

Hydrazidinyl-Radikale: 1,2,4,5-Tetraazapentenyle, Verdazyle und Tetrazolinyle

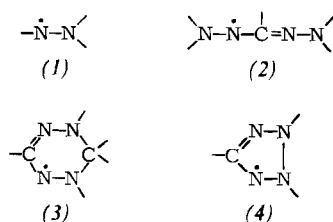
Von Franz A. Neugebauer^[*]

Herrn Professor Theodor Wieland zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Fortschrittsbericht gibt einen Überblick über die Bildung und Darstellung von Hydrazidinylen, über ihre chemischen Reaktionen sowie ihre physikalischen Eigenschaften.

1. Einleitung

Viele π -Radikale mit Allyl-Struktur, in der eine weitgehende symmetrische Delokalisation des ungepaarten Elektrons möglich ist, zeichnen sich durch hohe Stabilität aus, z. B. das historisch^[**] interessante (2,2'-Biphenyldiyl)phenylallyl^[1]. Einen besonders stabilen allylartigen Radikaltyp haben Kuhn und Trischmann^[2] mit den Verdazylen (3) aufgefunden. Diese Radikale sind erheblich beständiger als die entsprechenden Hydrazyle (1)^[3] und übertreffen in vielen Fällen die Stabilität des Standard-Radikals Diphenylpicrylhydrazyl^[4].



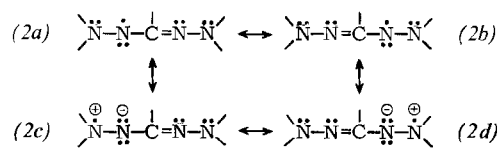
Die Entdeckung der Verdazyle hat die Untersuchung von Radikalen gleicher Grundstruktur (2) und (4) angeregt. Das zugrundeliegende Strukturelement bezeichnen wir in Analogie zur Amidin- und Hydrazidin-Nomenklatur als *Hydrazidinyl*-System, seine einzelnen Vertreter als *Hydrazidinyle*.

2. Das Hydrazidinyl-System

Das Hydrazidinyl-System läßt sich als neutrales Azamethin-System mit ungerader Methingruppen- und π -Elektronenzahl beschreiben^[5]: $7 + 2n$ π -Elektronen auf $5 + 2n$ Atome, $n=0$. Aufgrund der Hydrazyl-Mesomerie $(2a) \leftrightarrow (2c)$ werden die beiden freien Elektronenpaare der endständigen Stickstoffatome in das π -Elektronensystem einbezogen. Das Gewicht der Resonanzstrukturen, und damit die Spindichteverteilung, hängt von der geometrischen Anordnung des Hydrazidinyl-Systems und seiner Substitution ab.

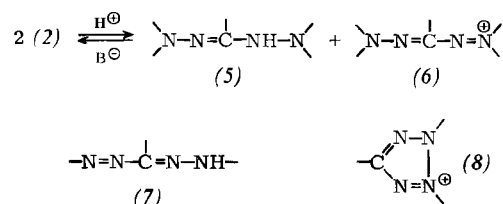
[*] Doz. Dr. F. A. Neugebauer
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Abteilung Molekulare Physik
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[**] Die unter [1] zitierte Arbeit wurde zur Veröffentlichung eingereicht am 9. 6. 1932, angenommen am 10. 4. 1957. Sie war zunächst abgelehnt worden, weil man damals die Eigenschaften der darin beschriebenen Verbindung mit der Struktur eines Kohlenstoff-Radikals für unvereinbar hielt. Erst 25 Jahre später lieferte die ESR-Spektroskopie den überzeugenden Beweis für das Vorliegen eines Radikals.



Das lineare Hydrazidinyl-System ist in den 1,2,4,5-Tetraazapentenyl-Radikalen (2)^[6] verwirklicht, Verdazyle (3)^[2] enthalten das System in einer *cis-cis*-Anordnung, und die direkte Verknüpfung der endständigen Stickstoffatome ergibt als Extremfall cyclischer Hydrazidinyle den Tetrazolinyl-Typ (4)^[7-12].

1,2,4,5-Tetraazapentenyle und Verdazyle disproportionieren^[2, 6] in Gegenwart von Säure reversibel in Hydrazidine (5) und Azacyanin-Kationen ((6)); $4 + 2n$ π -Elektronen auf $3 + 2n$ Atome, $n=1$ ^[5]. Alle Oxidationsstufen besitzen dieselbe Atomanordnung. Das gilt nicht für den Tetrazolinyl-Typ. Die Atomanordnung im Formazan (7) weicht von der Tetrazolinyl- bzw. Tetrazolium-Struktur (4) bzw. (8) ab.



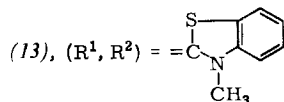
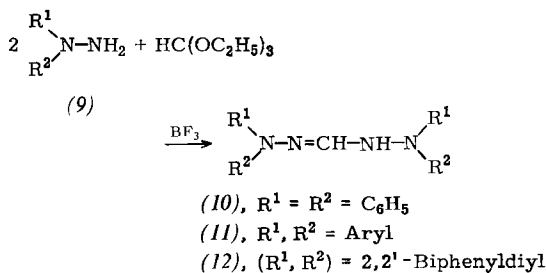
3. 1,2,4,5-Tetraazapentenyle

Alle bisher bekannten^[6] offenkettigen Hydrazidinyle liegen monomer vor und weisen aromatische oder hochkonjugierte Gruppen an den endständigen Stickstoffatomen auf. Der Grundkörper, das 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetraazapentenyl (14), ist in reiner Form kristallisiert isoliert worden.

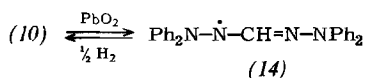
3.1. Darstellung und chemische Eigenschaften

Die Darstellung geht von den farblosen Hydrazidinen (10)–(13) aus, die durch Kondensation von asymmetrisch substituierten Hydrazinen (9) mit Orthoameisensäure-äthylester in Gegenwart von BF_3 erhalten werden^[6, 13].

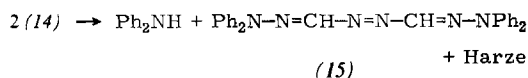
Lösungen von (10)–(13) nehmen bei Luftzutritt und besonders bei Zusatz von Ag_2O oder PbO_2 eine intensiv blaugüne Farbe an. Schonende Dehydrierung von (10)



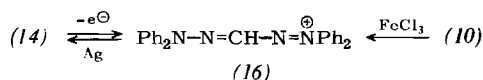
mit PbO_2 liefert das Hydrazidinyl (14), das in nahezu schwarzen Prismen kristallisiert. Unter Aufnahme von 0.5 Moläquivalenten H_2 wird (14) zu (10) hydriert.



Reine Kristalle von (14) sind wochenlang stabil. In Lösung zerfällt (14) wie die entsprechenden Radikale aus (11)–(13) innerhalb von zwei Tagen. Unter Spaltung einer N–N-Bindung und Rekombination der Bruchstücke entstehen die orangerote Azoverbindung (15), Diphenylamin (Disproportionierungsprodukt aus Diphenylaminyl) und Harze. (15) ist auch das Hauptprodukt der thermischen Zersetzung von (10) in siedendem Dimethylformamid (DMF), wobei das Radikal (14) als Zwischenstufe auftritt.



Die reversible Disproportionierung der Tetraazapentenyle in Gegenwart von Säure unter Sauerstoffausschluß erfolgt stöchiometrisch. Halogene, FeCl_3 oder $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ entziehen den Radikalen sofort das ungepaarte Elektron, wobei die entsprechenden tieffarbigen Tetraazapentadienium-Ionen gebildet werden. Diese Kationen lassen sich durch feinverteiltes Silber wieder zu den Radikalen reduzieren. Zur Darstellung der Azacyanin-Salze geht man von den Hydrazidinen aus, die durch FeCl_3 oder $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ zu den Kationen oxidiert und durch Perchlorsäure als Perchlorate oder durch FeCl_3 sowie AuCl_3 als Doppelsalze gefällt werden.



