

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 6 · SEITE 2157–2570

Dieses Heft wurde am 4. Juni 1985 ausgegeben.

---

## 1,2,4,5-Tetrazin-1(2*H*)-yl-Radikale

*Franz Alfred Neugebauer\** und *Rolf Siegel*

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 5. Juni 1984

---

1,2,4,5-Tetrazin-1(2*H*)-yl-Radikale (**2**) lassen sich durch Dehydrierung entsprechender 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine (**6**) mit Bis(4-methylphenyl)aminyl erzeugen. Die Konstitution dieser neuartigen persistenten Radikale wurde durch ESR-spektroskopische Untersuchung markierter Derivate gesichert.

### 1,2,4,5-Tetrazin-1(2*H*)-yl Radicals

1,2,4,5-Tetrazin-1(2*H*)-yl radicals (**2**) can be generated by dehydrogenation of corresponding 1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazines (**6**) with bis(4-methylphenyl)aminyl. The structure of these new persistent radicals was confirmed by ESR studies of labelled derivatives.

---

Zwischen dem 1,2,4,5-Tetrazin-Radikalanion (**1**) und dem 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-Radikalkation (**3a**) läßt sich als erste Protonierungsstufe ein ungeladenes 1,2,4,5-Tetrazin-1(2*H*)-yl-Radikal (**2a**) formulieren, das strukturelle Parallelen zu Verdazylen (z. B. **4**) aufweist. Bei beiden Radikaltypen handelt es sich um „7- $\pi$ -Elektronen“-1,2,4,5-Tetrazin-Derivate, die als charakteristisches Strukturelement eine Hydrazyl-Funktion enthalten. Die Radikationen **1** und **3a** und insbesondere zahlreiche substituierte Vertreter sind ESR-spektroskopisch eingehend untersucht worden<sup>1-9</sup>). Über die Eigenschaften der Neutralradikale vom Typ **2** dagegen ist, wenn man von Radikalen der Konstitution **5** absieht, bisher offenbar nichts bekannt.

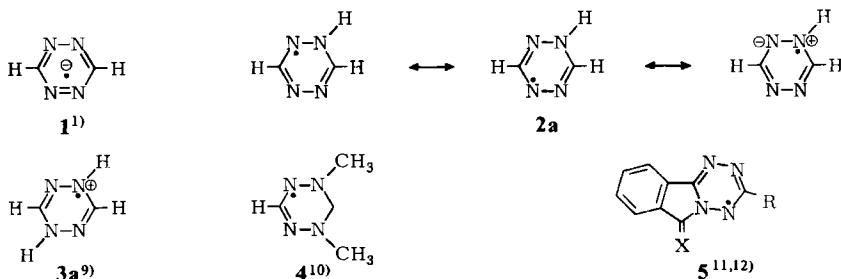
Im Zusammenhang mit Arbeiten über Dihydrötetrazine<sup>9</sup>) beobachteten wir, daß 1,4-Dihydro-1-methyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**6c**) bei der Umsetzung mit Bis(4-methylphenyl)aminyl (BMA; erzeugt durch photolytische Dissoziation des entspre-

Chem. Ber. **118**, 2157–2163 (1985)

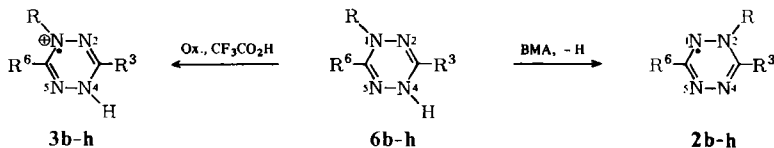
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

0009–2940/85/0606–2157 \$ 02.50/0

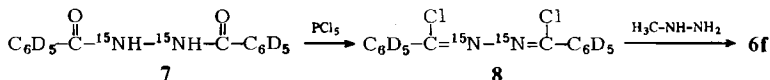
chenden Hydrazins) ein persistentes Radikal bildet, für das eine 1,2,4,5-Tetrazin-1(2H)-yl-Konstitution (**2c**) in Frage kam. Das schlecht aufgelöste ESR-Spektrum ließ jedoch eine Konstitutionszuordnung nicht zu. Wir berichten hier über Versuche, die beobachtete Radikalspezies mit Hilfe modifizierter Substitution und Isotopenmarkierung ESR-spektroskopisch zu charakterisieren.



