

Radikalreaktionen an N-Heterocyclen, X<sup>[1]</sup>

## Radikalreaktionen cyclischer 1,2-Diacylhydrazine

Ralph Kluge<sup>a</sup>, Ladislav Omelka<sup>b</sup>, Michael Reinhardt<sup>b</sup> und Manfred Schulz<sup>\*a</sup>Technische Hochschule Merseburg, Institut für Organische Chemie<sup>a</sup>, Geusaer Straße, D-4200 Merseburg, FRGSlovakische Technische Universität Bratislava, Institut für Physikalische Chemie<sup>b</sup>, Radlinskeho 9, 81237-Bratislava, CSFR

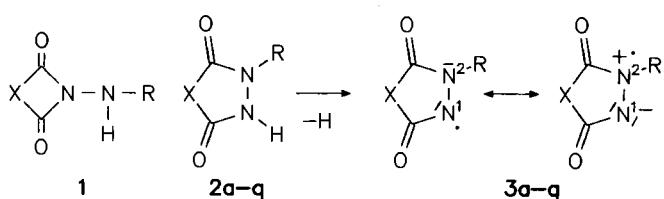
Eingegangen am 1. Februar 1992

**Key Words:** Hydrazines, cyclic, 1,2-diacyl- / Oxidation / Hydrazyls / Hydrazine oxyls / ESRFree Radical Reactions of N-Heterocyclic Compounds, X<sup>[1]</sup>. – Radical Reactions of Cyclic 1,2-Diacylhydrazines

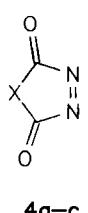
Cyclic 1,2-diacylhydrazyls **3** have been detected by ESR spectroscopy during oxidation of the corresponding NH compounds **2**. The N coupling constants are determined and confirmed by simulation and by <sup>15</sup>N labeling. The hydrazyls **3** react by dimerization to the corresponding tetrazanes of type

**5** or by β scission to the diacyl azo compounds **4** and C radicals. The β scission of the radicals **3** is elucidated by UV/Vis detection of the azo compound **4b** and reaction of **4b** to Diels-Alder adducts. The alkyl radicals are trapped by nitrosobenzene (**8**) (ESR).

Die Untersuchungen von Oxidationsreaktionen cyclischer 1,1-Diacylhydrazine **1**<sup>[2]</sup> (X = Et<sub>2</sub>C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = Aryl) haben wir nunmehr auf die cyclischen 1,2-Diacylhydrazine **2** ausgedehnt. Die Oxidationschemie dieser Verbindungen ist wegen der bemerkenswerten Chemilumineszenz<sup>[3]</sup> und der aus **2** (R = H) darstellbaren hochreaktiven Diacylazoverbindungen **4** (Azodienophile)<sup>[4]</sup> von allgemeinem Interesse.



	X	R		X	R
a	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	j	Et <sub>2</sub> C	Ph
b	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph(N <sup>2</sup> = <sup>15</sup> N)	k	Et <sub>2</sub> C	CH <sub>3</sub>
c	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	l	Et <sub>2</sub> C	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph
d	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	m	Et <sub>2</sub> C	H
e	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n	PhN	Ph
f	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o	PhN	H
g	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	p	nBuCH	Ph
h	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	q	nBuC(OH)	Ph
i	-CH=CH-	Ph			



	X
a	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	Et <sub>2</sub> C
c	PhN

## ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die durch Oxidation von **2a–q** mit PbO<sub>2</sub> oder Pb(OAc)<sub>4</sub> gebildeten Hydrazyle **3**<sup>[5]</sup> lassen sich ESR-spektroskopisch identifizieren. Über die Bedingungen der Oxidationen und über die durch Spektrensimulation ermittelten ESR-Daten informiert Tab. 1.

Alle Radikale des Typs **3** zeigen zwei dominierende N-Kopplungskonstanten, deren eindeutige Zuordnung zu N<sup>1</sup> bzw. N<sup>2</sup> der Hydrazyle bisher nicht möglich war. In verschiedenen Arbeitskreisen wurde diese Zuordnung phänomenologisch getroffen<sup>[3,6–8,11]</sup>. Die Zuordnung ist u.a. deswegen bedeutsam, weil nach Balaban<sup>[12]</sup> das Verhältnis der Kopplungskonstanten  $a_{N^2}/a_{N^1}$  ein Maß für die Stabilität von Hydrazyle ist. Je größer dieses Verhältnis, umso besser sollte die Spindichte zwischen N<sup>1</sup>- und N<sup>2</sup>-Atom verteilt sein. Im Falle der phenylsubstituierten Hydrazyle **3a,i,j** entspricht die ESR-spektroskopisch ermittelte Lebensdauer<sup>[6–8]</sup> tatsächlich dem Verhältnis  $a_{N^2}/a_{N^1}$ , allerdings wurde hier die Zuordnung der größeren N-Kopplungskonstante zu N<sup>1</sup> nicht direkt bewiesen.

