

ZUR STRUKTUR VON FORMAZANEN

C. SCHIELE, K. HALFAR und G. ARNOLD
Forschungsinstitut der TELEFUNKEN AG Ulm/Donau

(Received in Germany 18 October 1966; accepted for publication 7 November 1966)

Zusammenfassung—Es wird nachgewiesen, dass die Unterscheidbarkeit isomerer Triarylformazane von der Natur des Substituenten am C-Arylrest abhängt.

Abstract—It is demonstrated, that the possibility to differentiate isomeric triaryl-formazans depends on the nature of the C-aryl substituent.

VON NINEHAM¹ werden die Ergebnisse der klassischen Arbeiten von Hunter² und Kuhn³ dahingehend zusammengefasst, dass bei asymmetrischer Substitution von Formazanen die R'- oder R"-substituierten Verbindungen durch das Vorliegen eines mesomeriestabilisierten Resonanzhybrides nicht zu unterscheiden sind. Tatsächlich muss aus den bislang vorliegenden Arbeiten²⁻⁶ dieser Schluss gezogen werden, da sich selbst die Debye-Scherrer-Aufnahmen der bisher literaturbekannten R'- oder R"-substituierten Verbindungspaare als identisch erwiesen.³

Nun wurden von uns bei spektroskopischen Untersuchungen an Triaryltetrazoliumsalzen und -formazanen Gesetzmässigkeiten in der Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von der jeweiligen Substitution der Arylreste in R-, R'- und R"-Stellung festgestellt.⁹ Für Formazane wurde dabei ebenso wie für Tetrazoliumsalze ein "Ringatmen" in Abhängigkeit von der C-Arylsubstitution abgeleitet und aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen resultierte ein Modell zur Struktur von Formazanen,¹⁰ demzufolge C-Arylrest und "quasiaromatischer" Heterocyclus weitgehend koplanar angeordnet sind und die je nach Substitution am C-Arylrest mehr oder weniger verspannte Wasserstoffbrücke wie auch die Arylreste R' und R" keine koplanare Anordnung aufweisen. Darüber hinausgehende Untersuchungen an den von Kuhn¹¹ erstmals beschriebenen Verdazylen zeigten schliesslich, dass diese substituentenbedingten Veränderungen der Parameter des Heterocyclus offensichtlich als systembedingte Gesetzmässigkeiten im Verhalten von Triaryltetrazoliumsalzen und den aus ihnen resultierenden Tetraazaverbindungen anzusprechen sind.^{12,13}

¹ A. W. Nineham, *Chem. Revs.* **55**, 355 (1955).

² L. Hunter und C. B. Roberts, *J. Chem. Soc.* 820, 823 (1941).

³ R. Kuhn und D. Jerchel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 941 (1941).

⁴ M. Busch und R. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **131**, 182 (1931).

⁵ F. R. Fichter und R. Schiess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 752 (1900).

⁶ I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, *Chem. Ber.* **84**, 651 (1951).

⁷ M. Ragno und D. Oreste, *Gazz. Chim. Ital.* **78**, 228 (1948).

⁸ F. R. Fichter und J. Fröhlich, *Z. Farb. Text. Chem.* **2**, 251 (1903).

⁹ C. Schiele, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 308 (1965).

¹⁰ C. Schiele, *Z. Naturforsch.* **21b**, 290 (1966).

¹¹ R. Kuhn und H. Trischmann, *Mh. Chem.* **95**, 457 (1964).

¹² C. Schiele, G. Arnold und Halfar, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **70**, im Druck.

¹³ C. Schiele und G. Arnold, *Tetrahedron Letters* No. 34, 4103 (1966).