3.2. Physikalische Eigenschaften

Die Symmetrie der π -Elektronensysteme in den Tetraazapentenylen und Azacyanin-Kationen zeigt sich deutlich in den Absorptionsspektren. Die IR-Banden νNH (3400 cm^{-1}) und $\nu\text{C}=\text{N}$ (1650 cm^{-1}) des Hydrazidins (10) sind im Radikal (14) durch Banden um 2100 und 2130 cm^{-1} ersetzt, die im Bereich der Allen- und Carbodiimid-Valenzschwingungen liegen und dem System

$-\dot{\text{N}}-\text{CH}=\text{N}- \leftrightarrow -\text{N}=\text{CH}-\dot{\text{N}}-$ zuzuordnen sind. Im sichtbaren Bereich besitzen die Radikale (640 nm) und die Azacyanin-Kationen (550 nm) langwellige Banden starker Intensität, deren Lage von der Natur der Endgruppen abhängt.

Tetraazapentenyl-Lösungen erfüllen das Beersche Gesetz. Nach Suszeptibilitätsmessungen liegt (14) auch im festen Zustand monomer vor ($298\text{--}90^\circ\text{K}$).

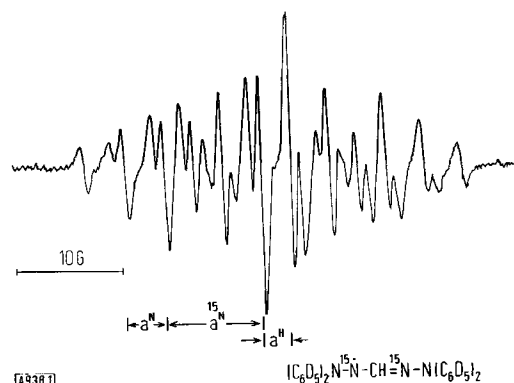
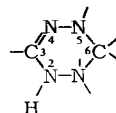


Abb. 1. ESR-Spektrum von 1,1,5,5-Tetrakis(pentadeuteriophenyl)-[2,4- $^{15}\text{N}_2$]-1,2,4,5-tetraazapentenyl in Benzol: $a^{\text{N}_{1,5}} = 3.73$, $a^{\text{N}_{2,4}} = 9.06$ und $a^{\text{H}_{c-3}} = 2.63 \text{ G}$.

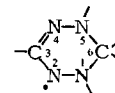
Die Analyse der ESR-Spektren selektiv substituierter Tetraazapentenyl-Radikale (vgl. Abb. 1) ergibt für die Kettenglieder von (14) die Kopplungen: $a^{\text{N}_{1,5}} = 3.75$, $a^{\text{N}_{2,4}} = 6.5$ und $a^{\text{H}_{c-3}} = 2.7 \text{ G}^{[14]}$. Die große $a^{\text{N}_{2,4}}$ -Kopplung zeigt deutlich den Allyl-Charakter des Tetraazapentenyl-Typs mit dominierenden Spindichten an N-2 und N-4. Die g-Werte der Tetraazapentenyle liegen bei $2.0036^{[14]}$.

4. Verdazyle

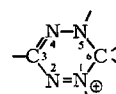
Da sich die freie Valenz im Radikal (3) – sowie die positive Ladung im Kation (18) – nicht in eindeutiger Weise einem Stickstoffatom zuordnen läßt, bietet die von Kuhn^[2] vorgeschlagene, kürzere und weniger verpflichtende Verdazyl-Nomenklatur eine bessere Beschreibung des paramagnetischen Resonanzsystems als die umständliche s-Tetrazin-Nomenklatur^[1], die bei verschiedener Substitution der „endständigen“ Stickstoffatome willkürlich ist und beim



(17): Leukoverdazyl (1,2,3,4-Tetrahydro-s-tetrazin^[*])



(3): Verdazyl (3,4-Dihydro-s-tetrazin-1-(2H)-yl^[*])



(18): Verdazylum (5,6-Dihydro-s-tetrazinium^[*])

[*] In Chemical Abstracts werden nur diese Bezeichnungen verwendet.

Übergang vom Radikal zum Kation die Ringbezeichnung wechselt. Die Bezeichnung Leukoverdazyle verwenden wir nur im direkten Zusammenhang mit Verdazylen.

Die Geometrie des Verdazylgerüsts ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse von 1,3,5-Triphenylverdazyl genau bekannt^[15]. Der Verdazyl-Ring liegt in einer unsymmetrischen Boot-Anordnung vor (vgl. Abb. 2), in der eine annähernd planare Einstellung des gesamten Konjugationssystems – einschließlich der Phenyl-Substituenten – möglich ist. Die Phenyl-Gruppen an N-1 und N-5 weichen nur um 9 bzw. 12° von der Stickstoffebene ab und weisen eine geringfügige antipropellerartige Verdrillung von 13 bzw. 23° auf. In Übereinstimmung mit diesem Bild vom Verdazylgerüst ergeben NMR-Untersuchungen an gelösten Verdazylen eine Ringinversion^[16].

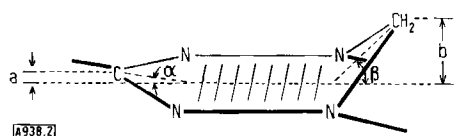
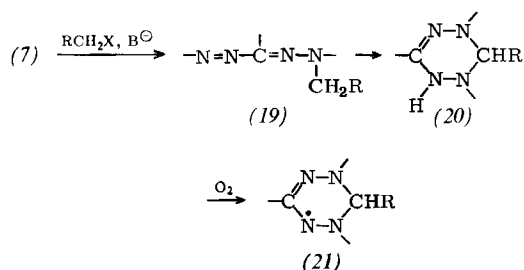


Abb. 2. Abweichungen des Verdazyl-Rings von der Planarität in 1,3,5-Triphenylverdazyl: $a = 0.099 \text{ Å}$, $b = 0.590 \text{ Å}$; $\alpha = 9.5^\circ$, $\beta = 42.9^\circ$ [15].

Alle bekannten Verdazyle – die hohe Stabilität der Radikale hat die Synthese zahlreicher Mono-, Bis-, Tris- und Polyverdazyle erlaubt – sind an N-1 und N-5 durch aromatische oder gleichwertig konjugierte Gruppen substituiert. In 3- und 6-Stellung hingegen können die Reste mannigfaltig^[2, 16, 17] variiert werden. Bei keinem Verdazyl ist bisher eine intermolekulare Verdazyl-Verdazyl-Dimerisierung beobachtet worden.

4.1. Darstellung

Die Verdazyle sind bei Versuchen zur Alkylierung von Formazanen entdeckt worden^[2]. In einer experimentell gesicherten Reaktionsfolge werden die Formazane (7) zu *N*-Alkylformazanen (19) alkyliert. Diese Verbindungen cyclisieren in vielen Fällen schon bei Raumtemperatur zu Leukoverdazylen (20), die durch Luftsauerstoff zu Verdazylen (21) dehydriert werden. Das Verfahren ist einfach:



Formazan, Alkylierungsmittel und Base (BaO , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) in einem aprotonischen Solvens (DMF) werden unter Luftzutritt gerührt. Nahezu alle Formazane sind unter diesen Bedingungen alkylierbar. In bezug auf das Alkylierungsreagens jedoch scheint das Verfahren auf primäre Alkylhalogenide (Dialkylsulfate) beschränkt zu sein.

