

stalle, die in isolierter Form an der Luft erstaunlich stabil sind. Nach einigen Stunden (in Mutterlauge sofort) scheidet sich unter Einfluß von Feuchtigkeit, Luft und Licht Arsen ab. Die Löslichkeit in Toluol ist geringer als die von  $P_{11}R_3$ . Das Massenspektrum bei  $80^\circ\text{C}$  zeigt  $\text{As}_7R_3^+$  [744; 71],  $\text{As}_4R_3^+$  [519; 29],  $\text{As}_3R_3^+$  [444; 100] sowie  $\text{As}_4^+$  [300; 85].  $\text{As}_7R_3$  kristallisiert rhomboedrisch in  $R\bar{3}$  (Nr. 148) mit  $a_R = 1298.9(3)$  pm,  $\alpha = 50.29(1)^\circ$ ,  $Z = 2$  ( $a_H = 1103.8(3)$ ,  $c_H = 3395.4(9)$  pm,  $Z = 6$ ). Die Strukturbestimmung (1721 hkl;  $R = 0.05$ ) beweist die erwartete Konfiguration des Homologen  $P_7R_3^{[7]}$  (Abb. 1, unten). Die Bindungslängen As—As betragen A=244.4(2), B=242.7(2) und C=240.7(1) pm [As—Si=239.7(3) pm]; die Folge A>B>C entspricht der in  $P_7R_3^{[7]}$  und unterscheidet sich von der Folge A>C>B im Anion  $\text{As}_7^{3-}$ <sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 11. Juni 1979 [Z 274b]

- [1] G. Fritz, W. Hölderich, Naturwissenschaften 62, 573 (1975).
- [2] W. Wichelhaus, H. G. v. Schnerring, Naturwissenschaften 60, 104 (1973).
- [3] W. Bues, persönliche Mitteilung (1978).
- [4] H. G. v. Schnerring et al., noch unveröffentlicht.
- [5] H. G. v. Schnerring „Catenation of Phosphorus Atoms“ in A. L. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [6] S. Lohmeyer, Dissertation, Universität Münster 1962.
- [7] W. Höhne, H. G. v. Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978).
- [8] W. Schmettow, H. G. v. Schnerring, Angew. Chem. 89, 895 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977).

### [3+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen an Enamine – „criss-cross“-Cycloadditionen an Azoalkene<sup>[\*\*]</sup>

Von Sven Sommer<sup>[†]</sup>

1,3-Diene reagieren bei Cycloadditionen an Mehrfachbindungssysteme meist in 1,4-, aber auch in 1,2-(oder 3,4)-Position. Cycloadditionen an die 1,3- (oder 2,4-)Stellung, eine Rarität, wurden dagegen unseres Wissens bisher nur bei offenkettigen Azinen (2,3-Diaza-1,3-butadienen) beobachtet<sup>[1,8]</sup>. Daß diese Reaktionsweise nicht auf Azine beschränkt

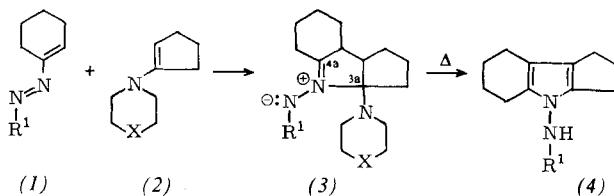


Tabelle 1. [3+2]-Cycloaddition von Azoalkenen (1) an Enamine (2) (1:1 bei Raumtemperatur) zu Azomethiniminen (3) und deren thermische Zersetzung zu N-Aminopyrrolen (4).

