

stent [B. Bánhidai, U. Schöllkopf, Angew. Chem. 85, 861 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 836 (1973)]; das gehinderte Diisopropylcarbamoyl-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 Lithiiieren 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. Westphal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 74, 759 (1941)]; Reinigung durch Fraktionieren, $K_p = 60-63^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$; Verunreinigungen: ca. 5% Tetrapropyl- + 1,1-Dipropylhydrazin. Analog kann auch Triisopropylydrazin erhalten werden [F. Klages, G. Nuber, 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].

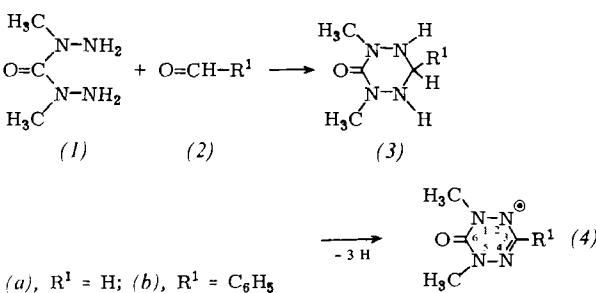
[5] Nicht quantitativ untersucht.

[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 hochaufgelösten 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stützt. Aus (3) erhielten wir durch Dehydrierung (z. B. mit Ag_2O , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, PbO_2) stabile monomere Radikale, die 6-Oxoverdazyle (4). (4a) kristallisiert aus Benzin in gelben Nadeln. Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum (Benzol): $\alpha(\text{N}_{2,4}) = 6.50$, $\alpha(\text{N}_{1,5}) = 5.19$, $\alpha(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 5.45$ (6 H), $\alpha(\text{H}_{\text{CH}}) = 0.78$ G, $g = 2.0036$. (4b) bildet rote Kristalle aus Methanol; ESR (Benzol): $\alpha(\text{N}_{2,4}) = 6.5$, $\alpha(\text{N}_{1,5}) \approx \alpha(\text{H}_{\text{CH}_2}) \approx 5.3$ G, $g = 2.0036$.

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

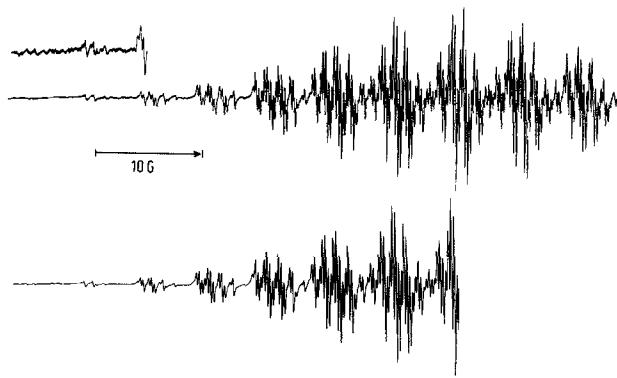
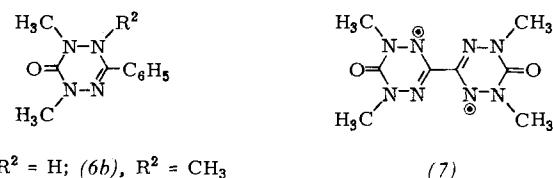


Abb. 1. ESR-Spektrum von (*4a*) in Benzol bei Raumtemperatur, darunter simuliert (Linienbreite 0.16 G).

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



Die 6-Oxoverdazyle (4) und (7) zeichnen sich durch eine für ESR-Untersuchungen ausreichende Wasserlöslichkeit aus. Ihre Isolierung zeigt, daß die *N*-Arylsubstituenten der Verdazole^[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 [°C]	Ausb. [%]	¹ H-NMR [a]
(3a)	110–111	73	2.91 (s, 6 H, CH ₃), 3.68 (t, $J \approx 9$ Hz, 2 H, CH ₂), 4.28 (t, 2 H, NH)
(3b) [2]	138–139	76	2.97 (s, 6 H, CH ₃), 4.93 (br. s, 1 H, CH), 5.64 (br. s, 2 H, NH), 7.2–7.7 (m, 5 H, aromat. H)
Verb.	Fp [°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 $[D_6]$ -Dimethylsulfoxid. [b] λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon$), in Dioxan. [c] IR [cm^{-1}], in KI; $\bar{\nu} = 3200, 3160$ (NH).

Eingegangen am 21. Januar 1980 [Z 555]

[*] 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.

[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-dimethyl-carbonhydrat angesehen [1]; mit dieser Konstitution lässt sich jedoch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht vereinbaren (siehe Tabelle 1).

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