

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_7R_3 . Das Massenspektrum bei 80°C zeigt $As_7R_3^+$ [744; 71], $As_4R_3^+$ [519; 29], $As_3R_3^+$ [444; 100] sowie As_4^+ [300; 85]. 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 As_7^{3-} [8].

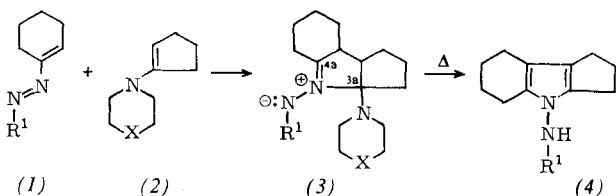
Eingegangen am 11. Juni 1979 [Z 274b]

- [1] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62, 573 (1975).
 [2] W. Wichelhaus, H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* 60, 104 (1973).
 [3] W. Bues, persönliche Mitteilung (1978).
 [4] H. G. v. Schnering et al., noch unveröffentlicht.
 [5] H. G. v. Schnering „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. Höhle, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, 171 (1978).
 [8] W. Schmettow, H. G. v. Schnering, *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^[**]

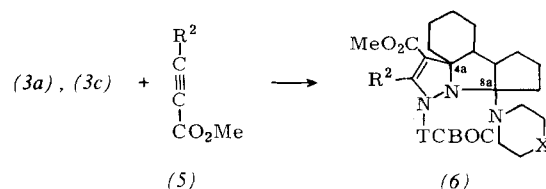
Von Sven Sommer^[*]

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^[1,8]. Daß diese Reaktionsweise nicht auf Azine beschränkt

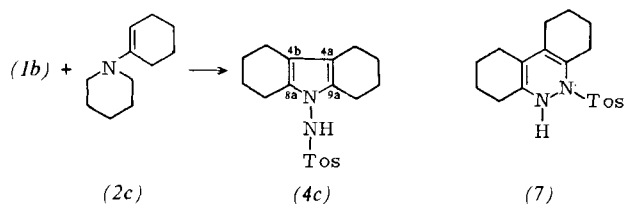


ist, zeigen die hier beschriebenen [3+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen (1) (1,2-Diaza-1,3-butadienen) an Enamine (2)^[2]. Bei der Umsetzung der Azoalkene^[3] (1a) und (1b) mit den Enaminen (2a) oder (2b) kristallisieren analysenreine [3+2]-Cycloaddukte vom Typ (3) nach wenigen Minuten aus der Reaktionslösung 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 ¹³C-NMR-Signale für C-4a [$\delta = 173.6$ (3a), 179.5 (3b)] und C-3a [$\delta = 109.2$ (3a), 110.4 (3b), $CDCl_3/TMS$] sowie aus den nach niedrigen Wellenzahlen verschobenen IR-Absorptionen der C=O-Gruppe von (3a) [$\nu(C=O) = 1635$ cm^{-1} , KBr und $CHCl_3$] und (3c) [$\nu(C=O) = 1640$ cm^{-1} , KBr] sowie der SO_2 -Gruppe von (3b) [$\nu(S-O)_{antisym} = 1135$ cm^{-1} , $\nu(S-O)_{sym} = 1285$ cm^{-1} , KBr]^[4].



Ein weiterer Beweis für die Azomethinimin-Struktur (3) ist die Fähigkeit von (3a) und (3c), mit Acetylcarbonsäureestern (5) unter 1,3-Dipolarer Cycloaddition^[5] 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^[1a,6,8].

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

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

(1), R ¹	Edukte (2), X	Solvens	Produkt (3)		Produkt (4)		IR [a] ν [cm ⁻¹]
			Ausb. [%]	Fp (Zers.) [°C]	Ausb. [%]	Fp (Zers.) [°C]	
(1a), TBCOC [b]	(2a), CH ₂	Pentan	(3a) 64	102–103	(4a) 98	175–178	3320
(1b), Tos	(2a), CH ₂	Ether	(3b) 82	102–103	(4b) 44	205–206	3195
(1a), TBCOC [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, $\nu(NH)$. [b] TCBoc = $C(O) - O - C(CH_3)_2 - CCl_3$. [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].

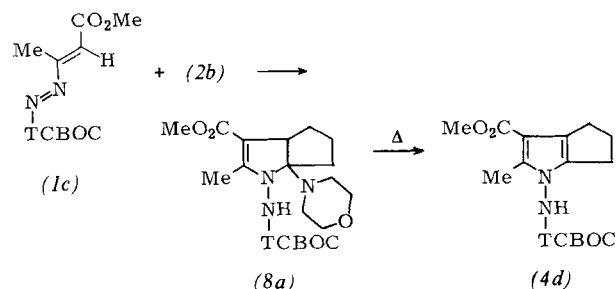
hier nicht von vornherein ausschließbare Pyridazin-Struktur (7) scheidet aufgrund des ¹³C-NMR-Spektrums aus: Es zeigt nur zwei Signale für die vier Pyrrol-C-Atome [$\delta(C-4a, C-4b) = 112.8$, $\delta(C-8a, C-9a) = 126.4$, $[D_6]-DMSO/TMS$].