Wir haben die an N<sup>2</sup> <sup>15</sup>N-markierte Verbindung **2b** aus <sup>15</sup>N-Anilin hergestellt und daraus durch Oxidation das entsprechende <sup>15</sup>N-markierte Hydrazyl **3b** erzeugt. Aus dem Vergleich der ESR-Daten von **3b** mit denen des Hydrazyls **3a** (Tab. 1) läßt sich die kleinere der beiden N-Kopplungskonstanten nunmehr eindeutig dem N<sup>2</sup>-Atom zuordnen ( $a_{^{15}N^2}/a_{^{14}N^2} = 1.4$ )<sup>[13]</sup>.

Den Einfluß von Substituenten im Phenylrest an N<sup>2</sup> der Hydrazyle **3a–f** auf die Spindichteverteilung zwischen N<sup>1</sup> und N<sup>2</sup> zeigt das Verhältnis  $a_{N^2}/a_{N^1}$  (Tab. 1).

Stabilität	<b>3n</b>	>	<b>3j</b>	>	<b>3a</b>	>	<b>3i</b>
$a_{N^2}/a_{N^1}$	0.74		0.72		0.66		0.63

Tab. 1. ESR-Parameter der aus **2a–q** erzeugten cyclischen 1,2-Diacylhydrazyle **3a–q** und des Diacylhydrazinoxyls **3nO**;  $a$  in mT ( $\Delta a = 0.002$  mT)

Ra-dio-kal	Erzeugungs-methode	g-Wert	$a_{N1}$	$a_{N2}$	$a_x$	$a_{N2}/a_{N1}$	
<b>3a</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$ Toluol, $\text{PbO}_2$	2.0048	0.729 0.73	0.478 0.45	0.05(5H) 0.055(5H)	0.656 0.62	[a] [8]
<b>3b</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$		0.729	0.67 <sup>[b]</sup>	0.05(5H)		[a]
<b>3c</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$		0.71	0.488	0.05(4H)	0.687	[a]
<b>3d</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$		0.738	0.475	0.05(4H)	0.644	[a]
<b>3e</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$		0.763	0.453	0.06(2H) 0.043(2H)	0.593	[a]
<b>3f</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$		0.725	0.475	0.05(4H)	0.655	[a]
<b>3g</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{OAc})_4$	2.0047	0.711	0.51		0.717	[a]
<b>3h</b>	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{h}\cdot\text{v}$		0.718	0.412	0.692(1H)	0.574	[3]
<b>3i</b>	Benzol, $\text{PbO}_2$		0.675	0.425		0.63	[8]
<b>3j</b>	$\text{PhCl}, \text{PbO}_2$	2.0047	0.76	0.562	0.137(3H) 0.06(2H)	0.74	[a]
	$\text{Benzol}, \text{PbO}_2$			0.775	0.56	0.14(3H) 0.06(2H)	[6]
<b>3k</b>	Benzol, $\text{PbO}_2$	2.0048	0.813	0.566	0.73(3H)	0.696	[a]
<b>3l</b>	Benzol, $\text{PbO}_2$		0.805	0.635		0.789	[6]
<b>3m</b>		2.0049	0.88	0.46	0.74(1H)	0.523	[9]
<b>3n</b>	$\text{PhCl}, \text{PbO}_2$	2.0047	0.72	0.568	0.138(1N) 0.152(3H) 0.059(2H)	0.789	[a]
	$\text{Benzol}, \text{PbO}_2$			0.77	0.57	0.145(1N) 0.135(3H) 0.06(2H)	[3]
<b>3nO</b>	Benzol, $\text{PbO}_2$ , $t\text{BuOOH}$	2.0060	0.925	0.063		0.07	[a]
<b>3o<sup>[c]</sup></b>	<b>4c</b> , Dioxan		0.84	0.68	0.48(1H) 0.14(1N)	0.81	[10]
	<b>4c</b> , HMPT	2.0044	0.806	0.473	0.659(1H)	0.587	[11]
<b>3p</b>	Toluol, $\text{PbO}_2$	2.0047	0.73	0.56	0.16(3H)	0.767	[a]
<b>3q</b>	$\text{PhCl}, \text{PbO}_2$	2.0050	0.77	0.575	0.144(3H) 0.062(2H)	0.747	[a]

