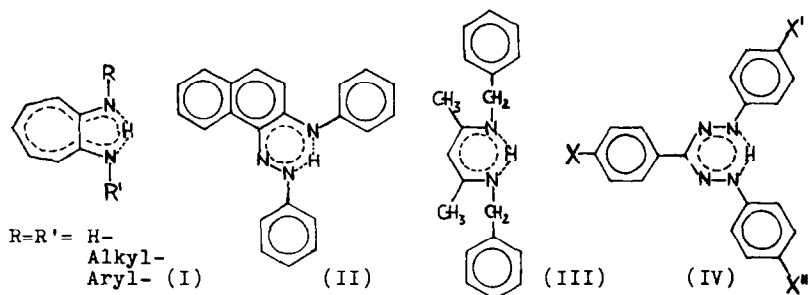


ÜBER TETRAAZAVERBINDUNGEN

Cajetan Schiele und Günther Arnold
Forschungsinstitut der TELEFUNKEN AG Ulm / Donau

(Received 9 June 1966)

Synthesen von "nichtklassischen" aromatischen Systemen mit Wasserstoffbrücken fanden in letzter Zeit einiges Interesse. Als solche werden beispielsweise von Brasen⁽¹⁾ N,N'-substituierte 1-Amino-7-imino-1,3,5-cycloheptatriene (I), von Laidik⁽²⁾ das 1-Phenylazo-N-phenyl-2-naphthylamin (II) und von Dorman⁽³⁾ das 2-Benzylamino-4-benzylimino-2-penten (III), bezeichnet. Da nun der heterocyclische Grundkörper von Formazanen (IV) ebenfalls die der Hückel'schen 4n+2-Regel entsprechende Elektronenzahl aufweist, würde es nahe liegen, Formazane



gleicherweise in Beziehung zu diesen "nichtklassischen" aromatischen Systemen zu setzen, zumal die Lage der NH-Frequenz (um 3030 cm^{-1} in KBr verpresst) bei Triarylformazanen eine extrem starke Wasserstoffbrückenbindung ausweist.

Unseren Befunden nach ist jedoch eine derartige Betrachtung von Tetraazaverbindungen dieses Typs nur unter Vorbehalten möglich, da bei Formazanen und auch bei vergleichsweise

untersuchten Verdazylen aus IR-Messungen bereits beim unsubstituierten System auf eine Asymmetrie der Bindungsverhältnisse im Molekülteil N-C-N geschlossen werden muss und zudem ein Einfluss des Substituenten X auf die Parameter des heterocyclischen Systems^(4,5) nachgewiesen werden konnte. Über die Veränderung charakteristischer IR-Frequenzen bei (IV) gibt die nachfolgende Tabelle 1 Aufschluss.

TABELLE 1

X=	X'=	X"=	N-H	C=N ⁺	C-N	X'- β -N	X"- β -N
CH ₃ O-	H-	H-	3029	1510	1226	1314	1302 cm ⁻¹
CH ₃ -	H-	H-	3030	1511	1232	1314	1291
H-	H-	H-	3030	1511	1233	1315	1293
Cl-	H-	H-	3036	1509	1236	1312	1299

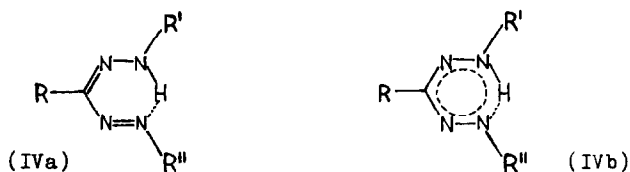
Zusätzlich zu diesem Einfluss des C-Arylsubstituenten X auf die Parameter des heterocyclischen Systems ergeben sich ausserdem mit dem vorgelegten Strukturmodell⁽⁴⁾ übereinstimmende Frequenzgänge bei Variation von X' und X" wie mit Tabelle 2 am Beispiel der CH₃- und Cl-Substitution gezeigt wird. Diese weisen auf zusätzliche Asymmetrien in der Ladungsdichteverteilung im heterocyclischen System hin.

