

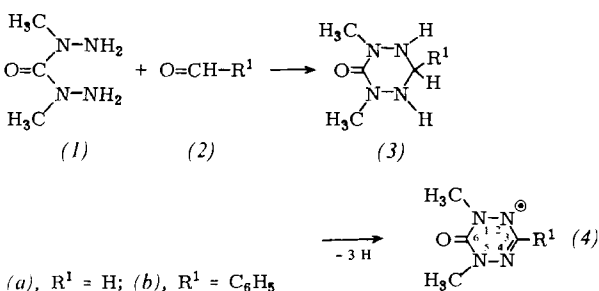
stent [B. Bánhidai, U. Schöllkopf, Angew. Chem. 85, 861 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 836 (1973)]; das gehinderte Diisopropylcarbamoylethyl-lithium (22) ist zwar persistent, aber das Gleichgewicht scheint ungünstig zu liegen [R. R. Fraser, P. R. Hubert, Can. J. Chem. 52, 185 (1974)]; b) bei der Herstellung von (22) durch Lithieren des entsprechenden Formamids mit *tert*-Butyllithium muß bei ca. -95°C und in verdünnter Lösung (ca. 0.08 M) gearbeitet werden [A. S. Fletcher, K. Smith, K. Swaminathan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1977, 1881]; c) bei der Herstellung durch Carbonylieren von Lithium-dialkylamiden reagiert selbst das gehinderte (22) weiter mit CO [V. Rautenstrauch, M. Joyeux, Angew. Chem. 91, 72 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 83 (1979)]; d) bei der Umsetzung des gehinderten (22) mit Elektrophilen entstehen Amide, die z. B. bei der Verseifung extrem unreaktiv sind.

- [2] U. Schöllkopf, H. Beckhaus, Angew. Chem. 88, 296 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 293 (1976).
 [3] Wir verwendeten bei den meisten Experimenten nach unserer ersten Arbeitsvorschrift [1c] ein THF/DME/Hexan-Gemisch. Später fanden wir, daß THF/Hexan genügt.
 [4] (1) wurde aus Propylchlorid und Hydrazin in niedriger Ausbeute, aber einfach hergestellt [O. Wesphal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 759 (1941)]; Reinigung durch Fraktionieren, $K_p = 60\text{--}63^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$; Verunreinigungen: ca. 5% Tetrapropyl- + 1,1-Dipropylhydrazin. Analog kann auch Triisopropylhydrazin erhalten werden [F. Klages, G. Nöber, F. Kircher, M. Bock, Justus Liebigs Ann. Chem. 547, 1 (1941)]. Aufwendigere, aber ergiebigere Verfahren zur Herstellung von Trialkylhydrazinen sind bekannt [Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Band X/2. Thieme, Stuttgart 1967].
 [5] Nicht quantitativ untersucht.
 [6] a) Analyse durch hochauflösende Massenspektrometrie. Geschätzter absoluter analytischer Fehler $\pm 3\%$; b) Analyse durch Kombination von hoch- und niedrigauflösender Massenspektrometrie. Geschätzter absoluter analytischer Fehler $\pm 5\%$. Wir danken Prof. A. Buchs, Université de Genève, für die hochauflösende Massenspektren.

6-Oxoverdazyle^[**]

Von Franz A. Neugebauer und Hans Fischer^[*]

Die Umsetzung von 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (1)^[1] mit 1 mol Aldehyd (2) ergibt als Hauptprodukt farblose Hexahydro-*s*-tetrazine (3), deren Konstitutionszuordnung sich



auf die ¹H-NMR-Spektren stützt. Aus (3) erhielten wir durch Dehydrierung (z. B. mit Ag₂O, K₃Fe(CN)₆, PbO₂) stabile monomere Radikale, die 6-Oxoverdazyle (4). (4a) kristallisiert aus Benzin in gelben Nadeln. Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum (Benzol): $a(\text{N}_{2,4}) = 6.50$, $a(\text{N}_{1,5}) = 5.19$, $a(\text{H}_{\text{CH}_3}) = 5.45$ (6 H), $a(\text{H}_{\text{CH}}) = 0.78$ G, $g = 2.0036$. (4b) bildet rote Kristalle aus Methanol; ESR (Benzol): $a(\text{N}_{2,4}) = 6.5$, $a(\text{N}_{1,5}) \approx a(\text{H}_{\text{CH}_3}) \approx 5.3$ G, $g = 2.0036$.

