

## Über Tetrazoliumsalze und deren Tetraazaderivate\*

Von CAJETAN SCHIELE

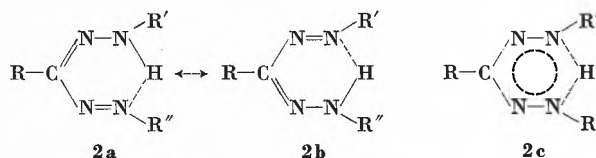
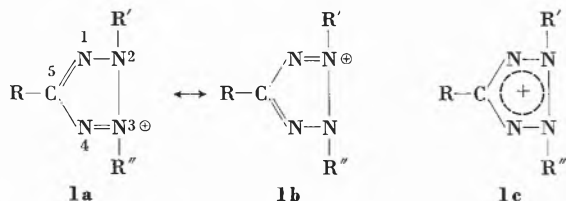
Forschungsinstitut der Telefunken AG, Ulm (BRD)

### Summary

Systematic synthesis of triaryltetrazolium salts, triarylformazans, their Ni-complexes and triarylverdazyls and comparison of our results with literature led to the detection of a characteristic behaviour common to tetraaza compounds of this series which was found to be due mainly to the influence of the C-aryl substituent on these systems. The results are in concordance with findings of BAYER and HÄFELINGER<sup>42</sup> which confirm our results concerning the homogenisation of bonds in the characteristic segment N=C-N growing from tetrazolium salts to formazan-Ni-complexes. Thus for the C<sup>3</sup>-N-bonding an increasing hybridization can be derived; varying differences in the bond orders of the single C<sup>3</sup>=N- and C<sup>3</sup>-N-bonds make understandable the differing stabilization of cationic forms by electron donating substituents. Considering the system given in formazans stabilized by hydrogen-bridging as "π-deficiency aromatic system" our results show, that "aromatic" character and stability of its cation depend on the degree of hybridization in the segment N=C-N which again depends on the type of C-aryl substitution.

### A. Einleitung

Für Tetrazoliumsalze und Formazane gelten bislang die von NINEHAM<sup>1</sup> formulierten Vorstellungen, wonach Tetrazoliumsalze 1 und Formazane 2 als Resonanzhybride der Strukturen (a) und (b) aufzufassen seien. 1 und 2 müßten demnach in ihrem Verhalten der Schreibweise (c) entsprechen, die die für eine solche Hybridmolekel gegebene Elektronenstruktur ausdrücken würde. Für Formazane wurde dieser Schluß vor allem aus den Ergebnissen der Arbeiten von HUNTER und ROBERTS<sup>2</sup> abgeleitet;



etwa zu gleicher Zeit unabhängig davon durchgeführte Untersuchungen von KUHN und JERCHEL<sup>3</sup> schienen ihn zu bestätigen. In der neueren Literatur findet sich bei STAAB<sup>4</sup> nach dem Hinweis, daß auch bei Formazanen eine asymmetrische Anordnung des Wasserstoffatoms in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke anzunehmen sei, die Bemerkung, daß bei Formazanen eine *außerordentlich schnelle* Einstellung des Tautomeriegleichgewichts zwischen 2a und 2b angenommen werden muß. Das würde aber nach PAULING<sup>5</sup> wiederum bedeuten, daß sich der reelle Zustand der Molekel einer vernünftigen Beschreibung entzieht, da er entweder einem Hybrid der Strukturen 2a und 2c oder einem solchen der Strukturen 2b und 2c entsprechen würde. Bezogen auf unser tatsächliches Wissen ist demnach die Einleitung zur Arbeit von HUNTER und ROBERTS<sup>2</sup> immer noch gültig, in der festgestellt wird:

The nomenclature and structure of formazyl derivatives are given unusual prominence in the introduction of BEILSTEIN's *Handbuch*, and from this and the subsequent details of individual compounds it is evident, that the question of their structure is somewhat confused.

Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen von TIERS *et al.*<sup>6</sup> (wiederum nur an einem einzelnen tri-substituierten Triarylformazan durchgeführt) konnten nicht zur Aufklärung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse in diesem System beitragen. Eine gewisse Klarheit bezüglich der Struktur «roter» und «gelber» Form-

<sup>3</sup> R. KUHN und D. JERCHEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 74 (1941) 941, 949.

<sup>4</sup> H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 693.

<sup>5</sup> L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1962, Seite 523.

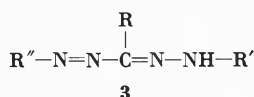
<sup>6</sup> G. V. D. TIERS, S. PLOVAN und S. SEARLES, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 285.

\* Eingegangen am 20. Januar 1967.

<sup>1</sup> A. W. NINEHAM, *Chem. Rev.* 55 (1955) 355.

<sup>2</sup> L. HUNTER und C. B. ROBERTS, *J. Chem. Soc. (London)* 1941, 820, 822.

azane wurde mittlerweile durch IR-spektroskopische Untersuchungen von FOFFANI<sup>7</sup> und BURNS<sup>8</sup> geschaffen. Aus ihnen ist zu entnehmen, daß «gelben» Formazanen durch den Nachweis einer freien NH-Schwingung die der Beilstein-Nomenklatur entsprechende Struktur 3,

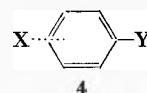


«roten» die Struktur 2a oder 2b zuzuordnen ist. Trotz diesen Befunden lassen sich jedoch in allen früheren Untersuchungen zum Verhalten von «roten» Formazanen (die mehr oder weniger leicht in «gelbe» überführt werden können) immer Schwierigkeiten bezüglich der richtigen Interpretation der experimentellen Ergebnisse erkennen, was sich beispielsweise auch in der Bemerkung von KUHN und WEITZ<sup>9</sup> zur Photochemie des Triphenylformazans widerspiegelt:

Präparative Fehlschläge führen mitunter zur Versuchung, Mesomerie anzunehmen, wenn es sich um Isomere handelt, bei denen nur die Aktivierungsenergie, d. h. der Energieberg, der beim Übergang von der einen in die andere Form überwunden werden muß, besonders klein ist.

