

Zur Konstitution des „Diformazyls“: 5-[Bis(phenylazo)methylen]-1,3-diphenyltetrazolin-Betain

Franz Alfred Neugebauer *, Hans Fischer und Claus Krieger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

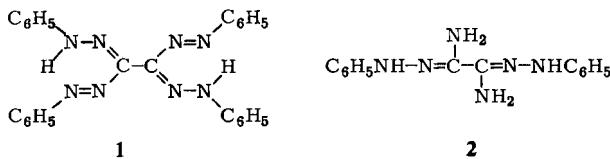
Eingegangen am 12. Oktober 1978

Das als Biformazan **1** formulierte „Diformazyl“ erweist sich nach Röntgenstrukturanalyse des Hydrochlorids und nach Abbaureaktionen der Base als 5-[Bis(phenylazo)methylen]-1,3-diphenyltetrazolin-Betain (**6a**). Die Bildungsweise von **6a** wird näher untersucht.

The Structure of „Diformazyl“: 5-[Bis(phenylazo)methylene]-1,3-diphenyltetrazoline Betaine

„Diformazyl“, which has been formulated as biformazane **1**, is shown to be 5-[bis(phenylazo)methylene]-1,3-diphenyltetrazoline betaine (**6a**) based on the X-ray structure analysis of the hydrochloride and on degradation reactions of the base. The formation of **6a** is studied in detail.

Im Zusammenhang mit unseren letzten Formazan-Arbeiten^{1, 2)} fielen uns Eigenschaften des „Diformazyls **1**“^{3–6)} auf, die für Formazane ungewöhnlich sind. Reines „Diformazyl“, in Dimethylformamid gelöst, bildet auf Zusatz von Lauge *kein* tieffarbiges Anion. Gegenüber verdünnten Säuren verhält sich „Diformazyl“ wie eine *starke* Base und liefert definierte kristallisierte Salze, manchmal sogar zweibasische Salze³⁾. Beim Belichten von „Diformazyl“-Lösungen bleibt das Absorptionsspektrum unverändert und zeigt keine *syn-anti*-Isomerisierung an⁵⁾. Ein Blick auf die Darstellungsverfahren weckt weitere Zweifel an der Konstitution. „Diformazyl“ wurde durch Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Lävulinsäure (**9**), mit 4-Oxo-1,7-heptandisäure (**10**) oder mit dem Bis(phenylhydrazone) der Dioxobernsteinsäure (**13**) erhalten^{3, 4)}. Die Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Glyoxal-bis(phenylhydrazone) dagegen ergibt offenbar kein „Diformazyl“⁷⁾. Da 1,1',5,5'-Tetraphenyl-3,3'-biformazan (**1**) das einfachste Biformazan darstellt, haben wir das bekannte „Diformazyl“ näher untersucht.



Das IR-Spektrum (K1) des „Diformazyls“ zeigt im Bereich 3300 bis 3500 cm⁻¹ keine v(NH)-Bande. Dies wäre allerdings noch mit der Konstitution **1** zu vereinbaren, weil rote Formazane eine sehr intensitätsschwache v(NH)-Bande besitzen, die sich experimentell erst unter besonderen Bedingungen nachweisen lässt⁸⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum des „Diformazyls“ findet man nur Signale im aromatischen Protonenbereich, δ = 7.20 – 8.75. Das Massenspektrum liefert als Molekülpeak 444, das sind zwei Massenzahlen weniger als **1** erfordert. Nach

diesen spektroskopischen Daten liegen im „Diformazyl“ offenbar keine NH-Funktionen vor in Übereinstimmung mit unserer Beobachtung, daß reines „Diformazyl“ kein tieffarbiges Anion bildet. Wir haben zusätzlich das „Diformazyl-Derivat“ mit Methylgruppen in 4-Stellung der Phenylreste (**6b**) auf analoge Weise hergestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung zeigt neben 16 aromatischen Protonen drei verschiedene Methylprotonen-Signale im Verhältnis 2:1:1 und schließt damit eine symmetrische Struktur des „Diformazyls“ aus. Die von Bamberger^{3, 4)} angegebene Konstitution **1** stützt sich auf das Ergebnis der Reduktion des „Diformazyls“ mit H_2S in Ammoniak, die das Bis(amidrazon) **2** ergeben haben soll^{3, 4)}. Beider Wiederholung dieser Reaktion konnten wir jedoch nur Amino(phenylhydrazono)essigsäure-2-phenylhydrazid (**8a**) isolieren. Die Hydrierung des „Diformazyl“ in Gegenwart von Palladium führte zu einem weitgehenden Abbau des Moleküls; beim „Diformazyl · HCl“ dagegen erhielten wir unter Aufnahme von 2 Moläquivalenten Wasserstoff eine gelbe Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClN}_7$. Die hier zusammengestellten experimentellen Ergebnisse zusammen mit einer Reihe weiterer Beobachtungen, auf die später eingegangen wird, lassen sich mit der Konstitution **1** für „Diformazyl“ schwer vereinbaren. Alternativ kommen mehrere Konstitutionen in Frage, die sich jedoch bisher weder bestätigen noch widerlegen lassen. Als Ausweg bot sich eine Röntgenstrukturanalyse an. Vom „Diformazyl · HCl“ gelang es, Kristalle ausreichender Qualität zu erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von „Diformazyl · HCl“: 5-(1,5-Diphenyl-3-formazanyl)-1,3-diphenyltetrazoliumchlorid (**5a**)

Die Molekülparameter sind in den Tab. 1 – 4 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt den zentralen Teil der Struktur. „Diformazyl · HCl“ enthält einen nahezu planaren (Tab. 1) Tetrazoliumring⁹⁾, dessen Bindungslängen zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen liegen.

