

Tabelle 1 (Auszug). Daten der Verbindungen 3, 6A und 5C.

3: Kp=82 °C/0.05 Torr; IR (Film): 1905 cm⁻¹ (C=C=C); ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ=1.32 (t, 12 H, CH₃), 3.80 (q, 8 H, OCH₂); ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃): δ=13.89 (4 CH₃), 63.70 (4 CH₂), 115.15 (=C), 148.12 (2 =C(O)₂).

6A: Kp=81 °C/0.1 Torr; IR (Film): 2142 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR: δ=1.30 (t, 6 H, CH₃), 4.28 (q, 4 H, OCH₂); ¹³C-NMR: δ=14.35 (2 CH₃), 48.26 (=C), 61.34 (2 CH₂), 161.05 (O-C=O), 184.59 (C=O).

5C: Kp=125 °C/0.05 Torr; IR (Film): 2220 cm⁻¹ (CN), 1700 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR: δ=1.32 (t, 3 H, CH₃), 1.45 (t, 6 H, 2 zusammenfallende CH₃), 4.23 (q, 2 H, OCH₂), 4.43 (q, 4 H, 2 zusammenfallende OCH₂).

cyan-2-(diethoxymethylen)-3-butensäureethylester 5C isolieren (Tabelle 1).

Ist Z keine Abgangsgruppe, wie bei den Verbindungen 4Da-d, so entstehen bei deren Umsetzung mit 3 unter Eliminierung von Ethylchlorid zunächst die Intermediate 5Da-d, die durch intramolekularen Ringschluß und erneuten Verlust von Ethylchlorid die Lactone 7a-d^[10] bilden.

Wie das Beispiel der Synthese von 1,3-Dihydro-3-oxo-2-isobenzofuranylidenmalonsäurediethylester 7d zeigt, sollten in analoger Weise 2,3-anellierte 4-Alkyliden-2-buten-4-olide allgemein zugänglich sein.

Eingegangen am 26. November 1982,
in veränderter Fassung am 24. Januar 1983 [Z 211]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 451-456

- [1] R. W. Saalfrank, W. Paul, H. Liebenow, *Angew. Chem.* 92 (1980) 740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 713.
- [2] Tetraethoxyallen 3 wird aus Tetraethoxyethylen in Anlehnung an die Synthesevorschrift für Tetramethoxyallen hergestellt.
- [3] Zum PE-Spektrum von 3 vgl. R. Gleiter, R. W. Saalfrank, W. Paul, D. O. Cowan, M. Eckert-Maksić, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [4] Zur Analogie der Strukturelemente O/C(CN)₂ vgl. K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* 88 (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 261; L. M. Doane, A. J. Fatiadi, *ibid.* 94 (1982) 649 bzw. 21 (1982) 635.
- [5] Zum Thema 4-Ylidenbutenolide vgl. R. W. Saalfrank, P. Schierling, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.

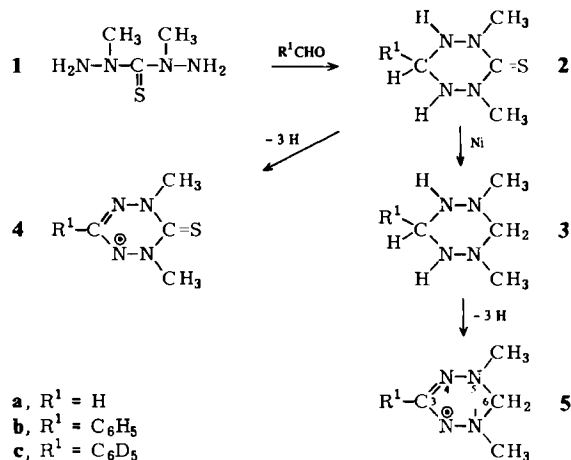
1,5-Dimethylverdazyle, Hydrazidinyl-Radikale mit pyramidalen 1,5-Stickstoffatomen**

Von Franz A. Neugebauer* und Rolf Siegel

Die Umsetzung von 2,4-Dimethylthiocarbonohydrazid 1 mit Aldehyd im Molverhältnis 1:1 ergibt als Hauptpro-

dukt farblose 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-thione 2, von denen sich mehrere mit Raney-Nickel unter Erhaltung des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-Gerüsts zu 3 entschweifeln lassen. Die Konstitutionszuordnung der Verbindungen stützt sich auf die ¹H-NMR-Spektren.

Aus 2 erhielten wir durch Dehydrierung (z. B. mit FeCl₃ in Ameisensäure) monomere Radikale, 6-Thioxoverdazyle 4. 4a kristallisiert aus Dichlormethan in dunkelroten Kristallen; ESR-Spektrum (Toluol, 220 K): $a(\text{N}_{2,4})=6.37$, $a(\text{N}_{1,5})=5.45$, $a(\text{H}_{\text{CH}_3})=5.45$ (6 H), $a(\text{H}_{\text{CH}})=0.53\text{G}$, $g=2.0037$. 4b bildet violette Nadeln; ESR (Benzol, 293 K): $a(\text{N}_{2,4})=6.35$, $a(\text{N}_{1,5})=5.40$, $a(\text{H}_{\text{CH}_3})=5.40$ (6 H)G, $g=2.0037$. Die Kristalle bleiben bei -10 °C monatelang unverändert, bei Raumtemperatur dagegen beginnen 4a und 4b nach etwa einem Tag sich zu zersetzen.