Dabei war aus den Ergebnissen unserer IR-spektroskopischen Untersuchungen zu entnehmen, dass Triarylformazane im Gegensatz zur derzeitigen Ansicht nicht als Hybride der Strukturen 1a und 1b, entsprechend der Schreibweise 1c, angesehen werden können, sondern als Hybride der durch 1a und 1d beschriebenen Strukturen aufgefasst werden müssen, da immer eine Asymmetrie im Molekülteil $N^2-C^3-N^4$, die ihrerseits wieder eine definierte N—H-Bindung fordert, nachzuweisen war. Damit

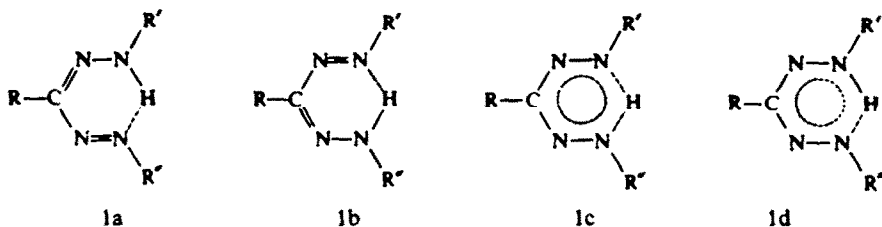


Abb. 1

entfallen aber die durch die hydride Struktur 1c gegebenen Argumente für eine Nichtunterscheidbarkeit R' - bzw. R'' -substituierter Formazane und es bestand genügend Anlass, die bisherigen Befunde noch einmal zu überprüfen.

Dem Strukturmodell^{10,13} lässt sich entnehmen, dass bei einem durch \pm M-Substituenten am C-Arylrest stark "komprimierten" Heterocyclus die grössten Änderungen im Verhalten des Systems bei asymmetrischer Substitution zu erwarten sein müssten, während das System bei einer annähernd koplanaren Anordnung kaum einen Einfluss einer asymmetrischen Substitution in R' - und R'' -Stellung zeigen dürfte. Die Darstellung der danach nun zur Untersuchung ausgewählten Formazane erfolgte durch Reduktion der reinen Tetrazoliumperchlorate mit Stannitlösung und sorgfältiges Waschen der resultierenden Formazane mit Alkali, Wasser und Methanol/Wasser (A). Die so erhaltenen Formazane wurden weiter aus Aceton, anschliessend erneut aus siedendem Methanol kristallisiert (B). Schliesslich wurden die aus Methanol kristallisierten Formazane in Dioxan gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt (C). Über Analysenwerte und Schmelzverhalten gibt Tabelle 1 Aufschluss, zur Kontrolle bei einer Heizrate von 2°/min mit dem PE-Differentialkalorimeter DSC 1 durchgeführte Messungen zum Beginn des Schmelzens ergaben dasselbe Bild.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die nach (A) isolierten Formazane Schmelzpunktdifferenzen zu den nach (B) isolierten Formazanen zeigen; die Schmelzpunkte der nach (C) erhaltenen Formazane differieren wiederum etwas im Vergleich zu den nach (B) erhaltenen. Bei nahezu identischem und immer innerhalb der Fehlergrenzen einer sicheren Differenzierung liegenden UV-VIS- und IR-Verhalten der nach (A), (B) und (C) isolierten Formazane zeigen sich jedoch in den Debye-Scherrer-Aufnahmen des nach (A) und (C) isolierten C-*p*-Tolyl-N-phenyl-N'-*p*-tolylformazans deutliche Unterschiede zu denen des auf dieselbe Art isolierten C-*p*-Tolyl-N-*p*-tolyl-N'-phenylformazans, während sich die Debye-Scherrer-Aufnahmen der nach (B) isolierten Verbindungen dieses Paares als identisch erweisen. Der Schluss, der daraus gezogen werden muss, kann nur der sein, dass es dem Strukturmodell entsprechend bei einem durch \pm M-Substituenten am C-Arylrest stark "komprimierten" Heterocyclus