Tab. 1. Abweichungen $\text{\AA} \cdot 10^3$ nachbarständiger Atome von gegebenen Ebenen in **5a**

Least-Square-Ebene durch	N(1),	N(2),	N(3),	N(4),	C(5)
Abweichungen:	–1	2	–3	2	–1
C(6)	–123;	C(a1)	29;	C(b1)	–86

Least-Square-Ebene durch	N(7),	N(8),	N(10),	N(9)							
Abweichungen:	10	–9	9	–10							
C(6)	22;	C(5)	–93;	C(c1)	–62;	H(8)	14;	H(10)	14;	C(d1)	–38

Entsprechend der Formulierung **5a** besitzen die Bindungen N(2)–N(3) und N(4)–C(5) relativ starken Doppelbindungscharakter. Das Gegen-Ion Cl^\ominus ist über dem Tetrazoliumring angeordnet (Abb. 1 und 2). Wie beim mesoionischen 1,3-Diphenyl-5-tetrazolinthion¹¹⁾ weist die N(1)–C(a1)-Bindung eine starke Torsion ($\approx 65^\circ$, Tab. 2) auf; die Konjugation zwischen N(1)-Phenylrest und Tetrazoliumring ist weitgehend aufgehoben [N(1)–C(a1) = 1.450 Å]. Die exocyclische Bindung C(5)–C(6) = 1.462 Å besitzt ebenfalls Doppelbindungscharakter verbunden mit einer offenbar hohen Rotationsbarriere, so daß in bezug auf den N(1)-Phenylrest des angeschlossenen Restes *cis-trans*-Isomere resultieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von „Diformazyl · HCl“ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigt zwei NH-Protonensignale bei $\delta = 14.37$ und 14.02 im Besetzungsverhältnis $\approx 2:1$, die zwei verschiedene intramolekulare NH-Wasserstoffbrücken repräsentieren. Nach dem Röntgenstruktur-Ergebnis liegt auch im Kristall eine *cis*-

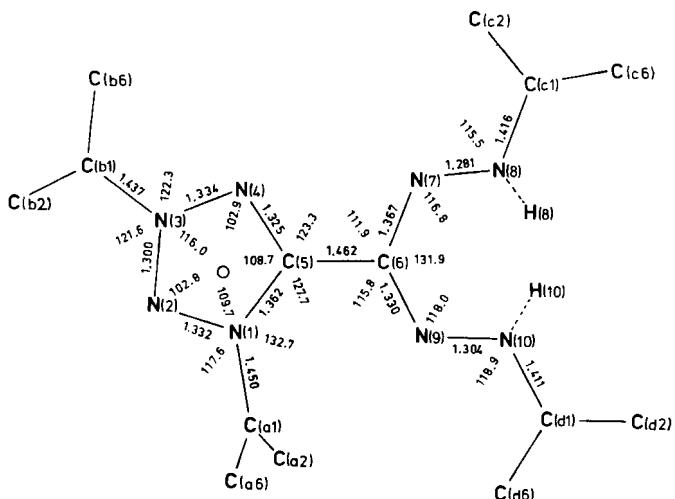


Abb. 1. Die zentrale Struktur von „Diformazyl · HCl“ (**5a**), Phenylreste angedeutet, $\text{O} = \text{Cl}^\ominus$

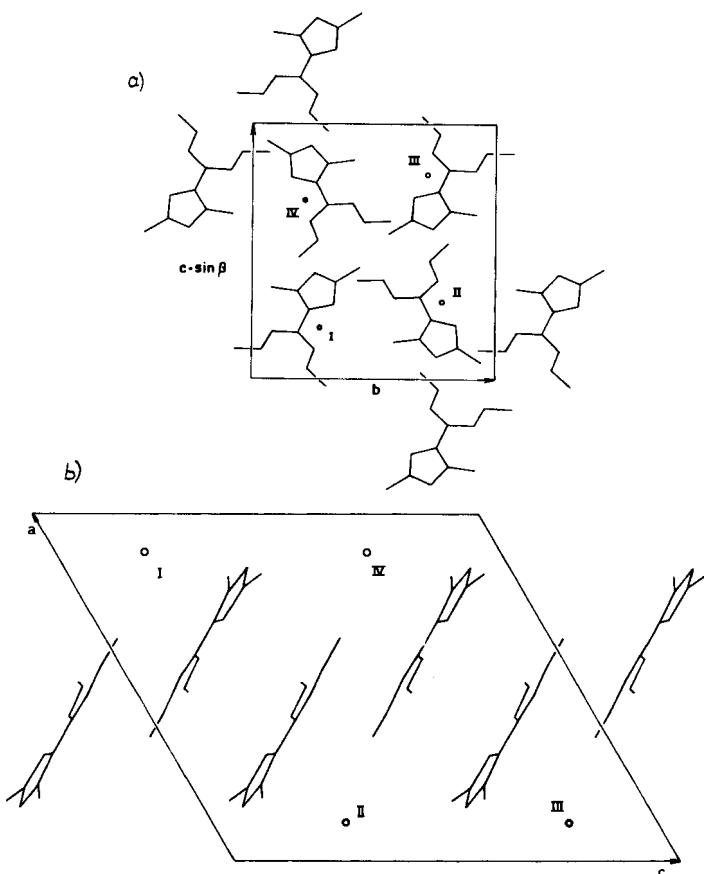


Abb. 2. Projektion der Struktur **5a** ohne Phenylreste, $\text{O} = \text{Cl}^\ominus$, a) auf die (100)-Ebene, b) auf die (010)-Ebene

Tab. 2. Torsionswinkel ° (Standardabweichung · 10) und Bindungslängen Å (Standardabweichung · 10³) von **5a** (G = Besetzung)