Bei der Dehydrierung von 3, z. B. mit Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin in Toluol, entstanden violette (3a) oder grünliche (3b) paramagnetische Lösungen. Die darin vorliegenden 1,5-Dimethylverdazyle 5, die offenbar ebenfalls nicht dimerisieren, ließen sich jedoch bisher nicht isolieren. Beim Vergleich der ESR-Spektren [(Toluol, 293 K); 5a: $a(\text{N}_{1,5})=11.55$, $a(\text{N}_{2,4})=6.16$, $a(\text{H}_{\text{CH}_3})=3.96$ (6 H), $a(\text{H}_{\text{CH}})=1.09$, $a(\text{H}_{\text{CH}_3})=0.35\text{G}$, $g=2.0037$; 5c: $a(\text{N}_{1,5})=11.23$, $a(\text{N}_{2,4})=6.11$, $a(\text{H}_{\text{CH}_3})=4.08$ (6 H)G, $g=2.0037$] mit den ESR-Spektren der bisher bekannten Verdazyltypen^[4] fallen folgende Unterschiede auf (vgl. Fig. 1):

- $a(\text{N}_{1,5})$ ist erheblich größer (Faktor 2),
- $a(\text{H}_{\text{CH}_3})$ erweist sich als deutlich kleiner (Faktor 0.6),
- die ESR-Spektren sind temperaturabhängig, weil $a(\text{N}_{1,5})$ mit fallender Temperatur ansteigt ($\approx 10\%/100\text{K}$, Fig. 1).

[*] Prof. Dr. F. A. Neugebauer, Dr. R. Siegel
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

[**] Verdazyle, 31. Mitteilung. - 30. Mitteilung: F. A. Neugebauer, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 896.

Die ungewöhnlich große $a(N_{1,5})$ -Kopplung (höherer s-Anteil im spintragenden Orbital dieser Atome) und ihr ausgeprägter negativer Temperaturkoeffizient zeigen an, daß die 1,5-Stickstoffatome eine nichtplanare Gleichgewichtsgeometrie haben, also pyramidal sind. Auch die kleinere $a(H_{CH_3})$ -Kopplung ist mit einer pyramidalen Substituentenanordnung in Einklang, weil der Winkel zwischen der Achse des spintragenden Orbitals und der N-Methylbindung größer als 90° wird^[5].

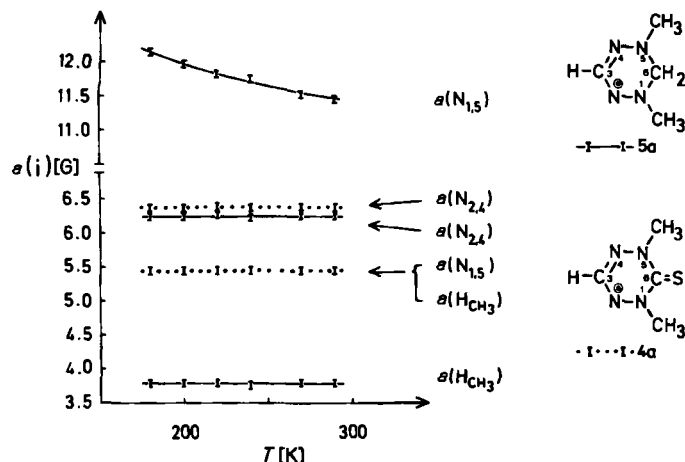


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der dominierenden Kopplungskonstanten von 4a und 5a in Cyclopropan.

1,5-Dimethylverdazyle 5 sind offenbar die ersten Hydrazyl-Derivate^[6], bei denen eine nichtplanare Substituentenanordnung am dreibindigen Stickstoff experimentell nachgewiesen werden kann. Diese Nichtplanarität wird sowohl durch Arylsubstituenten ($CH_3 \rightarrow C_6H_5$) als auch durch Elektronenakzeptorbrücken [$>CH_2 \rightarrow >C=S$ (4); $>CH_2 \rightarrow >C=O$] weitgehend aufgehoben^[4].

Eingegangen am 8. Dezember 1982,
in veränderter Fassung am 26. Januar 1983 [Z 218]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 457–462

[4] F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 455; F. A. Neugebauer, H. Fischer, *ibid.* 92 (1980) 766 bzw. 19 (1980) 724; *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 250.

[5] Entsprechende C-zentrierte Radikale, z. B. $CH_3\dot{C}F_2$; K. S. Chen, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 794.

