

Hydrazidine, III¹⁾

Synthese von 1,2,4,5-Tetrazino[3,2-*a*]isoindolen

Hans-Jürgen Degen, Sigrid Haller, Kurt Heeg und Hans Neunhoffer*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 8. September 1978

Durch Reaktion von Acetohydrazid-hydrazon-hydrochlorid (**1**) mit Phthalaldehydsäure (**5**) wird 3-Methyl-1,10b-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-on (**8**) erhalten, das durch milde Oxidation in 3-Methyl-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-on (**9a**) übergeführt wird. **9a** entsteht auch aus **1** und den Phthalsäurederivaten **6a**, **7a** und **7b**. Ausgehend von **9a** werden die 1,2,4,5-Tetrazino[3,2-*a*]isoindole **12**–**15** synthetisiert. Aus **1** und 3-Nitrophthalsäureanhydrid (**6b**) werden zwei isomere Nitro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-one (**9b**, **c**) erhalten. Oxidation von **9a** oder **b** mit KMnO₄ in Methanol ergibt die 1,2,4,5-Tetrazine **17a**, **b**. Vorsichtige Oxidation von **9a** mit KMnO₄ in Wasser/Chloroform ergibt ein Dimeres (**20**), das in Nitromethan in das Radikal **19** dissoziiert.

Hydrazidines, III¹⁾

Synthesis of 1,2,4,5-Tetrazino[3,2-*a*]isoindoles

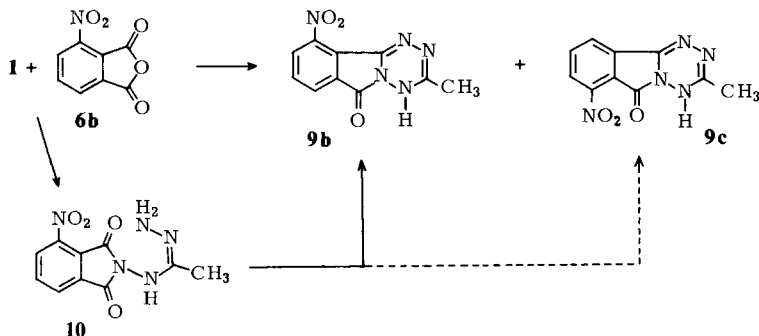
Reaction of acetohydrazide hydrazone hydrochloride (**1**) with phthalaldehydic acid (**5**) yields 3-methyl-1,10b-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-one (**8**), which affords 1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-one (**9a**) by mild oxidation. **9a** is also obtained by the reaction of **1** with the phthalic acid derivatives **6a**, **7a**, and **7b**. Starting with **9a**, the 1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindoles **12**–**15** are synthesized. Interaction of **1** and 3-nitrophthalic anhydride (**6b**) yields two isomeric nitro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-ones (**9b**, **c**). Oxidation of **9a** or **b** with KMnO₄ in methanol affords the 1,2,4,5-tetrazines **17a**, **b**. Mild oxidation of **9a** with KMnO₄ in water/trichloromethane yields a dimer (**20**), which dissociates in nitromethane into the radical **19**.

In einer früheren Publikation¹⁾ hatten wir über die Umsetzungen von Acetohydrazid-hydrazon-hydrochlorid (**1**) mit 1,4-bifunktionellen Verbindungen berichtet, die zur Bildung des Pyrrolo[1,2-*b*]-1,2,4,5-tetrazin-Systems führten. Dabei ergab die Reaktion von **1** mit Mucochlorsäure (**2**) 7,8-Dichlor-1,8a-dihydropyrrolo[1,2-*b*]-1,2,4,5-tetrazin-6(4*H*)-on-hydrochlorid (**3**), das durch Oxidation in 7,8-Dichlorpyrrolo[1,2-*b*]-1,2,4,5-tetrazin-6(4*H*)-on (**4a**) übergeführt wird^{*)}. Die chlorfreie Verbindung **4b** konnte aus **1** und Maleinsäureanhydrid erhalten werden.