Bei der Radikalerzeugung gingen wir von den 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen **6b–h** aus. **6b, d, e** und **g** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Tetrazine mit Methyl-, [ $D_3$ ]Methyl- bzw. Benzylmagnesiumbromid hergestellt. Die  $^{15}N$ -markierten Tetrazin-Derivate **6f** und **h** erhielten wir analog zur Tetrazinsynthese von *Stollé*<sup>13)</sup>: **7**  $\rightarrow$  **8**  $\rightarrow$  **6f**, und **h** durch Umsetzung von [ $^{14}N_2$ ]-**8** mit [ $2-^{15}N$ ]Benzylhydrazin<sup>14)</sup>. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **6h** zeigt neben den Benzylprotonen nur eine scharfe NH-Resonanz ( $\delta = 9.23$ ). Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß bei *N,N'*-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen die 1,4-Dihydroform thermodynamisch bevorzugt ist<sup>9)</sup>. Eine Anwesenheit von 1,2-Dihydro-Tautomeren ( $> 1\%$ ) hätte sowohl bei einer langsamen als auch bei einer schnellen Tautomerisierung zu einer  $^1H$ - $^{15}N$ -Aufspaltung des entsprechenden NH-Signals geführt. Alle Ausgangsverbindungen ließen sich nach Zusatz einer  $\approx$  äquivalenten Menge von Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin durch kurzes Belichten (300 nm, 15 s) der Lösungen zu den entsprechenden Radikalen dehydrieren.



	R	R <sup>3</sup> = R <sup>6</sup>		R	R <sup>3</sup> = R <sup>6</sup>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> 4,5- <sup>15</sup> N <sub>2</sub>
<b>c</b> <sup>9)</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>g</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	<b>h</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> 1- <sup>15</sup> N ( <b>2h</b> ) bzw. 2- <sup>15</sup> N ( <b>3h, 6h</b> )
<b>e</b>	CD <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>			



Die Deuterierung der Phenylreste in **2c** führt, wie das ESR-Spektrum von **2d** in Abb. 1 zeigt, aufgrund der Eliminierung der kleinen Phenylprotonen-Kopplungen zu einer wesentlich besseren Auflösung. Durch diese Substitution wird die Analyse der ESR-Spektren von **2d–h** erheblich erleichtert. Neben der Methylprotonen-Kopplung, die sich mit Hilfe von **2e** [ $a(\text{H}_{\text{CH}_3})/a(\text{D}_{\text{CD}_3}) = 6.45/0.98 = 6.58$ ; gyromagnetisches Verhältnis 6.51] eindeutig identifizieren läßt (vgl. auch **2g** in Tab. 1), findet man im ESR-Spektrum von **2d** eine innerhalb der Linienbreite gleichgroße Kopplung von 6.05 G für zwei Stickstoffatome, eine vergleichbar große Stickstoffkopplung von 6.90 G und eine deutlich kleinere Stickstoffkopplung von 2.55 G. Das  $^{15}\text{N}$ -Derivat **2f** [ $a(^{15}\text{N})/a(^{14}\text{N}) = 3.55/2.55 = 1.39$  bzw.  $8.60/6.05 = 1.42$ ; gyromagnetisches Verhältnis 1.40] zeigt, daß die kleine und eine der  $\approx 6$ -G-Kopplungen in den ESR-Spektren von **2b–e**, **g** und **h** zu den Stickstoffatomen 4 und 5 gehören. Vergleiche mit ESR-Daten von Hydrazonyl-Radikalen ( $-\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{C}^{15}$ ) legen nahe, die deutlich kleinere Kopplung dem Stickstoffatom 4 zuzuweisen. Mit dieser Zuordnung stimmen auch die Ergebnisse einer *McLachlan*-Rechnung (vgl. Tab. 2) überein. Die Zugehörigkeit der beiden restlichen Stickstoffkopplungen folgt eindeutig aus der 1- $^{15}\text{N}$ -Markierung in **2h**. Die gefundene  $^{15}\text{N}$ -Kopplung von 10.15 G [ $a(^{15}\text{N})/a(^{14}\text{N}) = 10.15/7.05 = 1.44$ ] ergibt, daß die  $\approx 7$ -G-Kopplung der Radikale **2b–g** dem Stickstoffatom 1 zuzuordnen ist.