Bei Formazanen, die entweder nur in 1,5-Stellung substituiert sind oder dort stark elektronenanziehende Substi-

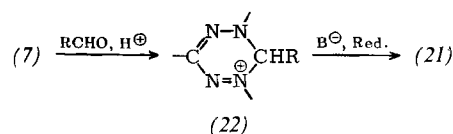
tuenten (4-Nitrophenyl, Diphenylcarbamoyl) besitzen, bleibt die Umsetzung auf der Alkyl-Stufe (19) stehen^[2, 18–20], und bei 1,5-ungleich substituierten Formazanen können zwei verschiedene *N*-Alkylderivate auftreten^[20]. Stabile *N*-Alkylformazane lassen sich bei erhöhter Temperatur (100°C) in Leukoverdazyle umlagern und mit der äquivalenten Menge eines Oxidationsmittels ($\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ^[2], FeCl_3 ^[16]) zu Verdazylen dehydrieren.

Eine Aminoalkylierung der Formazane erscheint ebenfalls möglich. Die Umsetzung des 1,3,5-Triphenylformazans mit Formaldehyd und sekundären Aminen, die Verdazyle mit Dialkylamino-Gruppen in 6-Stellung ergibt^[17], läuft offenbar über die Zwischenstufen (19) und (20) ab ($\text{R} = 1\text{-Piperidyl}$ etc.).

In Sonderfällen, z. B. bei der Darstellung von 1,3-Diphenyl-5-(2-benzothiazolyl)verdazyl^[21], wird Diazomethan als Alkylierungsreagens verwendet.

Mit dem Alkylierungsverfahren sind neben vielen Monoverdazylen auch Bis-, Tris- und Polyverdazyle^[22] synthetisiert worden, und zwar entweder durch Alkylierung von Bis-^[23–25], Tris-^[23, 26] bzw. Polyformazanen^[27, 28] oder durch Umsetzung von Monoformazanen mit bifunktionellen Alkylhalogeniden^[23, 25] bzw. mit *p*-Chlormethylpolystyrol^[29].

Verdazyle sind auch durch Umsetzung von Formazanen mit Formaldehyd leicht zugänglich^[2]. In Gegenwart von Säure (KHSO_4 , BF_3 , HCl) kondensieren Formazane (7) mit dem Aldehyd zu Verdazylum-Ionen (22), die bei Zusatz von Lauge durch überschüssigen Aldehyd zu Verdazylen reduziert werden. Auf diesem Weg sind viele Mono- und Bisverdazyle in guten Ausbeuten erhalten worden^[2, 18, 23, 30–32]. Statt Formaldehyd können auch andere aliphatische Aldehyde (Acetaldehyd etc.) eingesetzt werden, mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd) jedoch sind bisher keine Umsetzungen gelungen.



Bei der Reaktion von Formazanen mit Formaldehyd in Gegenwart von Lauge und Sauerstoff werden ebenfalls Verdazyle gebildet^[2]. Sie entstehen nicht direkt, sondern sind das Endprodukt einer noch ungeklärten Reaktionsfolge^[24].

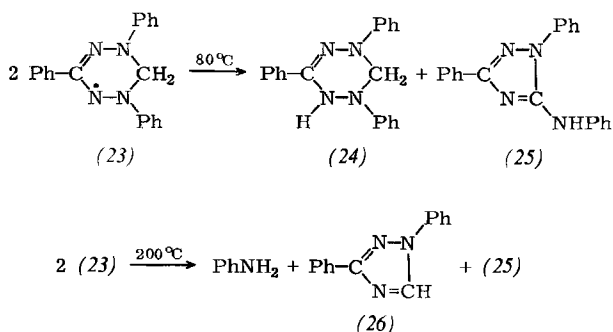
Für die Synthese von Verdazylen mit speziellen Eigenschaften sind Reaktionen der Verdazyle, die unter Erhaltung der freien Valenz ablaufen, von Bedeutung. Aminoverdazyle lassen sich z. B. mit Säurechloriden in Säureamide umwandeln, mit Aldehyden zu Aldiminen umsetzen und mit bifunktionellen Säurechloriden zu Bisverdazylen verknüpfen^[24, 33]. Die Umsetzung eines Diaminoverdazyls mit Terephthalaldehyd, Terephthalsäurechlorid oder 1,4-Phenylendiisocyanat ermöglicht den Aufbau von Polyverdazylen durch Polykondensation oder Polyaddition^[34].

Polyverdazyle (Homo- und Copolymere) werden auch durch anionische Polymerisation von vinylsubstituierten Verdazylen erhalten^[35].

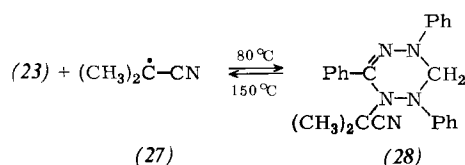
4.2. Chemische Eigenschaften

Ausgehend vom Grundkörper 1,5-Diphenylverdazyl, dessen Kristalle sich nach einigen Wochen zersetzen, nimmt die Stabilität der Verdazyle abhängig von der Natur des C-3-Substituenten in folgender Reihe zu: $H^{[2]} < CH_3^{[16]} < COOR^{[18]} < C(CH_3)_3^{[36]}, C_6H_5^{[2]}$. Verdazyle mit tert.-Butyl- oder Aryl-Gruppen an C-3 bleiben jahrelang unverändert. Die Stabilität wird offenbar durch die Reaktivität des C-3-Substituenten (α -, β -Wasserstoffatome) und seine Fähigkeit, den Verdazyl-Ring sterisch abzuschirmen, beeinflusst. Der Ersatz eines C-6-Wasserstoffs durch Alkyl^[16] oder Phenyl^[2] erhöht ebenfalls die Stabilität der Verdazyle^[37].

Bis auf wenige Ausnahmen sind Verdazyle auch in verdünnter Lösung über Wochen beständig. In gesättigter Lösung jedoch wird, wie auch bei anderen stabilen Radikalen, innerhalb von Tagen eine Abnahme der Radikalkonzentration beobachtet, da unter diesen Bedingungen Disproportionierungsreaktionen stattfinden. So führt tagelanges Erhitzen einer mit 1,3,5-Triphenylverdazyl (23) gesättigten Benzollösung zu 1,3,5-Triphenylleukoverdazyl (24) und 5-Anilino-1,3-diphenyl-1,2,4-triazol (25) im Verhältnis 1:1^[38]. Die Zersetzung von (23) bei 200°C ergibt vergleichbar Anilin, 1,3-Diphenyl-1,2,4-triazol (26) und (25)^[2,38]. Anilin und (26) entstehen offenbar durch thermischen Zerfall von (24).

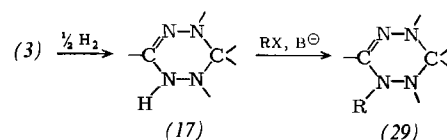


Verdazyle unterdrücken völlig die Autoxidation des Benzaldehyds und hemmen die radikalische Polymerisation von Vinyl-Monomeren unter Bildung von N-2-substituierten Leukoverdazylen (29)^[2,39-42]. Das Radikal 1-Cyan-1-methyläthyl (27) wird unterhalb 100°C durch 1,3,5-Triphenylverdazyl (23) in hoher Ausbeute (>60%) abgefangen^[43]. Das Kombinationsprodukt (28) dissoziiert aber oberhalb 100°C wieder in die Ausgangsradikale. Während (27) dabei Folgereaktionen eingeht, wird (23) weitgehend (77%) zurückerhalten. Man kann deshalb (27) als Schutzgruppe bei der Synthese spezieller Verdazyle verwenden^[33].