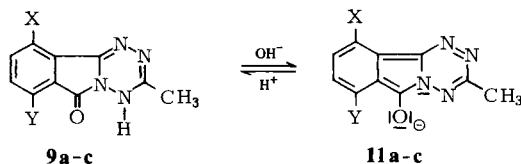
Hier berichten wir über die Umsetzungen von **1** mit Phthalaldehydsäure (**5**), Phthalsäureanhydriden (**6a**, **b**) sowie den Phthalsäurechloriden (**7a**, **b**). Die Reaktion von **1** mit **5** ergibt 3-Methyl-1,10b-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-on-hydrochlorid (**8** · HCl), das bei Zugabe von Triethylamin in die freie Base **8** übergeführt wird. Oxidation

^{*)} Für die Verbindungen **3**, **4**, **8**, **9**, **13**, **14** und **16** wurde jeweils das wahrscheinlichste Tautomere angegeben, andere tautomere Strukturen können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

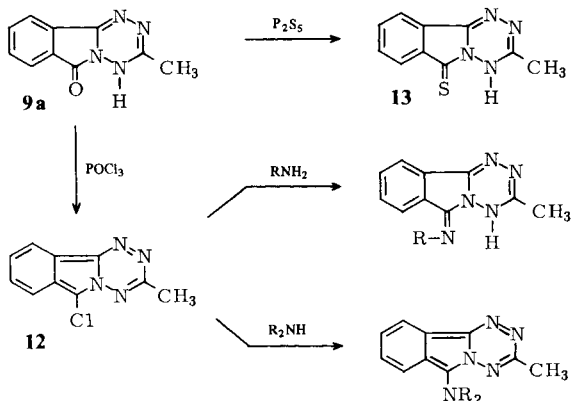
Derivat **9c** handeln dürfte. Diese Zuordnung wurde vor allem aus dem vermuteten Reaktionsablauf abgeleitet. Geht man davon aus, daß der erste Schritt der Reaktion von **1** mit **6b** die Bildung des Imids **10** ist, so sollte der nucleophile Angriff des Stickstoffs an der Carbonylgruppe in Nachbarschaft zur Nitrogruppe begünstigt sein.



Die 1,2,4,5-Tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4*H*)-one (**9a–c**) sind in Wasser oder Ethanol sehr schwer löslich, in wäßriger oder alkoholischer Natronlauge lösen sie sich jedoch mit intensiver Farbe. Dies läßt sich am besten durch die Ausbildung des heterocyclischen 14π-Systems **11** erklären. Zusatz von Säure zu den alkalischen Lösungen führt zur quantitativen Abscheidung von **9a–c**.



Die Reaktion von **9a** mit Phosphoroxychlorid bzw. Phosphorpentasulfid ergibt das 6-Chlor-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol **12** bzw. das 1,2,4,5-Tetrazino[3,2-*a*]isoindol-

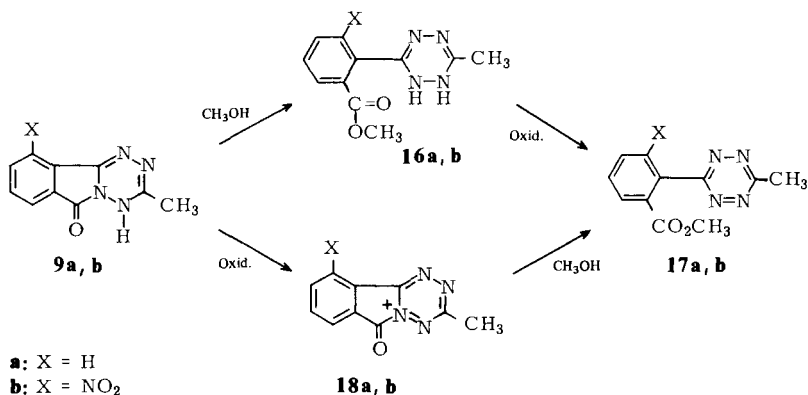


	R
14a	C_6H_5
b	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
c	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
d	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$