Die Hydrierung der Radikale (4) (0.5 mol H₂, Pd) führt zu den Leuko-Verbindungen (5), die bei Luftzutritt wieder zu (4) dehydriert werden. Durch anschließende Alkylierung, z. B. Methylierung, erhält man beständige Tetrahydro-*s*-tetrazin-Derivate (6).

[*] Prof. Dr. F. A. Neugebauer, H. Fischer
 Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
 Abteilung Organische Chemie
 Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

[**] Verdazyle, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt – 27. Mitteilung: F. A. Neugebauer, H. Fischer, P. Meier, Chem. Ber. 113, im Druck.

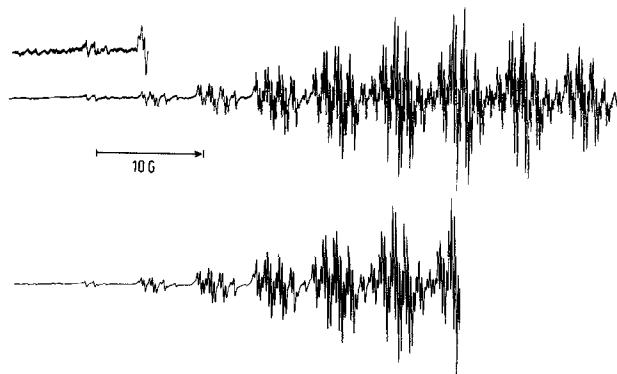
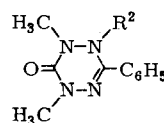
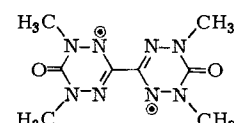


Abb. 1. ESR-Spektrum von (4a) in Benzol bei Raumtemperatur, darunter simuliert (Linienbreite 0.16 G).

Die Radikalsynthese ist nicht auf Monoaldehyd wie (2) beschränkt. Die analoge Umsetzung von (1) mit Glyoxalbis(natriumhydrogensulfit)-Hydrat ergab das C-3,C-3'-verknüpfte Diradikal (7), schwarze Kristalle aus Chloroform. Aus der Lage der ESR-Halbfeldresonanz folgt für (7) ein Nullfeldaufspaltungsparameter $D \approx 320$ G.



(5b), $\text{R}^2 = \text{H}$; (6b), $\text{R}^2 = \text{CH}_3$



(7)

Die 6-Oxoverdazyle (4) und (7) zeichnen sich durch eine für ESR-Untersuchungen ausreichende Wasserlöslichkeit aus. Ihre Isolierung zeigt, daß die *N*-Arylsubstituenten der Verdazyle^[3] ohne signifikanten Stabilitätsverlust durch Methylgruppen ersetzt werden können.

In Tabelle 1 sind einige physikalische Daten der synthetisierten Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen vom Typ (3)–(7). Bei allen Verbindungen trat im Massenspektrum das Molekülion mit 100% Intensität auf.

Verb.	Fp [$^{\circ}\text{C}$]	Ausb. [%]	¹ H-NMR [a]
(3a)	110–111	73	2.91 (s, 6H, CH ₃), 3.68 (t, $J \approx 9$ Hz, 2H, CH ₂), 4.28 (t, 2H, NH)
(3b) [2]	138–139	76	2.97 (s, 6H, CH ₃), 4.93 (br. s, 1H, CH), 5.64 (br. s, 2H, NH), 7.2–7.7 (m, 5H, arom. H)
Verb.	Fp [$^{\circ}\text{C}$]	Ausb. [%]	UV [b]
(4a)	52–53	33	429 (3.08), 374 (3.13)
(4b)	72–73	80	492 (2.68), 413 (3.21), 248 (4.46)
(5b) [c]	83–84		
(6b)	60–61		317 (3.74), 260 (4.09)
(7)	258–260 (Zers.)		500 (3.02), 420 (3.34), 383 (3.58), 241 (4.44)

[a] δ -Werte, in [D₆]-Dimethylsulfoxid. [b] λ_{max} [nm] (lg ϵ), in Dioxan. [c] IR [cm^{-1}], in KCl: $\bar{\nu} = 3200, 3160$ (NH).

Eingegangen am 21. Januar 1980 [Z 555]

[1] L. Raphaelian, H. Hooks, G. Ottmann, Angew. Chem. 79, 315 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 363 (1967).

[2] (3b) wurde schon früher synthetisiert [1], aber als 1-Benzyliden-2,4-dimethylcarbonohydrazid angesehen [1]; mit dieser Konstitution läßt sich jedoch das ¹H-NMR-Spektrum nicht vereinbaren (siehe Tabelle 1).

[3] F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 85, 485 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 455 (1973).