

Notiz zur Synthese von 1,4,5,6-Tetrahydro-*v*-tetrazinen

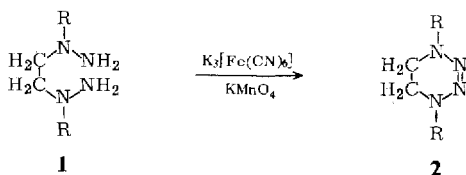
Richard Kreher* und Horst Wißmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

Eingegangen am 22. Juni 1973

Während für die Gewinnung cyclischer Azo-Verbindungen zuverlässige Methoden bekannt sind¹⁾, war die Synthese der strukturell ähnlichen cyclischen 2-Tetrazene **2** mit einer *cis*-konfigurierten N,N-Doppelbindung trotz mehrfacher Bemühungen lange Zeit ein ungelöstes Problem²⁾. Über ein praktikables Verfahren wurde erstmals von Seebach et al.³⁾ berichtet, nachdem kürzlich von Nelsen und Fibiger⁴⁾ eine Bildungsmethode für das 1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-*v*-tetrazin (**2**, R = CH₃) mitgeteilt wurde.

Die Existenz cyclischer 2-Tetrazene **2** wurde von uns in orientierenden Untersuchungen schon früher gesichert⁵⁾; inzwischen konnten Reaktionsführung und Aufarbeitung zufriedenstellend verbessert werden⁶⁾. Danach sind die α,ω -bifunktionellen Hydrazine **1** mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in 2 N NaOH/Dioxan oder mit Kaliumpermanganat in Aceton in die cyclischen 2-Tetrazene **2** überführbar. Der Erfolg der Oxidation ist empfindlich von den Reaktionsbedingungen abhängig⁷⁾; am wenigsten Schwierigkeiten bereitet die Isolierung und Reinigung des alkylsubstituierten Vertreters **2c** durch Tieftemperaturkristallisation. Die Struktur der synthetisierten und charakterisierten 1,4-Diaryl- und 1,4-Dialkyl-1,4,5,6-tetrahydro-*v*-tetrazine (**2**) wird schlüssig durch die analytischen und spektroskopischen Befunde bewiesen.



a: R = C₆H₅ Schmp. 176–177 °C

b: R = *p*-H₃C-C₆H₄ Schmp. 183–184 °C

c: R = C₆H₁₁ Schmp. 99–100 °C

1) C. G. Overberger und J. W. Stoddard, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4922 (1970); vgl. Lit.-Zit. 6), 10), 14), 15), 16).

2) Über erfolglose Bemühungen zur Synthese cyclischer 2-Tetrazene wurde bereits mehrfach berichtet; vgl. 2a) A. Michaelis und O. Burchard, Liebigs Ann. Chem. **254**, 115 (1889). —

2b) M. Iwamura, P. J. Hintz und S. F. Nelsen, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3495 (1970). —

2c) W. S. Wadsworth, J. Org. Chem. **34**, 2994 (1969).

3) D. Seebach, D. Enders, B. Renger und W. Brügel, Angew. Chem. **85**, 504 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 495 (1973).

4) S. F. Nelsen und R. Fibiger, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8497 (1972).

5) H. Wißmann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Darmstadt 1965.

6) H. Wißmann, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1971.

7) 1,1,4,4-Tetraalkyl-2-tetrazene sind mit Kaliumpermanganat bereits bei Raumtemp. zu 1,4-Diacyl-1,4-dialkyl-2-tetrazinen oxidierbar; vgl. W. E. Thun und W. R. McBride, J. Org. Chem. **34**, 2997 (1969).