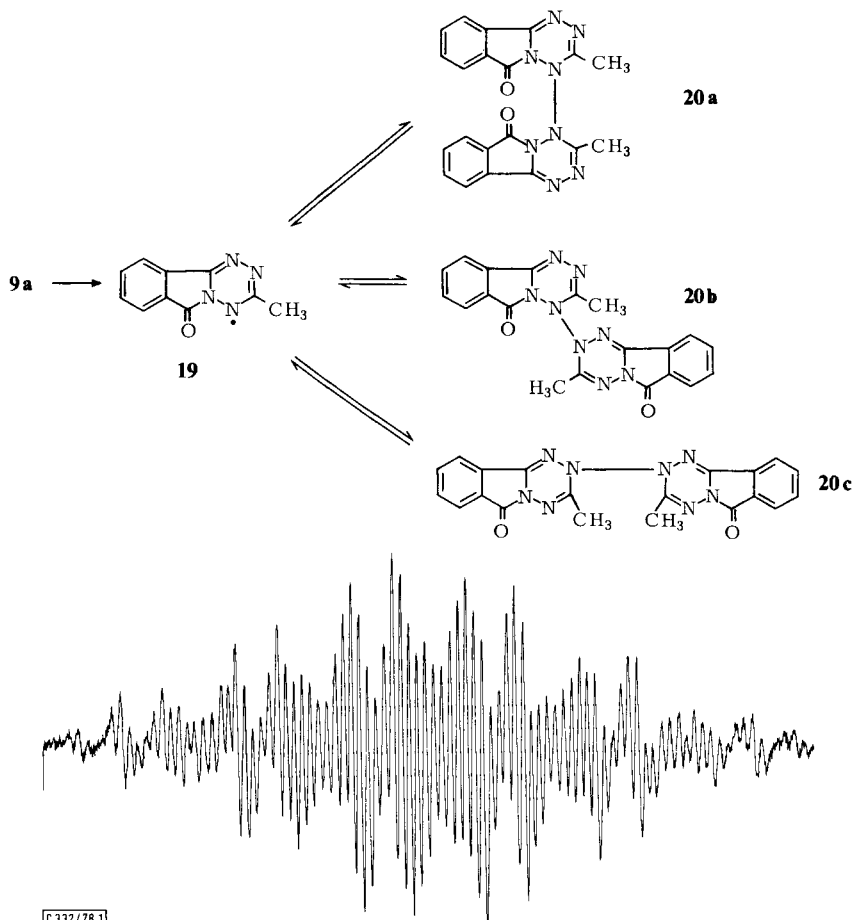
	R
15a	CH_3
b	C_6H_5

6(4H)-thion **13**. Durch Reaktion von **12** mit primären oder sekundären Aminen werden die 6-Imino-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindole **14a–d** bzw. die 6-Amino-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindole **15a, b** erhalten.

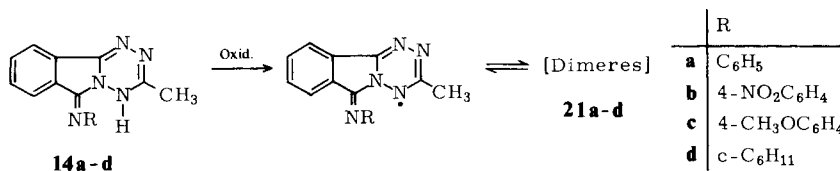
In methanolischer Lösung scheinen **9a** und **b** im Gleichgewicht mit den 2-(6-Methyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)benzoesäureestern **16a, b** zu stehen, die durch Luftoxidation in die 2-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)benzoesäureester **17a, b** übergehen. Zusatz von Oxidationsmitteln, wie Quecksilberoxid, Silberoxid oder Mangandioxid, fördert die Bildung von **17a, b** nicht, so daß die Methanolyse von **9a** und **b** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein dürfte. Setzt man **9a** und **b** jedoch mit Kaliumpermanganat oder Bleidioxid in Methanol um, so entstehen **17a** und **b** innerhalb weniger Minuten in hohen Ausbeuten. Auf Grund dieser Beobachtung nehmen wir für die zweite Reaktion den folgenden Mechanismus an: zuerst werden **9a** und **b** durch die starken Oxidationsmittel zu den 6-Oxo-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindoliumsalzen **18a** und **b** oxidiert, die dann durch Methanol gespalten werden.



Oxidationen mit Kaliumpermanganat sind erfahrungsgemäß zwei Ein-Elektronen-Übertragungen. Daher entstand die Frage, ob es möglich ist, das bei der Oxidation von **9a** mit Kaliumpermanganat intermediär gebildete Radikal **19** zu isolieren? Die Oxidation von **9a** mit Kaliumpermanganat im System Wasser/Chloroform ergab nach Abdampfen des organischen Lösungsmittels eine gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 182°C, der Zusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_n$ und der Molmasse 398 ($n = 2$), die massenspektrometrisch mit der Felddesorptionsmethode ermittelt werden mußte. Hieraus und auf Grund der Spektren – Carbonylbande im IR-Spektrum, 8 aromatische Protonen im NMR-Spektrum mit einer Aufspaltung analog **9a** – ist zu schließen, daß es sich um ein N–N-Dimeres handelt, wobei die drei Isomeren **20a–c** zu diskutieren sind. Eine Unterscheidung zwischen diesen drei Isomeren war bisher nicht möglich. **20** dissoziiert in Lösung mit grüner Farbe, wobei die Extinktion mit steigender Temperatur zunimmt. Beim Abkühlen nimmt die Extinktion wieder ab und beim Eindampfen wird **20** unverändert zurückgewonnen. Die Abbildung gibt das von **20** erhaltene ESR-Spektrum wieder. Auf Grund der komplexen Struktur des ESR-Spektrums und der fehlenden Symmetrie im Radikal **19** war es uns bisher nicht möglich, durch Spektrensimulation die Kopplungskonstanten zu bestimmen.

