

Die so erhaltenen (3-Buten-1-ynyl)amine **2** werden mit Butyllithium (Molverhältnis 1:2) glatt in die Lithiumverbindungen **3** umgewandelt. Diese werden nicht isoliert, sondern durch Reaktionen charakterisiert; sie lassen sich zu **4** protonieren, alkylieren, hydroxyalkylieren, acylieren^[**], carbamoylieren und mit Elementhalogeniden zu heterosubstituierten Diinaminen umsetzen. Tabelle 1 enthält Beispiele.

Die Diinamine **4a-k** sind thermisch stabile und lagerfähige, meist kristalline Verbindungen. Die Konstitution der mit einer Ausnahme (**4d**)^[2] neuen Diinamine **4** ist durch Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten gesichert: Charakteristisch sind sehr intensive IR-Absorptionen im Bereich 2188–2228 cm⁻¹ (oft begleitet von Banden mittlerer bis schwacher Intensität bei 2065–2153 cm⁻¹), das Moleküllion in den Massenspektren und die Signale der vier acetylenischen C-Atome in den exemplarisch aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren von **4c** und **4i**. Die Reaktivität von (1,3-Diynyl)aminen ist mit Ausnahme einiger Hydrolysen^[4] unbekannt; die von uns bisher untersuchten Additionen und Cycloadditionen elektrophiler Moleküle scheinen bevorzugt an der CC-Dreifachbindung abzulaufen, die der Aminogruppe benachbart ist. Dagegen liefert das stannylierte Diinamin **4g** mit Chlordiphenylarsan unter Austausch der Stannylgruppe das neue Diinamin **4j** (R³ = AsPh₂).

Eingegangen am 2. September 1981,
in veränderter Fassung am 1. Februar 1982 [Z 35]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 722–729

[2] J. L. Dumont, W. Chodkiewicz, P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1197.

[4] B. P. Gusev, L. A. Tsurgozen, V. F. Kuchero, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1098.

[7] A. Roedig, M. Fouré, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2159.

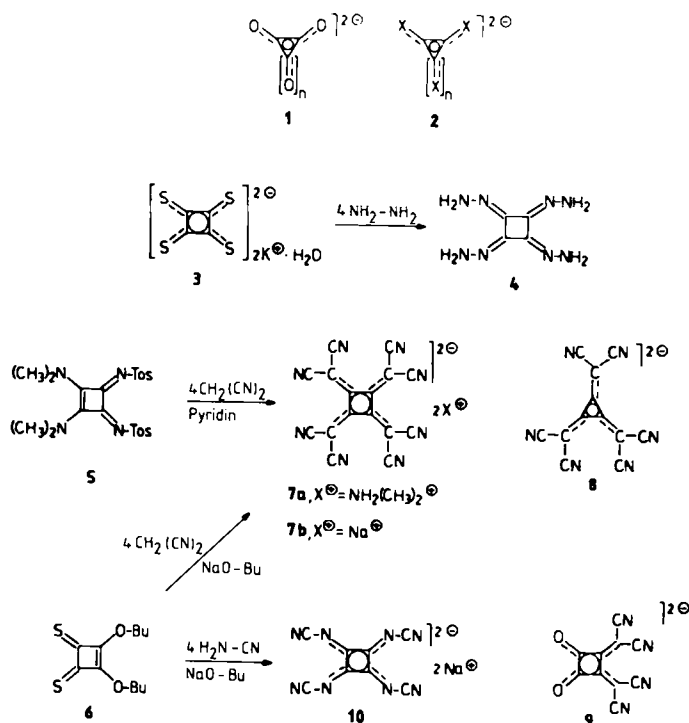
Neue Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe**

Von Gunther Seitz*, Rudianto Sutrisno, Bernd Gerecht, Guido Offermann, Roland Schmidt und Werner Massa