TABELLE 2

X=	X'=	X"=	N-H	C=N ⁺	C-N	X'- β -N	X"- β -N
CH ₃ -	H-	CH ₃ -	3026	1511	1230	1313	1291 cm ⁻¹
CH ₃ -	CH ₃ -	H-	3023	1511	1227	1313	1290
H-	H-	CH ₃ -	3026	1513	1229	1313	1293
H-	CH ₃ -	H-	3027	1514	1235	1314	1294
Cl-	H-	Cl-	3028	1508	1236	1312	1300
Cl-	Cl-	H-	xx	1512	1233	1311	1280
H-	H-	Cl-	3033	1510	1233	1312	1282
H-	Cl-	H-	xx	1510	1234	1317	1284

⁺ Frequenzlage durch benachbarte Aromatenbande beeinflusst
 xx zu schwach für eine genaue Zuordnung

Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen des Systems ist somit zu entnehmen, dass die durch sie angezeigte Asymmetrie im heterocyclischen System die für (IV) gewählte Formulierung ausschliesst und statt dessen in Abhängigkeit von den durch X induzierten Elektronendichteänderungen im Heterocyclus das Verhalten des Systems dem eines Hybrides der durch (IVa) und (IVb) beschriebenen Strukturen entspricht⁽⁶⁾.

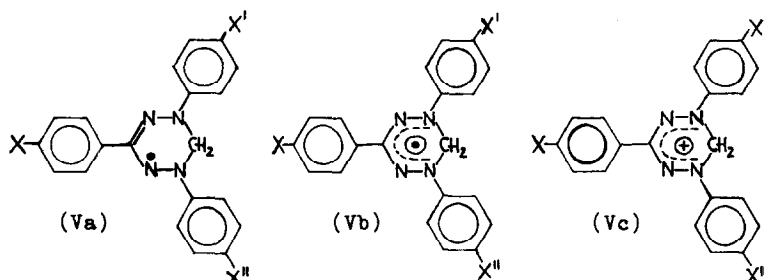


Am interessantesten erscheinen uns bei (IV) jedoch die aus unseren Messergebnissen ableitbaren und nachfolgend schematisch dargestellten Strukturveränderungen in Form einer Planarisierung des Systems beim Übergang von einer +M-Substitution zu einer -M-Substitution am C-Arylrest:



Im Prinzip dieselben Befunde ergaben sich bei Vergleichsuntersuchungen für die von Kuhn⁽⁷⁾ erstmals beschriebenen Verdazyle (Va, Vb) deren C³-Arylrest in gleicher Weise substituiert wurde. In Analogie zu den Formazanen (IV) zeigt auch hier die C-N-Valenzschwingung einen Frequenzanstieg beim Übergang von der Methoxy- zur Chlorsubstitution. Es muss also auch hier im Molekülteil N²-C³-N⁴ eine auf den Einfluss des Substituenten X zurückzuführende Planarisierung stattfinden, sodass diese Bindungen noch stärker homogenisiert werden. Diese Planarisierung macht sich auch in der C-H-Deformationsschwingung der C⁶-Methylengruppe bemerkbar. Hier weist eine zwar nicht sehr grosse, aber doch deutliche Frequenzerhöhung auf eine Spannungserhöhung im Molekülteil N¹-CH₂-N⁵ hin, die der Einbezie-

hung der Methylengruppe in die Ringebene zugeschrieben werden muss. Die solcherart ableitbare Planarisierung des Heterocyclus von (V) wird auch durch UV-VIS-Messungen bestätigt. Bei



den bei der Aufnahme in Methanol um 710, 400, 320, 300, 280 und 240 nm zu beobachtenden Absorptionsbanden V_1 bis V_6 zeigt die langwelligste um 710 nm liegende V_1 -Bande, die dem Übergang über das Gesamtsystem zugeschrieben werden muss, einen ϵ_X -abhängigen Extinktionsgang. Die mit zunehmendem -M-Effekt des Substituenten grösser werdende Übergangswahrscheinlichkeit weist wiederum auf eine in dieser Richtung zunehmende Planarisierung des Heterocyclus hin. Dass diese Planarisierung mit einer Einbeziehung der Methylengruppe in die Ringebene verbunden ist, folgt aus dem ϵ_X -abhängigen Wellenlängengang der dem Übergang $\phi-N^1-CH_2-N^5-\phi$ zuzuordnenden V_2 -Bande um 400 nm. Die für Triarylverdazyle gemessenen Daten zeigt Tabelle 3.

