

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

3:  $K_p = 82 \text{ }^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$ ; IR (Film):  $1905 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 (q, 8 H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (25.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.89$  (4  $\text{CH}_3$ ), 63.70 (4  $\text{CH}_2$ ), 115.15 (=C), 148.12 (2 =C(O)<sub>2</sub>)

6A:  $K_p = 81 \text{ }^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ ; IR (Film):  $2142 \text{ cm}^{-1}$  (=C=O);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.30$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.28 (q, 4 H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.35$  (2  $\text{CH}_3$ ), 48.26 (=C), 61.34 (2  $\text{CH}_2$ ), 161.05 (O=C=O), 184.59 (C=O)

5C:  $K_p = 125 \text{ }^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$ ; IR (Film):  $2220 \text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.32$  (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (t, 6 H, 2 zusammenfallende  $\text{CH}_3$ ), 4.23 (q, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.43 (q, 4 H, 2 zusammenfallende  $\text{OCH}_2$ )

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<sup>[10]</sup> bilden.

Wie das Beispiel der Synthese von 1,3-Dihydro-3-oxo-2-isobenzofuranylidensäurediethylester 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] Tetraethoxyallene 3 wird aus Tetraethoxyethylen in Anlehnung an die Synthesevorschrift für Tetramethoxyallene hergestellt.
- [5] Zum PE-Spektrum von 3 vgl. R. Gleiter, R. W. Saalfrank, W. Paul, D. O. Cowan, M. Eckert-Maksic, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [8] Zur Analogie der Strukturelemente  $\text{O/C}(\text{CN})_2$  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.
- [10] Zum Thema 4-Ylididenbutenolide vgl. R. W. Saalfrank, P. Schierling, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.

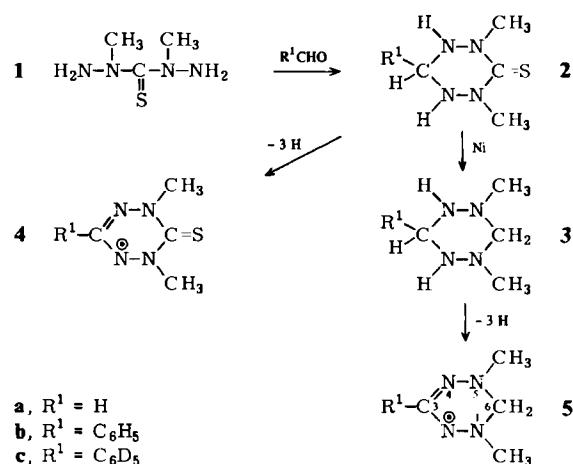
### 1,5-Dimethylverdazyle, Hydrazidinyl-Radikale mit pyramidalen 1,5-Stickstoffatomen\*\*

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-Gerüstes zu 3 entzweifeln lassen. Die Konstitutionszuordnung der Verbindungen stützt sich auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Aus 2 erhielten wir durch Dehydrierung (z. B. mit  $\text{FeCl}_3$  in Ameisensäure) monomere Radikale, 6-Thioxoverdazyle 4. 4a kristallisiert aus Dichlormethan in dunkelroten Kristallen; ESR-Spektrum (Toluol, 220 K):  $a(\text{N}_{2,4}) = 6.37$ ,  $a(\text{N}_{1,5}) = 5.45$ ,  $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 5.45$  (6 H),  $a(\text{H}_{\text{CH}}) = 0.53$  G,  $g = 2.0037$ . 4b bildet violette Nadeln; ESR (Benzol, 293 K):  $a(\text{N}_{2,4}) = 6.35$ ,  $a(\text{N}_{1,5}) = 5.40$ ,  $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 5.40$  (6 H) G,  $g = 2.0037$ . Die Kristalle bleiben bei  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  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:  $a(\text{N}_{1,5}) = 11.55$ ,  $a(\text{N}_{2,4}) = 6.16$ ,  $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 3.96$  (6 H),  $a(\text{H}_{\text{CH}}) = 1.09$ ,  $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 0.35$  G,  $g = 2.0037$ ; 5c:  $a(\text{N}_{1,5}) = 11.23$ ,  $a(\text{N}_{2,4}) = 6.11$ ,  $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 4.08$  (6 H) G,  $g = 2.0037$ ] mit den ESR-Spektren der bisher bekannten Verdazyltypen<sup>[4]</sup> fallen folgende Unterschiede auf (vgl. Fig. 1):

- $a(\text{N}_{1,5})$  ist erheblich größer (Faktor 2),
- $a(\text{H}_{\text{CH}_2})$  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 K, Fig. 1).