Vergleicht man somit die vorliegende Literatur, so muß zusammenfassend festgestellt werden, daß aus ihr trotz vieler einzelner wertvoller experimenteller Ergebnisse keine eindeutigen Aufschlüsse über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in Triarylformazanen erhalten werden können, da Formulierungen und Interpretation der an Formazanen gemachten Beobachtungen oft nicht ganz harmonieren. Auch Beobachtungen über die unter dem Einfluß von Licht festzustellende Verfärbung von Tetrazoliumsalzen blieben bis in die jüngste Zeit hinein ohne Interpretation – insbesondere ließen Angaben zum Reduktionsverhalten von Tetra-

zoliumsalzen<sup>3,10,11</sup> die zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Substituenteneinflusses vermissen.



Da ein solcher Einfluß eines Substituenten X jedoch nach der Hammett-Beziehung<sup>12</sup> bei Verbindungen der allgemeinen Struktur 4, zu denen C-arylsubstituierte Tetrazoliumsalze und Formazane gerechnet werden müssen, auf jeden Fall erwartet werden sollte, wurden bei uns Untersuchungen an systematisch substituierten Triaryltetrazoliumsalzen, Triarylformazanen und deren Nickelkomplexen wie auch an Triarylverdazylen in Angriff genommen. Diese führten zu Ergebnissen, die zur Berichtigung und Erweiterung der bislang als gültig angesehenen Ansichten führen sollten. Am bedeutsamsten erscheint dabei die Erkenntnis, daß Tetrazoliumsalze und die aus ihnen resultierenden Tetraazaverbindungen eine gewisse Identität in ihren Merkmalen und Verhaltensweisen aufweisen.

### B. Tetrazoliumsalze

Der Beginn einer Abkehr von den durch NINEHAM<sup>1</sup> formulierten Vorstellungen zeichnete sich ab, als bei Messungen der Zersetzungsspannung von Tetrazoliumsalzen<sup>13</sup> an Ag/Pt eine deutliche Korrelation zu dem nach der Hammett-Beziehung zu erwartenden Substituenteneinfluß gefunden werden konnte. Im Vergleich zu früheren Bestimmungen der «anscheinenden» Reduktionspotentiale von Tetrazoliumsalzen<sup>3,10,11</sup> wurde eine wesentlich vereinfachte Meßanordnung gewählt. Für verschieden substituierte Triaryltetrazoliumsalze ergaben sich dabei folgende Werte für die in Methanol bestimmte Zersetzungsspannung:

Tabelle 1. Zersetzungsspannungen verschieden substituierter Triaryltetrazoliumperchlorate

R =	R' =	R'' =	$\epsilon_Z$ (mV)	R =	R' =	R'' =	$\epsilon_Z$ (mV)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	467	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	483
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	452	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	469
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	445	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	463
<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	420	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	410
				3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	409
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	462	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	409
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	464	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>m</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	388
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	387	3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>m</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	400
<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	444	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	451
<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	438	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	445
<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	373	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	407
				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	400
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	451	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	384
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	445	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>m</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	372
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	401	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	<i>m</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	371

<sup>7</sup> F. FOFFANI, C. PECILE und S. GHERSETTI, *Tetrahedron Letters* 11 (1959) 16.

<sup>8</sup> G. R. BURNS und J. F. DUNCAN, *Chem. Comm.* 1966, 116.

<sup>9</sup> R. KUHN und H. M. WEITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 86 (1953) 1199.

<sup>10</sup> D. JERCHEL und W. MÖHLE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 77 (1944) 591.

<sup>11</sup> D. JERCHEL, H. GEYER und H. HOLTkamp, *Liebigs Ann. Chem.* 613 (1958) 137.

<sup>12</sup> L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 96; *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 156.

<sup>13</sup> C. SCHIELE und U. BURGER, *Z. anal. Chem.* 204 (1964) 265.

Diese lassen bereits eine Abhängigkeit im Verhalten des Systems von der C-Arylsubstitution erkennen und weisen in einigen Fällen sogar die Unterscheidbarkeit R-, R'- bzw. R'', R''-substituierter Triaryltetrazoliumsalze aus.

Tabelle 2. Zersetzungsspannungen in R,R'- bzw. R,R''-Stellung identisch substituierter Tetrazoliumperchlorate

R =	R' =	R'' =	$\epsilon_Z$ (mV)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	467
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	464
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	383
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	372

Durch IR-Messungen<sup>14</sup> konnte schließlich mit dem Nachweis des Vorliegens zweifelsfrei zuzuordnender C=N- und C-N-Schwingungen ein erster Beweis für das Vorliegen einer definierten Struktur entsprechend Ia erhalten werden. Dabei wurde aus Änderungen der C=N-Frequenz eine Änderung der Ringparameter des heterozyklischen Systems in Abhängigkeit von der jeweiligen C-Arylsubstitution abgeleitet, die auch bei späteren Untersuchungen experimentell bestätigt werden konnte<sup>15,16</sup>. Sowohl hier wie bei der Gesamtanalyse

Tabelle 3. Abhängigkeit der Lage der CN-Schwingungen von der C-Arylsubstitution bei Triaryltetrazoliumperchloraten

R =	R' =	R'' =	C <sup>3</sup> =N <sup>1</sup>	C <sup>5</sup> -N <sup>4</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1544 cm <sup>-1</sup>	1146 cm <sup>-1</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1544	1145
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1530	1149
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1527	1145

aller uns vorliegenden Spektren<sup>17</sup> war der Einfluß einer Substitution in logischen Frequenzverschiebungen charakteristischer Banden erkennbar.