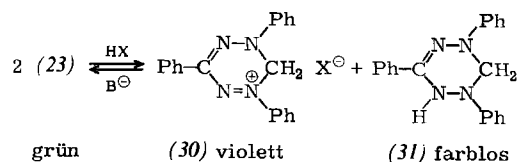
Von Reduktionsmitteln, z. B. $Na_2S_2O_3$, H_2S , Dihydropyridinen, Ascorbinsäure etc. werden die grünen Verdazyle

(3) zu farblosen Leukoverdazylen (17) reduziert. Der Mechanismus des Wasserstofftransfers von Dihydropyridinen auf Verdazyle wurde eingehend untersucht^[44-47]. Da die Hydrierung der Verdazyle mit Lindlar-Katalysator oder 5-proz. Pd/BaSO₄ unter Aufnahme von 0.5 mol H_2 ^[1] auf der Leuko-Stufe innehält, ist die Mikrohydrierung^[48] eine bequeme Methode zur Reinheitsprüfung der Radikale^[2,23]. Die NH-Funktion der Leukoverdazyle (17) ist leicht alkylierbar ((17) → (29)). Die N-Alkylderivate (29) treten manchmal auch bei der Alkylierung der Formazane als Reaktionsprodukt auf^[2,36,49]. NMR-Untersuchungen ergeben eine langsame Stickstoffinversion in (29)^[49].



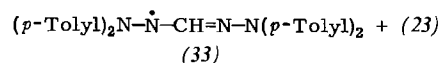
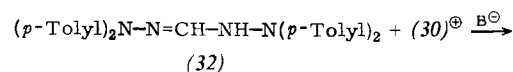
Halogene, $FeCl_3$ oder $C(NO_2)_4$ oxidieren Verdazyle schlagartig zu den entsprechenden Verdazylum-Ionen (18), die als Perchlorate oder als Doppelsalze (mit $FeCl_4^-$, $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$) isoliert werden^[2,31,50]. Sie sind Azacyanin-Farbstoffe mit einer *cis-cis*-Anordnung der Methinkette. Die erste Absorptionsbande des Verdazylum-Ions (30) bei 548 nm wird durch *p*-Substituenten in den N-Phenylringen bathochrom verschoben – unabhängig davon, ob es sich um Elektronendonoren oder Elektronenacceptor-Substituenten handelt^[31,50]. Der bathochrome Effekt der Elektronendonoren-Substituenten ist erwartungsgemäß stärker ausgeprägt. Die Mittelwertsregel für Polymethin-Farbstoffe^[51] wird erfüllt. Elektronendonoren-Substituenten in *p*-Stellung des *meso*-C-Phenylrings bewirken ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der ersten Bande, Elektronenacceptor-Substituenten dagegen zeigen einen geringen hypsochromen Effekt^[50].

In Gegenwart von Säuren disproportionieren Verdazyle in Verdazylum-Ionen (30) und Leukoverdazyle (31)^[2,30,52]. Diese Reaktion ist in Form der potentiometrischen Titration der Verdazyle mit Salzsäure zur quantitativen Bestimmung des Radikalgehaltes genutzt worden^[28,29]. Leukoverdazyle sind oxidationsempfindlich und werden



in schwach saurer Lösung durch Luftsauerstoff zu (30) dehydriert^[2,30].

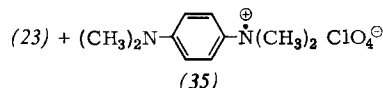
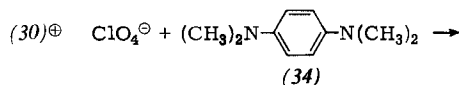
Bei günstiger Lage der Redoxpotentiale sind kombinierte Umladungen möglich: Das 1,2,4,5-Tetraazapenten (32)



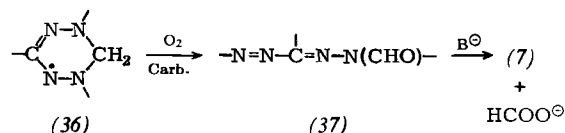
[*] Mononitroverdazyle nehmen 3.5 mol H_2 auf und ergeben Amino-leukoverdazyle.

und 1,3,5-Triphenylverdazylum-Ion (30) ergeben auf Zusatz von Base das 1,2,4,5-Tetraazapentenyl (33) und 1,3,5-Triphenylverdazyl (23)^[50].

Umladungen von zwei diamagnetischen Verbindungen zu zwei Radikalen sind auch ohne Base realisierbar, wenn der Elektronendonator ein Radikal-Kation bildet. Bei Zugabe von Verdazylum-perchlorat (30) zu Tetramethyl-*p*-phenyldiamin (34) in Benzol fällt das Perchlorat von Wursters Blau (35) analysenrein aus^[50].

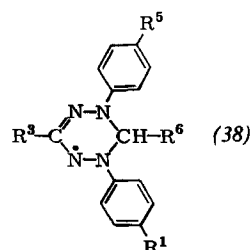


Verdazyle mit einer Methylenbrücke in 6-Stellung (36) werden in Gegenwart von Aktivkohle (Carboraffin) durch Luftsauerstoff langsam zu 5-Formylformazanen (37) oxidiert, welche durch Base zu Formazanen (7) und Formiat verseift werden^[37]. Diese oxidative Ringöffnung – wie der photochemische Abbau der Verdazylum-Salze^[2] – ist ein chemisches Argument dafür, daß die Atomanordnung der Formazankette im Verdazyl erhalten bleibt.



4.3. Physikalische Eigenschaften der Monoverdazyle

Verdazyle besitzen als neutrale Polymethin-Radikale eine charakteristische langwellige Absorptionsbande um 700 nm, deren Lage nahezu unabhängig vom Solvens ist. Die Erweiterung des Konjugationssystems (38) durch Substitution sowohl in *p*-Stellung der *N*-Phenylringe (R^1, R^5) als auch in der *meso*-Position an C-3 (R^3) bewirkt eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande – unabhängig davon, ob es Elektronendonator- oder Elek-



tronenacceptor-Substituenten sind. Die bathochrome Verschiebung nimmt bei Variation der Substituenten in folgenden Reihen zu: $\text{R}^1=\text{R}^5(\text{R}^3=\text{C}(\text{CH}_3)_3):\text{H} < \text{COOCH}_3, \text{CN}, \text{OCH}_3 < \text{NO}_2; \text{R}^3(\text{R}^1=\text{R}^5=\text{H}):\text{H} < \text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 < 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ^[24, 31, 50]. Die Mittelwertsregel^[51] für Polymethin-Farbstoffe wird erfüllt.

Der Substituent R^6 wird in das Konjugationssystem nicht einbezogen, kann aber sterisch die Anordnung des Systems stören und so eine hypsochrome Verschiebung der ersten Bande verursachen. 1,3,5-Triphenylverdazyle mit $\text{R}^6=\text{C}_6\text{H}_5$ ^[2], NC_5H_{10} ^[17] absorbieren ca. 20 nm kürzerwellig als die Stammverbindung. Die Elektronenspektren der Verdazyle lassen sich anhand der HMO-Theorie vorläufig nicht interpretieren^[53].

Die IR-Spektren der Leukoverdazyle weisen eine scharfe νNH -(3400 cm^{-1}) und eine sehr starke ωPhenyl -Bande um 1600 cm^{-1} auf, die die wesentlich schwächere $\nu\text{C=N}$ -Absorption überlagert (bei 2,4-¹⁵N-Markierung sind die ωPhenyl - und $\nu\text{C=}^{15}\text{N}$ -Banden getrennt)^[2, 14]. Im IR-Spektrum des 1,3,5-Triphenylverdazyls werden durch ¹⁵N-Markierung zahlreiche Banden verschoben (vgl. Tabelle 1). Die langwellige Lage aller dieser Banden im Vergleich zu einer reinen $\nu\text{C=N}$ -Bande (1600 cm^{-1}) zeigt erwartungsgemäß, daß das *cis-cis*-Hydrazidinyll-System ein stark gekoppeltes System ist. Die Analyse des Schwingungssystems steht noch aus^[54, 55].