Abb.: ESR-Spektrum von **19** in Nitromethan (aus **20**)

Analog gelang es, die Verbindungen **14a–d** durch Oxidation mit Kaliumpermanganat in die Dimeren **21a–d** überzuführen, die alle ein Verhalten analog **20** zeigen. Auch von diesen Verbindungen wurden in Lösung ESR-Spektren erhalten, die jedoch wenige breite Banden aufweisen.



Weitere Untersuchungen zu diesen Problemen sind im Gange.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Fa. C. Reichert), nicht korrigiert. — IR-Spektren: Beckman Gitterspektrograph AccuLab 4. — UV-Spektren: Beckman-Gerät DK 2 A. — NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A-60 A (Tetramethylsilan als innerer Standard). — Massenspektren: Gerät CH 4 (Fa. Atlas). — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (0.05–0.2 mm; Merck).

3-Methyl-1,10b-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol-6(4H)-on-hydrochlorid (**8** · HCl): 15.0 g (0.10 mol) Phthalaldehydsäure (**5**) in 75 ml Ethanol werden mit 12.4 g (0.10 mol) Acetohydrazid-hydrazon-hydrochlorid (**1**) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach ca. 30 min beginnt **8** · HCl aus der siedenden Lösung auszukristallisieren. Es wird gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Das so erhaltene **8** · HCl ist für präparative Zwecke genügend rein; zur Analyse wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 20.5 g (86 %), Schmp. 318°C.

UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 295, 280, 254, 223 nm (3.52, 3.51, 3.50, 4.03). — IR (KBr): 3210, 3100, 2900, 2690, 1720, 1640, 1600, 1495, 1480, 1420, 1345, 1200, 1170, 1050, 1020, 875, 755, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): τ = 2.22 (m; 4H), 4.63 (s; 1H), 7.70 (s; 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}$ (238.7) Ber. C 50.32 H 4.64 N 23.47 Gef. C 50.19 H 4.61 N 23.31

3-Methyl-1,10b-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol-6(4H)-on (**8**): Eine Suspension von 2.39 g (10 mmol) **8** · HCl in 20 ml Ethanol wird mit 1.01 g (10 mmol) Triethylamin versetzt. Dabei tritt Auflösung von **8** · HCl ein. Nach ca. 30 min ist **8** als farbloser Niederschlag ausgefallen. Ausb. 1.66 g (82 %), Schmp. 312°C.

UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 313, 247, 223 nm (3.74, 3.62, 4.06). — IR (KBr): 3220, 3015, 1670, 1600, 1540, 1470, 1430, 1390, 1335, 1310, 1220, 1100, 1050, 950, 860, 800, 750, 720 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): τ = 2.41 (m; 4H), 4.35 (verbr. d; 1H; J = 10.5 Hz), 4.99 (d; 1H; J = 10.5 Hz), 8.12 (s; 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (202.2) Ber. C 59.39 H 4.98 N 27.71 Gef. C 59.29 H 5.00 N 27.85

3-Methyl-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol-6(4H)-on (**9a**)

a) *Durch Oxidation von 8 · HCl mit Mangan(IV)-oxid*: 2.40 g (10 mmol) **8** · HCl in 400 ml Ethanol werden unter Rühren mit 15.0 g frisch gefälltem Mangan(IV)-oxid versetzt. Unmittelbar nach der Zugabe tritt Rotfärbung der Reaktionslösung ein. Man rührt 1 h bei Raumtemp., filtriert und dampft das Filtrat auf 100 ml ein. Dabei fällt **9a** in Form roter Kristalle aus. Die Reinheit ist für präparative Zwecke ausreichend, für die Analyse wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.70 g (85 %), Schmp. 316°C.

b) *Durch Oxidation von 8 · HCl mit Wasserstoffperoxid*: Zu 15.0 g (63 mmol) **8** · HCl in 150 ml Ameisensäure, der einige Tropfen gesättigte FeSO_4 -Lösung zugesetzt wurden, werden langsam unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz 9 ml 30proz. Wasserstoffperoxid getropft. Die Lösung färbt sich gelborange. Man rührt 4 h, wobei **9a** ausfällt. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Substanz ist für präparative Zwecke genügend rein. Ausb. 11.2 g (88 %), Schmp. 315–317°C.

c) *Aus Phthalsäureanhydrid (6a) und 1*: Eine Mischung aus 2.96 g (20 mmol) **6a** und 2.49 g (20 mmol) **1** wird homogenisiert und im Reagenzglas 1 min zum Schmelzen erhitzt. Dabei tritt intensive Rotfärbung auf. Nach dem Abkühlen wird mit Aceton eluiert, das Aceton abgedampft und der Rückstand durch SC an Kieselgel mit Aceton gereinigt. Ausb. 280 mg (6 %) **9a** vom Schmp. 316°C.