TABELLE I

Nr.	(A) Schmp.	(B) Schmp.	(C) Schmp.	Literatur
I	R = Ph, R' = Ph, R'' = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ (314·38) C ₂₀ H ₁₈ N ₄ Ber: C, 76·40 76·95 76·70 77·00 H, 5·77 5·77 148-149 5·77 146-147 -- 146-147 155·5 ¹⁴ N, 17·82 18·10 17·79 17·71			
II	R = Ph, R' = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ , R'' = Ph (314·38) C ₂₀ H ₁₈ N ₄ Ber: C, 76·40 75·90 76·10 77·00 H, 5·77 5·98 140-141 5·83 144-145 -- 143-144 155° ¹⁴ N, 17·82 17·91 17·90 17·75			
III	R = Ph, R' = Ph, R'' = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ (334·80) C ₁₉ H ₁₆ N ₄ Cl Ber: C, 68·16 66·60 68·00 68·00 117° ¹⁴ H, 4·52 4·55 165-167 4·48 161-162 -- 161-162 164-165 ¹⁴ N, 16·73 16·41 16·65 16·65			
IV	R = Ph, R' = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ , R'' = Ph (334·80) C ₁₉ H ₁₆ N ₄ Cl Ber: C, 68·16 66·85 68·40 67·70 H, 4·52 4·75 161-162 4·40 172-173 -- 170-171 N, 16·73 16·51 16·90 16·79			
V	R = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ , R' = Ph, R'' = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ (328·40) C ₂₁ H ₂₀ N ₄ Ber: C, 76·80 75·80 76·70 76·00 H, 6·14 6·16 161-162 6·10 166-167 -- 164-165 N, 17·06 16·92 17·11 16·95			
VI	R = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ , R' = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ , R'' = Ph (328·40) C ₂₁ H ₂₀ N ₄ Ber: C, 76·80 77·15 76·70 76·60 H, 6·14 6·25 154-155 6·19 161-162 -- 162-163 N, 17·06 17·32 17·20 17·10			
VII	R = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ , R' = Ph, R'' = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ (369·25) C ₁₉ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ Ber: C, 61·81 61·30 61·50 61·50 H, 3·82 3·94 188-189 3·72 199-200 -- 196-197 N, 15·17 15·04 15·30 15·21			
VIII	R = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ , R' = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ , R'' = Ph (369·25) C ₁₉ H ₁₆ N ₄ Cl ₂ Ber: C, 61·81 61·20 61·40 61·40 H, 3·82 3·95 189-190 3·75 198-199 -- 193-194 N, 15·17 14·98 15·20 15·10			

offensichtlich möglich ist, auf dem Wege (C) zumindest einen Teil der asymmetrisch substituierten Verbindungen in eine andere stereoisomere Form zu überführen. Diese Überführung müsste bezüglich der Lageänderung der Arylreste dem bei Tetrazoliumsalzen¹⁷ beobachteten Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ entsprechen.

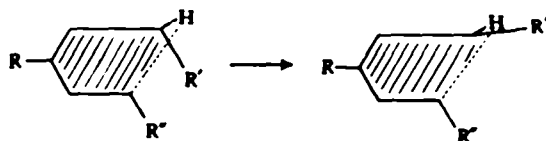


ABB. 2

¹⁴ H. v. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27, 1679 (1894).

¹⁵ J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham und R. Slack, *J. Chem. Soc.* 3881 (1953).

¹⁶ I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, *Chem. Ber.* 82, 515 (1949).

¹⁷ C. Schiele, K. Halfar, G. Arnold, H.-P. Vollmer und A. Wilhelm, *Z. Naturforsch.* 21b, 400 (1966).

Eine Stütze für diese Interpretation kann darin gesehen werden, dass bei den IR-Spektren der in einem Perkin-Elmer DSC 1 bis zum Schmelzpunkt aufgeheizten und rasch abgekühlten Formazane (wiederum nur bei Verbindungen, die dem Strukturmodell^{10,13} nach ein "komprimiertes" Heterosystem aufweisen) Verschiebungen in der Lage einiger charakteristischer Banden beobachtet werden, die als Folge einer derartigen thermischen Isomerisierung erklärt werden können. Für die beiden, R-, R'- bzw. R', R"-substituierten Formazane V und VI werden dabei folgende Frequenzgänge beobachtet, die bei den Formazanen VII und VIII nicht zu erkennen sind:

TABELLE 2

Nr.	R =	R' =	R" =	Verschiebung	Zuordnung
V	<i>p</i> -Me—C ₆ H ₄	Ph	<i>p</i> -Me—C ₆ H ₄	1595 → 1597 710 → 708 687 → 684	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aromat}}$ vermutlich $\gamma(\text{CH})$ ϕ -X-Torsionsschwingung
VI	<i>p</i> -Me—C ₆ H ₄	<i>p</i> -Me—C ₆ H ₄	Ph	1595 → 1596 712 → 708 687 → 684	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aromat}}$ vermutlich $\gamma(\text{CH})$ ϕ -X-Torsionsschwingung