Tabelle 1. Banden [cm^{-1}] im IR-Spektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl, die durch 2,4-¹⁵N-Markierung verschoben werden [24].

CCl ₄ -Lösung				KJ-Preßling			
¹⁴ N	¹⁵ N	Δ	E_{rel} [a]	¹⁴ N	¹⁵ N	Δ	E_{rel} [a]
1394	1390	4	0.45	1390	1387	3	0.52
1368	1356	12	0.05	1367	1356	11	0.22
1255	1245	10	0.35	1262	1254	8	0.59
1134	1125	9	0.70	1142	1132	10	0.74
1117	1109	8	0.35	1117	1109	8	0.45
943	926	17	0.05	942	920	22	0.15 (s)
				799	796	3	0.02
652	647	5	0.25	649	644	5	0.45
600	597	3	0.35	600	598	2	0.45
				568	561	7	0.02
				443	441	2	0.07
				426	421	5	0.07

[a] Relative Extinktionswerte in bezug auf die stärkste Bande des Spektrums, deren Extinktion $E_{\text{rel}}=1$ gesetzt wird.

Verdazyl-Lösungen erfüllen das Beersche Gesetz. Der monomere Zustand gelöster Verdazyle wird durch Suszeptibilitätsmessungen nach der Kernresonanzmethode ebenfalls bestätigt^[56]. Die paramagnetischen Suszeptibilitätswerte kristallisierter Verdazyle folgen dem Curie-Weiss-Gesetz in einem weiten Temperaturbereich^[23]. Erst unterhalb 30°K wird eine Spinkompensation durch Austauschwechselwirkung beobachtet^[57]. Die Prüfung der *para-ortho*-Wasserstoff-Umwandlung an Verdazylen hat experimentell gezeigt, daß die spezifische Umwandlungskonstante nicht nur von dem magnetischen Moment des Radikals, sondern auch von seiner molekularen Struktur wesentlich abhängt^[58].

Das typische ESR-Spektrum von Verdazylen besteht aus neun Linien oder Liniengruppen im Intensitätsverhältnis 1:4:10:16:19:16:10:4:1. Die Kopplungskonstanten a^{N} der vier Stickstoffatome des Verdazyl-Rings sind annähernd gleich groß und betragen ca. 5–6 G^[2]. Höher aufgelöste ESR-Spektren selektiv substituierter Verdazyle liefern darüber hinaus die Protonenkopplungskonstanten des Grundkörpers 1,5-Diphenylverdazyl^[18]. Durch Va-

riation der *p*-Substituenten in den *N*-Phenylringen wird a^{N} beeinflusst. Die relativen Änderungen folgen der Hammett-Beziehung^[31]. Die *g*-Werte der Verdazyle liegen um 2.0034.

Größe und Vorzeichen der HFS-Kopplungskonstanten können auch aus den paramagnetischen Verschiebungen in den NMR-Spektren freier Radikale bestimmt werden^[59]. Diese Methode läßt sich bei den stabilen monomeren Verdazylen mit großem Erfolg anwenden (vgl. Abb. 3), und ¹H- sowie ²H-HFS-Kopplungskonstanten vieler Verdazyle sind so ermittelt und eindeutig zugeordnet worden^[16, 60–62]. Aus der Temperaturabhängigkeit der C-6-Methylenprotonenresonanz folgt, daß in Lösung eine Inversion des Verdazyl-Rings stattfindet^[16]. Die dynamische Kernpolarisation in Verdazyl-Lösungen ist ebenfalls untersucht worden^[63].

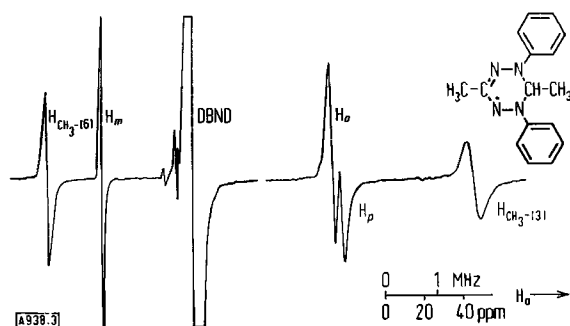


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum von 3,6-Dimethyl-1,5-diphenylverdazyl in Di-tert.-butylnitroxid (DBNO)^[16].

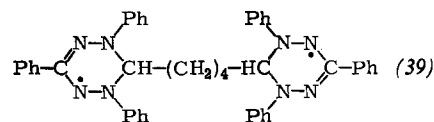
Die Spindichten der Verdazyle – abgeleitet aus den ESR- und NMR-Daten – sind vergleichbar mit berechneten (McLachlan) Spindichteverteilungen für 1,5-Diphenyl- und 1,3,5-Triphenylverdazyl^[53, 61]. Der überwiegende Teil der Spindichte ($\approx 80\%$) befindet sich annähernd gleichmäßig verteilt an den vier Stickstoffatomen des Verdazyl-Rings, und die Resonanzstrukturen (2a) und (2c) des Hydrazidiny-Systems sind bei den Verdazylen nahezu gleichwertig.

4.4. Physikalische Eigenschaften von Bis- und Trisverdazylen

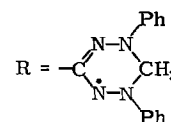
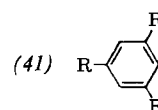
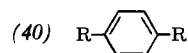
Verdazyleinheiten können über die Ringpositionen N-1, C-3, N-5 und C-6 miteinander verbunden werden. Da fast alle dargestellten Bis- und Trisverdazyle symmetrisch aufgebaut sind, ist eine Einteilung in drei Gruppen möglich, nämlich in Verbindungen mit N-1,N-1'-, mit C-3,C-3'- und mit C-6,C-6'-Verknüpfung.

Ein typisches Beispiel für die C-6,C-6'-Verknüpfung ist das Bisverdazyl (39)^[23]. Sein Absorptionsspektrum stimmt genau mit dem der zwei Monoverdazyleinheiten überein. Suszeptibilitätsmessungen über einen weiten Temperaturbereich ergeben $2.45 \mu_B$. Bei Raumtemperatur beobachtet man nur eine breite ESR-Linie. Bei tiefen Temperaturen wird eine dipolare Nullfeldaufspaltung von $D = 25$ G gefunden^[62]. (39) ist ein Diradikal mit einem nahezu entarteten Singulett-Triplett-Grundzustand. Die HFS-Kopplungskonstanten aus dem ¹H-NMR-Spektrum sind er-

wartungsgemäß halb so groß wie die Werte der Monoverdazyleinheit^[62].



Die C-3,C-3'-Verknüpfung mit konjugierten Brücken ergibt große π -Elektronensysteme mit mehreren ungepaarten Elektronen. Markante Beispiele sind das Bisverdazyl (40) und das Trisverdazyl (41)^[23]. Das ESR-Spektrum von (40) zeigt bei Raumtemperatur eine andeutete Hyperfeinstruktur ($a^{\text{N}} = 2.8$ G), bei 77°K wurden die Nullfeldaufspaltungen $D = 43.1$ G^[64] sowie $D = 45$ und $E = 2$ G^[62] bestimmt. Das ¹H-NMR-Spektrum ergibt für die 1,4-Phenylprotonen $a^{\text{H}} = 0.12$ G, und die Kopplungskonstanten der *N*-Phenylprotonen sind ungefähr halb so groß wie im entsprechenden Monoverdazyl^[62]. Aus diesen Ergebnissen und aus Suszeptibilitätsmessungen (298–77°K) folgt für (40) ein nahezu entarteter Singulett-Triplett-Grundzustand. Suszeptibilitätsmessungen am Trisverdazyl (41) über weite Temperaturbereiche ergeben sowohl in Lösung als auch im festen Zustand $3 \mu_B$. Bei Raumtemperatur beobachtet man im ESR-Spektrum von (41) eine andeutete Hyperfeinstruktur ($a^{\text{N}} = 2$ G). Die Analyse des Tieftemperatur-ESR-Spektrums liefert den Nullfeldparameter $D' = 28.5$ G. Das Trisverdazyl (41) ist ein Radikal mit einem nahezu entarteten Dublett-Quartett-Grundzustand^[65].