d) *Aus Phthaloylchlorid (7a) und 1*: Zu 6.23 g (50 mmol) **1** in 100 ml siedendem absol. Ethanol gibt man auf einmal 10.2 g (50 mmol) **7a**, wobei sofort Rotfärbung der Reaktionslösung eintritt. Nach 10 min wird abgekühlt, mit 10 g Kieselgel versetzt und eingedampft. Der Rückstand wird

homogenisiert und auf eine Säule aufgeschichtet (Kieselgel, 60×3.5 cm). Durch Elution mit Essigester erhält man 7.5 g (70 %) Phthalsäure-diethylester, anschließende Elution mit Aceton ergibt **9a**, Ausb. 300 mg (3%), Schmp. 316°C .

e) Aus 3,3-Dichlorphthalid (**7b**) und **1**: Analog voranstehender Vorschrift erhält man aus 6.23 g (50 mmol) **1** und 10.2 g (50 mmol) **7b** 300 mg (3%) **9a** vom Schmp. 316°C .

UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 417, 340, 260, 225 nm (3.36, 3.64, 4.00, 4.20). — UV (0.1 N methanol. NaOH): λ_{max} (lg ϵ) = 502, 382 nm (3.44, 3.69). — IR (KBr): 3215, 3160, 3100, 1675, 1615, 1525, 1415, 1260, 1185, 1070, 1045, 790, 730, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): τ = 0.39 (s; 1H), 2.10 (m; 4H), 8.09 (s; 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}$ (200.2) Ber. C 59.99 H 4.03 N 27.99 Gef. C 59.94 H 3.97 N 28.28

3-Methyl-10-nitro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4H)-on (**9b**) und 3-Methyl-7-nitro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4H)-on (**9c**): Eine homogenisierte Mischung aus 2.49 g (20 mmol) **1** und 4.22 g (20 mmol) 3-Nitrophthalsäure wird in einem größeren Reagenzglas über offener Flamme geschmolzen. Die 3-Nitrophthalsäure geht dabei in das Anhydrid (**6b**) über. Die Reaktion ist beendet, wenn das Gemisch eine rotbraune Farbe angenommen hat. Nach dem Abkühlen wird mit Ethanol aufgekocht und heiß filtriert. Als Rückstand erhält man rostbraunes **9b**. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand durch SC an Kieselgel mit Essigester aufgetrennt. Die gelbe Fraktion wird eingedampft, der Rückstand in heißem Aceton aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf wenige ml eingengt und auf -10°C gekühlt, dabei kristallisiert **9c** aus.

9b: Ausb. 3.70 g (75%), Schmp. 345°C (Dimethylsulfoxid). — UV (Methanol): λ_{max} = 440, 375, 271 nm (für die Bestimmung von ϵ ist die Substanz zu schwer löslich). — UV (0.1 N methanol. NaOH): λ_{max} (lg ϵ) = 530, 445 nm (3.34, 3.80). — IR (KBr): 3180, 3080, 2960, 1680, 1530, 1505, 1400, $1340, 1170, 1045, 820, 745\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$ (245.2) Ber. C 48.98 H 2.88 N 28.56

9b Gef. C 49.05 H 2.88 N 28.27

9c Gef. C 48.90 H 2.86 N 28.30

9c: Ausb. 49.1 mg (1%), Schmp. 280°C (Aceton). — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 410 nm (3.05). — UV (0.1 N methanol. NaOH): λ_{max} (lg ϵ) = 500, 237 nm (3.20, 3.72). — IR (KBr): 3200, 3160, 3080, 2970, 1660, 1605, 1520, 1405, 1250, 1175, 1060, 1035, 765, 720, 680 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): τ = -0.87 (s; 1H), 1.82 (m; 3H), 8.09 (s; 3H).

6-Chlor-3-methyl-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol (**12**): Eine Lösung aus 2.02 g (10 mmol) **9a** in 75 ml Phosphoroxychlorid wird 6 min zum Sieden erhitzt. Dabei tritt ein Farbumschlag von rot nach tiefgelb auf. Nach dem Abkühlen wird das Phosphoroxychlorid i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit 70 ml Eiswasser und unter Kühlung mit festem Natriumhydroxid versetzt, bis eine Violett-färbung auftritt. Dann wird rasch mit 200 ml Tetrachlormethan extrahiert und der Extrakt mit Natriumsulfat und Calciumchlorid gleichzeitig getrocknet. Es wird filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus absol. Tetrachlormethan umkristallisiert. Bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ist **12** einige Monate unverändert haltbar. Ausb. 1.70 g (78%), Schmelzbereich $140 - 150^\circ\text{C}$; bei 160°C bilden sich neue Kristalle, die bei 242°C schmelzen.

UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 459, 345, 341, 334, 307, 274, 253 nm (3.61, 3.77, 3.83, 3.75, 4.06, 3.74, 4.13). — UV (Cyclohexan): übereinstimmend mit UV (Methanol). — IR (KBr): 1570, 1550, 1480, 1400, 1380, 1355, 1280, 1230, 1195, 1065, 980, 955, 825, 770, 735, 625 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 1.36 (m; 1H), 2.22 (m; 3H), 7.15 (s; 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_4$ (218.7) Ber. C 54.95 H 3.23 N 25.64 Gef. C 54.51 H 3.17 N 25.80

3-Methyl-1,2,4,5-tetrazino[3,2-*a*]isoindol-6(4H)-thion (**13**): Eine Suspension von 2.02 g (10 mmol) **9a** und 2.24 g (10 mmol) Phosphorpentasulfid in 60 ml absol. Pyridin wird 3 h zum Sieden erhitzt. Dabei nimmt die Lösung eine tieforange Färbung an. Das Pyridin wird i. Vak. abgedampft, der

Rückstand mit Wasser versetzt und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird mit wenig 0.1 N HCl und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.88 g (87 %), Schmp. 223°C.

IR (KBr): 3150, 3050, 2920, 1600, 1485, 1460, 1425, 1380, 1350, 1325, 1300, 1270, 1225, 1185, 1160, 1070, 955, 830, 765, 730, 685, 610 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\tau = 1.40 - 2.40$ (m; 4H), 7.78 (s; 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$ (216.3) Ber. C 55.54 H 3.73 N 25.91 Gef. C 55.34 H 3.60 N 25.80

3-Methyl-6-phenylimino-4,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol (14a): Zu einer Lösung von 984 mg (4.5 mmol) **12** in 80 ml absol. Toluol werden 1.67 g (18 mmol) Anilin gegeben. Es wird zum Sieden erhitzt, dabei scheidet sich ein gelber Festkörper ab. Nach 30 min wird abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Er wird in 10 ml Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt, bis ein pH-Wert von 9 erreicht ist. Dabei fällt **14a** als hellrote Substanz aus, die nach Abfiltrieren aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.09 g (88 %), Schmp. 225°C (Zers.).

IR (KBr): 3275, 3075, 2930, 1670, 1625, 1600, 1470, 1430, 1410, 1380, 1340, 1325, 1290, 1230, 1185, 1165, 1155, 1040, 960, 785, 770, 740, 700, 675 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 0.24$ (breites s; 1H), 2.00 – 3.20 (m; 9H), 8.16 (s; 3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5$ (275.3) Ber. C 69.80 H 4.76 N 25.43 Gef. C 69.39 H 4.73 N 25.53

3-Methyl-6-(4-nitrophenylimino)-4,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol (14b): Wie vorstehend aus 1.42 g (6.5 mmol) **12** und 1.80 g (13 mmol) 4-Nitroanilin. Ausb. 1.32 g (61 %), Schmp. 323°C (Zers.) (Methylenchlorid). — IR (KBr): 3250, 3080, 2940, 1655, 1620, 1580, 1510, 1480, 1460, 1420, 1335, 1285, 1230, 1180, 1160, 1110, 1030, 995, 900, 860, 800, 775, 700, 670 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = -0.20$ (s; 1H), 1.77 – 3.12 (m; 8H), 8.21 (s; 3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$ (320.3) Ber. C 59.99 H 3.78 N 26.24 Gef. C 59.79 H 3.62 N 26.45

6-(4-Methoxyphenylimino)-3-methyl-4,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol (14c): Analog der Vorschrift für **14a** aus 984 mg (4.5 mmol) **12** und 2.22 g (18 mmol) *p*-Anisidin. Ausb. 1.14 g (83 %), Schmp. 232 – 234°C (Methanol). — IR (KBr): 3270, 2940, 2835, 1660, 1605, 1505, 1480, 1460, 1440, 1410, 1370, 1345, 1320, 1280, 1245, 1230, 1180, 1155, 1105, 1040, 950, 900, 840, 765, 705, 630, 610 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.11 - 3.27$ (m; 8H), 4.63 (s; 1H), 6.18 (s; 3H), 7.98 (s; 3H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$ (305.4) Ber. C 66.87 H 4.95 N 22.94 Gef. C 66.40 H 4.92 N 22.93

6-Cyclohexylimino-3-methyl-4,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol (14d): Eine Lösung von 984 mg (4.5 mmol) **12** in 80 ml absol. Toluol wird mit 1.79 g (18 mmol) Cyclohexylamin versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 9 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Ether versetzt. Es wird filtriert, der Ether abgedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.14 g (90 %), dunkelrote Kristalle vom Schmp. 72°C.