<sup>[a]</sup> Diese Arbeit. — <sup>[b]</sup>  $^{15}\text{N}$ -Kopplung (Dublettaufspaltung). — <sup>[c]</sup> Für das Radikal **3o** existieren widersprüchliche Angaben. Vergleicht man jedoch die Daten von Alberti und Pedulli<sup>[11]</sup> mit denen von **3h** bzw. **3m**, so wird in allen Fällen eine 1H-Kopplung von  $a_H = 0.7$  mT beobachtet. Bei dem von Wamhoff und Wald<sup>[10]</sup> beobachteten Spektrum ( $a = 0.48$  mT) könnte es sich eher um ein Addukt eines Lösungsmittelradikals an **4c** handeln.

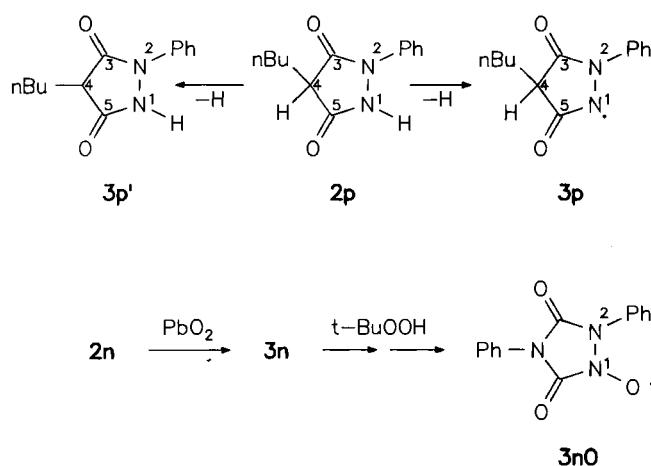
Die Einführung eines Donator-Substituenten bedingt eine Erhöhung der Spindichte an  $\text{N}^2$ , umgekehrt wird die Spindichte an  $\text{N}^1$  durch Akzeptor-Substituenten im Arylrest erhöht.

Bei der Oxidation des 4-Butyl-1-phenylpyrazolidin-3,5-dions (**2p**), das neben der NH-Gruppe auch eine ebenfalls leicht oxidierbare CH-Funktion besitzt, wird mit  $\text{PbO}_2$  das Hydrazyl **3p** nachgewiesen (Tab. 1). Dagegen wurde bei analogen Oxidationen in Gegenwart von Nitrosoverbindungen bzw. von Nitronen das isomere C-Radikal **3p'** abgefangen und als das entsprechende Nitroxid nachgewiesen<sup>[14]</sup>.

Der erstmalige ESR-Nachweis eines cyclischen 1,2-Diacylhydrazinoxyls<sup>[15]</sup> gelang uns nach der Oxidation von 1,4-Diphenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**2n**). Mit dem Oxidationssystem  $\text{PbO}_2/t\text{BuOOH}/\text{Benzol}$  entsteht das Hydrazinoxyl **3nO**, dessen ESR-Daten (siehe Tab. 1) sich von denen des Primärproduktes der Oxidation (**3n**) deutlich unterscheiden.

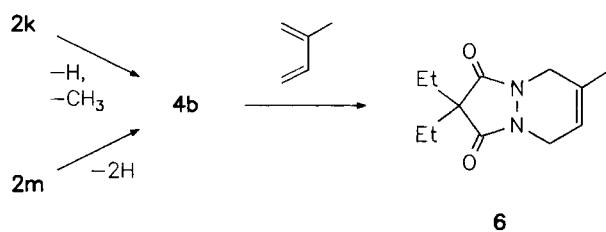
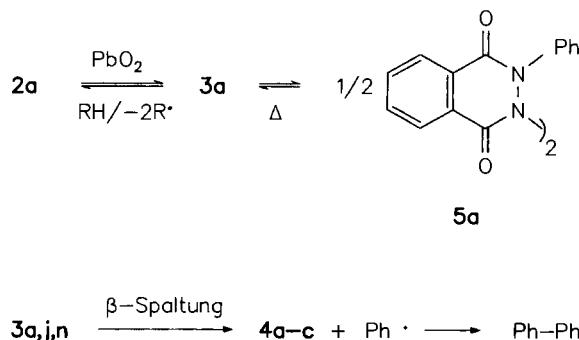
#### Untersuchung der Reaktionsprodukte

Uns interessierten dabei besonders die Reaktionen der aus **2** erhaltenen Hydrazyle **3**, die, wie Pirkle und Gravel<sup>[6–8]</sup>



beschrieben haben, zu Tetraazanen dimerisieren. In Lösung zerfallen diese aber wieder in die Radikale **3**.