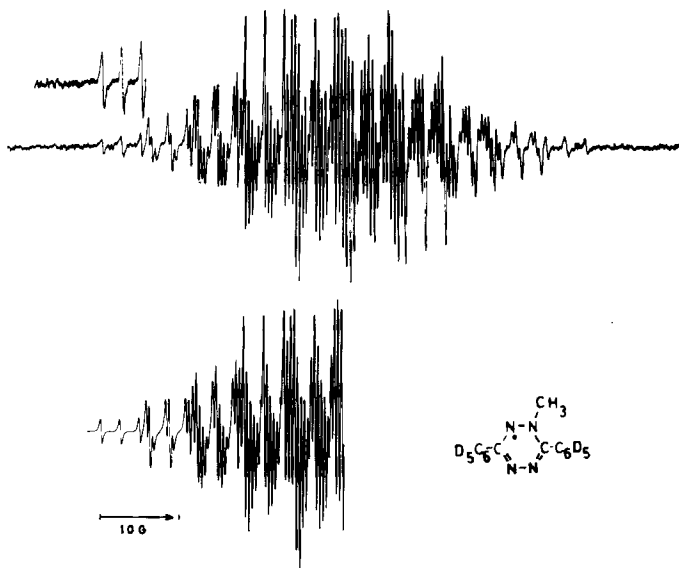


Abb. 1. ESR-Spektrum von **2d** in Benzol bei Raumtemperatur; darunter simuliert (Linienbreite 0.25 G)

Die Phenylsubstituenten an den Ringkohlenstoffatomen 3 und 6 tragen sicher zur Beständigkeit der Radikale **2c–h** bei. Da das einfach besetzte Orbital dieser Radikale an C-3 und C-6 Knoten besitzt, sollte der Ersatz der Phenylreste durch Wasserstoff die Eigenschaften des 1,2,4,5-Tetrazin-1(2H)-yl-Systems nicht grundsätzlich ändern. Dies

wird auch tatsächlich beobachtet. Die Dehydrierung der entsprechenden Ausgangsverbindung **6b** ergibt ebenfalls ein persistentes Radikal. **2b** ist das einfachste Derivat des Stammradikals **2a**. Im ESR-Spektrum von **2b** (vgl. Abb. 2) findet man für die Wasserstoffatome in 3- und 6-Stellung erwartungsgemäß nur eine sehr kleine Kopplung,  $a(\text{H}_{\text{CH}}) = 0.53 \text{ G}$ .