Der Austausch der Sauerstoffatome in Oxokohlenstoff-Dianionen **1** durch Substituenten X = S, NR oder C(CN)₂ führt zu Pseudooxokohlenstoff-Dianionen **2** mit ähnlich delokalisierten π -Elektronensystemen^[1]. Wir fanden jetzt, daß in Analogie zur Hydrazinolyse des Thioxokohlenstoff-Dianions **3** der C₄-Reihe zum Tetraaza[4]radialen **4**^[3] auch die hochreaktiven Quadratsäure-Derivate **5** und **6** mit C- oder N-Nucleophilen einen vollständigen Substituentenaustausch in nur einem Schritt ermöglichen. Dabei entstehen mit Malonsäuredinitrit und einer Base neue Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe wie **7a** und **7b** und mit Cyanamid das erste isolierbare, luftstabile Salz des Iminokohlenstoff-Dianions^[9a,b] **10** in sehr guten Ausbeuten.

Die spektroskopischen Daten bestätigen die hohe Symmetrie dieser neuen aromatischen Dianionen: **7a**: ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 149.6 (Vierring-C), 117.6 (CN), 39.7 (C—CN), 34.4 (NCH₃); IR (KBr): 2200 (CN), 1440

cm⁻¹ (Vierring); UV (H₂O): λ_{\max} = 484 nm (lg ϵ = 4.69). – **10**: ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 173.2 (Vierring-C), 117.5 (CN); IR (KBr): 2178 (CN), 1510 cm⁻¹; UV (H₂O): λ_{\max} = 376 nm (lg ϵ = 4.6). – Eine hohe Ladungsdichte an



den exocyclischen Methylenkohlenstoffatomen von **7a** wird durch deren ¹³C-NMR-Verschiebung evident, vergleichbar mit der des Dianions **9**^[7] bei δ = 38.0; der extreme Wert von δ = 24.8 für das nächstniedere Homologe von **7**, das Pseudooxokohlenstoff-Dianion **8**^[8], wird verständlicherweise nicht erreicht.

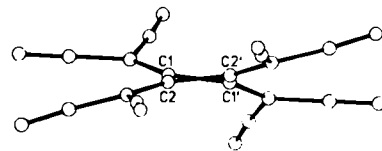


Fig. 1. b) ORTEP-Zeichnung des Dianions von **7a** im Kristall; Blick längs der zweizähligen Achse.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **7a** zeigt, daß die Punktgruppe des Dianions nur C₂ ist; die zweizählige Achse liegt in der Molekülebene. Das Dianion ist so stark verdreht, daß selbst der Vierring nicht mehr planar ist (Fig. 1b). Insgesamt führt die sterische Hinderung also nicht zu einer Propeller-ähnlichen Anordnung der Substituenten, sondern eher zu einer tetraedrischen Verzerrung. Aus den Bindungslängen der endocyclischen [145.3(5) pm] und semicyclischen CC-Bindungen [138.7(9) pm] läßt sich ein für Pseudooxokohlenstoff-Dianionen typischer π -Bindungscharakter ableiten, vergleichbar mit dem im Quadratat oder Tetrathioquadratat^[1].

Eingegangen am 9. Juni 1981,
in veränderter Form am 8. Februar 1982 [Z 36a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 582–589

[*] Prof. Dr. G. Seitz, Dr. R. Sutrisno, B. Gerecht, G. Offermann
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg
Dr. W. Massa, R. Schmidt
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Zusammenfassungen: G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804; R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.

[3] G. Seitz, R. Matusch, K. Mann, *Chem.-Zig.* 101 (1977) 557.

- [7] H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* 79 (1967) 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 553.
 [8] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 610.
 [9] Vgl. hierzu auch: a) S. Hünig, H. Pütter, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2524, 2532; b) G. Seitz, R. Schmiedel, K. Mann, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 463.