Interessant war schließlich der präparative Befund, daß Triaryltetrazoliumperchlorate in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten werden konnten<sup>18</sup>, wie aus den angeführten Beispielen ersehen werden kann. In dem uns bei der weiteren Bearbeitung dieses Befunds gelungenen Nachweis von Stereoisomeren bei Tetrazoliumsalzen kann der eindeutigste Beweis für das Vorliegen einer definierten Struktur entsprechend der Formulierung Ia erblickt werden.

Hier konnte aus differentialkalorimetrischen Messungen, bei denen Veränderungen der Substanz nach jeder beobachteten Phasenumwandlung IR- und röntgenanalytisch verfolgt wurden<sup>19,20</sup>, abgeleitet werden, daß der C-Arylrest keine ebene Anordnung aufweist, sondern zwei aus der Molekülebene herausgedrehte Lagen einnehmen kann. Insgesamt konnten Anhaltspunkte für die Existenz von dreien der vier nachstehend skizzierten Stereoisomeren gefunden werden<sup>15</sup>. Die Möglichkeit einer thermischen Isomerisierung konnte auch aus Heizküvettenmessungen heraus bestätigt werden. Mit dem vorliegenden experimentellen Material war es schließlich möglich, die bei Tetrazoliumsalzen zu beobachtende Verfärbung unter Lichteinfluß als Folge einer Photoisomerisierung, die primär durch einen Lagewechsel des Anions gekennzeichnet ist, zu interpretieren<sup>16</sup>. Auch bei diesen Messungen zeigte sich der Einfluß einer Substitution am C-Arylrest deutlich.

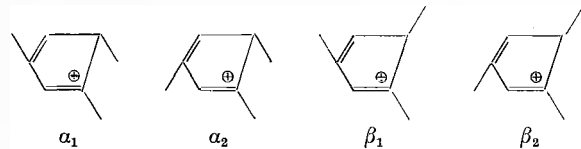


Tabelle 4. Daten präparativ isolierter Modifikationen von Triaryltetrazoliumperchloraten

R =	R' =	R'' =	Schmp.	$\lambda_{\max}$ (CH <sub>3</sub> OH)	$\epsilon_{\max}$ (CH <sub>3</sub> OH)
3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	197-198°	226,5	35 800
				276	22 500
				304	22 500
			123-125°	226,5	30 300
				276	19 350
				304	19 100
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	212-214°	253,5	28 500
			111-113°	253,5	22 450
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	175-177°	254	30 100
			113-115°	254	27 900

<sup>14</sup> C. SCHIELE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 308.

<sup>15</sup> C. SCHIELE, K. HALFAR, G. ARNOLD, H.-P. VOLLMER und A. WILHELM, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 400.

<sup>16</sup> C. SCHIELE, H.-P. VOLLMER und G. ARNOLD, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 409.

<sup>17</sup> G. ARNOLD und C. SCHIELE, *Spectrochim. Acta*, in Vorbereitung.

<sup>18</sup> C. SCHIELE, *Liebigs Ann. Chem.* 689 (1965) 197.

<sup>19</sup> C. SCHIELE, H.-P. VOLLMER und G. ARNOLD, *Z. anal. Chem.* 221 (1966) 402.

<sup>20</sup> H.-P. VOLLMER, K. HALFAR und C. SCHIELE, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 905.

### C. Formazane und Formazannickelkomplexe

Tetrazoliumsalze der Struktur 1a gehen bei der Reduktion nach JERCHEL *et al.*<sup>11</sup> in Triarylformazane der Struktur 2a über. Bei der Aufnahme der UV/VIS-Absorptionsspektren R- bzw. R',R''-substituierter Triarylformazane konnte nun eine Abhängigkeit der Lage der langwelligsten Bande von der C-Arylsubstitution beobachtet werden, während eine zusätzliche R''-Substitution kaum einen Einfluß auf deren Lage bemerkbar ließ;

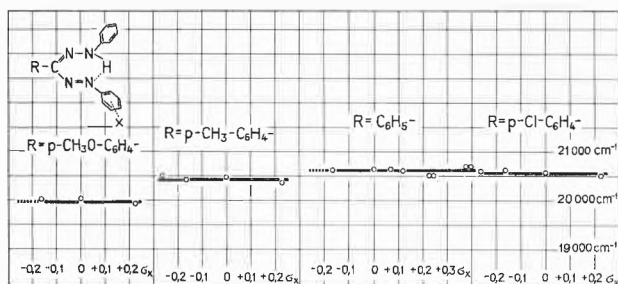


Abb. 1. Lage der langwelligsten Bande verschieden substituierter Triarylformazane

die Aufnahme der Absorptionsspektren in stark saurer Lösung führt jedoch für den vor dem Aufbrechen der Brückenbildung gebildeten metastabilen Übergangskomplex, der nur kurze Zeit beständig ist, zu einer von der C-Arylsubstitution offensichtlich nicht (oder nicht mehr nachweisbar) beeinflussten Farbvertiefung<sup>14</sup>, die als Folge einer mit einer Planarisierung des Moleküls konform gehenden Hybridisierung der Molekel in Analogie zur Formulierung 2c verstanden werden muß. Für alle untersuchten C-arylsubstituierten Triarylformazane wird dabei das Maximum der langwelligsten Bande auf 19000  $\text{cm}^{-1}$  verschoben; die durch eine zusätzliche R''-Substitution induzierte Elektronendichteänderung in der hybridisierten  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindung führt bei diesem Übergangskomplex zu einer starken Beeinflussung der Lage dieser Bande. Dabei läßt sich eine mit den Elektronendonatoreigenschaften des Substituenten am C-Arylrest offensichtlich zunehmende Lebensdauer des Komplexes beobachten. Aus den Ergebnissen dieser Messungen kann bereits abgeleitet werden, daß im Grundzustand lediglich der C-Arylsubstituent die strukturellen Parameter des Systems, der für sein Verhalten maßgebend sind, bestimmt.