Die UV-Spektren zeigen die für 2-Tetrazene typischen Absorptionsbanden. Die *cis*-Fixierung des chromophoren Systems⁸⁾ bewirkt bei den aryl-substituierten Vertretern **2a** und **2b** eine hypsochrome Verschiebung des langwelligeren Absorptionsmaximums um etwa 20 nm gegenüber den strukturequivalenten acyclischen 2-Tetrazenen, die im Bereich von $\lambda_{\max} = 345\text{--}355\text{ nm}$ absorbieren⁹⁾. Zum Unterschied davon erweist sich die kurzwelligere Absorptionsbande um 250 nm als nahezu lagekonstant. Im Fall des alkyl-substituierten Abkömmlings **2c** ist hingegen die *cis*-Fixierung des chromophoren Systems anscheinend mit einer hypsochromen Verschiebung der kurzwelligere Absorptionsbande um den gleichen Betrag verbunden⁹⁾.

Die einfach interpretierbaren ¹H-NMR-Spektren der cyclischen 2-Tetrazene **2** spiegeln die symmetrische Molekülstruktur. Im Fall der Diaryl-Verbindungen **2a** und **2b** werden die cyclischen Methylengruppen durch ein 4H-Singulett bei $\tau = 6.0$ bis 6.1 repräsentiert. Die beobachtete chemische Verschiebung stimmt mit den analogen τ -Werten der strukturell vergleichbaren 1,4-Dialkyl-1,4-diaryl-2-tetrazene ($\tau = 5.9$ bis 6.0) gut überein⁶⁾. Für die Dicyclohexyl-Verbindung **2c** erscheint das Absorptionssignal der cyclischen Methylengruppen als scharfes Singulett bei $\tau = 6.85$, während man bei den strukturell ähnlichen 1,4-Dialkyl-1,4-dicyclohexyl-2-tetrazenen für die analoge Gruppierung eine chemische Verschiebung um $\tau = 6.8$ findet.

Die osmometrisch und massenspektrometrisch ermittelten Molekülmassen entsprechen eindeutig der monomeren Form. Die Massenspektren werden durch die Abspaltung des N₂-Moleküls geprägt und zeigen ein typisches Fragmentierungsmuster mit einem intensiven Massenpeak bei $(M^+ - N_2)/2$.

Experimentelle Studien zur Synthese CH₂-homologer Vertreter von **2** konnten bisher nicht mit eindeutigem Erfolg abgeschlossen werden. Präparative Schwierigkeiten ergaben sich vor allem bei der Isolierung und Reinigung der Oxidationsprodukte.

Die Untersuchungen wurden durch ein Stipendium der *Hermann-Schlosser-Stiftung*, Degussa Frankfurt, unterstützt.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Carl Zeiss (Modell PMQ II) in Dichlormethan als Lösungsmittel registriert. — Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Firma Varian (Modell A 60 A); als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet.

N,N'-Diaryl- und *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diaminoäthylendiamine (**1**): Die α,ω -bifunktionellen Hydrazine **1** werden am günstigsten durch Reduktion der entsprechenden *N,N'*-Diaryl- und *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-dinitrosoäthylendiamine mit Zn-Staub in Eisessig/Äthanol dargestellt¹⁰⁾.

⁸⁾ Die Isolierung *cis/trans*-isomerer 2-Tetrazene in der acyclischen Reihe gelang erstmals P. S. Forgiione, G. S. Sprague und H. J. Troffkin, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1079 (1966).

⁹⁾ Die UV-Absorptionsmaxima acyclischer 2-Tetrazene zeigen eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel; die kurzwelligere Absorptionsbande im Bereich von 250–260 nm wird dem solvatisierten Tetrazen zugeordnet. — ^{9a)} C. Wüst, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1960. — ^{9b)} W. F. Bull, J. A. Seaton und L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2516 (1958).

¹⁰⁾ Das bereits von E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 146 (1878), angewandte Reduktionsverfahren hat sich in dieser Reihe besser als die Verwendung von Lithiumalanat bewährt. Entgegen Literaturangaben ist auch **1a** auf diesem Weg darstellbar. — Vgl. Lit.-Zit.^{2a)} und H. F. Morley, Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 1793 (1879).

1,4-Diphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin (2a): 5 mmol (1.21 g) des α,ω -bifunktionellen Hydrazins **1a**¹¹⁾ vom Schmp. 90–91°C werden in 10–15 ml 2 N NaOH unter Zugabe von Dioxan gelöst und mit Kaliumhexacyanoferrat(III) 2 h bei –10°C oxidiert. Abfiltrieren des ausgefallenen Oxidationsproduktes und 2maliges Umkristallisieren aus Dichlormethan bei –80°C ergibt **2a** vom Schmp. 176–177°C (Zers.) in einer Ausb. bis zu 10%.