N(1)C(5)–C(6)N(9)	13.4 (3)	N(1) – N(2)	1.332 (1)	C(a1) – C(a2)	1.374 (2)
N(4)C(5)–C(6)N(7)	14.1 (2)	N(1) – C(5)	1.362 (2)	C(a2) – C(a3)	1.388 (2)
C(5)N(1)–C(a1)C(a2)	67.7 (2)	N(1) – C(a1)	1.450 (2)	C(a3) – C(a4)	1.382 (2)
N(2)N(1)–C(a1)C(a6)	65.8 (2)	N(2) – N(3)	1.300 (1)	C(a4) – C(a5)	1.373 (3)
N(2)N(3)–C(b1)C(b2)	-18.1 (2)	N(3) – N(4)	1.334 (1)	C(a5) – C(a6)	1.388 (2)
N(4)N(3)–C(b1)C(b6)	-20.8 (2)	N(3) – C(b1)	1.437 (2)	C(a6) – C(a1)	1.376 (2)
N(9)C(6)–N(7)N(8)	-1.6 (3)	N(4) – C(5)	1.325 (2)	c(b1) – C(b2)	1.381 (2)
C(6)N(7)–N(8)C(c1)	178.2 (2)	C(5) – C(6)	1.462 (2)	C(b2) – C(b3)	1.389 (2)
C(6)N(7)–N(8)H(8)	-2 (40)	C(6) – N(7)	1.367 (2)	C(b3) – C(b4)	1.371 (2)
N(7)C(6)–N(9)N(10)	3.6 (3)	C(6) – N(9)	1.330 (2)	C(b4) – C(b5)	1.378 (2)
C(6)N(9)–N(10)C(d1)	-179.4 (2)	N(7) – N(8)	1.281 (2)	C(b5) – C(b6)	1.390 (2)
C(6)N(9)–N(10)H(10)	-2 (30)	N(8) – C(c1)	1.416 (2)	C(b6) – C(b1)	1.380 (2)
N(7)N(8)–C(c1)C(c2)	1.0 (3)	N(8) – H(8) ^a	0.820 (47)	C(c1) – C(c2)	1.390 (2)
H(8)N(8)–C(c1)C(c6)	2 (40)	N(9) – N(10)	1.304 (2)	C(c2) – C(c3)	1.378 (2)
N(9)N(10)–C(d1)C(d6)	1.2 (3)	N(10) – C(d1)	1.411 (2)	C(c3) – C(c4)	1.383 (2)
H(10)N(10)–C(d1)C(d2)	4 (30)	N(10) – H(10) ^b	0.883 (23)	C(c4) – C(c5)	1.375 (3)
				C(c5) – C(c6)	1.386 (2)
		C1° --- N(1)	3.413 (1)	C(c6) – C(c1)	1.387 (2)
		C1° --- N(2)	3.615 (1)	C(d1) – C(d2)	1.395 (2)
		C1° --- N(3)	3.702 (1)	C(d2) – C(d3)	1.387 (2)
		C1° --- N(4)	3.646 (1)	C(d3) – C(d4)	1.377 (2)
		C1° --- C(5)	3.438 (1)	C(d4) – C(d5)	1.384 (2)
a) G = 0.35				C(d5) – C(d6)	1.383 (2)
b) G = 0.65				C(d6) – C(d1)	1.389 (2)

Tab. 3. Bindungswinkel ° (Standardabweichung · 10) von **5a**

N(2) – N(1) – C(5)	109.7. (2)	C(a5) – C(a4) – C(a3)	120.7. (2)
C(5) – N(1) – C(a1)	132.7. (2)	C(a6) – C(a5) – C(a4)	120.1. (2)
C(a1) – N(1) – N(2)	117.6. (2)	C(a1) – C(a6) – C(a5)	117.9. (2)
N(1) – N(2) – N(3)	102.8. (2)	N(3) – C(b1) – C(b2)	118.9. (2)
N(2) – N(3) – N(4)	116.0. (2)	C(b2) – C(b1) – C(b6)	123.0. (2)
N(2) – N(3) – C(b1)	121.6. (2)	C(b6) – C(b1) – N(3)	118.1. (2)
C(b1) – N(3) – N(4)	122.3. (2)	C(b3) – C(b2) – C(b1)	117.3. (2)
N(3) – N(4) – C(5)	102.9. (2)	C(b4) – C(b3) – C(b2)	121.0. (2)
N(4) – C(5) – N(1)	108.7. (2)	C(b5) – C(b4) – C(b3)	120.3. (2)
N(4) – C(5) – C(6)	123.3. (2)	C(b6) – C(b5) – C(b4)	120.4. (2)
C(6) – C(5) – N(1)	127.8. (2)	C(b1) – C(b6) – C(b5)	117.8. (2)
C(5) – C(6) – N(7)	111.9. (2)	N(8) – C(c1) – C(c2)	123.0. (2)
N(7) – C(6) – N(9)	131.9. (2)	C(c2) – C(c1) – C(c6)	120.5. (2)
N(9) – C(6) – C(5)	115.8. (2)	C(c6) – C(c1) – N(8)	116.5. (2)
C(6) – N(7) – N(8)	116.9. (2)	C(c3) – C(c2) – C(c1)	119.3. (2)
N(7) – N(8) – C(c1)	115.5. (2)	C(c4) – C(c3) – C(c2)	120.3. (2)
C(c1) – N(8) – H(8)	122.8. (33)	C(c5) – C(c4) – C(c3)	120.5. (2)
H(8) – N(8) – N(7)	121.7. (33)	C(c6) – C(c5) – C(c4)	119.9. (2)
C(6) – N(9) – N(10)	118.0. (2)	C(c1) – C(c6) – C(c5)	119.5. (2)
N(9) – N(10) – H(10)	119.4. (17)	N(10) – C(d1) – C(d2)	116.6. (2)
H(10) – N(10) – C(d1)	121.7. (17)	C(d2) – C(d1) – C(d6)	120.4. (2)
C(d1) – N(10) – N(9)	118.9. (2)	C(d6) – C(d1) – N(10)	123.0. (2)
N(1) – C(a1) – C(a2)	119.1. (2)	C(d3) – C(d2) – C(d1)	119.8. (2)
C(a2) – C(a1) – C(a6)	123.2. (2)	C(d4) – C(d3) – C(d2)	119.8. (2)
C(a6) – C(a1) – N(1)	117.6. (2)	C(d5) – C(d4) – C(d3)	120.3. (2)
C(a3) – C(a2) – C(a1)	117.9. (2)	C(d6) – C(d5) – C(d4)	120.8. (2)
C(a4) – C(a3) – C(a2)	120.2. (2)	C(d1) – C(d6) – C(d5)	118.9. (2)

Tab. 4. Atomkoordinaten (Standardabweichung · 10⁴) von **5a** (G = Besetzung)

