigen, daß die OCH_3 -Protonenkopplungskonstante und die Spindichte am substituierten, aromatischen C-Atom das gleiche Vorzeichen (18) besitzen. Aus den paramagnetischen Verschiebungen der Methoxyl-

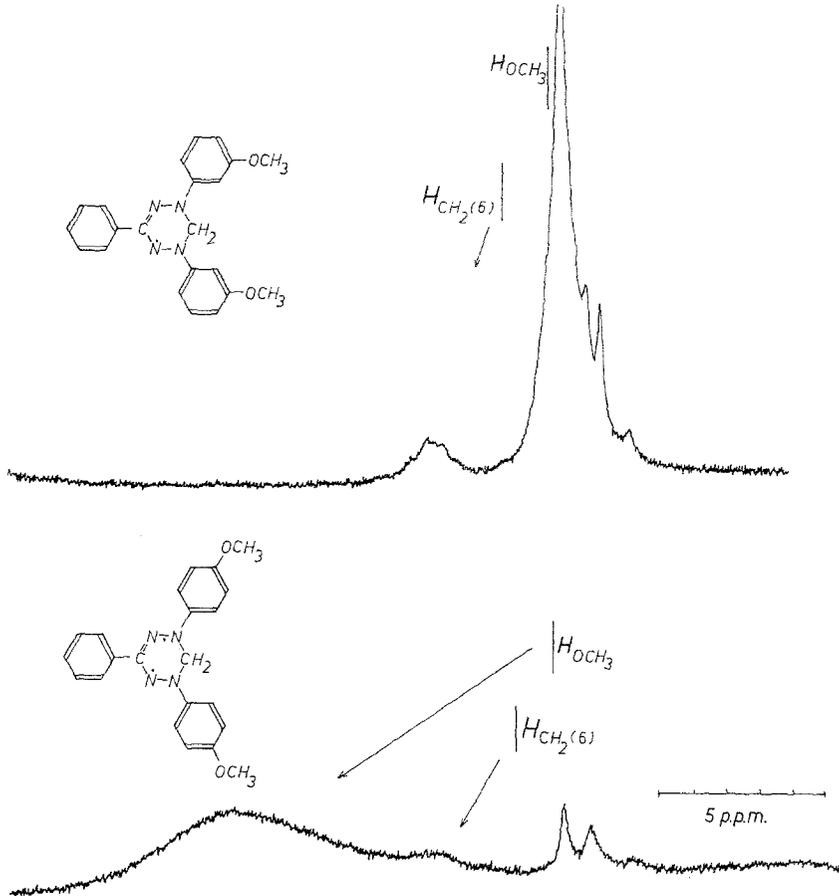
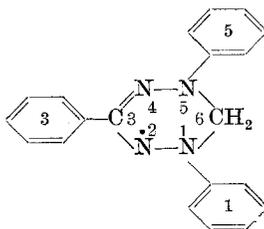


Abb. 5. NMR-Spektren des 3-Phenyl-1,5-bis(3-methoxy-phenyl)-verdazyls (16) und des 3-Phenyl-1,5-bis(4-methoxy-phenyl)-verdazyls (17) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_d$.

protonen-Resonanz (Tab. 2) ergeben sich für das C-4 der N-Phenylringe ein positives, für das C-3 (C-5) ein negatives Vorzeichen der Spindichte. Umgekehrt werden für das C-4 des C-Phenylrings eine negative, für das C-3 (C-5) eine positive Spindichte erhalten. Dieses Resultat steht im Ein-

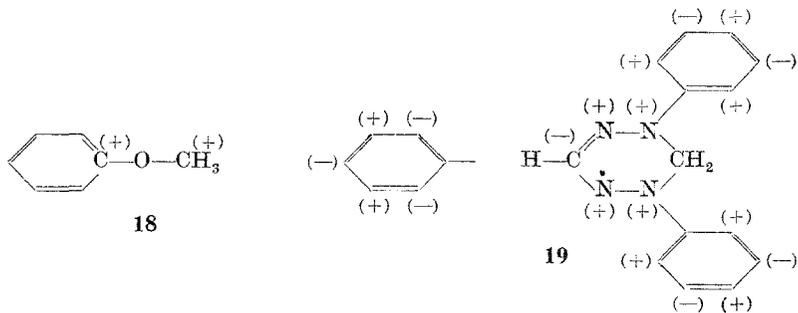
⁸ D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips und R. E. Benson, J. Chem. Physics **37**, 347 (1962); D. R. Eaton und W. D. Phillips, J. Chem. Physics **43**, 392 (1965).