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

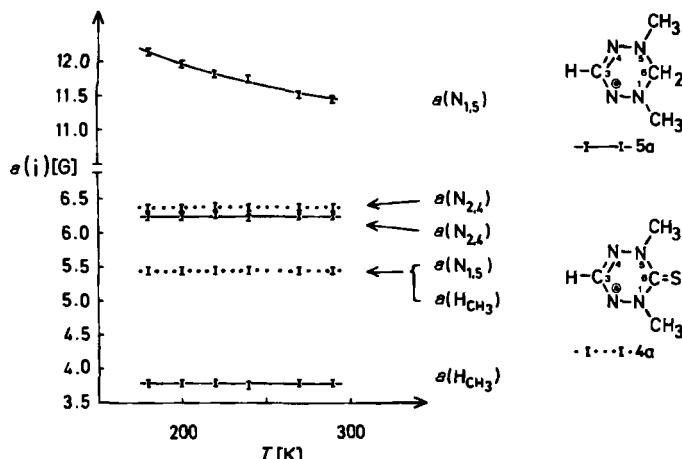


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der dominierenden Kopplungskonstanten von **4a** und **5a** in Cyclopropan.

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

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.

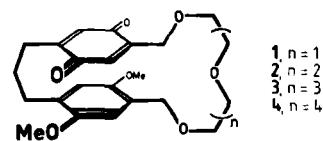
## Kationengesteuerte Charge-Transfer-Absorption intramolekularer Chinhydronen mit Oligooxaparacyclophanstruktur<sup>[1]</sup>

Von Helmut Bauer, Jan Briaire und Heinz A. Staab\*

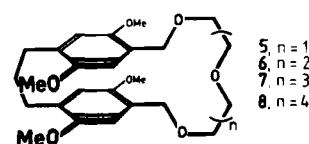
Bei Chinhydronen von [n.n]Paracyclophanen ( $n \approx 2-5$ ) wurde die Abhängigkeit der Charge-Transfer(CT)-Absorption von Abstand, Orientierung und Ausmaß der Fixierung der Donor- und Acceptorkomponenten untersucht<sup>[1,2]</sup>. Für die intramolekularen Chinhydronen **1-4**, die sich als Oligo-

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

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 Komplexierung 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** ( $F_p = 85-95^\circ\text{C}$ , Mischung aus *pseudoortho*- und *pseudogeminalen* Isomeren)<sup>[3a]</sup> entsteht bei der Umsetzung von 4,4'-Trimethylenbis(2,5-dimethoxybenzylalkohol)<sup>[4]</sup> mit Diethylenglykol-ditosylat ( $\text{NaH}$ , Tetrahydrofuran, Verdünnungsprinzip; 20% Ausb.). Aus 1,3-Bis(4-brommethyl-2,5-dimethoxyphenyl)propan<sup>[4]</sup> und Tri-, Tetra- bzw. Pentaethylenglykol läßt sich **6** ( $F_p = 88-89^\circ\text{C}$ ; 35%)<sup>[3a]</sup>, **7** ( $F_p = 82-85^\circ\text{C}$ ; 21%)<sup>[3a]</sup> bzw. **8** ( $F_p = 67-69^\circ\text{C}$ ; 22%) herstellen<sup>[3a]</sup>.



Die partielle oxidative Entmethylierung von **5-8** mit Diammonium-hexanitratocerat<sup>[5]</sup> ergibt **1** (42% Ausb.), **2** (65%)<sup>[3c]</sup>, **3** (97%)<sup>[3d]</sup> bzw. **4** (82%)<sup>[3e]</sup>.

**3** zeigt im UV/VIS-Spektrum eine CT-Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 462\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 324$ ; in Chloroform), die bei Komplexierung von  $\text{Na}^+$  ( $\text{NaSCN}$  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 Komplexierungsreaktion **3** → **9** mit konformativen Änderungen verbunden, die die Donor- und Acceptorbereiche des Moleküls einander annähern. Dafür spricht auch, daß bei **9** im Vergleich zu **3** die Signale der beiden Benzochinonprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um  $\Delta\delta = 0.10$  und 0.23 (in  $\text{CDCl}_3$ ) 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 ( $F_p = 152-153^\circ\text{C}$ , Zers.).

Bei den niederen Analoga **1** und **2** beeinflussen  $\text{Na}^+$ -Ionen die CT-Absorption nicht signifikant; beim nächsthöheren Analogon **4** ( $\lambda_{\text{CT}} = 442\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 213$ ) ist der Effekt der Komplexierung von  $\text{Na}^+$  mit  $\Delta\epsilon = 162$  deutlich geringer als bei **3**.  $\text{K}^+$ -Ionen verändern die CT-Absorption von **1** und **2** kaum, die von **3** deutlich weniger als  $\text{Na}^+$ -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-