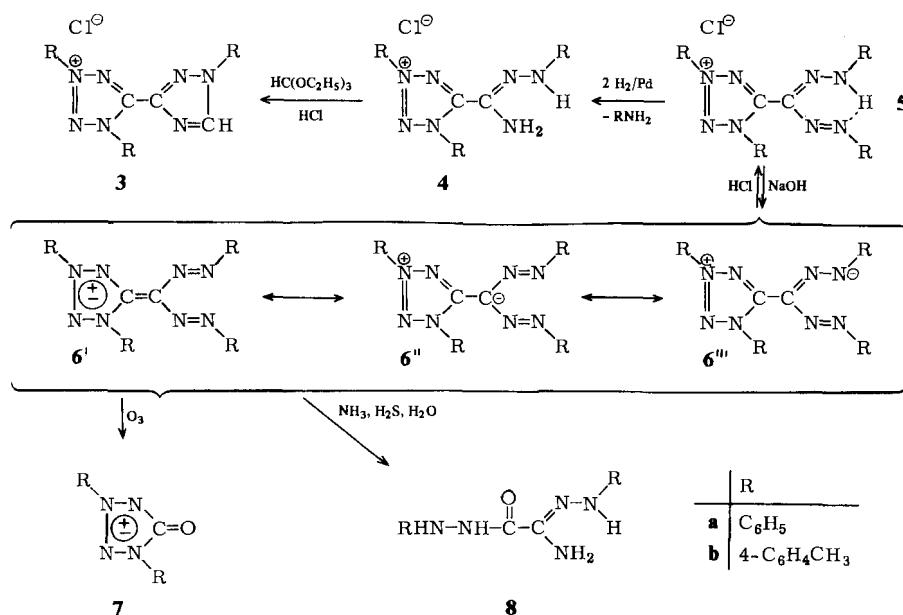
	X	Y	Z		X	Y	Z
N(1)	78174 (8)	18848 (8)	34193 (7)	C(c2)	38514 (12)	41310 (11)	- 1419 (11)
N(2)	84586 (8)	25799 (8)	41216 (8)	C(c3)	30921 (13)	48412 (12)	- 8143 (11)
N(3)	79057 (8)	34487 (7)	37713 (7)	C(c4)	20723 (14)	45030 (14)	- 15961 (12)
N(4)	69537 (8)	33811 (8)	28884 (7)	C(c5)	18156 (13)	34536 (14)	- 17301 (11)
C(5)	69001 (10)	23727 (9)	26677 (9)	C(c6)	25813 (12)	27281 (12)	- 10742 (10)
C(6)	59369 (10)	18925 (9)	18005 (9)	C(d1)	48489 (10)	- 6888 (10)	11573 (9)
N(7)	52336 (9)	26252 (8)	11329 (8)	C(d2)	39007 (11)	- 11403 (11)	3533 (10)
N(8)	43147 (9)	22902 (9)	3886 (8)	C(d3)	37295 (13)	- 22110 (11)	3435 (12)
N(9)	58461 (8)	8601 (8)	18456 (8)	C(d4)	44987 (14)	- 28213 (11)	11258 (13)
N(10)	49655 (9)	4044 (9)	11175 (9)	C(d5)	54362 (13)	- 23703 (12)	19245 (13)
H(8) ^{a)}	41655 (350)	16637 (370)	3030 (309)	C(d6)	56215 (12)	- 13038 (11)	19491 (11)
H(10) ^{b)}	44438 (196)	7887 (190)	6277 (180)	H(a2)	84962 (137)	8325 (133)	24183 (131)
C _c ^θ	88906 (3)	28088 (3)	19967 (3)	H(a3)	93180 (153)	- 9041 (150)	27525 (142)
C(a1)	82060 (10)	8096 (9)	35652 (9)	H(a4)	93939 (146)	- 18374 (151)	40778 (131)
C(a2)	85509 (12)	3982 (10)	29401 (11)	H(a5)	88017 (150)	- 11066 (151)	51393 (143)
C(a3)	89821 (13)	- 6105 (11)	31354 (12)	H(a6)	80327 (142)	5895 (139)	47802 (133)
C(a4)	90565 (13)	- 11683 (11)	39375 (12)	H(b2)	92612 (136)	37070 (128)	56935 (120)
C(a5)	86973 (14)	- 7396 (11)	45446 (13)	H(b3)	99296 (159)	53327 (139)	66191 (148)
C(a6)	82694 (13)	2707 (11)	43681 (12)	H(b4)	92566 (164)	68620 (159)	57558 (147)
C(b1)	82717 (10)	44083 (9)	43347 (9)	H(b5)	79203 (157)	69316 (157)	40188 (142)
C(b2)	90239 (11)	43615 (11)	53578 (10)	H(b6)	73088 (144)	53721 (132)	31074 (137)
C(b3)	93802 (12)	53046 (12)	58744 (11)	H(c2)	45827 (146)	43437 (133)	4317 (133)
C(b4)	89817 (12)	62411 (12)	53869 (13)	H(c3)	32666 (140)	55873 (142)	- 7416 (125)
C(b5)	82021 (13)	62622 (11)	43724 (13)	H(c4)	15539 (164)	50461 (156)	- 20242 (152)
C(b6)	78369 (12)	53367 (10)	38255 (11)	H(c5)	11043 (162)	32219 (160)	- 22622 (148)
C(c1)	35898 (10)	30710 (10)	- 2720 (9)	H(c6)	24075 (127)	19819 (122)	- 11831 (113)
				H(d2)	33519 (138)	- 6921 (131)	- 1917 (126)
				H(d3)	30999 (147)	- 25381 (137)	- 2053 (131)
				H(d4)	44066 (143)	- 35421 (146)	11427 (127)
				H(d5)	59825 (150)	- 28242 (134)	24828 (138)
				H(d6)	62706 (147)	- 10052 (133)	24937 (132)

trans-Isomerenmischung vor. Deshalb entsprechen alle Parameter des 5-Substituenten Mittelwerten der *cis-trans*-Isomeren-Daten im Verhältnis von ca. 2:1. Das zeigt auch der Vergleich mit den Bindungslängen, die für das lineare 1,5-Diphenylformazan gefunden wurden¹²⁾: -NH-N= 1.32, -N=C< 1.31, >C-N= 1.35 und -N=N- 1.26 Å. Bewirkt durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke, ist der Phenylhydrazonrest *syn* zur *trans*-Azogruppierung angeordnet. Der große 5-Substituent, die Phenylreste c und d eingeschlossen, liegt weitgehend planar vor und entspricht strukturmäßig einem roten Formazan mit intramolekularer Wasserstoffbrücke mit dem Unterschied allerdings, daß hier die NH-Tautomeren eine höhere Lebensdauer besitzen¹³⁾.