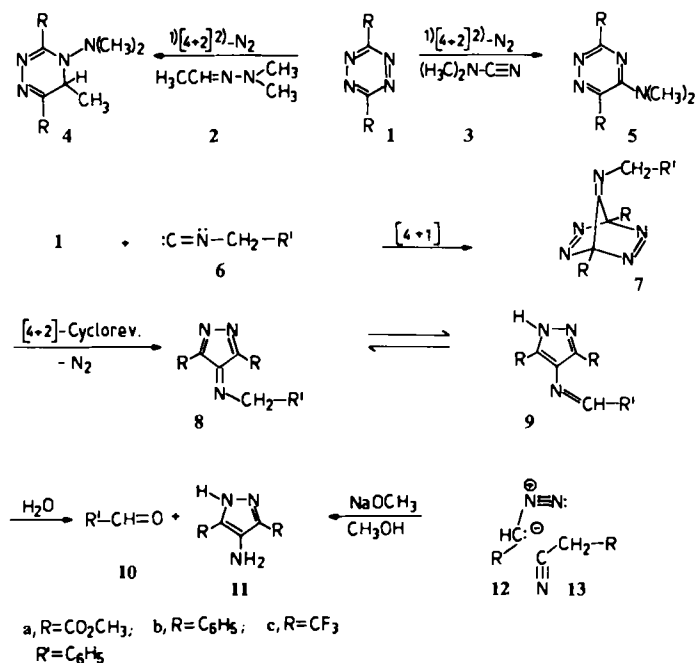
[4 + 1]-Cycloaddition von Isocyaniden an 1,2,4,5-Tetrazine: eine neue Pyrazol-Synthese

Von Peter Imming, Rolf Mohr, Eric Müller, Wolfgang Overheu und Gunther Seitz*

Die hohe Reaktivität von 1,2,4,5-Tetrazinen **1** gegenüber donorsubstituierten CN-Mehrfachbindungen^[1] wie in Hydrazonen **2** oder Cyanamiden **3** macht aminsustituierte Triazine **4** bzw. **5** durch Diels-Alder-Addition mit inversem Elektronenbedarf^[2] überraschend leicht zugänglich.

Wir fanden, daß sich die Isocyanid-Funktion in **6** anders verhält: Die Umsetzung von **1a-c** mit Benzylisocyanid **6** ist das erste Beispiel einer Synthese, bei der fünfgliedrige Heterocyclen durch [4 + 1]-Cycloaddition mit nachfolgender [4 + 2]-Cycloreversion resultieren.

Im ersten Schritt dürfte die bisher nur selten realisierte^[3] [4 + 1]-Cycloaddition von **6** an das in **1** *s-cis*-fixierte Azinsystem über eine [4 + 2]-Cycloaddition dominieren. Es entsteht das nicht isolierbare Tetraaza-norbornadien-imin-Derivat **7**, dessen hohe Winkelspannung die Stickstoffeliminierung im Sinne einer [4 + 2]-Cycloreversion^[4] zur schnellen Folgereaktion macht; das resultierende, energie-reiche Diazacyclopentadienon-imin-Derivat **8** tautomerisiert rasch zum aromatischen Pyrazol **9**. Die Hydrolyse



von **9a-c** führt quantitativ zu den pharmakologisch interessanten Aminopyrazolen **11a-c**. Die Struktur von **11a** und **11b** ließ sich durch unabhängige Synthese sichern^[5]. So führt z. B. die Kondensation von **12a** mit **13a** nach Umesterung ebenfalls zu **11a**, wenngleich in wesentlich geringerer Ausbeute.

[*] Prof. Dr. G. Seitz, P. Imming, R. Mohr, E. Müller, Dr. W. Overheu
 Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
 Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Arbeitsvorschrift

9a-c: Man löst 5 mmol **1a-c** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan, tropft bei ca. 0 °C mmol **6**; gelöst in 10 mL Dichlormethan, hinzu und läßt bis zum Verschwinden der roten Farbe von **1** reagieren. **9a** (Fp = 161 °C, Essigsäureethylester, Ausb. 65%) sowie **9c** (Fp = 180–181 °C, Tetrachlorkohlenstoff, Ausb. 75%) erhält man nach Einengen, **9b** fällt nach kurzer Zeit kristallin aus (Fp = 220 °C, Essigsäureethylester, Ausb. 70%).