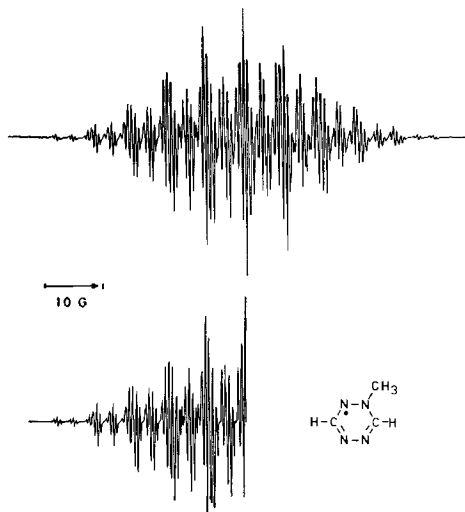


Abb. 2. ESR-Spektrum von **2b** in Toluol bei 240 K; darunter simuliert (Linienbreite 0.16 G)

Tab. 1. ESR-Kopplungen (Gauß) der 1,2,4,5-Tetrazin-1(2H)-yl-Radikale **2b**, **d** – **h** in Toluol bei Raumtemperatur

	$a(\text{N}^1)$	$a(\text{N}^4)$	$a(\text{N}^{2,5})$	andere
<b>2b</b> <sup>a)</sup>	6.95	2.82	6.37, 6.23	6.95 [ $a(\text{H}_{\text{CH}_2})$ , 3H], 0.53 [ $a(\text{H}_{\text{CH}})$ , 2H]
<b>2d</b> <sup>b)</sup>	6.90	2.55	6.05 (2N)	6.45 [ $a(\text{H}_{\text{CH}_3})$ , 3H]
<b>2e</b>	6.95	2.55	6.05 (2N)	0.98 [ $a(\text{D}_{\text{CD}_3})$ , 3D]
<b>2f</b>	6.90	3.55 <sup>c)</sup>	6.05, 8.60 <sup>c)</sup>	6.50 [ $a(\text{H}_{\text{CH}_3})$ , 3H]
<b>2g</b>	7.05	2.40	6.25 (2N)	3.80 [ $a(\text{H}_{\text{CH}_2})$ , 2H]
<b>2h</b>	10.15 <sup>c)</sup>	2.40	6.25 (2N)	3.80 [ $a(\text{H}_{\text{CH}_2})$ , 2H]

a) 240 K. – b) In Benzol. – c)  $a(^{15}\text{N})$ .

Die ESR-Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die  $g$ -Faktoren von **2b** – **h** bei 2.0039 ( $\pm 0.0001$ ) liegen im typischen Bereich (2.0034 – 2.0040)<sup>16)</sup> der  $g$ -Werte von Hydrazyl-Radikalen und ihren Derivaten (z. B. Hydrazidinylen, Verdazyle, usw.). Alle ESR-Daten, sowohl die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten als auch die  $g$ -Faktoren, sind mit einer 1,2,4,5-Tetrazin-1(2H)-yl-Konstitution der erzeugten Radikale in Übereinstimmung. Entsprechend den dominierenden Resonanzformen von **2a** sind die Stickstoffatome N-1, -2 und -5 Zentren hoher Spindichte (vgl. Tab. 2). Der alkylsubstituierte dreibindige Stickstoff N-2 liegt wie die entsprechenden Stickstoffatome in Ver-

dazylen mit Elektronenakzeptor-Brücken<sup>17)</sup> planar bzw. sp<sup>2</sup>-hybridisiert vor. Aus dem Vergleich der Methylprotonen- (2d) und der Methylenprotonen-Kopplung (2g) folgt weiterhin, daß die Phenylgruppe des CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Restes in 2g offenbar aus sterischen Gründen in eine zur Tetrazinyl-Ringebene orthogonale Lage abgedrängt wird. 2b–h sind in Lösung tagelang beständig. ESR-Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur (310–220K) ergaben keinen Hinweis auf eine Dimerisierung. Die persistenten Radikale 2b–h liegen offenbar monomer vor.