Konstitution des „Diformazyls“: 5-[Bis(phenylazo)methylen]-1,3-diphenyltetrazolin-Betain (6a)

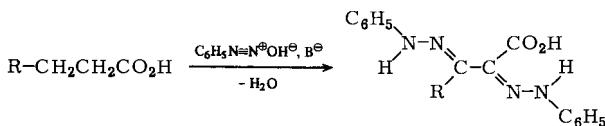
Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das hellrote Tetrazoliumsalz **5a** wird HCl abgespalten, man erhält das dunkelrot kristallisierende „Diformazyl“. Die im Vergleich zu **5a** bathochrom verschobene erste Absorptionsbande und insbesondere ihre hohe Extinktion deuten darauf hin, daß im „Diformazyl“ ein ausgedehntes π-Elektronensystem hoher

Polarisierbarkeit vorliegt. Die extrem hohe Intensität der Banden um 1250 cm^{-1} im IR-Spektrum weist ebenfalls auf ein polares System hin. Der polare bzw. mesoionische Grundzustand läßt sich durch eine Vielzahl mesomerer Grenzstrukturen beschreiben, zum Beispiel durch **6a'**, **6a''** und **6a'''**. Die C(5)–C(6)-Bindung in **6a** besitzt Doppelbindungscharakter und kann oxidativ geöffnet werden. Die Ozonisierung ergab als Bruchstück das bekannte mesoionische 1,3-Diphenyl-5-tetrazolinon (**7a**)¹⁶⁾. Auch die Bildung des bei der Reduktion des „Diformazyls“ mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff erhaltenen **8a** läßt sich zwanglos mit der Konstitution **6a** vereinbaren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetratolylderivates **6b** mit den drei verschiedenen Methylprotonen-Signalen im Verhältnis 2:1:1 ist mit der hier vorgeschlagenen Konstitution **6** ebenfalls in Übereinstimmung.



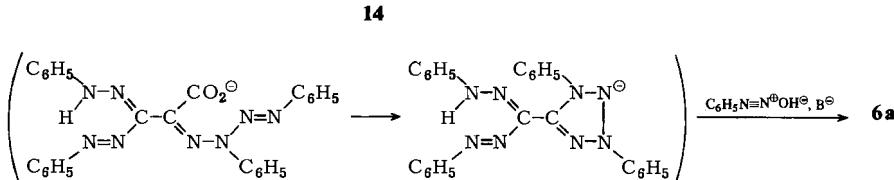
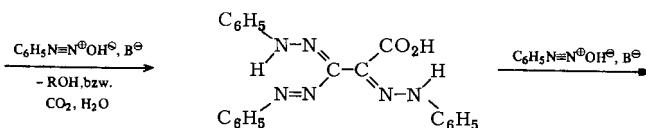
Bildungsweise von **6a**

Zur Darstellung von **6a** sind bisher drei Ausgangsprodukte bekannt^{3, 4)}: Lävulinsäure (**9**), 4-Oxo-1,7-heptandisäure (**10**) und das Bis(phenylhydrazone) der Dioxobernsteinsäure (**13**). Da nur mit Benzoldiazoniumhydroxid umgesetzt wird, kann man annehmen, daß alle drei Darstellungswege in eine gemeinsame Zwischenstufe einmünden. Dies könnte das Phenylhydrazone der (1,5-Diphenyl-3-formazanyl)glyoxylsäure (**14**) sein. **14** ist als braunes „unerquickliches“ Pulver beschrieben³⁾. Wir erhielten bei der Umsetzung von (1,5-Diphenyl-3-formazanyl)glyoxylsäure mit Phenylhydrazin in Methanol orangefarbene Kristalle. Nach den analytischen Daten handelt es sich um **14 · CH₃OH**. Die orangefarbenen Kristalle wandeln sich bei 50 °C im Hochvakuum (10^{-3} Torr) unter Methanolabgabe quantitativ in ein braunes amorphes Pulver um, das aus Methylchlorid/Ligroin schwarze Kristalle von **14** vom Schmp. 131–132 °C (Zers.) ergab. Da **14** und **14 · CH₃OH** dasselbe Absorptionsspektrum besitzen, nehmen wir an, daß das Methanol als koordiniertes Kristallsolvans (Wasserstoffbrücken) vorliegt, wir können aber eine sehr lockere reversible Addition des Methanols an die C=N-Bindung des α -Ketosäurephenylhydrazons nicht ausschließen.



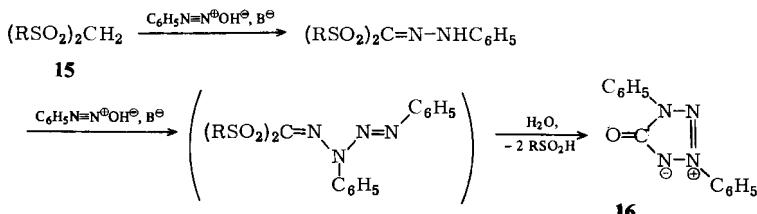
	R
9	CH ₃ CO
10	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CO

	R
11	CH ₃ CO
12	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CO
13	HO ₂ C ⁻



Sowohl **14** als auch **14 · CH₃OH** und auch frisch in Lösung hergestelltes **14** ergaben bei der Umsetzung mit Benzoldiazonium-Ionen **6a** in gleicher Ausbeute (20–25%). Diese Ausbeuten liegen erheblich über der bisher erhaltenen maximalen Ausbeute von 9%, die bei der Umsetzung von **9** mit Benzoldiazonium-Ionen erzielt wurde³⁾. **14** kann deshalb tatsächlich ein gemeinsames Zwischenprodukt der bisher bekannten Darstellungswege sein.