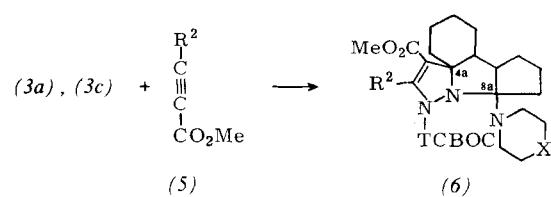
| (1), R <sup>1</sup> | Edukte                |           | Solvans | Produkt (3)        |             | Produkt (4)        |                                 |
|---------------------|-----------------------|-----------|---------|--------------------|-------------|--------------------|---------------------------------|
|                     | (2), X                | Ausb. [%] |         | Fp (Zers.)<br>[°C] | Ausb. [%]   | Fp (Zers.)<br>[°C] | IR [a]<br>ν [cm <sup>-1</sup> ] |
| (1a), TCBOC [b]     | (2a), CH <sub>2</sub> | Pentan    | (3a) 64 | 102–103            | (4a) 98     | 175–178            | 3320                            |
| (1b), Tos           | (2a), CH <sub>2</sub> | Ether     | (3b) 82 | 102–103            | (4b) 44     | 205–206            | 3195                            |
| (1a), TCBOC [b]     | (2b), O               | Ether     | (3c) 56 | 114–115            | (4a) 98     | 175–178            | 3320                            |
| (1b), Tos           | (2c) [c]              | Ether     | —       |                    | (4c) [c] 70 | 232–233            | 3200                            |
| (1c), [c]           | (2b), O               | Ether     | [d]     |                    | (4d) [c] 81 | 154–155            | 3220                            |

[a] In KBr, ν(NH). [b] TCBOC=C(O)O C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CCl<sub>3</sub>. [c] Siehe weiter unten gezeigte Formel. [d] Isoliert wurde das Produkt (8a).

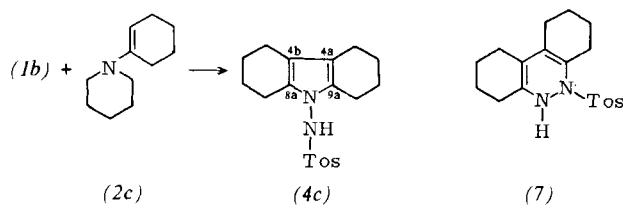
[\*] Dr. S. Sommer  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
[\*\*] Reaktionen mit Azoverbindungen, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: [2].

ist, zeigen die hier beschriebenen [3+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen (1) (1,2-Diaza-1,3-butadienen) an Enamine (2)<sup>[2]</sup>: Bei der Umsetzung der Azoalkene<sup>[3]</sup> (1a) und (1b) mit den Enaminen (2a) oder (2b) kristallisieren analysenreine [3+2]-Cycloaddukte vom Typ (3) nach wenigen Minuten aus der Reaktionslösung aus (Tabelle 1). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (sehr langsam in Lösung bei Raumtemperatur) bilden sie sofort die N-Aminopyrrole (4) (Tabelle 1).

Die Azomethinimin-Struktur (3) ergibt sich aus der Tieffeldlage der <sup>13</sup>C-NMR-Signale für C-4a [ $\delta = 173.6$  (3a), 179.5 (3b)] und C-3a [ $\delta = 109.2$  (3a), 110.4 (3b), CDCl<sub>3</sub>/TMS] sowie aus den nach niedrigen Wellenzahlen verschobenen IR-Absorptionen der C=O-Gruppe von (3a) [ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1635$  cm<sup>-1</sup>, KBr und CHCl<sub>3</sub>] und (3c) [ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1640$  cm<sup>-1</sup>, KBr] sowie der SO<sub>2</sub>-Gruppe von (3b) [ $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{antisym}} = 1135$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym}} = 1285$  cm<sup>-1</sup>, KBr]<sup>[4]</sup>



Ein weiterer Beweis für die Azomethinimin-Struktur (3) ist die Fähigkeit von (3a) und (3c), mit Acetylenkarbonsäureestern (5) unter 1,3-Dipolarer Cycloaddition<sup>[5]</sup> zu den Verbindungen (6) zu reagieren (Tabelle 2). Die Cycloaddition zu (6a) und (6b) verläuft regiospezifisch.



(6a)–(6c) resultieren aus einer Folge zweier [2+3]-Cycloadditionen an die 1,3- und 2,4-Position des 1,2-Diaza-1,3-butadien-Skeletts von (3a) und (3c). Solche „criss-cross“-Cycloadditionen wurden bisher nur bei Azinen beobachtet<sup>[1a, 6, 8]</sup>.