Tab. 2. Vergleich der aus den experimentellen Kopplungskonstanten  $a(i)$  nach  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -27\text{G}^{18)}$  und  $a(\text{N}) = 28.6\text{G}^{1)}$  ermittelten Spindichten  $\rho_i$  und den nach *McLachlan*<sup>19)</sup> berechneten Spindichten  $\rho_i^{\text{a)}$  des 2-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yls (2b)

Position	$a(i)_{\text{exp}} [\text{G}]$	$ \rho_i $	$\rho_i^{\text{a)}$
1	6.95	0.24	0.31
2	≈ 6.3	0.22	0.30
3	0.53	0.02	-0.07
4	2.82	0.10	0.23
5	≈ 6.3	0.22	0.31
6	0.53	0.02	-0.08

<sup>a)</sup> $\text{N}(1,4,5): \alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 0.9\beta_{\text{CC}}; \text{N}(2): \alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.25\beta_{\text{CC}}; \alpha_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = \alpha_{\text{C}} + 1.94\beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(2)\text{C}(3)} = 0.9\beta_{\text{CC}}; \beta_{\text{N}(2)\text{CH}_3} = 0.6\beta_{\text{CC}}; \lambda = 1.2.$

Die Ausgangsverbindungen 6b–h lassen sich wie andere 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine<sup>5,6,8,9)</sup> in saurer Lösung leicht zu beständigen Radikalkationen oxidieren, die aufgrund fehlender Symmetrie jedoch sehr komplexe ESR-Spektren liefern. Wir haben deshalb von einer Untersuchung der Radikalkationen 3b–h vorläufig abgesehen.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker-Spectrospin WP-80. – Massenspektren: Du Pont 21-492. – ESR-Spektren: Varian V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser).

*Erzeugung der Radikale 2b–h:* Die Lösung von 1–2 mg Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin und 1–2 mg Ausgangsverbindung 6b–h in ≈ 1 ml Toluol oder Benzol wurde im ESR-Röhrchen 10 min mit Stickstoff gespült. Anschließend Bestrahlung der Lösung mit Licht der Wellenlänge 300 nm (5–15 s) lieferte das entsprechende Neutralradikal 2b–h.

*1,4-Dihydro-1-methyl-1,2,4,5-tetrazin (6b):* Zur Lösung von 492 mg (6.0 mmol) 1,2,4,5-Tetrazin in 30 ml Diethylether wurden unter Stickstoff und Rühren bei 0°C 1.50 g (9.0 mmol) Methylmagnesiumiodid in 10 ml Diethylether getropft. Nach 30 min Rühren setzten wir der Reaktionsmischung zur Hydrolyse 1.07 g Ammoniumchlorid in 20 ml Wasser zu und extrahierten die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether. Die vereinigten Etherlösungen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und abgedampft. Den Rückstand trennten wir chromatographisch über Kieselgel auf. Laufmittel Dichlormethan: rote Zone, 1,2,4,5-Tetrazin. Laufmittel Essigsäure-ethylester: gelbe Zone; die nachfolgende nahezu farblose Zone lieferte nach Abdampfen der entsprechenden Fraktionen ein gelbliches Öl (6b); aus Diethylether 24 mg gelbliche Kristalle vom Schmp. 19°C. 6b zersetzt sich innerhalb weniger Tage. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 2.84$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.53 (d,  $J = 1.3$  Hz; 1H, CH), 6.71 (d,  $J = 1.3$  Hz; 1H, CH), 8.29 (br. s; 1H, NH). – MS:  $m/e = 98$  (100%, M<sup>+</sup>).

3,6-Di[ $D_3$ ]phenyl-1,2,4,5-tetrazin wurde ausgehend von [ $D_6$ ]Benzol  $\rightarrow$  [ $D_5$ ]Nitrobenzol  $\rightarrow$  [ $D_5$ ]Anilin  $\rightarrow$  [ $D_5$ ]Benzonitril analog Lit.<sup>20</sup> erhalten; Schmp. 197 °C. – MS:  $m/e = 244$  (11%,  $M^+$ ), 108 (100%,  $C_7D_5N$ ).