Die Bildung von **6a** aus **14** erfolgt über eine Reihe von Reaktionsstufen. Formal betrachtet findet eine Tetrazenbildung, eine Decarboxylierung, ein Ringschluß, ein Elektronentransfer und eine Dehydrierung statt. Über die Abfolge der einzelnen Reaktionsschritte läßt sich experimentell vorläufig nichts aussagen. Da bei der Umsetzung ca. 5 Moläquivalente Benzoldiazoniumchlorid erforderlich sind, scheint das Benzoldiazonium-Ion am Elektronentransfer bzw. an der Dehydrierung beteiligt zu sein. Die Tetrazenbildung erinnert an die basenkatalysierte Kupplung von Aryldiazoniumchloriden mit Bis(alkylsulfonyl)methanen (**15**)^{17–19)}, bei der zu **6a** analoge mesoionische Verbindungen **16** entstehen.



Die Darstellung der mesoionischen Verbindung **6a** aus **14** eröffnet eine beliebige Variation der Arylreste sowohl in **6a** als auch in den Derivaten **3**, **4** und **5**, da sie unabhängig voneinander in **14** eingeführt werden können.

Herrn Professor Dr. H. A. Staab danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse des 5-(1,5-Diphenyl-3-formazanyl)-1,3-diphenyltetrazoliumchlorids (**5a**)

Kristalldaten: **5a** kristallisiert aus Wasser in roten monoklinen Kristallen, Raumgruppe $P2_1/c$ (Auslösungen $h0l$: $l = 2n, 0 \neq k$; $k = 2n$). Gitterkonstanten: $a = 13.837(1)$, $b = 12.773(1)$, $c = 15.362(1)$ Å; $\beta = 120.28(1)$, $V = 2344.8 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1.36 \text{ g/cm}^3$. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden 90 Reflexe zentriert und mit einem Least-Square-Programm ausgewertet.

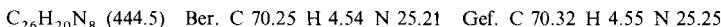
Intensitätsmessung: Ein Kristall von **5a** mit den Abmessungen $0.5 \times 0.4 \times 0.2$ mm wurde auf einem 4-Kreis-Diffraktometer (Syntex P2) mit Graphit-monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0.71069$ Å) vermessen. Bis sin $\Theta/\lambda = 0.66$ registrierten wir 5692 symmetrieunabhängige Reflexe. Von diesen wurden 4677 mit $|F_{hkl}| \geq 3.92 \sigma(F)$ als beobachtet eingestuft. Die Datensammlung wurde mit Hilfe der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik vorgenommen.

Tab. 5. Anisotrope Temperaturfaktoren (Koeffizienten $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$) mit Standardabweichungen in $\exp[-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^{*}b^{*}U_{12}hk + 2a^{*}c^{*}U_{13}hl + 2b^{*}c^{*}U_{23}kl)]$; Wasserstoffe mittleres $U = 0.06 \text{ \AA}^2$

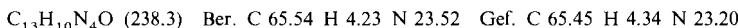
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	295(5)	263(5)	315(5)	7(4)	117(4)	-3(4)
N(2)	314(5)	284(5)	321(5)	15(4)	113(4)	-12(4)
N(3)	283(5)	277(5)	299(5)	5(4)	114(4)	2(4)
N(4)	289(5)	306(5)	291(5)	-3(4)	96(4)	-8(4)
C(5)	287(5)	289(5)	301(6)	12(4)	130(5)	10(4)
C(6)	291(6)	314(6)	306(6)	-1(5)	116(5)	-15(4)
N(7)	313(5)	354(5)	312(5)	11(4)	121(4)	1(4)
N(8)	308(5)	342(6)	342(5)	-5(4)	104(4)	0(4)
N(9)	307(5)	337(5)	336(5)	-27(4)	129(4)	-37(4)
N(10)	325(5)	326(5)	363(6)	-31(4)	106(5)	-20(4)
Cl ⁺	486(2)	419(2)	573(2)	-58(1)	238(2)	1(2)
C(a1)	301(6)	253(5)	366(6)	20(4)	121(5)	12(5)
C(a2)	471(7)	337(6)	418(7)	44(5)	223(6)	32(5)
C(a3)	522(8)	348(7)	582(9)	52(6)	296(8)	-38(6)
C(a4)	478(8)	279(6)	620(9)	57(6)	205(7)	61(6)
C(a5)	655(10)	359(7)	582(9)	50(7)	314(8)	156(7)
C(a6)	544(8)	373(7)	499(8)	36(6)	310(7)	66(6)
C(b1)	294(5)	298(6)	342(6)	-33(4)	153(5)	-56(5)
C(b2)	365(7)	437(7)	345(7)	28(6)	122(6)	-32(6)
C(b3)	376(7)	586(9)	397(7)	-18(6)	135(6)	-167(6)
C(b4)	413(7)	440(8)	627(9)	-84(6)	241(7)	-239(7)
C(b5)	517(8)	313(7)	614(9)	-28(6)	227(7)	-51(6)
C(b6)	416(7)	313(6)	399(7)	-19(5)	141(6)	-4(5)
C(c1)	312(6)	384(7)	315(6)	27(5)	143(5)	23(5)
C(c2)	387(7)	386(7)	416(7)	6(5)	119(6)	-14(6)
C(c3)	565(9)	397(8)	482(8)	80(7)	214(7)	50(6)
C(c4)	498(8)	611(10)	405(8)	182(7)	127(7)	130(7)
C(c5)	377(7)	681(10)	384(8)	36(7)	60(6)	42(7)
C(c6)	363(7)	481(8)	365(7)	-54(6)	119(6)	-11(6)
C(d1)	335(6)	327(6)	391(6)	-29(5)	190(5)	-39(5)
C(d2)	347(6)	442(7)	372(7)	-50(5)	183(6)	-63(6)
C(d3)	451(7)	452(8)	484(8)	-156(6)	275(7)	-168(6)
C(d4)	578(9)	335(7)	634(9)	-87(6)	387(8)	-89(6)
C(d5)	496(8)	404(8)	551(9)	37(6)	248(7)	50(6)
C(d6)	380(7)	379(7)	453(7)	-26(6)	145(6)	-24(6)

Strukturbestimmung: Die Struktur wurde nach der direkten Methode bestimmt und durch Full-Matrix-Least-Square-Rechnungen verfeinert. Dabei führte man für die Schweratome (C, N, Cl) anisotrope Temperaturfaktoren ein. Die Phenylwasserstoffe wurden aus den Lagen der aromatischen C-Atome berechnet und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Der NH-Wasserstoff wurde durch Differenz-Fourier-Analyse gesucht und im Besetzungsverhältnis 0.65:0.35 (G in Tab. 2 und 4) an N(10) und N(8) gefunden. Bei der letzten Verfeinerung erhielten wir einen konventionellen *R*-Wert von 0.037. Die Parameter sind in den Tab. 1–5 zusammengestellt.