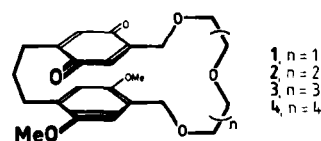
[6] Nichtplanare bicyclische Hydrazin-Radikalkationen siehe S. F. Nelsen, G. R. Weisman, P. J. Hintz, D. Olp, M. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2916.

Kationengesteuerte Charge-Transfer-Absorption intramolekularer Chinhydrone mit Oligooxaparacyclophanstruktur^[1]

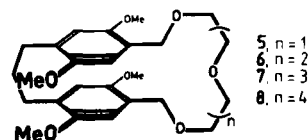
Von Helmut Bauer, Jan Briare und Heinz A. Staab*

Bei Chinhydronen von [n.n]Paracyclophanen ($n \approx 2-5$) wurde die Abhängigkeit der Charge-Transfer(CT)-Absorption von Abstand, Orientierung und Ausmaß der Fixierung der Donor- und Akzeptorkomponenten untersucht^[1,2]. Für die intramolekularen Chinhydrone 1–4, die sich als Oligo-

oxaderivate von [3.m]Paracyclophanen ($m = 9, 12, 15$ und 18) auffassen lassen, war vorauszusehen, daß wegen der Weite und der Flexibilität der makrocyclischen Ringe Donor und Acceptor für die CT-Anregung nicht mehr in optimaler Anordnung fixiert sind. Die Kronenetherteilstruktur dieser Moleküle sollte aber die Komplexbildung von Kationen mit jeweils passendem Ionenradius ermöglichen; dies wiederum sollte eine größere Starre des Makrocyclus und eine Annäherung von Donor und Acceptor und damit auch eine Änderung der CT-Absorption zur Folge haben.



Die Synthese von 1–4 geht von den Tetramethoxy-oligo-oxaparacyclophanen 5–8 aus. 5 ($F_p = 85-95^\circ C$, Mischung aus *pseudoortho*- und *pseudogeminalen* Isomeren)^[3a] entsteht bei der Umsetzung von 4,4'-Trimethylenbis(2,5-dimethoxybenzylalkohol)^[4] mit Diethylethylglykol-ditosylat (NaH, Tetrahydrofuran, Verdünnungsprinzip; 20% Ausb.). Aus 1,3-Bis(4-bromomethyl-2,5-dimethoxyphenyl)propan^[4] und Tri-, Tetra- bzw. Pentaethylethylglykol läßt sich 6 ($F_p = 88-89^\circ C$; 35%)^[3a], 7 ($F_p = 82-85^\circ C$; 21%)^[3a] bzw. 8 ($F_p = 67-69^\circ C$; 22%) herstellen^[3a].



Die partielle oxidative Entmethylierung von 5–8 mit Diammonium-hexanitratocera^[5] ergibt 1 (42% Ausb.)^[3b], 2 (65%)^[3c], 3 (97%)^[3d] bzw. 4 (82%)^[3e].

3 zeigt im UV/VIS-Spektrum eine CT-Bande ($\lambda_{max} \approx 462$ nm, $\epsilon = 324$; in Chloroform), die bei Komplexbildung von Na^+ (NaSCN in Chloroform) um 16 nm bathochrom verschoben und wesentlich intensiver ($\epsilon = 874$) wird (Fig. 1). Diese Änderung der CT-Absorption, die auch visuell deutlich erkennbar ist, läßt sich durch Zusatz des stärkeren Komplexbildners 4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosan (Kryptofix® 221) wieder rückgängig machen. Wahrscheinlich ist die Komplexbildungsreaktion 3 \rightarrow 9 mit konformativen Änderungen verbunden, die die Donor- und Akzeptorbereiche des Moleküls einander annähern. Dafür spricht auch, daß bei 9 im Vergleich zu 3 die Signale der beiden Benzochinonprotonen im 1H -NMR-Spektrum um $\Delta\delta = 0.10$ und 0.23 (in $CDCl_3$) hochfeldverschoben sind, wie es bei einer Verstärkung des transanularen Anisotropieeffekts des aromatischen Nachbarrings zu erwarten ist. 9 kann aus Chloroform/Methanol mit Ether kristallin gefällt werden ($F_p = 152-153^\circ C$, Zers.).

Bei den niederen Analoga 1 und 2 beeinflussen Na^+ -Ionen die CT-Absorption nicht signifikant; beim nächsthöheren Analogon 4 ($\lambda_{CT} = 442$ nm, $\epsilon = 213$) ist der Effekt der Komplexbildung von Na^+ mit $\Delta\epsilon = 162$ deutlich geringer als bei 3. K^+ -Ionen verändern die CT-Absorption von 1 und 2 kaum, die von 3 deutlich weniger als Na^+ -Ionen; sie bewirken jedoch bei 4 eine langwellige Verschiebung der CT-Bande um 23 nm und eine Intensitätserhöhung um $\Delta\epsilon = 139$. Die Verbindungen 1–4 können als kationense-

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Prof. Dr. H. Bauer, J. Briare
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1