Tabelle 2. Die aus den *NMR*-Spektren der Verdazyle ermittelten paramagnetischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten

Verdazyl	Substituent Ring	Position	Protonenart	Verschiebung δ p.p.m. (295° K)	a_i (mG) aus δ (295° K)
3 [in (CD ₃) ₂ SO]			H _{CH₂} (6)	+ 2,28	+ 30
5 [in (CD ₃) ₂ SO]			H _{CH₂} (6)	+ 2,27	+ 30
6 [in CDCl ₃]	1, 5 3	4 4	H _{CH₂} (6) H _{CH₃} (-CH ₂ CH ₃) H _{CH₃} (-CH ₂ CH ₃)	+ 2,25 + 0,65 —	+ 30 + 9 —
8 [in CDCl ₃]	1, 5 3	4 4	H _C (CH ₃) ₃ H _C (CH ₃) ₃	+ 2,66 — 0,56	+ 35 — 7
10 [in (CD ₃) ₂ SO]			H _{CH₂} (6) H _C (CH ₃) ₃ (3)	+ 2,35 + 8,25	+ 31 + 110
11 [in (CD ₃) ₂ SO]	3	4	H _{CH₂} (6) H _{OCH₃}	+ 2,16 — 1,98	+ 29 — 27
12 [in (CD ₃) ₂ SO]	3 3	3 4	H _{CH₂} (6) H _{OCH₃} H _{OCH₃}	+ 2,23 + 0,96 — 1,92	+ 30 + 13 — 26
15 [in (CD ₃) ₂ SO]	3	2, 6	H _{CH₂} (6) H _{OCH₃}	+ 2,18 + 0,80	+ 29 + 11
16 [in (CD ₃) ₂ SO]	1, 5	3	H _{CH₂} (6) H _{OCH₃}	+ 2,12 — 0,45	+ 28 — 6
17 [in (CD ₃) ₂ SO]	1, 5	4	H _{CH₂} (6) H _{OCH₃}	+ 2,25 + 9,52	+ 30 + 127

klang mit den Ergebnissen von LCAO-Berechnungen⁵ an 1.5-Diphenylverdazyl und 1.3.5-Triphenylverdazyl, die die bei **19** in Klammer gesetzten Vorzeichen der Spindichten ergeben.

Überraschenderweise wird für die Methoxylprotonen in 2,6-Stellung des C-Phenylrings (**15**) eine positive Kopplungskonstante erhalten. Dieses Verdazyl (**15**) ist mit den anderen insofern nicht vergleichbar, als der C-Phenylring, wie das Absorptionsspektrum zeigt, aus sterischen Gründen nicht koplanar zum Verdazyl- π -Elektronensystem eingestellt ist. Ursache



des umgekehrten Vorzeichens kann ein anderer Fortpflanzungsmechanismus der Spindichten sein. Eine zweite Möglichkeit bestände in einer direkten Wechselwirkung zwischen den Methoxyprotonen und den benachbarten Atomen mit hohen Spindichten des Verdazylrings, die, wie die gegenseitige sterische Behinderung zeigt, in engem räumlichen Kontakt stehen.

Aus den paramagnetischen Verschiebungen der *tert.*-Butylprotonen-Resonanz ergeben sich

a) für die Protonen der *tert.*-Butylgruppen am C-4 des N-Phenylrings mit positiver Spindichte eine positive Kopplungskonstante, umgekehrt für die Protonen der *tert.*-Butylgruppe am C-4 des C-Phenylrings mit negativer Spindichte eine negative Kopplungskonstante,

b) für die Protonen der *tert.*-Butylgruppe am C-3 des Verdazylrings mit negativer Spindichte eine positive Kopplungskonstante.

Während die Vorzeichenbeziehung im Fall a), die auch beim 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy⁹ gefunden wird, im Einklang mit den Ergebnissen von *Eaton* und *Phillips*⁸ für die *tert.*-Butylgruppe und für die Methylenprotonen in den Äthylgruppen steht (vgl. 6 in Tab. 2), ist das Vorzeichen der Spindichte im Fall b) vorläufig unklar (vgl. Di-*tert.*-butyl-N-oxid³).