Die N-1,N-1'-Verknüpfung von Verdazylsystemen mit konjugierten Brücken ergibt ebenfalls große konjugierte π -Elektronensysteme, z. B. (42a)–(44a)^[23, 66]. Die ESR-Spektren dieser Bisverdazyle zeigen bei Raumtemperatur eine andeutete ((42a)) bis deutlich ausgeprägte ((43a), (44a)) Hyperfeinstruktur mit $a^{\text{N}} = 2.8$ G. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte (298–90°K) von (43) und (44) im Festzustand entsprechen einem entarteten Singulett-Triplett-Zustand. Für (42) jedoch ergeben sich kleinere Werte, die mit fallender Temperatur stark abnehmen. Im Absorptionsspektrum von (42) (Abb. 4) erscheint bei Raumtemperatur zwischen den üblichen Banden der Verdazyle eine zusätzliche Absorption um 550 nm, die mit fallender Temperatur stärker wird, während die Bande um 440 nm deutlich abnimmt. Der Vorgang ist reversibel. Da die Absorptionsspektren konzentrationsunabhängig sind, beruht die Abnahme der Bisverdazylkonzentration bzw. der paramagnetischen Suszeptibilität mit fallender Temperatur auf einem intramolekularen Prozess. Die Spins der ungepaarten Elektronen von (42a) kompensieren sich über die Brücke hinweg unter Ausbildung einer neuen Doppelbindung. Es resultiert ein

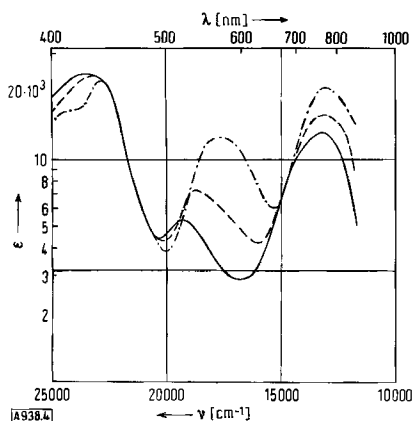
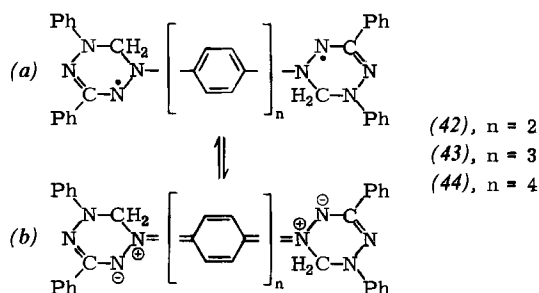


Abb. 4. Absorptionsspektrum von 4,4'-Biphenyldiyl-bis[1-(3,5-diphenylverdazyl)] (42) in Tetrahydrofuran/Methylcyclohexan/Diäthyläther/i-Pentan (1:1:2:1) bei 298°K: —, bei 197°K: --- und bei 97°K: (Volumenkontraktion berücksichtigt).

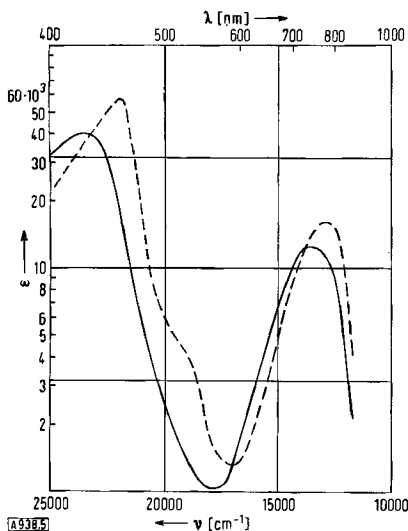


Abb. 5. Absorptionsspektrum von 4,4''-Quaterphenyldiyl-bis[1-(3,5-diphenylverdazyl)] (44) bei 298°K: — und bei 97°K: ---; Lösungsmittelgemisch siehe Abb. 4.

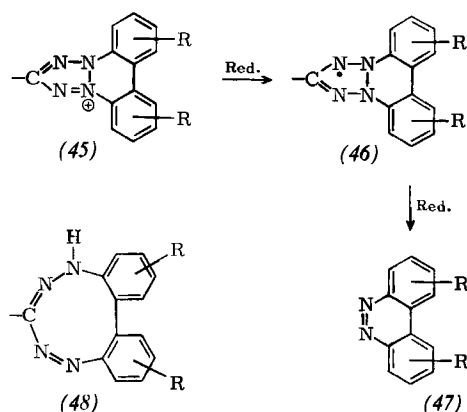
diamagnetisches, doppeltes Zwitterion mit einer phenochinoiden Brücke (42b), dessen zentrale Struktur an den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff erinnert. Mit zunehmender Brückenlänge wird das Gleichgewicht zur Bisverdazylseite verschoben. Im Absorptionsspektrum von (44) läßt sich das diamagnetische Zwitterion (44b) bei tiefen Temperaturen gerade noch als schwache Schulter nachweisen (Abb. 5). Die Bisverdazyle (42a)–(44a) sind aufgrund der Suszeptibilitätswerte und nach den ESR-Daten durch energetisch dicht benachbarte Singulett- und Triplett-Zustände charakterisiert.

5. Tetrazolinyne

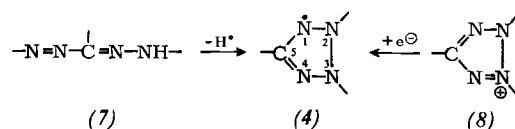
In den Tetrazolinylen (4) sind die endständigen Stickstoffatome des Hydrazidinyli-Systems direkt miteinander verbunden. Viele „Phototetrazolinyne“^[*] (46) lassen sich in Substanz fassen^[67–70], von den Tetrazolinylen selbst ist bisher nur das Tetrazolinyne (50) in reiner Form isoliert worden^[70, 71]. Alle bekannten Tetrazolinyne liegen monomer vor und sind an N-2 und N-3 durch aromatische oder gleichwertige konjugierte Gruppen substituiert.

5.1. Darstellung und chemische Eigenschaften

Die ersten Radikale vom Tetrazolinyne-Typ wurden bei der Reduktion von Phototetrazoliumsalzen (45) mit Natriumamalgam, Natriumdithionit oder Natriumstannit entdeckt und isoliert^[7, 67–69]. Die Darstellung ist vorläufig auf diese Reaktion beschränkt, weil die Cycloformazane (48), die untere Oxidationsstufe der Radikale, noch unbekannt sind^[72]. Bei der Reduktion der Phototetrazolinyne treten nur Spaltprodukte, Benzo[c]cinnoline (47), auf.

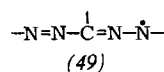


Tetrazolinyne (4) entstehen, wie die starken ESR-Signale der Lösungen zeigen, bei der Reduktion von Tetrazolium-Ionen (8) mit Kaliumstannit^[8], mit Propiophenon-Anion^[10] oder mit Silberamalgam^[11], bei der Dehydrierung der Formazane (7) mit Luft^[9, 10] oder Bleidioxid^[73] und durch basische Komproportionierung von Formazan und Tetrazoliumsalz^[10]. Unter besonders milden Reaktionsbedingungen werden Formazane durch Di-p-tolylaminyl zu Tetrazolinylen dehydriert^[12]. Auf diese Weise kann man das 5-tert.-Butyl-^[70] und das 5-Phenyl-2,3-bis(4-nitrophenyl)tetrazolinyne^[14] in Substanz herstellen. Die Dehydrierung von Bisformazanen liefert – wie ESR-spektroskopisch gezeigt worden ist – neben Monotetrazolinylen auch Bistetrazolinyne^[73].