UV: λ_{\max} (log ϵ) = 249 (3.92) und 323–325 nm (4.33). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.03 (s, 4H, CH₂) und 2.43–2.73 (m, 10H, CH-aromat.).

C₁₄H₁₄N₄ (238.3) Ber. C 70.57 H 5.92 N 23.51

Gef. C 69.98 H 6.08 N 23.35 Mol.-Masse 238 (MS)

1,4-Di-p-tolyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin (2b): 5 mmol (1.35 g) des α,ω -bifunktionellen Hydrazins **1b**⁶⁾ vom Schmp. 125–126°C werden in Aceton mit acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung bei –40°C oxidiert. Unter Kühlung mit einem Kältebad (Kohlendioxid/Methanol) fügt man die Oxidationslösung tropfenweise zu, so daß die Reaktionsmischung unmittelbar entfärbt wird. Nach 6 h wird das ausgefallene Mangandioxid abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat liefert beim Eindampfen i. Vak. einen harzigen Rückstand, der nach Anreiben und Umkristallisieren aus Isopropylalkohol **2b** in 16proz. Ausb. vom Schmp. 183–184°C ergibt.

UV: λ_{\max} (log ϵ) = 255 (Schulter) und 325–327 nm (4.32). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.08 (s, 4H, CH₂); 2.75 (s, 8H, CH-aromat.) und 7.67 (s, 6H, CH₃).

C₁₆H₁₈N₄ (266.4) Ber. C 72.15 H 6.81 N 21.04

Gef. C 72.76 H 6.95 N 20.64 Mol.-Masse 266 (MS)

1,4-Dicyclohexyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin (2c): 5 mmol (2.15 g) *N,N'*-Bis(benzyliden-amino)-*N,N'*-dicyclohexyläthylendiamin⁶⁾ (Schmp. 142°C) werden mit 100 ml halbkonz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach der Abtrennung des bei der Hydrolyse gebildeten Benzaldehyds durch Wasserdampfdestillation wird das wäbr. Hydrolysat mit überschüss. 2 N NaOH versetzt. Unter intensiver Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung fügt man bei einer Innentemperatur von ca. –10°C innerhalb von 30 min 20 mmol Kaliumhexacyanoferrat(III) in 20 ml Wasser zu. Nach der Zugabe des Oxidationsmittels, dessen Verbrauch bequem am Verschwinden der Eigenfarbe erkennbar ist, rührt man 30 min nach, saugt den feinkristallinen Niederschlag ab und wäscht mit dest. Wasser gründlich aus. Trocknen über P₂O₅ i. Vak. liefert das praktisch reine **2c** vom Schmp. 99–100°C in 59proz. Ausb.¹²⁾

UV: λ_{\max} (log ϵ) = 235 (3.64) und 271–273 nm (3.41). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.85 (6H-Signal) und 7.76–9.13 (m, 20H).

C₁₄H₂₆N₄ (250.4) Ber. C 67.16 H 10.47 N 22.37

Gef. C 66.91 H 10.56 N 22.28 Mol.-Masse 250 (MS)

¹¹⁾ Das α,ω -bifunktionelle Hydrazin **1a** wurde erstmals von Michaelis und Burchard^{2a)} aus 1,2-Dibromäthan und Natrium-phenylhydrazid dargestellt.

¹²⁾ *Ann. b. d. Korr.* (20. 8. 1973): Aufgrund eines spektroskopischen Vergleichs ist die Substanz **2c** mit der von Seebach et al.³⁾ aus dem betreffenden 1,4,5,6-Tetrahydro-*v*-tetrazin-2-*N*-oxid durch Reduktion mit Triäthylphosphit dargestellten Verbindung identisch. Für die Überlassung der spektroskopischen Unterlagen danken wir verbindlich.