Der Ersatz des Wasserstoffs (a_H) in 4-Stellung der N-Phenylringe durch eine Methoxygruppe (a_{OCH_3}) liefert bei stabilen Radikalen der Klasse O⁹ ungefähr eine Größenordnung kleinere Kopplungskonstanten für die eingeführten Methoxyprotonen: Dianisylstickstoffoxid¹⁰ ($a_H = 1,84 G \rightarrow a_{OCH_3} = 0,21 G$) und Nitrobenzol-Anion-Radikal¹¹ ($a_H = 3,52 G \rightarrow a_{OCH_3} = 0,32 G$). Dasselbe Verhältnis ergibt sich beim Vergleich der ESR- und der NMR-Ergebnisse (17, Tab. 2) bei den Verdazylen ($a_H = 1,09 G \rightarrow a_{OCH_3} = 0,127 G$).

⁹ R. I. Walter, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1923 (1966).

¹⁰ K. Umemoto, Y. Deguchi und H. Takaki, Bull. Chem. Soc. Japan **36**, 560 (1963); P. H. H. Fischer und F. A. Neugebauer, Z. Naturforschg. **19a**, 1514 (1964).

¹¹ L. H. Piette, P. Ludwig und R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4212 (1962).

Für die Kopplungskonstanten und Spindichten des C-Phenylrings des 1.3.5-Triphenyl-verdazyls lassen sich aus den *NMR*-Ergebnissen keine genauen Angaben ableiten. Doch stehen die *tert.*-Butylprotonen- und die Methoxylprotonen-Kopplungskonstanten jeweils in 4-Stellung der N- und C-Phenylringe (8, 11, 12, 17; Tab. 2) im gleichen Verhältnis:

$$a_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}(\text{N}) = + 35 \text{ mG}, \quad a_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}(\text{C}) = - 7 \text{ mG}; \quad a_{\text{OCH}_3}(\text{N}) = + 127 \text{ mG}, \\ a_{\text{OCH}_3}(\text{C}) = - 27 \text{ mG}.$$

Herrn Prof. R. Kuhn danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. K. H. Haussner für anregende Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

Verdazyle

a) Aus Formazanen mit Formaldehyd

3-Phenyl-1.5-bis-(4-äthyl-phenyl)-verdazyl (7)

5 g C-Phenyl-N.N'-bis-(4-äthyl-phenyl)-formazan¹², 30 cm³ 40proz. Formaldehyd und 10 g KHSO₄ in 200 cm³ Dimethylformamid (*DMF*) wurden 1 Stde. gerührt, unter 15° mit 2*n*-NaOH alkalisch gemacht und das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt. Aus Aceton/Methanol 2,7 g grüne Nadeln (7). Schmp. (Zers.) 128—129°.

$$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4. \quad \text{Ber. C } 78,01, \text{ H } 6,82, \text{ N } 15,17. \\ \text{Gef. C } 78,22, \text{ H } 6,58, \text{ N } 15,11.$$

1.3.5-Tris-(3.5-di-*tert.*-butyl-phenyl)-verdazyl (9)

400 mg N.N'.C-Tris-(3.5-di-*tert.*-butyl-phenyl)-formazan¹³, 1 g Paraformaldehyd und 2 g KHSO₄ in 100 cm³ *DMF* wurden 16 Stdn. gerührt, die Mischung filtriert, das Filtrat bei 0° mit 5 cm³ 40proz. Formaldehyd versetzt, mit 2*n*-NaOH alkalisch gemacht und das grüne Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt. Aus Aceton/Methanol (nicht erwärmen!) 230 mg grünschwarze Prismen (9). Schmp. (Zers.) 183—184°.

$$\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{N}_4. \quad \text{Ber. C } 81,30, \text{ H } 10,08, \text{ N } 8,62. \\ \text{Gef. C } 81,18, \text{ H } 9,94, \text{ N } 8,76.$$

1.5-Diphenyl-3-(3.4-dimethoxy-phenyl)-verdazyl (12)

5 g N.N'-Diphenyl-C-(3.4-dimethoxy-phenyl)-formazan, 50 cm³ 40proz. CH₂O und 10 g KHSO₄ in 200 cm³ *DMF* wurden 45 Min. gerührt und wie bei 7

¹² Dargestellt durch Kupplung von diazot. 4-Äthylanilin mit Benzaldehyd-4-äthyl-phenylhydrazon bei 0°: dunkelrote Kristalle aus Aceton/Methanol, Zersp. 103—104°.

$$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4. \quad \text{Ber. C } 77,49, \text{ H } 6,79, \text{ N } 15,72. \\ \text{Gef. C } 77,52, \text{ H } 6,87, \text{ N } 16,06.$$

¹³ Unveröffentlicht.

aufgearbeitet. Aus Aceton/Methanol/Wasser 4,4 g grüne Nadeln (12). Schmp. (Zers.) 127—128°.