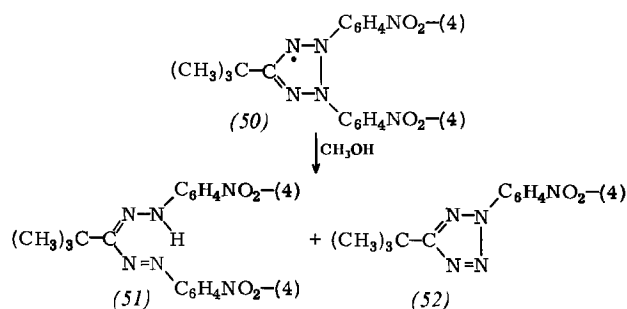


[*] Abgeleitet von den Phototetrazolium-Ionen; 2,3-(2,2'-Biphenyldiyl)tetrazolinyne oder 1H-Benzo[c]tetrazolo[2,3-a]cinnolin-1-yle.

Die Radikalstufe zwischen Formazan und Tetrazolium-Ion könnte auch als 1,2,4,5-Tetraazapentadienyl (49) formuliert werden. ESR-Untersuchungen^[12, 74, 75] bestätigen jedoch die Tetrazolanylstruktur der Radikale und schließen die offene valenzisomere Formulierung (49) aus. Bei der Dehydrierung der Formazane treten vermutlich Tetraazapentadienyle als erstes Reaktionsprodukt auf, sind aber nicht nachweisbar, weil sie sofort zu Tetrazolinen isomerisieren.



Die Stabilität der sauerstoffunempfindlichen Radikale wächst mit dem Elektronenacceptorcharakter der *p*-Substituenten in den *N*-Phenylringen, nitro-substituierte Tetrazolinyne (50) und cyan-substituierte Phototetrazolinyne sind die stabilsten Vertreter^[70]. Die kristallisierten Radikale lassen sich unter Ausschluß von Licht, Kohlensäure und Feuchtigkeit monatelang unzersetzt aufbewahren. Im schwach sauren Medium (Methanol) zerfällt das Tetrazolinyne (50) sofort unter Bildung von Formazan (51) und Tetrazol (52)^[70]. Phototetrazolinyne liefern unter gleichen Bedingungen Benzo[*c*]cinnoline (47), die auch bei der Reduktion der Phototetrazolinyne entstehen. Das Tetrazolinyne (50) dagegen läßt sich mit Natriumdithionit zum Formazan (51) reduzieren. Die Oxidation der Tetrazolinyne und Phototetrazolinyne mit Brom oder Jod ergibt quantitativ die entsprechenden Tetrazolium-Ionen^[67, 70].

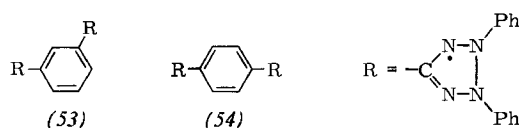


5.2. Physikalische Eigenschaften

Dem tetracyclischen Konjugationssystem entsprechend zeigen die Absorptionsspektren der Phototetrazolinyne zahlreiche Banden im UV-Bereich und eine charakteristische langwellige Bande bei 600–700 nm. Diese Bande wird durch *p*-Substitution in den *N*-Phenylringen bathochrom verschoben: H (608 nm), CH₃ (625 nm), CN (695 nm)^[70]. Das Tetrazolinyne (50) besitzt eine langwellige Absorption bei 590 nm.

Die gemessenen Suszeptibilitätswerte des Tetrazolinyne (50) und mehrerer Phototetrazolinyne entsprechen nahezu den theoretischen Werten für Monoradikale und folgen dem Curie-Weiss-Gesetz in einem weiten Temperaturbereich (298–80°K)^[70, 76]. Auch in Lösung liegen diese Radikale bis 70°K monomer vor (Tiefemperatur-Absorptionsspektren).

Die ESR-Spektren der Tetrazolinyne zeigen eine 9-Linien-Hyperfeinstruktur^[8–12]. Die Kopplungskonstante $a^{N_{2,3}}$ (6.1–8.65 G) ist deutlich größer als $a^{N_{1,4}}$ (5.4–5.8 G) und wird durch die Art der *p*-Substituenten in den *N*-Phenylringen erheblich beeinflusst. Die relativen Änderungen von $a^{N_{2,3}}$ folgen der Hammett-Beziehung^[12, 70, 74]. Hochaufgelöste ESR-Spektren selektiv substituierter Tetrazolinyne liefern zusätzlich die H-Kopplungskonstanten des Grundkörpers 2,3-Diphenyltetrazolinyne^[174]. Die Analyse hochaufgelöster ESR-Spektren selektiv substituierter Phototetrazolinyne ergibt $a^{N_{2,3}}$ (6.3–7.8 G), $a^{N_{1,4}}$ (3.75 bis 3.9 G) und alle H-Kopplungen des Grundkörpers 2,3-(2,2'-Biphenyldiyl)tetrazolinyne^[175]. Die *g*-Werte der Tetrazolinyne liegen um 2.0037, die der Phototetrazolinyne um 2.0036. Tieftemperatur-ESR-Spektren der Bistetrazolinyne (53) und (54) sind die Nullfeldparameter $D=51.6$ G bzw. $D=37.9$ G^[73] zu entnehmen.



Die Spindichten aus den ESR-Daten der Radikale stimmen mit der berechneten Spindichteverteilung (McLachlan) für die Tetrazolinyne-Struktur befriedigend überein. Das Verhältnis der Stickstoffkopplungskonstanten $a^{N_2}:a^{N_1}$ im Hydrazidinyne-System ändert sich ausgehend von 1.7 bei den Tetraazapentenylen, über 1 bei den Verdazylen, zu 0.75 bei den Tetrazolinen und zu 0.5 bei den Phototetrazolinen. Im Gegensatz zu den allylartigen Tetraazapentenylen befinden sich in den Tetrazolinen die dominierenden Spindichten an den endständigen Stickstoffatomen des Hydrazidinyne-Systems. Diese Spindichten werden durch Elektronenacceptor-Substituenten zum Teil in die *N*-Arylreste delocalisiert. Das stabilste Tetrazolinyne (50) zeichnet sich durch nahezu gleich große Stickstoffkopplungen aus. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll die Bedeutung der optimalen Delokalisation des ungepaarten Elektrons für die Stabilität freier Radikale.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 5. Oktober 1972 [A 938]

- [1] C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4439 (1957).
- [2] R. Kuhn u. H. Trischmann, Angew. Chem. 75, 294 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 155 (1963); Monatsh. Chem. 95, 457 (1964); Franz. Pat. Nr. 1385715; Chem. Abstr. 63, 8384 (1965).
- [3] S. Goldschmidt, Ber. Deut. Chem. Ges. 53, 44 (1920).
- [4] S. Goldschmidt u. K. Renn, Ber. Deut. Chem. Ges. 55, 628 (1922).
- [5] S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965).
- [6] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Angew. Chem. 76, 230 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 232 (1964); F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Monatsh. Chem. 97, 554 (1966).
- [7] I. Hauser, D. Jerchel u. R. Kuhn, Chem. Ber. 82, 195 (1949).
- [8] Te-Liang Kuo, K'o Hsueh T'ung Pao 8, 55 (1963); Chem. Abstr. 60, 3645 (1964).
- [9] R. T. Lofberg, Nature 206, 503 (1965).
- [10] O. W. Maender u. G. A. Russell, J. Org. Chem. 31, 442 (1966).
- [11] Y. Deguchi u. Y. Takagi, Tetrahedron Lett. 1967, 3279.