1,4-Dihydro-1-methyl-3,6-di[ $D_3$ ]phenyl-1,2,4,5-tetrazin (**6d**): Zur Lösung von 244 mg (1.0 mmol) 3,6-Di[ $D_3$ ]phenyl-1,2,4,5-tetrazin in 30 ml Dichlormethan wurden unter Rühren 208 mg (1.25 mmol) Methylmagnesiumiodid in 5 ml Diethylether getropft. Anschließend hydrolysierten wir das Reaktionsprodukt mit 1.07 g Ammoniumchlorid in 20 ml Wasser. Die organische Phase wurde nach Waschen mit Wasser über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol/Benzin (30–40 °C) 180 mg (69%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 158–159 °C (Zers.; nichtdeuterierte Verbindung Schmp. 159 °C<sup>21</sup>). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 2.89$  (s; 3H,  $CH_3$ ), 9.17 (s; 1H, NH). – MS:  $m/e = 260$  (100%,  $M^+$ ).

1,4-Dihydro-1-[ $D_3$ ]methyl-3,6-di[ $D_3$ ]phenyl-1,2,4,5-tetrazin (**6e**) wurde unter Verwendung von [ $D_3$ ]Methylmagnesiumiodid analog **6d** hergestellt; Schmp. 158–159 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 9.18$  (s; NH). – MS:  $m/e = 263$  (100%,  $M^+$ ).

1-Benzyl-1,4-dihydro-3,6-di[ $D_3$ ]phenyl-1,2,4,5-tetrazin (**6g**): 244 mg (1.0 mmol) 3,6-Di[ $D_3$ ]phenyl-1,2,4,5-tetrazin in 30 ml Dichlormethan wurden mit 245 mg (1.25 mmol) Benzylmagnesiumumbromid in 5 ml Diethylether wie bei **6d** umgesetzt. Der Abdampfrückstand lieferte aus Hexan 175 mg (52%) gelbe Kristalle vom Schmp. 145–147 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 4.41$  (s; 2H,  $CH_2$ ), 7.27 (s; 5H, Phenyl), 9.22 (s; 1H, NH). – MS:  $m/e = 336$  (45%,  $M^+$ ).

$C_{21}H_8D_{10}N_4$  (336.5) Ber. C 74.96 H + D 8.39 N 16.65 Gef. C 74.85 H + D 8.38 N 16.68

1,2-Di[ $D_3$ ]benzoyl-[ $^{15}N_2$ ]hydrazin (**7**) wurde analog Lit.<sup>22</sup> aus [ $^{15}N_2$ ]Hydrazin (Merck Sharp & Dohme) und [ $D_3$ ]Benzoylchlorid hergestellt.

1,2-Bis(chlor-[ $D_3$ ]phenylmethyl)-[ $^{15}N_2$ ]hydrazin (**8**) erhielten wir nach Stollé<sup>13</sup> aus der Umsetzung von **7** mit Phosphorpentachlorid.

1,4-Dihydro-1-methyl-3,6-di[ $D_3$ ]phenyl-[4,5- $^{15}N_2$ ]-1,2,4,5-tetrazin (**6f**): 270 mg (0.93 mmol) **8** und 0.4 ml ( $\approx 8$  mmol) Methylhydrazin in 25 ml Benzol wurden 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Den Abdampfrückstand der vereinigten Filtrate trennten wir chromatographisch über Kieselgel mit Benzol/Essigsäure-ethylester (3:1) auf. Der Abdampfrückstand der gelben Fraktion lieferte aus Benzol/Benzin (30–40 °C) 120 mg (49%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 158–159 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 2.91$  (s; 3H,  $CH_3$ ), 9.20 (dd,  $^1J(H-^{15}N) = 88.0$  Hz,  $^2J(H-^{15}N-^{15}N) = 5.1$  Hz; 1H, NH). – MS:  $m/e = 262$  (100%,  $M^+$ ).