$C_{22}H_{21}N_4O_2$. Ber. C 70,75, H 5,67, N 15,00.
Gef. C 70,74, H 5,85, N 14,72.

3-Phenyl-1.5-bis-(3-methoxy-phenyl)-verdazyl (16)

2 g C-Phenyl-N.N'-bis-(3-methoxy-phenyl)-formazan¹⁴, 20 cm³ 40proz. CH₂O und 10 g KHSO₄ in 300 cm³ DMF wurden 2 Stdn. gerührt und wie bei 7 aufgearbeitet. Aus Aceton/Methanol 900 mg grünschwärze Prismen (16). Schmp. (Zers.) 143—144°.

$C_{22}H_{21}N_4O_2$. Ber. C 70,75, H 5,67, N 15,00.
Gef. C 70,54, H 5,78, N 15,01.

b) *Aus Formazanen mit Methyljodid*

6.6-Dideutero-1.3.5-triphenyl-verdazyl (4)

1 g N.N'.C-Triphenyl-formazan, 5 g BaO, 1 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 0,5 cm³ Trideuteromethyljodid in 30 cm³ DMF wurden 30 Min. gerührt, die Reaktionsmischung in Benzol aufgenommen, 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Aceton/Methanol 300 mg grünschwärze Stäbchen (4). Schmp. (Zers.) 160—161°.

$C_{20}H_{15}D_2N_4$. Ber. C 76,16, H + D 6,07, N 17,77.
Gef. C 76,00, H + D 6,21, N 17,79.

1.3.5-Tris-(4-methyl-phenyl)-verdazyl (5)

3 g N.N'.C-Tris-(4-methyl-phenyl)-formazan¹³, 5 g BaO, 250 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 5 cm³ CH₃J in 100 cm³ DMF wurden 24 Stdn. gerührt und die Reaktionsmischung wie bei 4 zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt. Den Rückstand erhitzen wir in 20 cm³ DMF kurz auf 100° und dampften i. Vak. bei 70° Badetemp. ab; aus Benzol/Benzin 1,8 g grünschwärze Plättchen (5). Schmp. (Zers.) 139—140°.

$C_{23}H_{23}N_4$. Ber. C 77,71, H 6,52, N 15,76.
Gef. C 77,66, H 6,22, N 15,92.

1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-verdazyl (6)

2 g N.N'.C-Tris-(4-äthyl-phenyl)-formazan¹³, 5 g BaO, 1 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 5 cm³ CH₃J in 50 cm³ DMF wurden 2 Stdn. gerührt, wie bei 5 aufgearbeitet und in 30 cm³ DMF bei 120° umgelagert. Der Abdampfückstand lieferte aus Aceton/Methanol 1,35 g grüne Stäbchen (6). Schmp. (Zers.) 146—147°.

$C_{26}H_{29}N_4$. Ber. C 78,55, H 7,35, N 14,09.
Gef. C 78,67, H 7,51, N 14,21.

¹⁴ Dargestellt durch Kupplung von diazotiertem 3-Methoxy-anilin mit Benzaldehyd-3-methoxy-phenylhydrazon bei 0°: dunkelrote Kristalle, Zersp. 105—106°.

$C_{21}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 69,98, H 5,59, N 15,55.
Gef. C 69,85, H 5,45, N 15,90.

1.3.5-Tris-(4-tert.-butyl-phenyl)-verdazyl (8)

400 mg N.N'.C-Tris-(4-tert.-butyl-phenyl)-formazan¹³, 2 g BaO, 200 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 2 cm³ CH₃J in 50 cm³ DMF wurden 2 Stdn. gerührt, wie bei 5 aufgearbeitet und in 20 cm³ DMF bei 120° umgelagert. Der Abdampfrückstand ergab aus Benzol/Methanol 210 mg grüne Nadeln (8). Schmp. (Zers.) 202—203°.