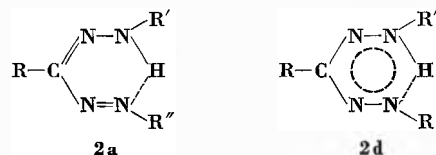
Für die für Formazane charakteristische NH-Schwingung wird nun von FOFFANI *et al.*<sup>7</sup> angegeben, daß sie als Bande mittlerer Intensität bei «gelben» Formazanen in Lösung um 3300 bis 3350  $\text{cm}^{-1}$ , im Festkörper etwa 100  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben zu beobachten sei. Bezüglich der «roten» Formazane wird von diesen Autoren vermutet, daß die NH-Schwingung durch die CH-Banden um 3000  $\text{cm}^{-1}$  überdeckt wird. Mit der Untersuchung einiger «roter» Triarylformazane konnten wir die NH-Schwingung in diesem Bereich durch Heizkvet-

tenmessungen eindeutig festlegen. Interessant erscheint bereits hier die Beobachtung von FOFFANI<sup>7</sup>, daß sich bei den «roten» brückegebundenen Formazanen auch eine Frequenzverschiebung anderer charakteristischer Banden im Vergleich zu denen der «gelben» Formazane bemerkbar macht. Aus unseren IR-spektroskopischen Messungen<sup>14, 17, 21</sup> ist zu entnehmen, daß Triarylformazane zwar im Vergleich zu Triaryltetrazoliumsalzen eine deutlich erkennbare Verschiebung der CN-Frequenzen aufweisen, trotz der aus dieser Verschiebung ableitbaren Verwischung des Charakters der vorher exakt definierten CN-Bindungen im Sinne einer gewissen Bindungshomogenisierung jedoch die Asymmetrie im Molekülteil  $\text{N}^2\text{—C}^3\text{—N}^4$  immer noch klar nachzuweisen ist. In Übereinstimmung mit diesen Befunden geht auch aus der Analyse substituentenbedingter Frequenzverschiebungen anderer charakteristischer Banden<sup>17</sup> hervor, daß Triarylformazane auf Grund der nachgewiesenen Bindungsasymmetrie nicht als Hybride der Strukturen 2a und 2b entsprechend der Formulierung 2c angesehen werden können, sondern das Verhalten des Systems in Abhängigkeit von den durch den Substituenten induzierten Elektronendichteänderungen dem eines Hybrids der durch 2a und 2d beschriebenen Strukturen entspricht.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Lage charakteristischer IR-Frequenzen von der C-Arylsubstitution bei Triarylformazanen

R =	R' =	R'' =	N <sup>5</sup> —H	C <sup>3</sup> =N <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> —N <sup>2</sup>
p-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	3029	1510	1226
p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	3030	1511	1232
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	3030	1511	1233
p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	3036	1509	1236

Da die nachgewiesene Asymmetrie im Molekülteil  $\text{N}^2\text{—C}^3\text{—N}^4$  eine definierte NH-Bindung fordert, entfallen somit die aus der hybriden Struktur 2c ableitbaren Argumente für eine Nichtunterscheidbarkeit R'- bzw. R''-substituierter Triarylformazane, und es bestand genügend Anlaß, die bisherigen Befunde<sup>2, 3, 22</sup> an einer Reihe ausgesuchter Verbindungen noch einmal zu überprüfen.



Von HUNTER und ROBERTS<sup>2</sup> wurde nun als Beweis für die Nichtunterscheidbarkeit R'- und R''-substituierter isomerer Formazane auch die Nichtunterscheidbarkeit ihrer Nickelkomplexe herangezogen. Neben identischen Schmelzpunkten für die beiden Isomeren eines solchen

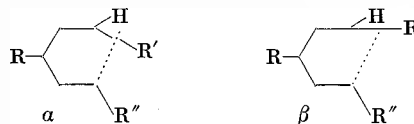
<sup>21</sup> C. SCHIELE und G. ARNOLD, *Tetrahedron Letters* 34 (1966) 4103.

<sup>22</sup> H. V. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (1894) 1679.

Paars wurden auch identische Schmelzpunkte für die beiden Nickelkomplexe gefunden. Nach KUHN und JERCHEL<sup>3</sup> weisen die Debye-Scherrer-Diagramme der beiden Isomeren eines solchen Paares ebenfalls deren Identität aus.