Wir isolierten nach der  $\text{PbO}_2$ -Oxidation ( $25^\circ\text{C}$ , Argon) von **2a** in Toluol das Tetrazan **5a** mit 80% Ausbeute. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen auf ca.  $100^\circ\text{C}$  in Toluol (Argon), wobei **2a** zurückgebildet wird (90% Ausb.). Folgeprodukt der H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel Toluol ist Biphenyl (0.94 mol pro mol **5a**).



Führt man dagegen die Oxidation von **2a** mit  $\text{PbO}_2$  oder mit aktiviertem  $\text{MnO}_2$ <sup>[16]</sup> ( $25^\circ\text{C}$ , Argon) in Benzol-Lösung durch, so werden neben dem Tetrazan **5a** (75% Ausb.) noch 7% Biphenyl (0.07 mol pro mol **2a**, GC) nachgewiesen. Biphenyl wird auch nach den analogen Oxidationen von **2j** und **2n** gefunden (Tab. 2).

Die beobachtete Biphenyl-Bildung zeigt eine weitere Reaktion der Hydrazyle **3a,j,n**, nämlich deren Zerfall durch  $\beta$ -Spaltung, wobei die Azoverbindungen **4a-c** und Phenylradikale entstehen. Die Azoverbindung **4b** ließ sich UV/Vis-spektroskopisch nachweisen<sup>[17]</sup>, wenn die Oxidation von **2k**

bei Raumtemperatur mit Blei(IV)-acetat erfolgte; die UV/Vis-Spektren nach der Oxidation von **2k,m** mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  unter analogen Bedingungen stimmten überein.

Tab. 2. Biphenylbildung bei der Oxidation der cyclischen Diacylhydrazine **2a,j,n** mit aktiviertem  $\text{MnO}_2$  in Benzol

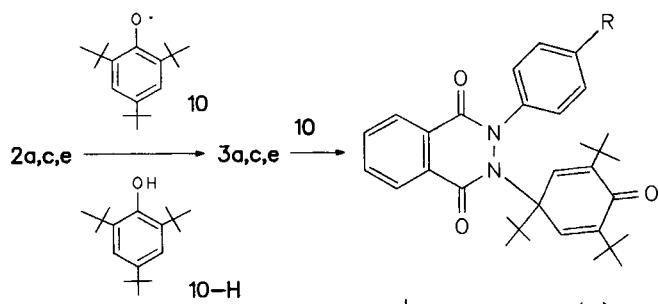
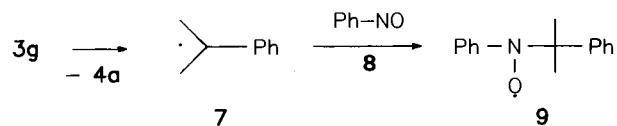
Verb.	Temp. [°C]	Rkt.-zeit	Biphenyl <sup>[a]</sup> (Mol-% bez. auf <b>2</b> )
<b>2a</b>	25	5 d	7.0
<b>2j</b>	25	5 d	8.5
<b>2n</b>	25	5 d	2.5
<b>2n</b>	80	6 h	Spur
<b>2n</b>	80	21 h	6.5
<b>2n</b>	80	4 d	65.0

<sup>[a]</sup> Mittels GC bestimmt.

Ebenfalls gelang es, **4b** mit Isopren zum Diels-Alder-Addukt **6**<sup>[18]</sup> abzufangen.

Da die  $\beta$ -Spaltung der arylsubstituierten Hydrazyle **3a,j,n** erst bei ca.  $80^\circ\text{C}$  merklich einsetzt, waren die entsprechenden Azoverbindungen **4a-c** wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit in diesen Fällen nicht mehr nachweisbar.

Das durch  $\text{PbO}_2$ -Oxidation von **2g** erzeugte Hydrazyl **3g** liefert durch  $\beta$ -Spaltung Cumylradikale (**7**). Diese wurden mit Nitrosobenzol (**8**) abgefangen. Das gebildete Spinaddukt **9** wurde ESR-spektroskopisch identifiziert [ $g = 2.0059$ ,  $a_N = 1.15$ ,  $a_H = 0.24$  (3 H),  $a_H = 0.09$  mT (2 H)].