Bei den Umsetzungen von Enaminen mit Azoalkenen lassen sich vielfach die vermuteten [2+3]-Cycloaddukte (3) nicht isolieren, sondern nur Verbindungen, die als deren Folgeprodukte angesehen werden können. So erhält man aus (1b) und (2c) das N-Aminopyrrol (4c) (siehe Tabelle 1). Die

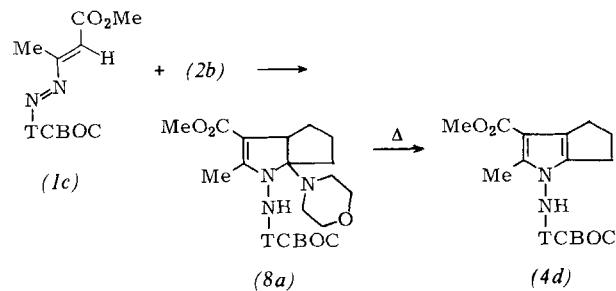
hier nicht von vornherein ausschließbare Pyridazin-Struktur (7) scheidet aufgrund des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums aus: Es zeigt nur zwei Signale für die vier Pyrrol-C-Atome [ $\delta(\text{C}-4\text{a}, \text{C}-4\text{b}) = 112.8$ ,  $\delta(\text{C}-8\text{a}, \text{C}-9\text{a}) = 126.4$ , [D<sub>6</sub>]-DMSO/TMS].

Tabelle 2. „criss-cross“-Cycloaddukte (6) aus Azomethiniminen (3) und Acetylencarbonsäureestern (5).

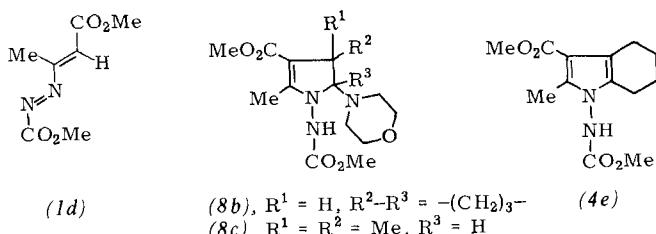
| (3), X                | Edukte | (5), R <sup>2</sup>      | Bedingungen  | Ausb. [%]   | Produkt (6) | Fp [°C] |
|-----------------------|--------|--------------------------|--|-------------|-------------|---------|
| (3a), CH <sub>3</sub> |        | (5a), H                  | Überschuß an (5a), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 1 h | (6a) 75     |             | 152–153 |
| (3c), O               |        | (5a), H                  | Überschuß an (5a), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 1 h | (6b) [a] 85 |             | 179–180 |
| (3c), O               |        | (5b), CO <sub>2</sub> Me |  | (6c) 71     |             | 139–140 |

[a] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ(C-4a, C-8a)=75.9, 99.0; IR (KBr): ν(C—O) 1705, 1760 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C) 1620 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ(CH)=7.53.

Zum N-Amino-2-pyrrolin (8a) [95%, Fp=123–124 °C, IR (KBr): ν(NH)=3220 cm<sup>-1</sup>] führt die Reaktion von (1c)<sup>[3]</sup> mit (2b). Es ist plausibel, Verbindungen vom Typ (8) als Zwischenstufe auf dem Weg von (3) nach (4) anzunehmen. Wie (3) bildet (8a) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein N-Aminopyrrol (4d) (Tabelle 1).



Aufgrund dieser Ergebnisse müssen die früher erhaltenen Enamin-Addukte von (1d), die als Pyridazin-Derivate beschrieben wurden<sup>[2]</sup>, als N-Amino-2-pyrrolin-Derivate (8b) [86%, Fp=127 °C] und (8c) [70%, Fp=140 °C] sowie als N-Aminopyrrol-Derivat (4e) angesehen werden [32% bezogen auf N-(1-Cyclohexenyl)morpholin (2d) bei 2:1-Ansatz (1d):(2d), Fp=125 °C].