Mit unserem jetzigen Wissen können wir diese Befunde verstehen, da wir wiederum die für das Verhalten des Gesamtsystems charakteristische Abhängigkeit von der Natur des Substituenten auch bezüglich der Unterscheidbarkeit solcher Isomerenpaare und ihrer Nickelkomplexe fanden. Diese bestätigen gleichzeitig ein von uns aufgestelltes Modell zur Struktur von Formazanen<sup>23</sup>, das der Analyse vorliegender Spektren und Debye-Scherrer-Aufnahmen zufolge so aussieht, daß C-Arylrest R und «quasiaromatischer» Heterozyklus annähernd koplanar angeordnet sind und sowohl die je nach Substitution am C-Arylrest mehr oder weniger verspannte Wasserstoffbrücke wie auch die Arylreste in R'- und R"-Stellung keine koplanare Anordnung bei Raumtemperatur aufweisen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen an einigen Isomerenpaaren sind im folgenden zusammengefaßt.

ten aus unseren Untersuchungen heraus auch erhalten werden<sup>24, 17</sup>.



Mit dem nun aus unseren Untersuchungen heraus für Triarylformazane gesicherten Nachweis einer bezüglich der Lage des Wasserstoffatoms definierten, durch 2a und 2d beschriebenen hybriden Struktur wird gleichzeitig auch die bereits bei KUHN und WEITZ<sup>9</sup> empfundene Schwierigkeit verständlich, stereoisomere Triarylformazane aus dieser Reihe, deren Struktur eher 2d entspricht und die durch eine aus der substituentenbedingten Planarisierung resultierende weitgehende Bindungshomogenisierung bereits eine starke «Aromatisierung» aufweisen, noch präparativ trennen zu können.

Im folgenden soll zunächst versucht werden, die aus unseren Messungen erhaltenen Hinweise auf das Verhalten des Systems zur Interpretation der oft nicht ganz logisch erscheinenden experimentellen Befunde heran-

Tabelle 6. Untersuchungen an Isomerenpaaren identisch substituierter Formazane

R =	R' =	R'' =	Formazane			Debye-Scherrer-Diagramme	Nickelkomplexe		
			N <sup>5</sup> -H	C <sup>3</sup> =N <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> -N <sup>2</sup>		C <sup>3</sup> ...N	Debye-Scherrer-Diagramme	Schmp.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	-	-	-	-	-	-	278° <sup>2</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-	-	-	-	-	278° <sup>2</sup>
<i>n</i> -Undecyl-	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	-	-	-	identisch <sup>3</sup>	-	-	-
<i>n</i> -Undecyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	3033	1510	1233	identisch	1274	-	292-293°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	-	1510	1234	-	1276	-	292°
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	3028	1508	1236	identisch	1275	identisch	320-321°
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	-	1512	1233	-	1275	-	320°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	3026	1513	1229	identisch	1279	differierend	315-316°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	3027	1514	1235	-	1279	-	> 340°
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	3026	1511	1230	kristallisiert	1279	-	298-299°
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	3023	1511	1227	gefällt nicht	1279	-	312-313°

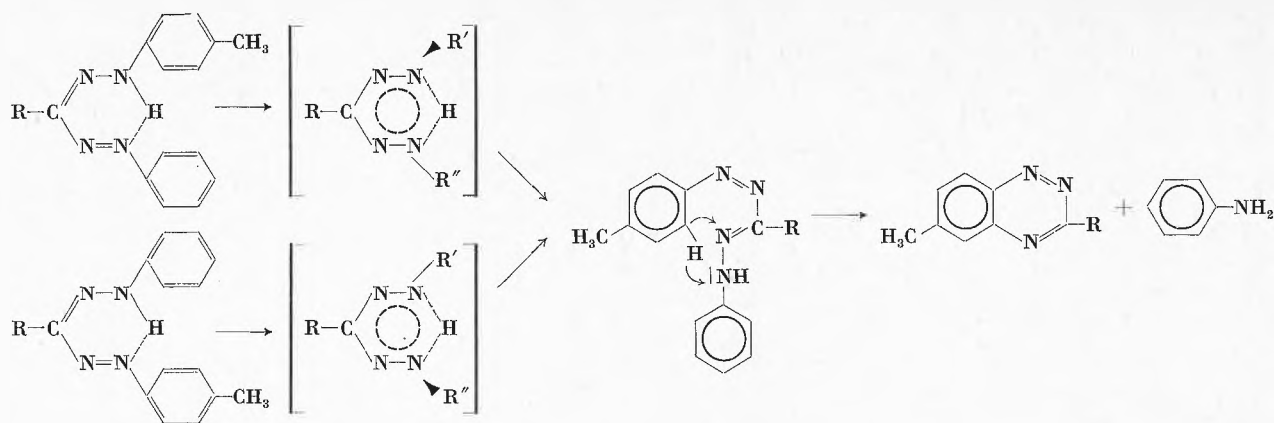
Interessant erscheint hierbei vor allem, daß aus einer Elektronendonatorsubstitution tatsächlich eine Unterscheidbarkeit R'- bzw. R"-substituierter Triarylformazane resultieren kann. Ist nun die für Triarylformazane vorgeschlagene Formulierung richtig, so muß in Analogie zu dem bei Tetrazoliumsalzen beobachteten Vorliegen verschiedener stereoisomerer Formen auch bei Formazanen die Möglichkeit einer unterschiedlichen Anordnung des Arylrestes in R'-Stellung gegeben sein. - Hinweise für einen zumindest partiellen Übergang des normalerweise als stabil anzusehenden  $\alpha$ -Isomers in das seiner Konfiguration nach metastabile  $\beta$ -Isomer konn-

zuziehen. So läßt sich das durch VON PECHMANN<sup>22</sup> beschriebene Verhalten von Isomerenpaaren, die einen *p*-Tolylrest in R'- bzw. R"-Stellung aufweisen und dasselbe Umlagerungsprodukt in stark saurer Lösung liefern, aus unseren Untersuchungen heraus recht einfach interpretieren.