11	R	Ausb. (%)
a	H	60
c	$\text{OCH}_3$	65
e	$\text{NO}_2$	55

Die beobachtete neuartige  $\beta$ -Spaltungsreaktion der 1,2-Diacylhydrazyle **3**<sup>[19]</sup> ist die Umkehrreaktion der von Alberti und Pedulli<sup>[11]</sup> untersuchten Addition von C-Radikalen an die cyclische Diacylazoverbindungen **4c**.

Neben Dimerisation, H-Abstraktion und  $\beta$ -Spaltung der Hydrazyle **3** haben wir eine weitere, für diese Radikale ty-

pische Reaktion beobachtet. Oxidiert man die Diacylhydrazine **2a,c,e** mit dem stabilen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy (10) in Benzol oder in Chlorbenzol bei Raumtemperatur (Argon), werden die *p*-chinolinen Radikalabsangprodukte 11 isoliert. Diese als kristalline Substanzen isolierbaren Radikalkombinationsprodukte zerfallen schon beim leichten Erwärmen wieder in die Ausgangsradikale<sup>[20]</sup>.

## Experimenteller Teil

**Schmelzpunkte:** Mikroheiztisch Boetius, unkorrigiert. — **IR:** Specord 71/IR, Fa. Carl Zeiss Jena. — **NMR:** Bruker HX-90R, HMDS = Hexamethydisiloxan als int. Standard. — **ESR:** Bruker ER 200E-SRG, Simulation: Bruker Data System ER-140. — **MS:** Varian CH-6. — **UV/Vis:** Perkin Elmer UV/Vis-Spektrometer 556. — **DC:** DC-Fertigplatten Silufol®, Fa. Kavalier, CSFR, Laufmittel Cyclohexan/Essigester (1:1, 3:1). Nachweis der Substanzen durch a) I<sub>2</sub>-Kammer, b) UV-Lampe, c) Besprühen mit 1proz. Ninhydrin-Lösung in Ethanol. — **GC:** Giede-Gaschromatograph GSCHF-18.3. — Die Synthese der Ausgangsstoffe **2a–q** erfolgte nach Literaturvorschriften<sup>[6–8,18]</sup>. Die <sup>15</sup>N-markierte Verbindung **2b** wurde analog zur Vorschrift für **2a** hergestellt. <sup>15</sup>N-markiertes Phenylhydrazin wurde aus <sup>15</sup>N-Anilin (95% <sup>15</sup>N, Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof) durch Diazotierung mit NaNO<sub>2</sub> und anschließende Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> erhalten. Alle Substanzen waren DC- und elementaranalytisch rein, die Schmelzpunkte entsprachen den Literaturdaten.

**Vorbereitung der ESR-Proben:** Jeweils ca. 0.3 ml einer 10<sup>–2</sup> M Lösung der Hydrazine **2a–q** in Benzol, Chlorbenzol oder Dichlormethan wurden mit 10 mg PbO<sub>2</sub> oder Pb(IV)-acetat versetzt, mit O<sub>2</sub>-freiem N<sub>2</sub> gespült, geschüttelt und anschließend direkt ESR-spektroskopisch vermessen. Zur Erzeugung von **3nO** wurden zusätzlich 10 µl frisch destilliertes *tert*-Butylhydroperoxid (ca. 98proz.; iodometrische Titration) zugesetzt.

**3,3'-Diphenyl-2,2'-(3H,3'H)-biphtalazin-1,1',4,4'-tetron (5a):** 1.19 g (5.00 mmol) **2a** wurden mit 2.0 g PbO<sub>2</sub> und 1.0 g trockenem MgSO<sub>4</sub> in 100 ml wasserfreiem Toluol unter Ar solange geschüttelt, bis kein **2a** mehr nachweisbar war (DC-Kontrolle). Anschließend wurde filtriert und der feste Rückstand mehrmals mit ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit Wasser geschüttelt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde nach Filtrieren im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Toluol/n-Hexan umgefällt. Gelblich-weißer amorpher Feststoff, Ausb. 0.96 g **5a** (80%), Schmp. 95–98 °C (Zers.). — **IR (KBr):** ν = 1660 bis 1650 cm<sup>–1</sup> (CO). — **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ(HMDS) = 6.8–8.7 (m, Aromat).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (474.5) Ber. C 70.88 H 3.82 N 11.81  
Gef. C 71.10 H 3.85 N 11.70  
Molmasse 450 (kryoskop. in Benzol)