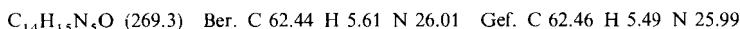
5-[Bis(phenylazo)methylen]-1,3-diphenyltetrazolin-Betain (6a)^{3, 4)}: Schmp. 224–226°C (Zers.). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 470 (4.59), 287 nm (4.33). — ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 7.20–8.75 (aromat. H). — MS: m/e = 444 (M⁺).



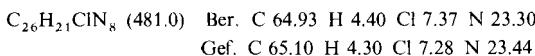
Ozonisierung von 6a; Bildung von 1,3-Diphenyl-5-tetrazolinon-Betain (7a): In die Lösung von 2.0 g 6a in 300 ml Methylenchlorid wurde bei –20°C Ozon eingeleitet, bis die Lösung nahezu farblos wurde. Nach Zusatz von 10 ml Eisessig und 5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 3 mal mit Wasser gewaschen. Der Abdampfrückstand lieferte nach zweimaliger Chromatographie über Aluminiumoxid mit Methylenchlorid aus Methanol 110 mg nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 153–154°C, Misch.-Schmp. mit 7a¹⁶⁾ 153–154°C; IR übereinstimmend. — MS: m/e = 238 (M⁺).



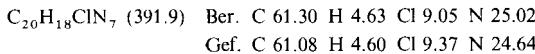
*Reduktion von 6a mit Ammoniak/Schwefelwasserstoff; Bildung von Amino(phenylhydrazono)essigsäure-2-phenylhydrazid (8a)*²⁰⁾: In die Suspension von 1.5 g 6a in 30 ml Ethanol wurde bei 0°C zunächst Ammoniak bis zur Sättigung und anschließend ein schwacher Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die rote Farbe der Mischung nach Braungelb umschlug. Nach Zusatz von Wasser fiel ein brauner Niederschlag aus. Das abfiltrierte Produkt wurde in Ethanol aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach einem Tag Stehenlassen fielen gelbe Kristalle aus: Schwefel. Dem Filtrat wurde langsam Wasser zugesetzt und die ausfallende Substanz aus Methanol umkristallisiert: 30 mg nahezu farblose Kristalle, vom Schmp. 194–195°C (Zers.); Misch.-Schmp. 192–193°C (Zers.). — IR(KI): ν(NH) 3315, 3375, 3420; ν(CO) 1678 cm^{−1}. — MS: m/e = 269 (M⁺).



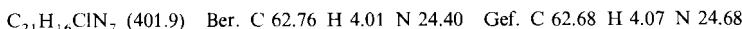
*5-(1,5-Diphenyl-3-formazanyl)-1,3-diphenyltetrazoliumchlorid (5a)*³⁾: Schmp. 250°C (Zers.). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 456 (4.37), 311 (4.45), 265 (4.29), 258 nm (4.27). IR (KBr): Kein ν(NH). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): δ = 7.0–8.75 (m, 20 aromat. H), 14.37 und 14.02 (2s 2:1, NH, insgesamt 1 H).



Hydrierung von 5a zu 5-[Amino(phenylhydrazono)methyl]-1,3-diphenyltetrazoliumchlorid (4a): 6.0 g 5a, in 100 ml Methanol gelöst, wurden in Gegenwart von 2.0 g 5proz. Pd/TiO₂²¹⁾ bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (15 min, 2 mol H₂). Nach Abfiltrieren des Katalysators setzten wir dem Filtrat Ether zu und kristallisierten die ausgefallene Substanz aus Methanol um: 3.6 g orangefarbene Kristalle vom Schmp. 325–326°C (Zers.). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 376 (4.32), 282 (4.14), 245 nm (4.11).

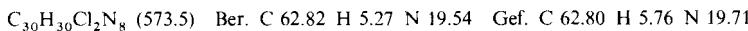


1,3-Diphenyl-5-(1-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)tetrazoliumchlorid (3a): In die Suspension von 500 mg 4a in 5 ml Ethanol und 5 ml Orthoameisensäure-triethylester wurde 5 min HCl eingeleitet. Die klare Reaktionslösung wurde aufgekocht, filtriert und langsam mit Essigsäure-ethylester versetzt. Das ausgefallene Kristallat lieferte aus Ethanol/Essigsäure-ethylester 400 mg farblose Kristalle vom Schmp. 300°C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): δ = 7.3–8.6 (m, 15 aromat. H), 9.77 (s, –CH=).

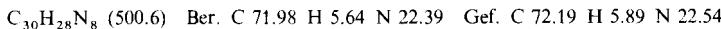


5-[Bis(4-methylphenylazo)methylen]-1,3-bis(4-methylphenyl)tetrazolin-Betain (6b): 53 g 4-Methyl-anilin wurden in 150 ml Wasser + 100 ml konz. Salzsäure mit 35 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser bei –5°C diazotiert und anschließend bei –10°C in die Lösung von 80 g Kaliumhydroxid in 500 ml Wasser eingebracht. Diese Diazoniumhydroxid-Lösung gab man bei –10°C unter Rühren zu einer Lösung von 58 g Lävulinsäure (9) und 80 g Kaliumhydroxid in 800 ml Wasser. Unter kräftiger Gasentwicklung fiel ein rotes Produkt aus, das abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das feste Produkt kochte man mit 500 ml 1 N

HCl auf und dekantierte die nahezu farblose Lösung vom dunklen Teer. Anschließend wurde der Teer viermal mit 500 ml Wasser ausgekocht; die dekantierten roten Lösungen wurden vereinigt und mit konz. Salzsäure versetzt. Dabei fiel **6b** · 2 HCl aus, Rohprodukt ca. 1 g. Aus Methanol rote Kristalle vom Schmp. 178 – 180 °C (Zers.).



