

Zur Tautomerie der Formazane:

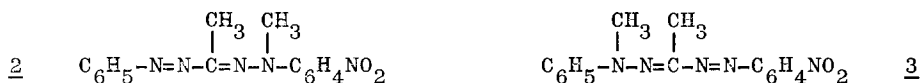
Die Methylierung von N-Phenyl-N'-(4-nitro-phenyl)-C-methyl-formazan

Franz A. Neugebauer und Monika Jenne

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

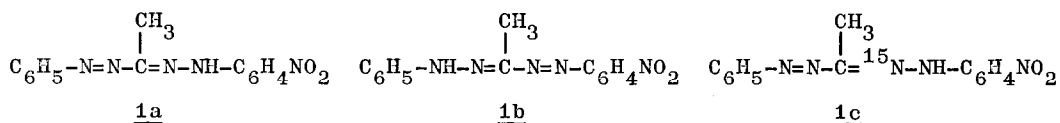
(Received in Germany 21 January 1969; received in UK for publication 27 January 1969)

Die Umsetzung des Kaliumsalzes von N-Phenyl-N'-(4-nitro-phenyl)-C-methyl-formazan (1) mit Methyljodid liefert nach RAGNO und BELLOMO ¹⁾ die zwei orangefarbenen N-Methylderivate 2 (Schmp.185⁰) und 3 (Schmp.191-192⁰) und dient als Beweis für die Tautomerie des Formazans 1.



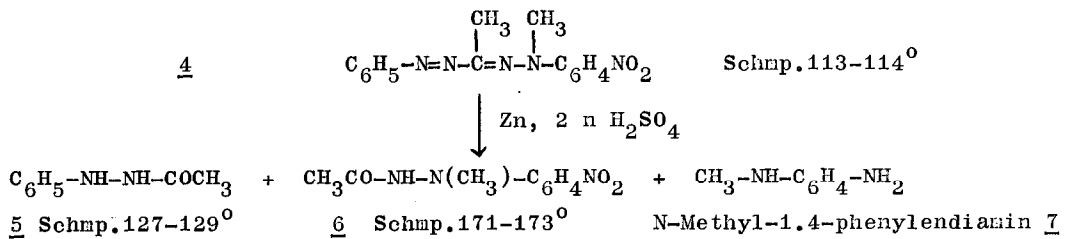
Wir können unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nur eine isomere C₁₅H₁₅N₅O₂-Verbindung X (Schmp.166-167⁰) isolieren, deren Eigenschaften mit 2 und 3 unvereinbar sind: NMR, 1 NH-Protor (9.09 ppm), 2 Methylenprotonen (5.23 ppm); IR, ν (NH)-Bande bei 3322/cm.

Das Formazan 1 liegt nach UV- und IR-Spektren ($\lambda_{\text{max}1}$: 408 m μ in Benzol, 415 m μ in Äthanol, ν (NH)-Bande bei 3300/cm) als gelbes trans-anti-Formazan vor. Die ¹⁵N-Markierung (1c) zeigt auf Grund der durch ¹⁵N verschobenen Banden im IR-Spektrum ²⁾, daß 1 entweder als 1a vorliegt, oder daß das Tautomeriegleichgewicht zwischen 1a und 1b weitgehend auf die Seite von 1a verschoben ist ³⁾.



Wir erhalten bei der Methylierung des Formazans 1 mit Methyljodid und Bariumoxid in Dimethylformamid nur ein orangefarbenes N-Methylderivat (73 % d. Th.) von Schmp. 113-114⁰, das 3.5-Dimethyl-1-phenyl-5-(4-nitro-phenyl)-1.2.4.5-tetraazapentadien-(1.3) 4. Die Spaltung von 4 mit Zink und

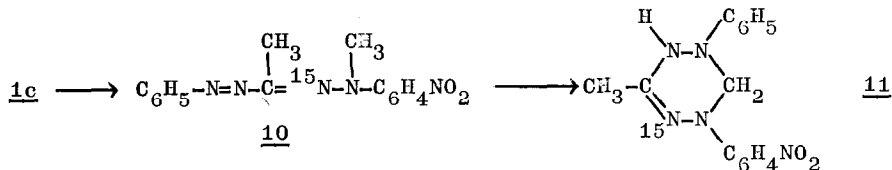
2 n Schwefelsäure liefert 5, 6 und 7.



In Dimethylformamid läßt sich 4 durch kurzes Erhitzen (2 Min.) auf 150° quantitativ in die isomere Verbindung X umlagern. In Benzol wird X durch PbO₂ zum Verdazyl (Schmp. 158-159°) oxydiert. X ist also ein Leukoverdazyl von der Konstitution 8 oder 9 oder eine Mischung von beiden.



Um zwischen 8 und 9 unterscheiden zu können, haben wir die Reaktionsfolge mit dem ¹⁵N-markierten Formazan 1c wiederholt (1c 10 11).



Die thermische Umlagerung von 10 ergibt allein das Leukoverdazyl 11. Im NMR zeigt das NH-Proton keine ¹⁵N-Aufspaltung. Im IR wird für die ν(C=N)-Bande bei 1660/cm die erwartete ¹⁵N-Verschiebung von -35/cm gefunden. Die thermische Umlagerung von 4 liefert also allein das 6-Methyl-2-phenyl-4-(4-nitro-phenyl)-1.2.3.4-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin (8 = X).

LITERATUR

- 1) M. Ragno und A. Bellomo, Gazz. chim. ital. 78, 45 (1948).
- 2) Vgl. W. Otting und F. A. Neugebauer, Chem. Ber. in Druck.
- 3) Vgl. P. B. Fischer, B. L. Kaul und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 51, 1449 (1968).