- [12] F. A. Neugebauer, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2129.
- [13] S. Hünig u. K. H. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.* 609, 172 (1957).
- [14] F. A. Neugebauer, noch unveröffentlicht.
- [15] D. E. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1243 (1969); *Acta Crystallogr. B* 29 (1973), im Druck.
- [16] H. Brunner, K. H. Hausser u. F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* 27, 3611 (1971).
- [17] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* 97, 846 (1966).
- [18] F. A. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* 98, 231 (1967).
- [19] F. A. Neugebauer u. M. Jenne, *Tetrahedron Lett.* 1969, 791.
- [20] F. A. Neugebauer u. M. Jenne, *Chem. Ber.* 102, 3082 (1969).
- [21] G. N. Lipunova u. N. P. Bednyagina, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* 1969, 882; *Chem. Abstr.* 72, 111346 (1970).
- [22] Zusammenfassung: D. Braun, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 15, 429 (1971); *Chem. Abstr.* 76, 113539 (1972).
- [23] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* 97, 525 (1966).
- [24] F. A. Neugebauer, *Habilitationsschrift, Universität Heidelberg* 1969.
- [25] Y. Kurusu, H. Yoshida u. M. Okawara, *Kogyo Kagaku Zasshi* 72, 1402 (1969); *Chem. Abstr.* 72, 55419 (1970).
- [26] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Angew. Chem.* 77, 43 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 72 (1965).
- [27] M. Kinoshita u. R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* 111, 137 (1968).
- [28] Y. Kurusu, H. Yoshida u. M. Okawara, *Makromol. Chem.* 143, 73 (1971).
- [29] Y. Kurusu, H. Yoshida u. M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3595.
- [30] R. Kuhn u. G. Fischer-Schwarz, *Monatsh. Chem.* 97, 517 (1966).
- [31] F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* 26, 4853 (1970).
- [32] F. A. Neugebauer, H. Trischmann u. M. Jenne, *Angew. Chem.* 79, 317 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 362 (1967).
- [33] R. Bernhardt, *Diplomarbeit, Universität Heidelberg* 1972.
- [34] F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Polym. Lett.* 6, 255 (1968).
- [35] Y. Miura, M. Kinoshita u. M. Imoto, *Makromol. Chem.* 146, 69 (1971).
- [36] F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Liebigs Ann. Chem.* 706, 107 (1967).
- [37] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* 98, 726 (1967).
- [38] F. A. Neugebauer, W. Otting, H. O. Smith u. H. Trischmann, *Chem. Ber.* 105, 549 (1972).
- [39] Y. Miura, M. Nishigaki u. M. Kinoshita, *Kogyo Kagaku Zasshi* 71, 739 (1968); *Chem. Abstr.* 69, 67757 (1968).
- [40] M. Kinoshita, N. Yoshizumi u. M. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* 71, 892 (1968); *Chem. Abstr.* 69, 67766 (1968); *Makromol. Chem.* 127, 185 (1969).
- [41] M. Kinoshita u. Y. Miura, *Kogyo Kagaku Zasshi* 71, 895 (1968); *Chem. Abstr.* 69, 67792 (1968); *Makromol. Chem.* 124, 211 (1969).
- [42] A. Rehak, B. Turcsany u. F. Tudos, *Kinet. Mech. Polyreactions, Int. Symp. Macromol. Chem., Prepr.* 3, 91 (1969); *Chem. Abstr.* 75, 64362 (1971).
- [43] F. A. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* 97, 853 (1966).
- [44] O. M. Polumbrik, O. M. Grishin u. G. F. Dvorko, *Ukr. Khim. Zh.* 35, 1340 (1969); *Chem. Abstr.* 72, 89471 (1970).
- [45] G. F. Dvorko u. O. M. Polumbrik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 192, 1278 (1970); *Chem. Abstr.* 73, 130465 (1970).
- [46] O. M. Polumbrik, G. F. Dvorko, O. M. Grishin u. E. A. Ponomareva, *Ukr. Khim. Zh.* 37, 167 (1971); *Chem. Abstr.* 74, 111302 (1971).
- [47] E. A. Ponomareva, O. M. Polumbrik u. E. D. Zuika, *Zh. Org. Khim.* 37, 1512 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 129103 (1971).
- [48] R. Kuhn u. E. F. Möller, *Angew. Chem.* 47, 145 (1934).
- [49] F. A. Neugebauer u. A. Mannschreck, *Tetrahedron* 28, 2533 (1972).
- [50] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* 97, 1280 (1966).
- [51] B. Beilenson, N. J. Fisher u. F. M. Hamer, *Proc. Roy. Soc. London A* 163, 138 (1937).
- [52] O. M. Polumbrik u. G. F. Dvorko, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. B* 31, 251 (1969); *Chem. Abstr.* 71, 2782 (1969).
- [53] P. H. H. Fischer, *Tetrahedron* 23, 1939 (1967).
- [54] Vgl. A. P. Gardenina, E. A. Ponomareva u. L. A. Kotorlenko, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 16, 114 (1972); *Chem. Abstr.* 76, 133671 (1972).
- [55] Vgl. C. Schiele u. G. Arnold, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4103; C. Schiele, K. Halfar u. G. Arnold, *Z. Naturforsch.* 22b, 105 (1967); G. Arnold u. C. Schiele, *Spectrochim. Acta* 25A, 703 (1969). Die „C—H-Bande der C-6-Methylenprotonen“ bei 1448 cm⁻¹ wird durch Deuterierung an C-6 nicht beeinflusst!
- [56] H. J. Friedrich, *Angew. Chem.* 77, 181 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 170 (1965).
- [57] K. Mukai, N. Azuma u. K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 3618 (1970).
- [58] H. Hartmann, H.-D. Brauer u. H. Schäfer, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 62, 103 (1968).
- [59] E. de Boer u. C. MacLean, *Mol. Phys.* 9, 191 (1965); *J. Chem. Phys.* 44, 1334 (1966); K. H. Hausser, H. Brunner u. J. C. Jochims, *Mol. Phys.* 10, 253 (1966); R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.* 45, 1922 (1966).
- [60] F. A. Neugebauer, H. Trischmann u. G. Tügel, *Monatsh. Chem.* 98, 713 (1967).
- [61] F. A. Neugebauer, H. Brunner u. K. H. Hausser, *Tetrahedron* 27, 3623 (1971).
- [62] P. Kopf, K. Morokuma u. R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.* 54, 105 (1971).
- [63] R. L. Glazer u. E. H. Poindexter, *J. Chem. Phys.* 55, 4548 (1971); E. H. Poindexter, J. R. Stewart u. P. J. Caplan, *J. Chem. Phys.* 47, 2862 (1967).
- [64] K. Mukai, N. Azuma, H. Shikata u. K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 3958 (1970).
- [65] G. Kothe, F. A. Neugebauer u. H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 84, 890 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 830 (1972).
- [66] F. A. Neugebauer, H. Trischmann u. M. Jenne, *Angew. Chem.* 79, 317 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 362 (1967).
- [67] R. Kuhn u. D. Jerchel, *Liebigs Ann. Chem.* 578, 1 (1952).
- [68] D. Jerchel u. H. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* 590, 216 (1954).
- [69] D. Jerchel u. H. Fischer, *Chem. Ber.* 89, 563 (1956).
- [70] F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* 26, 4843 (1970).
- [71] F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* 81, 496 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 520 (1969).
- [72] F. A. Neugebauer u. H. Fischer, *Chem. Ber.* 106, (1973), im Druck; vgl. D. Jerchel u. W. Edler, *ibid.* 88, 1284 (1955).
- [73] N. Azuma, K. Mukai u. K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 3960 (1970).
- [74] F. A. Neugebauer u. G. A. Russell, *J. Org. Chem.* 33, 2744 (1968).
- [75] F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* 102, 1339 (1969).
- [76] K. H. Hausser, *Z. Naturforsch.* 11a, 20 (1956).