11a, b: Durch Zugabe von Wasser wird **9a** vollständig zu **11a** hydrolysiert (Fp = 185 °C, Essigsäureethylester, Ausb. 95%). **9b** wird zur Hydrolyse kurzzeitig in konz. Salzsäure erhitzt. Behandlung des Hydrochlorids mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung führt quantitativ zu **11b** (Fp = 208 °C, Ethanol). – **9** und **11** ergaben korrekte C, H, N-Analysenwerte und passende Spektren (MS, IR, ¹H-NMR).

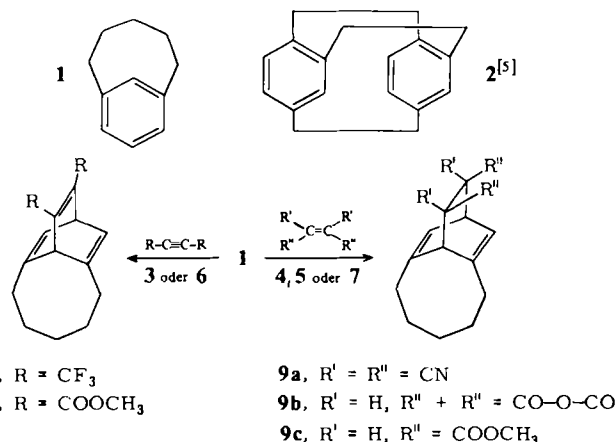
Eingegangen am 25. Juli 1980,
 in veränderter Fassung am 5. Februar 1982 [Z 36b]

- [1] G. Seitz, W. Overheu, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 312 (1979) 452; *Chem.-Ztg.* 103 (1979) 230.
 [2] Übersicht: a) J. Sauer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 233; 79 (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 211; 6 (1967) 16; b) J. Sauer, R. Sustmann, *ibid.* 92 (1980) 773 bzw. 19 (1980) 779.
 [3] Übersicht: a) J. Hamer, J. A. Turner in J. Hamer: *1,4-Cycloaddition Reactions*, Academic Press, New York 1967; b) P. Hoffmann, D. Marquard, H. Kliemann, I. Ugi in S. Patai: *The Chemistry of the Cyano Group*, Wiley-Interscience, New York 1973, S. 853.
 [4] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80 (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 321.
 [5] Anwendung des Reaktionsprinzips: A. Bertho, H. Nüssel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 457 (1927) 278; M. Ruccia, *Atti Accad. Sci. Lett. Arti Palermo Pt. I*, 22 (1961–62) 119, zit. nach *Chem. Abstr.* 64 (1966) 8167d.

Diels-Alder-Reaktionen von [5]Metacyclophan

Von Lucas A. M. Turkenburg, Pieter M. L. Blok, Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt*

[5]Metacyclophan **1**, die bisher kleinste Verbindung ihrer Klasse^[8], ist stark gespannt, was eine deutlich verminderte Aromatizität erwarten läßt. Dies zu prüfen, untersuchten wir die Reaktivität von **1** in Diels-Alder-Reaktionen. Dienophile Alkine wie **3** oder **6** (Tabelle 1) addieren sich an **1** erwartungsgemäß^[5] unter Bildung der 2,6-Pentamethylenbarrelene **8a** bzw. **8b**, aus Alkenen wie **4**, **5** oder **7** und **1** entstehen die 2,6-Pentamethylen-7,8-dihydrobarrelene **9**; Nebenprodukte wurden in keinem Fall beobachtet.



[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Dr. W. H. de Wolf, Drs. L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok
 Vakgroep Organische Chemie, Vrije Universiteit
 De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)