Ein präparativer Beweis für die Gültigkeit des anfänglich entwickelten Strukturmodells war in Analogie zu Hunter² und Kuhn³ aus Untersuchungen an Metallkomplexen zu erwarten, obgleich von diesen die Nichtunterscheidbarkeit der Ni-Komplexe einiger Formazane als Beweis für die Nichtunterscheidbarkeit isomerer Formazane herangezogen wurde. Da nach unseren Befunden durch die Veränderung der strukturellen Parameter des Systems zumindest bei +M-Substitution eine Unterscheidbarkeit erwartet werden konnte, wurden zu diesem Zweck die Nickelkomplexe der in Tabelle 1 angeführten Verbindungen nach Hunter und Roberts² hergestellt. Ebenso wie bei den von Hunter und Roberts³ dargestellten *p*-bromsubstituierten Komplexen zeigen auch hier die *p*-chlorsubstituierten Komplexe ein identisches Schmelzverhalten. Für diese ergaben sich zudem übereinstimmende Debye-Scherrer-Diagramme und IR-Spektren, während diese bei den *p*-methylsubstituierten Komplexen, die auch ein differierendes Schmelzverhalten aufweisen, *nicht mehr übereinstimmen*. Die präparativen Ergebnisse lieferten damit einen weiteren Hinweis für die Richtigkeit des Strukturmodells; sie weisen gleichzeitig auf eine deutliche Asymmetrie des Komplexes bei +M-Substitution an den Arylresten in R'- oder R"-Stellung hin.

Bezüglich der Frage der Unterscheidbarkeit R-, R'- bzw. R-, R"-substituierter Formazane liessen sich Asymmetrien in der Ladungsdichteverteilung des Systems bereits in den Spektren der kristallisierten Verbindungen erkennen. In der Gesamtanalyse aller uns vorliegenden Spektren¹⁸ zeigen nun die IR-Spektren von V und VI innerhalb der Messfehler gleiche Frequenzlagen, Unterschiede treten jedoch in den Intensitäten der $\gamma(\text{CH})$ -Bande des Phenylrestes, der ϕ -X-Torsionsschwingung und der "Phenylbande" bei 1453 cm⁻¹ auf. Für R' = Phenyl (V) sind diese Absorptionsbanden intensiver als für R" = Phenyl (VI), so dass also zwischen dem N¹- und dem N⁶-Atom ein deutlicher Polaritätsunterschied besteht, der auf eine unterschiedliche

¹⁸ G. Arnold und C. Schiele, *Spectrochim. Acta* in Vorbereitung.

Bindung des H-Atoms an den beiden N-Atomen hinweist. Bei einer durch -I-Substitution mit einer Planarisierung konform gehenden Aufweitung des durch die starke H-Brückenbindung als Quasiheterocyclus erscheinenden 6-Ringsystems zeigen sich sogar mehrere Frequenzunterschiede. Für $R = R' = p$ -Chlorphenyl (VII) werden die $\nu(C^3-N^6)$ - und die $\nu(C_{\text{Aromat}}-N^6)$ -Bande sowie die $\gamma(\text{CH})$ -Bande des Phenylrestes gegenüber $R = R' = p$ -Chlorphenyl (VIII) um einige cm^{-1} nach höheren Frequenzen hin verschoben. Nachweisbar ist somit, dass durch p -Chlorsubstitution am N^6 -Arylrest die H-Brückenbindung stärker geschwächt wird als bei entsprechender Substitution am N^1 -Arylrest. Daraus muss, wie auch festzustellen ist, wiederum eine höhere Ladungsdichte im Molekülteil $C^3N^6N^6$ resultieren. Dieser Befund beweist aufs Neue die Ladungsasymmetrie im "Heterocyclus" und zeigt die spektroskopische Unterscheidbarkeit R -, R' - bzw. R -, R'' -substituierter Triarylformazane.