Die Verbindungen (3), (4), (6) und (8) ergaben korrekte CHN-Analysenwerte sowie passende IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 17. April 1979 [Z 288a]

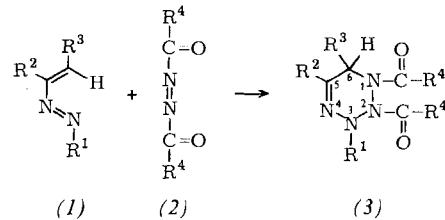
- [1] a) Übersicht: T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349; b) K. Burger, F. Hein, Chem.-Ztg. 102, 152 (1978), zit. Lit.
- [2] Neben den [3+2]-wurden auch [4+2]-Cycloadditionen beobachtet: S. Sommer, Chem. Lett. 1977, 583, und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] Synthese von (1a) [89%, Fp=74–75 °C (Zers.)] und (1c) [60%, Fp=77–78 °C (Zers.)] durch 1,4-Eliminierung von HCl aus den entsprechenden α-Chlorhydrazenen mit wäßriger 1*N* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in Ether; S. Sommer, noch unveröffentlicht.
- [4] Vgl. H.-J. Timpe, Z. Chem. 12, 250 (1972), dort S. 254.
- [5] Reaktionen von Azomethiniminen mit acetylenischen Dipolarophilen siehe A. Eckell, R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 559 (1977).
- [6] a) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975); b) K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, G. Ebner, C. Zettl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 2156; c) K. Burger, F. Hein, ibid. 1979, 133; formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan siehe H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, Angew. Chem. 91, 243 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 223 (1979).
- [7] S. Sommer, noch unveröffentlicht.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Ein weiteres Beispiel für 1,3- und „criss-cross“-Cycloadditionen an Hetero-1,3-diene ist die Addition von Ketenen an das —N=N—C=O-System von Azodicarbonylverbindungen: J. Markert, E. Fahr, Tetrahedron Lett. 1970, 769; E. Büttner, Dissertation, Universität Würzburg 1976.

## [4+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen an Azodicarbonylverbindungen, ein neuer einfacher Weg zum 1,2,3,4-Tetrazin-System<sup>[\*\*]</sup>

Von Sven Sommer und Ulrich Schubert<sup>[\*]</sup>

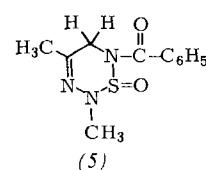
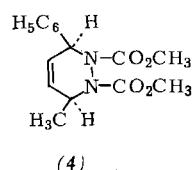
Aromatische 1,2,3,4-Tetrazine sind noch nicht synthetisiert worden. Dies gilt auch für neun der insgesamt zehn möglichen (teilweise) hydrierten Formen<sup>[1]</sup>. Alle bisher bekannten Wege zu diesem System führen ausschließlich zu Derivaten des 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazins<sup>[1c,2]</sup>. Die Ausbeuten erreichen nur in wenigen Fällen 50%.

Die Fähigkeit von Azoalkenen (1,2-Diaza-1,3-butadienen) (1), mit elektronenarmen Doppelbindungssystemen [4+2]-Cycloaddukte zu bilden<sup>[3]</sup>, eröffnete jetzt einen neuen einfachen Zugang zum 1,2,3,4-Tetrazin-System. Azoalkene (1)



reagieren mit den Azodicarbonylverbindungen (2)<sup>[4]</sup> (1:1 in Benzol oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur) in guten Ausbeuten zu Derivaten des 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazins (3) (Tabelle 1 und 2). Die Reaktionszeiten liegen zwischen ca. drei Stunden und vier Tagen; Acceptor-substituenten an (1) vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Strukturbeweis der Addukte (3) beruht auf korrekten CHN-Analysen (innerhalb 0.3%), spektroskopischen Daten und einer Röntgen-Strukturanalyse. In den IR-Spektren treten nur bei (3f) und (3g) (CO—NHPh) NH-Banden auf. Die schwache C—N-Bande ist mit der C—N-Bande von 1,4,5,6-Tetrahydro-pyridazinen<sup>[5]</sup> zu vergleichen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal, das zwischen δ=147 und 157 – im Bereich der <sup>13</sup>C—N-Signale von Hydrazonen<sup>[6]</sup> – neben den Signalen der beiden CO-Gruppen beobachtet wird, bestätigt das Vorhandensein einer C—N-Gruppe. Da bei (3h) die C—O-Signale bei tiefem Feld auftreten, lässt sich hier δ(<sup>13</sup>C—N)=152.9 eindeutig zuordnen. Die Lage dieser Signale schließt zugleich [3+2]-Cycloaddukte aus<sup>[7]</sup>.



[\*] Dr. S. Sommer

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. U. Schubert

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Reaktionen mit Azoverbindungen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [7].