Ihnen zufolge wird das Verhalten des in stark saurer Lösung entstehenden hybridisierten Komplexes durch den R"-Substituenten stark beeinflusst. Die aus einer substituentenbedingten Elektronendichteverchiebung resultierende Asymmetrie in der Ladungsdichteverteilung des Komplexes macht es wiederum plausibel, daß

<sup>23</sup> C. SCHIELE, Z. Naturforsch. 21b (1966) 290.

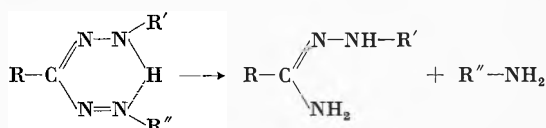
<sup>24</sup> C. SCHIELE, K. HALFAR und G. ARNOLD, Tetrahedron 23 (1967) 2693.



in beiden Fällen ein identisches Reaktionsprodukt resultieren muß. Ein solcher Reaktionsablauf läßt sich auch aus anderen Arbeiten<sup>25-28</sup> entnehmen; in allen diesen Fällen ist die Natur des Folgeproduktes offensichtlich durch den Einfluß des Substituenten in R'- bzw. R''-Stellung auf den Übergangskomplex bedingt.

Durch die neu gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten des Systems können ferner sowohl das von FICHTER und SCHIESS<sup>29</sup> beschriebene und von NINEHAM<sup>1</sup> als atypisch betrachtete Verhalten solcher Isomeren wie auch das von PARKES und ALDIS<sup>27</sup> beobachtete Verhalten von Triarylformazanen mit einem C-2,4-Dinitrophenylrest vernünftig interpretiert werden.

Während nun bei Formazanen ein Ersatz des Wasserstoffatoms zu eindeutigen Abbauprodukten<sup>22, 30, 31</sup> führt, scheint der reduktive Abbau der brückegebundenen Molekel bei der über die Hydrazidine verlaufenden Amidrazonbildung, die nach nachstehendem Schema



verlaufen sollte, nicht klar definierte Spaltprodukte zu liefern<sup>32</sup>. PÜTTER<sup>33</sup> faßt zusammen, daß die Reduktion von Tetrazoliumsalzen unter energischeren Bedingungen über das Formazan hinaus leicht zu Hydrazidinen bei

<sup>25</sup> E. BAMBERGER und P. DE GRUYTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 2385, 2783.

<sup>26</sup> E. BAMBERGER und H. WITTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 2786.

<sup>27</sup> G. D. PARKES und B. C. ALDIS, *J. Chem. Soc. (London)* 1938, 1841.

<sup>28</sup> E. BAMBERGER und J. LORENZEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 25 (1892) 3539.

<sup>29</sup> F. R. FICHTER und E. SCHIESS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 33 (1900) 752.

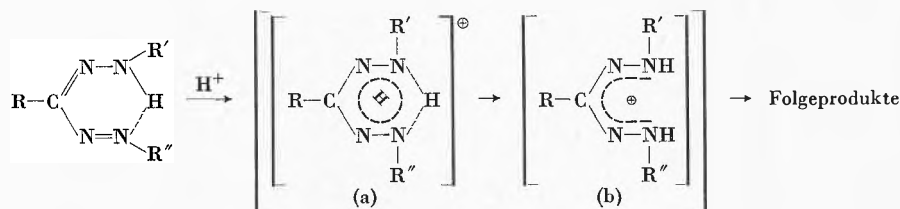
<sup>30</sup> M. BUSCH und R. FREY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 36 (1903) 1362.

<sup>31</sup> M. RAGNO und A. BELLOMO, *Gazz. Chim. Ital.* 78 (1948) 45.

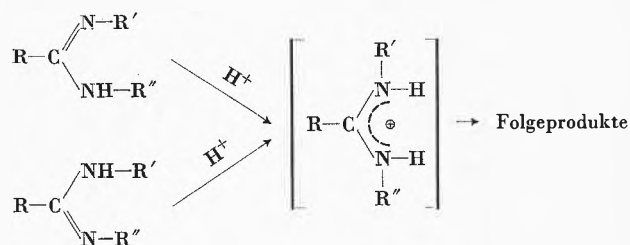
<sup>32</sup> W. RIED, *Angew. Chem.* 64 (1952) 393.

<sup>33</sup> R. PÜTTER in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band X/3, Stuttgart 1965, S. 673, 689.

C-Alkyltetrazoliumsalzen und Amidrazonen bei C-Aryltetrazoliumsalzen führt. Auf welcher Stufe dabei die Reduktion stehen bleibt, hängt demnach wesentlich von der Art des Restes am heterozyklischen C-Atom ab. Auch hier geben die von uns durchgeführten Untersuchungen Hinweise auf den Reaktionsablauf. Formuliert man zur Interpretation der Angaben von RIED<sup>32</sup>, den in saurer Lösung ablaufenden Angriff auf die Formazanmolekel wie folgt



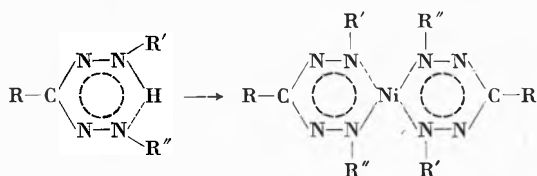
so geht sowohl aus der Formulierung (a) wie auch der Formulierung (b) des Übergangskomplexes hervor, daß der Substituent des R'- bzw. R''-Arylrestes zwar den Reaktionsablauf beeinflusst; angesichts der hybriden Struktur sowohl von (a) wie auch von (b) jedoch in keinem Falle ein einheitliches Reduktionsprodukt zu erwarten ist. Hierbei ergibt sich eine deutliche Korrelation zu der bereits durch VON PECHMANN<sup>34</sup> beschriebene Beobachtung, daß isomere Amidine bei der Säurespaltung kein eindeutiges Spaltungsprodukt liefern; die Reaktion dabei ist analog zu formulieren:



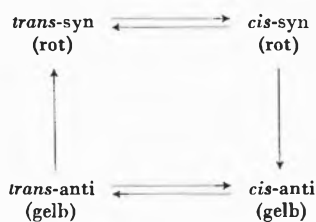
Eine genaue Aussage darüber, ob bzw. wann nun der Übergangskomplex die Struktur (a) oder die Struktur (b) besitzt, muß reaktionskinetischen Untersuchungen vor-

<sup>34</sup> H. V. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (1894) 1699.

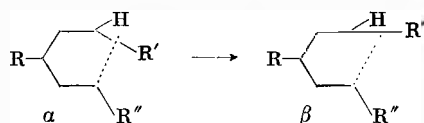
behalten bleiben; vorhersagen läßt sich jedoch auf jeden Fall ein starker Einfluß des Restes am C-Atom oder im Falle einer C-Arylrestes, des Substituenten, auf das Ergebnis solcher Untersuchungen. Bezüglich des Ablaufes solcher Abbaureaktionen an Formazanen ist jedoch bereits in frühester Zeit festgestellt worden<sup>35</sup>, daß der Primärangriff auf die Molekel an der Azogruppierung erfolgt und die bei Tetrazoliumsalsen und Formazanen nachgewiesene Doppelbindung im Molekülteil N=C-N dabei zunächst erhalten bleibt. Vor diesem Hintergrund erscheinen nun auch die von uns aus spektroskopischen Messungen<sup>17</sup> abgeleiteten Änderungen der Bindungsverhältnisse im Molekül beim Übergang von Formazanen zu deren Nickelkomplexen verständlich<sup>24</sup>, da den bisherigen Befunden nach ein Angriff auf die Molekel immer an dem den R"-Rest tragenden N'-Atom abgeleitet werden konnte.



Mit den von uns erhaltenen Anhaltspunkten für das Vorliegen Stereoisomerer bei brückegebundenen Triarylformazanen<sup>24</sup> läßt sich jetzt auch die Interpretation der von der KUHNschen Schule<sup>9, 36</sup> beschriebenen Photoreaktion des Triphenylformazans in Übereinstimmung mit dem von uns auf Grund unserer Beobachtungen aufgestellten Strukturmodell bringen. Demnach wäre der erste Teilschritt in diesem Zyklus der Übergang des  $\alpha$ -Isomeren in das offensichtlich metastabile  $\beta$ -Isomer,



bei dessen unter einer gewissen Spannung befindlichen Konfiguration es nicht weiter erstaunlich erscheint, daß eine weitere Energiezufuhr zu einem Aufbruch der Brückenbindung führt.



Daß über die erwähnten Parallelen im Verhalten von Triaryltetrazoliumsalsen und Triarylformazanen hinaus weitere Gesetzmäßigkeiten bei den hier untersuchten Tetraazaverbindungen zu finden sind, kann aus der Auswertung unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommener UV/VIS- und IR-Spektren<sup>3, 14, 17, 24, 37, 39</sup> ersehen werden, denen zufolge sich die Lage der langwelligsten Absorptionsbande und der IR-Frequenzen des Molekülteiles N=C-N wie folgt ändern:

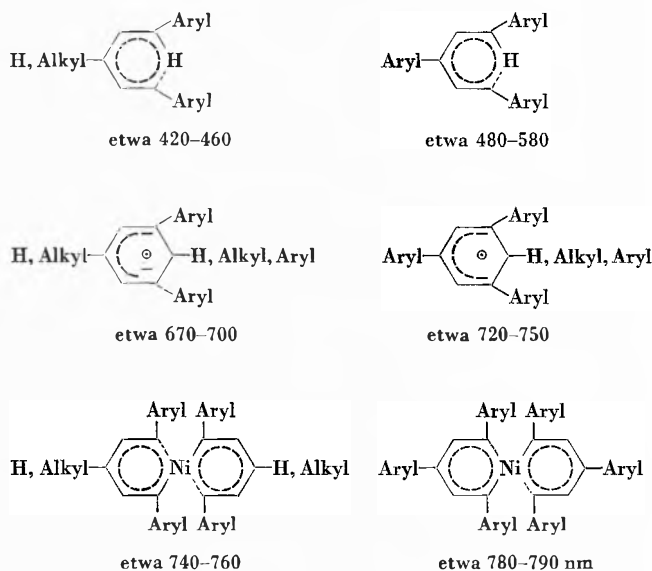


Abb. 2. Gang der langwelligsten Bande bei Tetraazaverbindungen

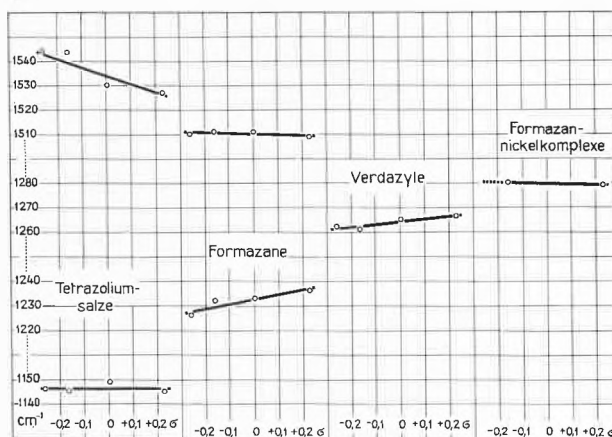


Abb. 3. Lage der CN-Frequenzen C-arylsubstituierter Tetraazaverbindungen

<sup>35</sup> H. v. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 25 (1892) 3175.  
<sup>36</sup> I. HAUSSE, D. JERCHEL und R. KUHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 82 (1949) 195, 515.