Bei den präparativ dargestellten Formazan-Ni-Komplexen mit nicht identischen Schmelzpunkten sind die aus I und II resultierenden Verbindungen bis auf die aromatische $\gamma(\text{CH})$ -Bande für p -Substitution im IR-Spektrum identisch. Diese liegt für I bei 813 cm^{-1} , für II bei 816 cm^{-1} . Dieser Frequenzunterschied wurde durch eine Untersuchung beider Formazan-Ni-Komplexe nach der Differenzmethode bestätigt und weist selbst bei den mit einem weitgehend homogenisierten Bindungssystem vorliegenden Ni-Komplexen¹² von I und II noch einen Ladungsdichteunterschied zwischen N^1 - und N^6 -Atom aus. Für die aus den -I-substituierten Formazanen III und IV resultierenden Nickelkomplexe mit identischen Schmelzpunkten werden, wie Tabelle 3 zeigt, sogar mehrere Bandenunterschiede beobachtet:

TABELLE 3

III-Ni-Komplex	IV-Ni-Komplex	Zuordnung
758 cm^{-1}	755 cm^{-1}	Aromat. $\gamma(\text{CH})$ (Phenylrest)
683	683	ϕ -X-Torsionsschwingung
690		
1088	1089	Aromat. $\delta(\text{CH})$ (p -Chlorphenylrest)
	1084	

Die Bandenaufspaltungen weisen auf einen durch die nicht gleichwertigen Ni-N-Bindungen bewirkten unterschiedlich starken Elektronenentzug aus dem Heterosystem hin, der die Lage der N-Arylreste beeinflusst.

Die Spektren der aus den durch zweifache -I-Substitution am weitestgehend planarisiert vorliegenden Formazanen VII und VIII resultierenden schmelzpunktsgleichen Ni-Komplexe sind vollkommen identisch. Die aus den +M-substituierten Formazanen V und VI resultierenden Ni-Komplexe mit differierenden Schmelzpunkten weisen jedoch wieder Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen einiger Doppelbanden auf, wie die Tabelle 4 zeigt:

TABELLE 4

VI-Ni-Komplex	V-Ni-Komplex	Zuordnung
$I_{700} < I_{700}$	$I_{704} > I_{704}$	Aromat. $\gamma(\text{CH})$ (Phenylrest) ϕ -X-Torsionsschwingung
$I_{704} < I_{701}$	$I_{707} > I_{700}$	
$I_{693} < I_{687}$	$I_{694} > I_{689}$	

Alle in den zur Beweisführung herangezogenen Verbindungen beobachteten spektroskopischen Änderungen stehen mit dem von uns aufgestellten Molekülmodell in Übereinstimmung. Sie zeigen, dass sich trotz der von uns festgestellten weitgehenden Bindungshomogenisierung in den hier untersuchten Heterosystemen in Übereinstimmung mit den präparativen Befunden auch die IR-Spektren der Ni-Komplexe R-, R'- bzw. R-, R"-substituierter Triarylformazane, die in *p*-Stellung +M-substituiert vorliegen, in charakteristischer Weise unterscheiden. Die beobachteten Änderungen in den IR-Spektren der Ni-Komplexe weisen dabei selbst in diesem System noch unterschiedliche Ladungsdichten und Polaritäten am N¹- und N⁵-Atom aus, was trotz Bindungshomogenisierung in Anbetracht des Vorliegens zweier ungleicher Bindungen zum zentralen Ni-Atom auch normal erscheint. Die Richtigkeit des Schlusses, dass die durch die Natur des Substituenten bedingten Änderungen der Parameter des in Formazanen vorliegenden "quasiaromatischen" Systems letztlich auch die Unterscheidbarkeit der Ni-Komplexe R-, R'- bzw. R"-substituierter Formazane bedingen, konnte auch aus diesen Messungen heraus bewiesen werden.

Aus der Analyse der vorliegenden Spektren heraus ergeben sich zudem Hinweise für eine Inversion der Bindungsverhältnisse im System, da die IR-Spektren der R-, R'- und R"-*p*-methylsubstituierten Triarylformazane V und VI wie auch die ihrer Ni-Komplexe jeweils ein mehr oder weniger ausgeprägtes Dublett für die $\gamma(\text{CH})$ -Bande des Phenylrestes zeigen, wobei das Intensitätsverhältnis beider Banden davon abhängt, ob es sich um den N¹- oder N⁵-Phenylrest handelt. Wie Tabelle 5 zeigt, ist das Intensitätsverhältnis beim Formazan invers zu dem des aus ihm resultierenden Ni-Komplexes.