**Zersetzung von 5a in Toluol:** Eine Lösung von 0.50 g (2.1 mmol) **5a** in 20 ml Toluol wurde unter Ar unter Rückfluß solange erhitzt, bis kein **5a** mehr nachweisbar war (DC-Kontrolle). Nach dem Abkühlen wurden die ausgefallenen Kristalle (**2a**) abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.45 g **2a** (90%), Schmp. 214–216 °C (keine Schmelzpunktdepression mit authentischem **2a**).

In der Mutterlauge wurden mittels HPLC 94% (ber. auf **5a**) Bibenzyl nachgewiesen. Isoliert wurden aus der Mutterlauge nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (30 x 300 mm, Kieselgel 60, Fa. Merck., Laufmittel Benzol) 0.30 g reines Bibenzyl (80%).

**Nachweis von Biphenyl bei der Oxidation von 2a in Benzol:** 1.19 g (5.00 mmol) **2a** wurden unter Ar mit 2 g PbO<sub>2</sub> und 1 g MgSO<sub>4</sub> in

100 ml Benzol bei Raumtemp. geschüttelt. Nach vollständigem Umsatz von **2a** (DC-Kontrolle) wurde die Reaktionslösung gaschromatographisch untersucht (3 m Silicongummi, 15% auf Porolith, interner Standard Benzylalkohol). Ausb. 0.07 mol Biphenyl pro mol **2a**.

Die Reaktionslösung wurde anschließend im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand mehrmals aus Benzol/n-Hexan umgefällt. Ausb. 0.37 g des Tetrazans **5a** (75%), Misch.-Schmp. mit authentischem **5a**: keine Depression.

**Oxidation von 2a,j,n mit MnO<sub>2</sub>**<sup>[16]</sup>: In einem Schlenkgefäß wurden Lösungen von jeweils 0.50 mmol der Hydrazine in 10 ml Benzol mit der zehnfachen molaren Menge aktiviertem MnO<sub>2</sub> und 0.30 g MgSO<sub>4</sub> versetzt. Anschließend wurde die Suspension 4–5 d bei Raumtemp. unter Ar geschüttelt. Danach konnte dünnenschichtchromatographisch Biphenyl in den Reaktionsgemischen nachgewiesen werden. Diese wurden nach Absaugen der Feststoffe auf 3–4 ml eingeengt und gaschromatographisch analysiert. Folgende Biphenylmengen wurden gebildet: Aus 119 mg (0.5 mmol) **2a** – 5 mg (7.2%) Biphenyl, aus 116 mg (0.5 mmol) **2j** – 6 mg (8.5%) Biphenyl, aus 126 mg (0.5 mmol) **2n** – 2 mg (2.5%) Biphenyl.

**Oxidation von 1,4-Diphenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (2n) mit MnO<sub>2</sub>**<sup>[16]</sup> bei 80 °C: 1.00 g **2n** (3.95 mmol) wurden zusammen mit 10 g MnO<sub>2</sub> und 2 g MgSO<sub>4</sub> in 30 ml absol. Benzol unter Rückfluß (Ar) erhitzt. Nach 6 h wurde die erste Probemenge entnommen und das entstandene Biphenyl mittels DC nachgewiesen (GC: Spuren). Nach 12 h wurde eine weitere Probe entnommen, und der Biphenylgehalt wurde gaschromatographisch bestimmt (0.04 g, 6.5% Biphenyl). Es wurde insgesamt 4 d erhitzt. Der Ansatz enthielt dann ca. 0.40 g Biphenyl (65%). Die gaschromatographische Analyse erfolgte wie oben.

**Oxidation von 4,4-Diethyl-1-methylpyrazolidin-3,5-dion (2k) mit Blei(IV)-acetat:** Eine Lösung von 0.03 g **2k** in 5 ml HClO<sub>4</sub> (70proz.) wurde mit 5 ml Benzol überschichtet, mit 0.3 g Blei(IV)-acetat versetzt und geschüttelt. Anschließend wurde die blaue Benzolphase sofort abgetrennt und UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 647 \text{ nm}$ ) stimmte mit der aus **2m** unter gleichen Bedingungen erhaltenen Azoverbindungen **4b** überein<sup>[17,21,22]</sup>. Die aus **2k** erhaltene Benzollösung wurde mit 0.5 ml Isopren versetzt: sofortige Entfärbung. Durch DC-Vergleich mit authentischem Material<sup>[18]</sup> (Cyclohexan/Essigester 1:3, Entwicklung mit I<sub>2</sub>) wurde als Reaktionsprodukt 8,8-Diethyl-3-methyl-1,6-diazabicyclo[4.3.0]non-3-en-7,9-dion (**6**) identifiziert.