Tabelle 2. „criss-cross“-Cycloaddukte (6) aus Azomethinimininen (3) und Acetylen-carbonsäureestern (5).

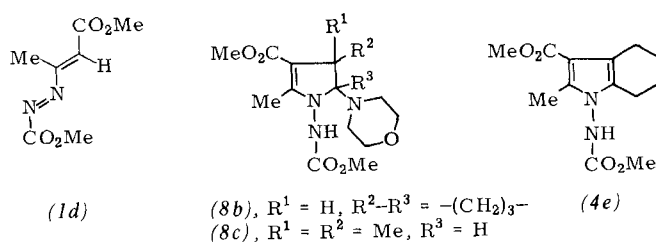
(3), X	Edukte (5), R ²	Bedingungen	Ausb. [%]	Produkt (6)	Fp [°C]
(3a), CH ₃	(5a), H	Überschuß an (5a), CH ₂ Cl ₂ , 1 h	(6a) 75		152–153
(3c), O	(5a), H	Überschuß an (5a), CH ₂ Cl ₂ , 1 h	(6b) [a] 85		179–180
(3c), O	(5b), CO ₂ Me		(6c) 71		139–140

[a] ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ(C-4a, C-8a) = 75.9, 99.0; IR (KBr): ν(C—O) 1705, 1760 cm⁻¹; ν(C=C) 1620 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ(CH) = 7.53.

Zum *N*-Amino-2-pyrrolin (8a) [95%, Fp = 123–124 °C, IR (KBr): ν(NH) = 3220 cm⁻¹] führt die Reaktion von (1c)^[3] 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^[2], 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-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren^[7].

Eingegangen am 17. April 1979 [Z 288a]

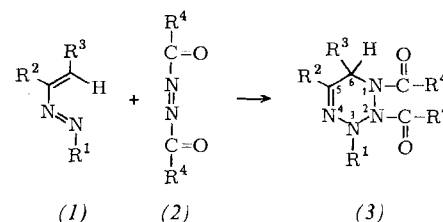
- [1] a) Übersicht: T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* 1976, 349; b) K. Burger, F. Hein, *Chem.-Ztg.* 102, 152 (1978), zit. Lit.
- [2] Neben den [3+2]- wurden auch [4+2]-Cycloadditionen beobachtet: S. Sommer, *Chem. Lett.* 1977, 583, und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] Synthese von (1a) [89%, Fp = 74–75 °C (Zers.)] und (1c) [60%, Fp = 77–78 °C (Zers.)] durch 1,4-Eliminierung von HCl aus den entsprechenden α-Chlorhydrazonen mit wäßriger 1N Na₂CO₃-Lösung in Ether; S. Sommer, noch unveröffentlicht.
- [4] Vgl. H.-J. Timpe, *Z. Chem.* 12, 250 (1972), dort S. 254.
- [5] Reaktionen von Azomethinimininen 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. Zeitl. 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 Keten 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^[**]

Von Sven Sommer und Ulrich Schubert^[*]

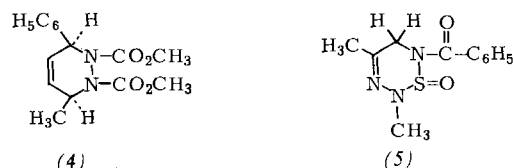
Aromatische 1,2,3,4-Tetrazine sind noch nicht synthetisiert worden. Dies gilt auch für neun der insgesamt zehn möglichen (teilweise) hydrierten Formen^[1]. Alle bisher bekannten Wege zu diesem System führen ausschließlich zu Derivaten des 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazins^[1c,2]. Die Ausbeuten erreichen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

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



reagieren mit den Azodicarbonylverbindungen (2)^[4] (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; Acceptorsubstituenten 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^[5] zu vergleichen. Das ¹³C-NMR-Signal, das zwischen δ = 147 und 157 – im Bereich der ¹³C—N-Signale von Hydrazonen^[6] – neben den Signalen der beiden CO-Gruppen beobachtet wird, bestätigt das Vorhandensein einer C—N-Gruppe. Da bei (3h) die C—O-Signale bei tieferem Feld auftreten, läßt sich hier δ(¹³C—N) = 152.9 eindeutig zuordnen. Die Lage dieser Signale schließt zugleich [3+2]-Cycloaddukte aus^[7].



[*] 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].