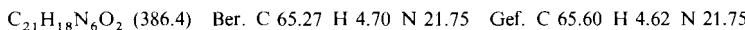
Das Salz wurde in Methanol gelöst und langsam mit 1 N wäßriger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die ausgefallene Base **6b** lieferte aus Methanol schwarze Kristalle vom Schmp. 203 – 204 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): δ = 2.26 (s, CH₃, 6 H), 2.35 (s, CH₃, 3 H), 2.50 (s, CH₃, 3 H), 6.95 – 8.35 (m, 16 aromat. H). — MS: m/e = 500 (M⁺).



(1,5-Diphenyl-3-formazanyl)glyoxylsäure-phenylhydrazone(**14**): Die Suspension von 6.0 g (1,5-Diphenyl-3-formazanyl)glyoxylsäure³⁾ in 40 ml Methanol versetzten wir bei 0 °C mit 2.2 g Phenylhydrazin; die Säure ging sofort in Lösung. Nach 4 h Stehenlassen bei – 15 °C wurde die ausgefallene Substanz abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Vorsichtig aus Methanol umkristallisiert: 5.0 g orangefarbene Kristalle vom Schmp. 120 – 121 °C. — UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 400 sh (4.40), 367 (4.44), 296 (4.11), 287 s (4.10), 250 nm (4.31).



Beim Trocknen über Phosphorpentoxid, 48 h bei 50 °C/10⁻³ Torr, wandelten sich die orangefarbenen Kristalle in ein dunkelbraunes Pulver um; aus Methylchlorid/Ligroin schwarze Kristalle vom Schmp. 131 bis 132 °C. — UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 400 s (4.43), 367 (4.46), 296 (4.12), 287 s (4.11), 250 nm (4.34).



Beim Umkristallisieren aus Toluol (100 °C) trat Ringschluß zu 1-Phenyl-3-phenylazo-4-phenylhydrazone-2-pyrazolin-5-on ein; rotbraune Kristalle vom Schmp. 215 – 217 °C; Misch.-Schmp. 216 bis 217 °C³⁾.

6a aus **14**: Die Lösung von 6.0 g (1,5-Diphenyl-3-formazanyl)glyoxylsäure³⁾ in 25 ml Dimethylformamid versetzten wir bei 0 °C mit 2.2 g Phenylhydrazin; dunkelbraune Hydrazonlösung. 9.5 g Anilin in 30 g Eis + 20 ml konz. Salzsäure wurden unter Rühren bei 0 °C mit 7.0 g Natriumnitrit diazotiert und anschließend bei – 15 °C zu einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxid in 75 ml Wasser + 150 ml Dimethylformamid (bei – 15 °C hergestellt) gegeben. Zu dieser Benzoldiazoniumhydroxid-Lösung gaben wir innerhalb 1 min unter Rühren die dunkelbraune Hydrazonlösung (– 10 °C) und ließen dann innerhalb 2 h die Temp. der Mischung auf 20 °C ansteigen. Nach Zusatz von 200 ml Ether und 200 ml Wasser wurden die schwarzen Kristalle abgesaugt und mit Ether gewaschen: 2.5 g vom Schmp. 212 – 215 °C (Zers.). Aus Dimethylformamid/Ether/Benzin 1.8 g vom Schmp. 226 – 227 °C (Zers.).

Literatur

- ¹⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1589 (1973).
- ²⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 2530 (1973).
- ³⁾ E. Bamberger und J. Müller, J. Prakt. Chem. **64**, 199 (1901).
- ⁴⁾ E. Bamberger und F. Kuhlemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2978 (1893).
- ⁵⁾ I. Haussler, D. Jerchel und R. Kuhn, Chem. Ber. **82**, 515 (1949).
- ⁶⁾ D. Jerchel und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **563**, 208 (1949).
- ⁷⁾ W. Ried und H. Kramm, Liebigs Ann. Chem. **678**, 132 (1964).
- ⁸⁾ W. Otting und F. A. Neugebauer, Z. Naturforsch., Teil **B23**, 1064 (1968).
- ⁹⁾ Seine Parameter stimmen weitgehend mit Daten der mesoionischen Verbindungen 2,3-Diphenyl-5-tetrazolinthion¹⁰⁾ und 1,3-Diphenyl-5-tetrazolinthion¹¹⁾ überein.
- ¹⁰⁾ Y. Kushi und Q. Fernando, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1965 (1970).
- ¹¹⁾ P. N. Preston, K. K. Tiwari, K. Turnbull und T. J. King, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 343.

- ¹²⁾ Yu. A. Omel'chenko, Yu. D. Kondrashev, S. L. Ginzburg und M. G. Neigauz, Kristallografiya **19**, 522 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 49129 k (1974)]; Zh. Strukt. Khim. **14**, 574 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 78 270 p (1973)].
- ¹³⁾ Die Lebensdauer der Tautomeren des 1,3,5-Triphenylformazans liegt zwischen 10^{-3} und 10^{-13} s ^{14, 15)}.
- ¹⁴⁾ P. B. Fischer, B. L. Kane und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta **51**, 1449 (1968); G. V. D. Tiers, S. Plovan und S. Searles, Jr., J. Org. Chem. **25**, 285 (1960).
- ¹⁵⁾ W. Otting und F. A. Neugebauer, Chem. Ber. **102**, 2520 (1969).
- ¹⁶⁾ M. Busch und W. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1449 (1929); T. Ottersen, C. Christophersen und S. Treppendahl, Acta Chem. Scand., Ser. A **29**, 45 (1975).
- ¹⁷⁾ H. J. Baker, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 733 (1951).
- ¹⁸⁾ S. Hünig und O. Boes, Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 (1953).
- ¹⁹⁾ R. G. Dubenko, V. M. Neplyuev und P. S. Pe'lkis, Zh. Org. Khim. **2**, 504 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 7085 b (1966)]; V. M. Neplyuev, R. G. Dubenko und P. S. Pe'lkis, Zh. Org. Khim. **5**, 1832 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 21 461 c (1969)]; V. M. Neplyuev und P. S. Pe'lkis, Zh. Org. Khim. **10**, 1725 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 136 059 f (1974)].
- ²⁰⁾ Die Reduktion wurde wie bei Bamberger und Müller ³⁾ durchgeführt.
- ²¹⁾ Zufällig am Arbeitsplatz; die Hydrierung lässt sich wahrscheinlich mit jedem Pd-Katalysator durchführen.

[383/78]