**Phthalazindione 11a, c, e. Allgemeine Vorschrift der Oxidation:** Je 5.00 mmol der Verbindungen **2a,c,e** wurden in 100 ml wasserfreiem Chlorbenzol suspendiert. Unter Ar (Raumtemp.) wurde eine mit MgSO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknete Benzollösung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy (10) unter Röhren zugetropft. Nach bleibender Blaufärbung des Reaktionsgemisches (Verbrauch 2 mol **10** pro mol **2**) wurde das Lösungsmittelgemisch im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit n-Hexan extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten konnten 0.90 mol 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol (**10-H**) (pro mol **2**) zurückgewonnen werden, Schmp. 130 °C (Ethanol, keine Schmp.-Depression mit authentischem **10-H**). Der nach den Extraktionen mit n-Hexan zurückbleibende Feststoff wurde anschließend aus n-Hexan umkristallisiert.

**2,3-Dihydro-2-phenyl-3-(1,3,5-tri-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yl)phthalazin-1,4-dion (11a):** Ausb. 60%, Schmp. 163 °C (Zers.). — **IR (KBr):** ν = 2920 cm<sup>–1</sup> (CH), 1660, 1640, 1630 (CO). — **<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ(HMDS) = 1.12 (s, 27H, CH<sub>3</sub>) 6.85 (s, 2H, CH) 7.23–8.48 (m, 9H, Aromat). — **<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ (HMDS)

= 26.06, 29.36, 34.99, 42.48, 82.75, 123.26, 124.57, 126.7, 127.8, 128.35, 131.9, 133.1, 140.14, 147.8, 186.05.

$C_{32}H_{38}N_2O_3$  (498.6) Ber. C 77.00 H 7.63 N 5.62  
Gef. C 76.85 H 7.75 N 5.37

*2,3-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-3-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yl)phthalazin-1,4-dion (11c):* Ausb. 65%, Schmp. 145–147°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup> (CH), 1660, 1640, 1630 (CO). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (HMDS) = 26.06, 29.36, 34.99, 42.42, 55.48, 82.81, 113.73, 123.1, 125.89, 127.81, 130.0, 131.82, 132.96, 140.15, 147.8, 158.19, 186.05.

$C_{33}H_{40}N_2O_4$  (528.8) Ber. C 75.00 H 7.57 N 5.30  
Gef. C 74.40 H 7.73 N 5.45

*2,3-Dihydro-2-(4-nitrophenyl)-3-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yl)phthalazin-1,4-dion (11e):* Ausb. 55%, Schmp. 193–195°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup> (CH), 1660, 1640, (CO). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (HMDS) = 25.98, 29.38, 34.93, 42.65, 83.04, 123.5, 123.7, 127.9, 129.6, 130.2, 132.4, 133.8, 140.15, 148.1, 148.9, 158.4, 185.4.

$C_{32}H_{37}N_3O_5$  (543.6) Ber. C 70.60 H 6.86 N 7.59  
Gef. C 70.32 H 7.00 N 7.35

[<sup>1</sup>] IX. Mitteilung: M. Schulz, R. Kluge, B. V. Höll, J. Drewelies, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1983.

[<sup>2</sup>] M. Schulz, R. Kluge, S. Willscher, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 671.

[<sup>3</sup>] M. C. B. L. Shohoji, H. M. Novais, B. J. Herold, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 1259.

[<sup>4</sup>] W. Adam, O. de Lucci, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 762.

[<sup>5</sup>] Erwartete Kationen-Radikale ließen sich ESR-spektroskopisch auch dann nicht nachweisen, wenn direkt im ESR-Spektrometer in Gegenwart von TFA elektrochemisch oxidiert wurde — vgl. S. F. Nelson, S. C. Blackstock, D. T. Rumack, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3115, 3119.

[<sup>6</sup>] W. H. Pirkle, P. L. Gravel, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 808.

[<sup>7</sup>] P. L. Gravel, W. H. Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3335.

[<sup>8</sup>] W. H. Pirkle, P. L. Gravel, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1367.