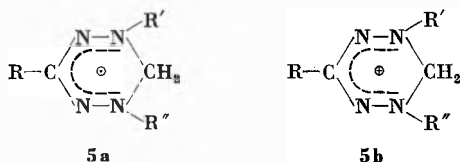
<sup>37</sup> R. WIZINGER und H. HERZOG, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 531.  
<sup>38</sup> R. KUHN und H. TRISCHMANN, *Mh. Chem.* 95 (1964) 457.  
<sup>39</sup> B. HIRSCH und E. A. JAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 99.



Am augenscheinlichsten läßt sich dabei die von den Tetrazoliumsalzen über die Formazane und Verdazyle zu den Formazannickelkomplexen hin zunehmende Bindungshomogenisierung am Gang der C-N-Valenzschwingung verfolgen.

#### D. Verdazyle

Auch bei den erst in jüngster Zeit durch KUHN und TRISCHMANN<sup>40, 38</sup> beschriebenen Verdazylen **5a** läßt sich die bei Formazanen gefundene Abhängigkeit im Verhal-



ten des Systems von der C-Arylsubstitution noch nachweisen<sup>41, 21</sup>, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersehen werden kann.

Tabelle 7. Abhängigkeit der Lage charakteristischer IR-Frequenzen von der C-Arylsubstitution bei Triarylverdazylen

R =	R' =	R'' =	C <sup>3</sup> =N	C <sup>6</sup> —H
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1262	1445
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1261	1447
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1265	1448
<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1266	1449

Die bereits bei Formazanen in stark saurer Lösung beobachtete Abhängigkeit der Lebensdauer des kationischen Übergangskomplexes von der Art des C<sup>3</sup>-Arylsubstituenten ist auch beim Kation **5b** festzustellen. Wie bei Formazanen lassen sich schließlich auch bei Verdazylen aus den Ergebnissen der bei uns durchgeführten Messungen durch den C<sup>3</sup>-Arylsubstituenten induzierte Änderungen der strukturellen Parameter des Systems ableiten<sup>21</sup>.

<sup>40</sup> R. KUHN und H. TRISCHMANN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 294.

<sup>41</sup> C. SCHIELE, K. HALFAR und G. ARNOLD, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 105.

#### E. Zusammenfassung

Durch systematische Synthese von Triaryltetrazoliumsalzen, Triarylformazanen und deren Nickelkomplexen wie auch von Triarylverdazylen und Vergleich unserer Untersuchungsergebnisse mit der vorliegenden Literatur konnte ein für Tetraazverbindungen aus dieser Reihe offensichtlich charakteristisches Verhalten festgestellt werden, das durch den starken Einfluß vornehmlich des C-Arylsubstituenten auf das System bedingt ist. Eine indirekte Bestätigung unserer Befunde kann dabei aus einer neueren Arbeit von BAYER und HÄFELINGER<sup>42</sup> entnommen werden, da sich auch aus der darin enthaltenen korrigierten Beziehung zwischen Bindungsabstand und Wellenzahl der entsprechenden IR-Valenzschwingungen<sup>43</sup> die von uns abgeleitete Homogenisierung der Einzelbindungen im Molekülteil N=C—N beim Übergang von den Tetrazoliumsalzen zu den Formazannickelkomplexen entnehmen läßt. Für die C<sup>3</sup>—N-Bindung ergibt sich daraus eine in der angegebenen Reihenfolge zunehmende  $\pi$ -Bindungsordnung; die bei den einzelnen Tetraazverbindungen ableitbare unterschiedliche Differenz in den Bindungsordnungen der C<sup>3</sup>=N- und C<sup>3</sup>—N-Bindungen macht auch die beobachtete unterschiedliche Stabilisierung der kationischen Formen durch Elektronendonatorsubstituenten am C-Arylrest verständlich. Betrachtet man schließlich das in brückengebundenen Formazanen vorliegende System als « $\pi$ -Mangelaromaten», so sollte unseren Befunden nach dessen «aromatischer» Charakter und damit die Stabilität seines Kations im wesentlichen vom erreichten Grad der Hybridisierung im Molekülteil N=C—N abhängen, der von der Art des Substituenten am C-Arylrest bestimmt wird. Daß eine solche hochgradige Hybridisierung auch durch symmetrisch angeordnete starke Elektronendonatorsysteme in R'- und R''-Stellung erreicht werden kann, geht aus einer jüngst veröffentlichten Arbeit<sup>44</sup> deutlich hervor.

*Nachtrag bei der Korrektur:* Die von uns aus unseren Untersuchungen gezogenen Schlüsse sind mittlerweile auch durch eine röntgenanalytische Arbeit von DALE<sup>45</sup> bestätigt worden.

<sup>42</sup> E. BAYER und G. HÄFELINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 99 (1966) 1689.

<sup>43</sup> E. M. LAYTON, R. D. CROSS und V. A. FASSEL, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 135.

<sup>44</sup> N. P. BEDNYAGINA und Y. A. RYBAKOVA, *Khim. Geterosikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR* 1966, 283, *cf. Chem. Abstr.* 65 (1966) 2246.

<sup>45</sup> D. DALE, *J. Chem. Soc. (London)* 1967 A, 278.