C₃₂H₄₁N₄. Ber. C 79,79, H 8,58, N 11,63.
Gef. C 80,07, H 8,33, N 11,56.

6.6-Dideutero-1.5-diphenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-verdazyl (13)

1 g N.N'-Diphenyl-C-(4-methoxy-phenyl)-formazan, 1,5 g BaO, 500 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 0,5 cm³ CD₃J in 30 cm³ DMF wurden 15 Min. gerührt, wie bei 5 aufgearbeitet und in 20 cm³ DMF bei 100° umgelagert. Der Abdampfrückstand wurde mit Benzol über Al₂O₃ (Brockmann, durch Stehenlassen an der Luft inaktiviert) chromatographiert. Die grüne Fraktion ergab aus Aceton/Methanol 300 mg dunkelgrüne Plättchen (13). Schmp. (Zers.) 138—139°.

C₂₁H₁₇D₂N₄O. Ber. C 73,02, H + D 6,12, N 16,23.
Gef. C 72,93, H + D 6,01, N 16,29.

6.6-Dideutero-1.5-diphenyl-3-(4-trideuteromethoxy-phenyl)-verdazyl (14)

1 g N.N'-Diphenyl-C-(4-acetoxy-phenyl)-formazan, 1,5 g BaO, 500 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 1 cm³ CD₃J in 30 cm³ DMF wurden 16 Stdn. gerührt und wie bei 13 aufgearbeitet. 2mal aus Aceton/Methanol: 120 mg grüne Plättchen (14). Schmp. (Zers.) 138—139°.

C₂₁H₁₄D₅N₄O. Ber. C 72,39, H + D 6,94, N 16,08.
Gef. C 71,75, H + D 6,91, N 16,27.

1.5-Diphenyl-3-(2.6-dimethoxy-phenyl)-verdazyl (15)

2 g N.N'-Diphenyl-C-(2.6-dimethoxy-phenyl)-formazan¹³, 8 g BaO, 200 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O und 8 cm³ CH₃J in 80 cm³ DMF wurden 24 Stdn. gerührt und wie bei 13 aufgearbeitet (Umlagerung in DMF bei 130°). Die grüne Fraktion lieferte aus Aceton/Methanol (nicht erwärmen!) 560 mg grünschwarze Stäbchen (15). Schmp. (Zers.) 141—142°.

C₂₂H₂₁N₄O₂. Ber. C 70,75, H 5,67, N 15,00.
Gef. C 70,70, H 5,73, N 15,21.

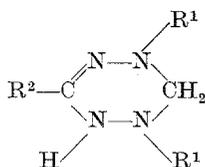
Absorptionsmaxima in Dioxan, mμ (ε): 668 (5550), 370 s (8900), 344 (10000), 318 (11800), 257 (16700).

Leukoverdazyle durch Hydrierung

1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-1.2.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin oder 1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-leukoverdazyl

150 mg 1.3.5-Tris-(4-äthyl-phenyl)-verdazyl (6) wurden mit 200 mg 5proz. Pd/BaSO₄ in 50 cm³ Benzol unter Aufnahme von 0,5 Mol Wasserstoff bis zur Entfärbung hydriert, vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde mit 2 cm³ Methanol versetzt und abgesaugt: 130 mg farblose Nadeln. Schmp. (Zers.) 133—134°.

C₂₆H₃₀N₄. Ber. C 78,35, H 7,59, N 14,06.
Gef. C 78,11, H 7,48, N 13,98.



R ¹	R ²	Schmp. (Zers.) °C
4-Methyl-phenyl	4-Methyl-phenyl	133—134
4-Äthyl-phenyl	Phenyl	116—117
4- <i>tert.</i> -Butyl-phenyl	4- <i>tert.</i> -Butyl-phenyl	196—197
3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-phenyl	3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-phenyl	178—179
Phenyl	4-Methoxy-phenyl	127—128
Phenyl	3,4-Dimethoxy-phenyl	159—160
Phenyl	2,6-Dimethoxy-phenyl	136—137
3-Methoxy-phenyl	Phenyl	140—141
4-Methoxy-phenyl	Phenyl	166—167

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Verdazyle wurden mit dem hochauflösenden 100 MHz-Spektrometer HA-100 von Varian aufgenommen. Die interne Standardsubstanz war Tetramethylsilan. Die Radikalkonzentration der Proben lag zwischen 0,5 und 1 Mol/l; in den meisten Fällen waren es gesätt. Lösungen.