[<sup>9</sup>] B. P. Roberts, J. M. Winter, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3575.

[<sup>10</sup>] H. Wamhoff, K. Wald, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1699.

[<sup>11</sup>] A. Alberti, G. F. Pedulli, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2544.

[<sup>12</sup>] A. T. Balaban, R. Istratiou, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1879, und dort zitierte Literatur [<sup>2</sup>].

[<sup>13</sup>] Balaban und Walter haben 2,2-Diaryl-1-(trifluoracetyl)-hydrazyle ESR-spektroskopisch untersucht. Durch <sup>15</sup>N-Markierung

wurde festgestellt, daß die kleinere N-Kopplungskonstante gegenüber früheren Veröffentlichungen dem N<sup>1</sup>-Atom zuzuordnen ist: U. Bologa, A. T. Balaban, N. Greco, M. Negoiata, M. T. Caproiu, R. I. Walter, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4176.

[<sup>14</sup>] M. Schulz, M. Reinhardt, E. Scharn, *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 1037.

[<sup>15</sup>] Hydrazin-oxyle wurden häufig mit Hydrazylen verwechselt, vgl. V. Malatesta, K. U. Ingold, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3311. Cyclische 1,2-Diacylhydrazin-oxyle wurden bisher lediglich postuliert [<sup>8</sup>]. Zur Oxidation der Diacylhydrazine **1** zu Hydrazin-oxylen vgl. L. Omelka, M. Reinhardt, R. Kluge, M. Schulz, *Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 243.

[<sup>16</sup>] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1104.

[<sup>17</sup>] UV/Vis-Daten von **4b** vgl. A. B. Ervin, A. Y. Lam, J. J. Maher, J. J. Blyskal, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4497.

[<sup>18</sup>] H. Stetter, P. Woernle, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 724, 150.

[<sup>19</sup>] Die  $\beta$ -Spaltung von Hydrazylen unter relativ milden Bedingungen ist bisher nicht bekannt. Goldschmidt beobachtete die Bildung von Triphenylcarbinol als Folgeprodukt der Zersetzung des 1,2-Diphenyl-1-(triphenylmethyl)hydrazys. Auch hier könnte eine  $\beta$ -Spaltung des Hydrazylens diskutiert werden: S. Goldschmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 44.

[<sup>20</sup>] Über Reaktionen der Addukte **11** und analoger Systeme wird demnächst berichtet.

[<sup>21</sup>] Pirkle und Gravel [<sup>6</sup>] schrieben die bei der Oxidation von **21** beobachtete grüne Farbe ( $\lambda_{\text{max}} = 646$  nm) dem Hydrazyl **31** zu (vgl.  $\lambda_{\text{max}} \mathbf{3j} = 487$  nm).

[<sup>22</sup>] Zur UV/Vis-Spektroskopie von Hydrazylen: R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1923.

[50/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**2a:** 5439-98-5 / **2b:** 140902-29-0 / **2c:** 53638-98-5 / **2d:** 68763-82-6 / **2e:** 93716-69-9 / **2f:** 103724-31-8 / **2g:** 61446-39-7 / **2h:** 1445-69-8 / **2i:** 1698-54-0 / **2j:** 1732-61-2 / **2k:** 53446-01-8 / **2l:** 64739-63-5 / **2m:** 4744-72-3 / **2n:** 34874-03-8 / **2o:** 15988-11-1 / **2p:** 2210-63-1 / **2q:** 55228-09-6 / **3a:** 61446-38-6 / **3b:** 140902-30-3 / **3c:** 140902-31-4 / **3d:** 140902-32-5 / **3e:** 140902-33-6 / **3f:** 140902-34-7 / **3g:** 61446-40-0 / **3h:** 140902-35-8 / **3i:** 61446-41-1 / **3j:** 64739-56-6 / **3k:** 140902-36-9 / **3l:** 64739-58-8 / **3m:** 140902-37-0 / **3n:** 64739-49-7 / **3o:** 80540-38-1 / **3p:** 140902-38-1 / **3q:** 140902-39-2 / **3n0:** 140902-40-5 / **4a:** 20116-64-7 / **4b:** 21367-52-2 / **4c:** 4233-33-4 / **5a:** 140902-41-6 / **6:** 21367-60-2 / **8:** 586-96-9 / **10:** 2525-39-5 / **11a:** 140902-42-7 / **11c:** 140902-43-8 / **11e:** 140902-44-9 / PhPh: 92-52-4 /  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ : 78-79-5