IR (KBr): 3120, 2920, 2850, 1675, 1645, 1535, 1480, 1455, 1400, 1360, 1320, 1230, 1170, 1110, 1070, 1030, 970, 900, 765, 670 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.70 - 2.58$ (m; 4H), 5.75 (breites s; 1H), 7.82 (s; 3H), 7.95 – 9.02 (m; 11H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$ (281.4) Ber. C 68.31 H 6.80 N 24.89 Gef. C 68.06 H 6.92 N 24.28

6-Dimethylamino-3-methyl-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol (15a): Die Lösung von 984 mg (4.5 mmol) **12** in 100 ml absol. Benzol wird mit 4.06 g (90 mmol) Dimethylamin versetzt und 7 h zum Sieden erhitzt. Alle Stunden werden 1.01 g (22.5 mmol) Dimethylamin zugegeben. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus wenig Chloroform umkristallisiert. Ausb. 972 mg (95 %), Schmp. 295 – 300°C.

IR (KBr): 2955, 2910, 1645, 1632, 1610, 1585, 1578, 1568, 1550, 1405, 1395, 1270, 1225, 1195, 1105, 1078, 1060, 1040, 1020, 980, 965, 910, 760, 740, 700, 630 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.12 - 2.55$ (m; 4H), 6.60 (s; 6H), 7.56 (s; 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5$ (227.3) Ber. C 63.42 H 5.77 N 30.82 Gef. C 63.15 H 5.76 N 31.02

6-Diphenylamino-3-methyl-1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol (**15b**): 984 mg (4.5 mmol) **12** und 3.81 g (22.5 mmol) Diphenylamin in 80 ml absol. Toluol werden 5 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand an Aluminiumoxid mit Ether gereinigt. Beim Einengen der dunkelroten Fraktion kristallisiert **15b** aus. Ausb. 1.02 g (65%), Schmp. 212–214°C.

IR (KBr): 3075, 1600, 1555, 1520, 1500, 1430, 1400, 1330, 1285, 1260, 1195, 1165, 1140, 1070, 990, 965, 840, 810, 765, 740, 700, 650, 610 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.44$ (m; 1H), 2.24–3.15 (m; 13H), 7.62 (s; 3H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5$ (351.4) Ber. C 75.22 H 4.84 N 19.94 Gef. C 74.82 H 4.82 N 19.67

2-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)benzoesäure-methylester (**17a**): 1.00 g (5.0 mmol) **9a** in 500 ml absol. Methanol wird unter intensivem Rühren in mehreren Portionen mit 8.00 g (50 mmol) festem Kaliumpermanganat versetzt. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung rotviolett. Sie wird mit 500 ml Ether versetzt, filtriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase eingedampft und der Rückstand durch SC an Kieselgel mit Ether gereinigt. Zur Analyse wird im Ölpumpenvak. bei 100°C sublimiert. Ausb. 895 mg (78%), Schmp. 85°C.

UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 524, 245, 235 nm (2.65, 3.97, 3.98). — IR (KBr): 1735, 1610, 1590, 1440, 1405, 1300, 1280, 1190, 1145, 1110, 1090, 1060, 960, 890, 770, 720 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.18$ (m; 4H), 6.28 (s; 3H), 6.94 (s; 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (230.2) Ber. C 57.38 H 4.38 N 24.34 Gef. C 57.39 H 4.44 N 23.88

2-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-3-nitrobenzoesäure-methylester (**17b**): Wie vorstehend aus 980 mg (4.0 mmol) **9b**. Ausb. 792 mg (72%), Schmp. 87°C. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 520, 277 sh, 251 sh nm (2.63, 3.57, 3.81). — IR (KBr): 2975, 2960, 2870, 1730, 1540, 1460, 1395, 1360, 1350, 1285, 1135, 1075, 770 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 1.55$ (m; 1H), 1.70 (m; 1H), 2.20 (m; 1H), 6.32 (s; 3H), 6.88 (s; 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$ (275.2) Ber. C 48.00 H 3.30 N 25.45 Gef. C 47.88 H 3.27 N 25.28

3,3'-Dimethyl-x(6H), x'(6'H)-bi-[1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol]-6,6'-dion (**20**)

a) *Durch Oxidation mit Kaliumpermanganat*: 900 mg (4.5 mmol) **9a** in 90 ml Chloroform werden mit 16.5 ml gesättigter Kaliumpermanganatlösung und 200 ml Wasser versetzt. Es wird 10 min kräftig geschüttelt, dabei färbt sich die organische Phase grün. Das Chloroform wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. **20** wird mit Hexan ausgefällt und durch Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan gereinigt. Ausb. 681 mg (76%), gelbe Kristalle vom Schmp. 182°C (Zers.).

b) *Durch Oxidation mit Silberoxid*: Die Lösung von 900 mg (4.5 mmol) **9a** in 75 ml absol. Aceton wird mit 1.05 g (4.5 mmol) frisch gefälltem Silberoxid versetzt und 6 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Chloroform gewaschen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Chloroform gelöst und die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Das Filtrat wird eingeengt, **20** mit Hexan ausgefällt und aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. Ausb. 556 mg (62%), Schmp. 182°C (Zers.).