TABELLE 5

Nr.	Formazan	Ni-Komplex
VI	$I_{1766} > I_{1755}$	$I_{1766} < I_{1761}$
V	$I_{1766} < I_{1754}$	$I_{1767} > I_{1752}$

Diese Intensitätsinversion beim Übergang vom Formazan zum Ni-Komplex kann als ein deutlicher Hinweis für die im folgenden formulierte Inversion der Bindungsverhältnisse am N¹- und N⁵-Atom gewertet werden. Diese stünde in Übereinstimmung

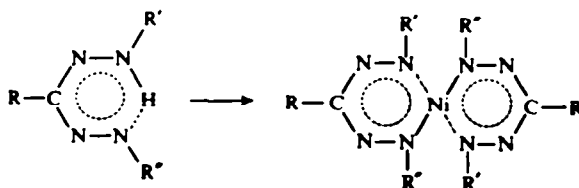


ABB. 3

mit Überlegungen zum Mechanismus der Umsetzung zum Nickelkomplex, denen zufolge der erste Reaktionsschritt in der Ausbildung einer N⁵-Ni-Bindung bestehen muss, wobei dieser Primärangriff an dem den R"-Rest tragenden N⁵-Atom auch aus der Art der beim reduktiven Abbau von Triarylformazanen erhaltenen Produkte abgeleitet werden kann.

EXPERIMENTELLES

Alle hier angeführten Formazane wurden durch Umsetzung der Arylhydrazone ($R = C$, $R' = N$) mit den entsprechenden Diazoniumsalzen ($R' = N'$) erhalten. Die Aufnahme der UV-VIS-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer 137 UV und einem Beckman DK 2. Die Elementaranalysen wurden mit einem F & M CHN-Analyser Modell 185 durchgeführt.

C-Phenyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-formazan (I). Rotviolette Kriställchen (A); rotbraune, metallglänzende stumpfe Nadeln (B). IR-Spektrum (KBr): 1513 ($C=N$); 1229 ($C-N$); 3026 cm^{-1} (NH). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 485(17200); 303(23500); 270(18000); 265(18000); 233 nm (14500). *Nickelkomplex*: Braunschwarze Kriställchen vom Schmp. 315–316°. ($C_{10}H_{14}N_4Ni$) (685,42) Ber: C, 70,09; H, 5,00; N, 16,36. Gef: C, 70,07; H, 4,96; N, 16,55%. IR-Spektrum (KBr): 1279 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 782(9000); 432(13400); 307 nm (45200).

C-Phenyl-N-p-tolyl-N'-phenyl-formazan (II). Schwarze Kriställchen (A); metallglänzende, stumpfe Nadeln (B). IR-Spektrum (KBr): 1514 ($C=N$); 1235 ($C-N$); 3027 cm^{-1} (NH). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 485(17300); 304(23300); 273(18000) 265(18000); 235 nm (14500). *Nickelkomplex*: Braune Plättchen mit einem Schmp. $> 340^\circ$, die bei 293–295° sintern. ($C_{10}H_{14}N_4Ni$) (685,42) Ber: C, 70,09; H, 5,00; N, 16,36. Gef: C, 70,05; H, 4,99; N, 16,45%. IR-Spektrum (KBr): 1279 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 786(10400); 432(14200); 308 nm (47200).

C-Phenyl-N-phenyl-N'-p-chlorphenyl-formazan (III). Rotviolette Kriställchen (A); rotbraune, metallglänzende, kurze Nadeln (B). IR-Spektrum (KBr): 1510 ($C=N$); 1233 ($C-N$); 3033 cm^{-1} (NH). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 485(16700); 300(24500); 272(18700); 266(18100); 234 nm (14400). *Nickelkomplex*: Braune Kriställchen vom Schmp. 292–293°. ($C_{10}H_{13}N_4Cl_1Ni$) (726,27) Ber: C, 62,84; H, 3,89; N, 15,44. Gef: C, 62,40; H, 3,74; N, 15,35%. IR-Spektrum (KBr): 1274 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 790(9700); 438(14600); 310 nm (48400).