TABELLE 3

X=	X'=	X''=	C-N ³	C ⁶ -H	λ_{V_1}	$\log \epsilon_{V_1}$	λ_{V_2}	$\log \epsilon_{V_2}$
CH ₃ O-	H-	H-	1262	1445 cm ⁻¹	718 nm	3,56	392 nm	3,89
CH ₃ -	H-	H-	1261	1447	710	3,58	398	3,88
H-	H-	H-	1265	1448	710	3,61	404	3,89
Cl-	H-	H-	1266	1449	710	3,61	416	3,88

Da bei (V) im Gegensatz zu (IV) keine Brückenbindung mehr vorliegt, die eine Aufweitung des "Heterocyclus" zur planaren Anordnung des Gesamtsystems erlaubt, sollte mit der Einbeziehung der Methylengruppe in die Ringebene des Heterocyclus auch

eine Lageänderung der N-Arylreste aus der Ebene des Heterocyclus heraus verbunden sein. Hierzu kann bereits aus der Art des ϵ_x -abhängigen Extinktionsganges der einem Übergang über das Gesamtmolekül zugeordneten V_1 -Bande geschlossen werden, dass mit zunehmendem -M-Effekt des Substituenten die Verwinklung zwischen den N-Arylresten und dem Heterocyclus zunimmt. Dieser Schluss wird durch Debye-Scherrer-Aufnahmen unterstützt, aus denen auf eine Aufweitung der Netzebenenabstände beim Übergang von einer +M- zu einer -M-Substitution geschlossen werden kann, sodass bei (V) die nachfolgend schematisch dargestellten Strukturveränderungen ableitbar sind. (V) zeigt damit eine gewisse Analogie zu (IV) in seinem Verhalten.



Eine Stütze für dieses Strukturmodell konnte wiederum aus Messungen an den in saurer Lösung vorliegenden Kationen erhalten werden. Bei der Aufnahme von (V) in $\text{CH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ konz. 3:1 gegen $\text{CH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ konz. 3:1 ergeben sich für (Vc) die in der nachfolgenden Tabelle 4 angeführten Werte.

TABELLE 4

X=	X' =	X'' =	λ_1	$\log \epsilon_1$	λ_2	$\log \epsilon_2$	λ_3	$\log \epsilon_3$
$\text{CH}_2\text{O}-$	H-	H-	580 nm	3,48	331 nm	4,12	267 nm	4,28
CH_3-	H-	H-	560	3,61	323	4,09	255	4,29
H-	H-	H-	545	3,72	318	4,08	240	4,25
Cl-	H-	H-	550	3,59	321	4,05	246	4,33

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Kuhn⁽⁷⁾ konnten jedoch von uns unter den hier angegebenen Aufnahmebedingungen während eines Zeitraumes von 48 Stunden keine Extinktionsänderungen beobachtet werden.

Wir danken abschliessend Herrn K.Halfar für die Aufnahme der UV-VIS-Spektren, den Herren C.Junge und O.Spülbeck für die Debye-Scherrer-Aufnahmen und in besonderem Masse Herrn Professor Dr.K.Fränz für die Möglichkeit zur Durchführung dieser vergleichenden Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- (1) W.R.Brasen, H.E.Holmquist und R.E.Benson,
J.Am.Chem.Soc. 82, 5948 (1960), 83, 3125 (1961)
- (2) J.Ladik, A.Messmer und J.Redly,
Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 38(4), 393 (1963)
- (3) L.C.Dorman, Tetrahedron Letters 1966, 459
- (4) C.Schiele, Z.Naturforschg. 21b, 290 (1966)
- (5) C.Schiele, Ber.Bunsenges.phys.Chem. 69, 308 (1965)
- (6) C.Schiele, G.Arnold und K.Halfar,
Vortrag auf der Bunsentagung Mai 1966 Freudenstadt
- (7) R.Kuhn und H.Trischmann, Mh.Chemie 95, 457 (1964)