IR (KBr): 1732, 1680, 1635, 1480, 1400, 1370, 1345, 1280, 1230, 1100, 1030, 975, 860, 775, 720, 690, 670, 605 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.82 - 2.40$ (m; 8H), 7.67 (s; 6H) (die Signale sind stark verbreitert).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_2$ (398.4) Ber. C 60.35 H 3.51 N 28.02 Gef. C 59.83 H 3.47 N 28.31

3,3'-Dimethyl-6,6'-bis(phenylimino)-x(6H),x'(6'H)-bi-[1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol] (**21a**): Analog der Vorschrift für **20** aus 303 mg (1.1 mmol) **14a** und 5.5 ml gesättigter Kaliumpermanganatlösung. Ausb. 212 mg (70%), gelbe Kristalle vom Schmp. 158–160°C. — IR (KBr): 3065, 1685, 1640, 1600, 1480, 1445, 1400, 1370, 1360, 1295, 1255, 1220, 1160, 1110, 1080, 1020, 975, 920, 880, 780, 725, 700, 680, 665, 625 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.83–3.50 (m; 18 H), 7.63 (s; 6 H).

C₃₂H₂₄N₁₀ (548.6) Ber. C 70.06 H 4.41 N 25.53 Gef. C 70.01 H 4.50 N 25.49

3,3'-Dimethyl-6,6'-bis(4-nitrophenylimino)-x(6H),x'(6'H)-bi-[1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol] (**21b**): Analog der Vorschrift für **20** aus 320 mg (1.0 mmol) **14b** und 5.5 ml gesättigter Kaliumpermanganatlösung. Ausb. 252 mg (79%), Schmp. 205–207°C. — IR (KBr): 1680, 1630, 1590, 1510, 1490, 1445, 1400, 1340, 1295, 1220, 1160, 1115, 1025, 970, 920, 860, 810, 780, 725, 700, 665, 615 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.58–3.11 (m; 16H), 7.71 (s; 6H).

C₃₂H₂₂N₁₂O₄ (638.6) Ber. C 60.18 H 3.47 N 26.32 Gef. C 59.44 H 3.46 N 26.16

6,6'-Bis(4-methoxyphenylimino)-3,3'-dimethyl-x(6H),x'(6'H)-bi-[1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol] (**21c**): Analog der Vorschrift für **20** aus 305 mg (1.0 mmol) **14c** und 5 ml gesättigter Kaliumpermanganatlösung. Ausb. 227 mg (75%), grüngelbe Kristalle vom Schmp. 151–152°C. — IR (KBr): 2950, 2830, 1670, 1630, 1505, 1480, 1440, 1390, 1360, 1325, 1290, 1250, 1215, 1180, 1100, 1015, 970, 835, 715, 655, 620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.83–3.33 (m; 16H), 6.12 (s; 6H), 7.62 (s; 6H).

C₃₄H₂₈N₁₀O₂ (608.7) Ber. C 67.09 H 4.64 N 23.01 Gef. C 66.82 H 4.53 N 22.53

6,6'-Bis(cyclohexylimino)-3,3'-dimethyl-x(6H),x'(6'H)-bi-[1,2,4,5-tetrazino[3,2-a]isoindol] (**21d**): Analog der Vorschrift für **20** aus 309 mg (1.1 mmol) **14d** und 5.5 ml gesättigter Kaliumpermanganatlösung. Ausb. 65 mg (21%), gelbe Kristalle. Zur Analyse wird durch SC an Aluminiumoxid mit Ether gereinigt. — IR (KBr): 2930, 2855, 1675, 1640, 1480, 1450, 1390, 1360, 1310, 1190, 1110, 1015, 980, 900, 775, 720, 690, 625 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.62–2.60 (m; 8H), 7.44–9.00 (m; 28H).

C₃₂H₃₆N₁₀ (560.7) Ber. C 68.55 H 6.47 N 24.98 Gef. C 68.32 H 6.67 N 24.66

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: H. Neunhoffer und H.-J. Degen, Chem. Ber. **108**, 3509 (1975).

[332/78]