$C_{15}H_4D_{10}N_2^{15}N_2$  (262.4) Ber. C 68.67 H + D 9.22 N +  $^{15}N$  22.11  
Gef. C 68.96 H + D 9.19 N +  $^{15}N$  22.68

1-Benzyl-1,4-dihydro-3,6-di[ $D_3$ ]phenyl-[2- $^{15}N$ ]-1,2,4,5-tetrazin (**6h**): 287 mg (1.0 mmol) 1,2-Bis(chlor-[ $D_3$ ]phenylmethyl)hydrazin (analog Lit.<sup>13,22</sup> aus Hydrazin und [ $D_3$ ]Benzoylchlorid), 183 mg (1.5 mmol) [2- $^{15}N$ ]Benzylhydrazin<sup>14</sup> und 500 mg Triethylamin in 25 ml Benzol wurden wie bei **6f** umgesetzt. Die chromatographische Auftrennung über Kieselgel erfolgte mit Benzol/Essigsäure-ethylester (9:1). Der Abdampfrückstand der gelben Fraktion lieferte aus Benzol/Benzin (30–40 °C) 175 mg (52%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 147–148 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]DMSO, 80 MHz):  $\delta = 4.42$  (d,  $^3J(H-C-N-^{15}N) = 3.8$  Hz; 2H,  $CH_2$ ), 7.28 (s; 5H, Phenyl), 9.23 (s; 1H, NH). – MS:  $m/e = 337$  (100%,  $M^+$ ).

$C_{21}H_8D_{10}N_3^{15}N$  (337.5) Ber. C 74.74 H + D 8.36 N +  $^{15}N$  16.89  
Gef. C 74.57 H + D 8.51 N +  $^{15}N$  16.97

- 1) E. W. Stone und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1963).
- 2) A. Carrington, P. F. Todd und J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* **6**, 101 (1963).
- 3) E. T. Strom, G. A. Russell und R. Konaka, *J. Chem. Phys.* **42**, 2033 (1965).
- 4) G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K.-Y. Chang und G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4646 (1968).
- 5) F. Gerson und W. Skorianetz, *Helv. Chim. Acta* **52**, 169 (1969).
- 6) W. M. Tolles, W. R. McBride und W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2443 (1969).
- 7) H. Malkus, M. A. Battiste und R. M. White, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 479.
- 8) W. Skorianetz und E. sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1404 (1972).
- 9) F. A. Neugebauer, C. Krieger, H. Fischer und R. Siegel, *Chem. Ber.* **116**, 2261 (1983).
- 10) F. A. Neugebauer und R. Siegel, *Angew. Chem.* **95**, 329 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 320 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 457.
- 11) H.-J. Degen, S. Haller, K. Heeg und H. Neunhoeffer, *Chem. Ber.* **112**, 1981 (1979).
- 12) H. Neunhoeffer, *Lect. Heterocycl. Chem.* **6**, 69 (1982).
- 13) R. Stollé und K. Thomä, *J. Prakt. Chem.* **73**, 288 (1906).
- 14) V. Malatesta, D. Lindsay, E. C. Horswill und K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* **52**, 864 (1974); J. Fugger, J. M. Tien und I. M. Hunsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1843 (1955).
- 15) W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2295; *Hydrazonyl Radicals*, in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II.*, Bd. **9c1**, S. 92, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979.
- 16) *Hydrazyl Radicals*, in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II.*, Bd. **9c1**, S. 40, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979.
- 17) F. A. Neugebauer und H. Fischer, *Angew. Chem.* **92**, 766 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 724 (1980); *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 250 (1980).
- 18) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956); E. T. Strom, G. R. Underwood und D. Jurkowitz, *Mol. Phys.* **24**, 901 (1972).
- 19) A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- 20) R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 146 (1962).
- 21) O. P. Shvaika und V. I. Fomenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **200**, 134 (1971) [*Chem. Abstr.* **76**, 59542a (1972)].
- 22) *Org. Synthesis, Coll. Vol. II*, S. 208 (1948).

[187/84]