C-Phenyl-N-p-chlorphenyl-N'-phenyl-formazan (IV). Rotviolette Kriställchen (A); rotbraune, metallglänzende, kurze Nadeln (B). IR-Spektrum (KBr): 1510 ($C=N$); 1234 cm^{-1} ($C-N$). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 485(16700); 301(24400); 273(18500); 265(18100); 233 nm (14300). *Nickelkomplex*: Dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 292°. ($C_{10}H_{13}N_4Cl_1Ni$) (726,27) Ber: C, 62,84; H, 3,89; N, 15,44. Gef: C, 62,30; H, 3,67; N, 15,35%. IR-Spektrum (KBr): 1276 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 787(10800); 436(14000); 310 nm (49200).

C-p-Tolyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-formazan (V). Rotviolette Kriställchen (A); rotbraune, metallglänzende, dicke Stäbchen (B). IR-Spektrum (KBr): 1511 ($C=N$); 1230 ($C-N$); 3026 cm^{-1} (NH). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 489(16000); 304(25200); 270(18700); 265(18400); 235 nm (15100). *Nickelkomplex*: Braune Nadeln vom Schmp. 298–299°. ($C_{11}H_{14}N_4Ni$) (713,48) Ber: C, 70,70; H, 5,37; N, 15,72. Gef: C, 70,30; H, 5,37; N, 15,69%. IR-Spektrum (KBr): 1279 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 790(10600); 439(13200); 309 nm (50000).

C-p-Tolyl-N-p-tolyl-N'-phenyl-formazan (VI). Rotviolette Kriställchen (A); rotbraune, metallglänzende, dicke Stäbchen (B) IR-Spektrum (KBr): 1511 ($C=N$); 1227 ($C-N$); 3023 cm^{-1} (NH). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 488(15700); 303(25000); 274(18700); 267(18500); 235 nm (14800). *Nickelkomplex*: Dunkelbraune Plättchen vom Schmp. 312–313° (bei etwa 280° Ausbildung von Nadeln). ($C_{11}H_{14}N_4Ni$) (713,48) Ber: C, 70,70; H, 5,37; N, 15,72. Gef: C, 69,50; H, 5,02; N, 15,69%. IR-Spektrum (KBr): 1279 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 790(10500); 439(13200); 310 nm (48400).

C-p-Chlorphenyl-N-phenyl-N'-p-chlorphenyl-formazan (VII). Rotviolette Kriställchen (A); braunviolette, metallglänzende Nadeln (B). IR-Spektren (KBr): 1508 ($C=N$); 1236 ($C-N$); 3028 cm^{-1} (NH). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 487(17500); 305(29300); 273(18200); 263(18000); 237 nm (16400). *Nickelkomplex*: Grünscharze Nadeln vom Schmp. 320–321°. ($C_{11}H_{13}N_4Cl_2Ni$) (795,17) Ber: C, 57,39; H, 3,30; N, 14,10. Gef: C, 57,05; H, 3,36; N, 13,83%. IR-Spektrum (KBr): 1275 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 790(9700); 436(14600); 314 nm (50400).

C-p-Chlorphenyl-N-p-chlorphenyl-N'-phenyl-formazan (VIII). Rotviolette Kriställchen (A); braunviolette, metallglänzende Nadeln (B). IR-Spektrum (KBr): 1512 ($C=N$); 1233 cm^{-1} ($C-N$). UV/VIS-Spektrum (Methanol) von (B): 485(17000); 306(28300); 274(17600); 265(17500); 237 nm (15300). *Nickelkomplex*: Grünscharze Nadeln vom Schmp. 320°. ($C_{11}H_{13}N_4Cl_2Ni$) (795,17) Ber: C, 57,39; H, 3,30; N, 14,10. Gef: C, 57,40; H, 3,27; N, 14,15%. IR-Spektrum (KBr): 1275 cm^{-1} ($C=N$). UV/VIS-Spektrum (THF): 780(10200); 434(15000); 313 nm (52000).

Fräulein S. Kipnich von Beckman Instruments München danken wir für die Aufnahme der Spektren der Formazan-Nickel-Komplexe, Herrn D. Hendriks für die Durchführung der Analysen.