

6-Oxo- und 6-Thioxoverdazyle¹⁾

Franz A. Neugebauer*, Hans Fischer und Rolf Siegel

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

Eingegangen am 23. Oktober 1987

Eine Reihe beständiger 6-Oxo- (4a–p) und 6-Thioxoverdazyle (5a–g) konnten durch Dehydrierung der 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one (2a–p) bzw. der Thione (3a–g) erhalten werden. Diese Reaktion läßt sich auch auf die Darstellung von Diradikalen, z. B. 7 und 10, übertragen. Reduktion, Oxidation und Spektren der Radikale wurden untersucht. ESR-Ergebnisse werden eingehend diskutiert.

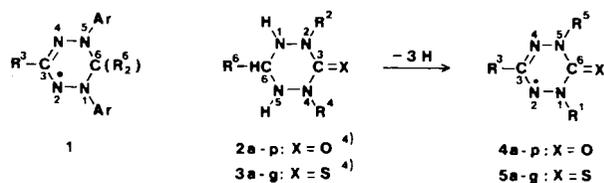
Alle bis jetzt bekannten Verdazyle (1) tragen an den endständigen Stickstoffatomen N-1 und N-5 des *cis,cis*-angeordneten HydrazidinyI-Systems Aryl- oder vergleichbar konjugierte Reste²⁾. Im Zusammenhang mit der Frage, in welchem Maße diese Substituenten die Eigenschaften der Verdazyle beeinflussen, interessierten wir uns für *N*-alkylsubstituierte Derivate. Verdazyle dieser Art sind nach den bekannten Verfahren²⁾ nicht zugänglich. Wir berichten hier über Darstellung und Eigenschaften 1,5-dialkylsubstituierter 6-Oxo- (4)³⁾ und 6-Thioxoverdazyle (5).

Darstellung

Bei der Suche nach geeigneten Ausgangsverbindungen haben wir eine überraschend einfache Darstellung für 2,4-dialkylsubstituierte 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one (2) und der entsprechenden Thione (3) gefunden⁴⁾. Die Dehydrierung von 2a–d und 2h–p mit Silberoxid oder Bleidioxid in organischen Solvenzien oder mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in Dimethylformamid in Gegenwart wäßriger Lauge liefert tiefgefärbige (gelbe, rote oder braune) Lösungen der 6-Oxoverdazyle 4a–d und 4h–p, die sich wie die 6-Thioxoverdazyle 5a–d leicht isolieren lassen. Letztere wurden durch Dehydrierung der entsprechenden Thionderivate 3a–d mit Eisen(III)-chlorid in Ameisensäure erhalten. Die kristallisierten Radikale bleiben bei –20°C und Lichtausschluß monatelang unverändert. Bei Raumtemperatur und Lichtzutritt jedoch zersetzen sich 4a, 4b, 5a und 5b schon nach wenigen Tagen. Weniger empfindlich sind die stabilen 3-arylsubstituierten Vertreter 4c, 4d, 4i–p, 5c und 5d. Aber auch diese werden wie 4a durch Röntgenbestrahlung verändert. Deshalb waren bisher alle Versuche, die Kristallstruktur eines dieser Radikale zu ermitteln, erfolglos. Die 1,5-dibenzylsubstituierten Radikale 4e–g und 5e–g zeigen im Vergleich zu den 1,5-Dimethyl-Derivaten eine deutlich geringere Beständigkeit und ließen sich nicht in reiner Form isolieren. Sie wurden durch Dehydrierung von 2e–g bzw. 3e–g mit Kaliumpermanganat in Dimethylformamid hergestellt und nach chromatographischer Reinigung in Lösung untersucht.

6-Oxo- und 6-Thioxoverdazyls¹⁾

A series of persistent 6-oxo- (4a–p) and 6-thioxoverdazyls (5a–g) could be obtained by dehydrogenation of corresponding 1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-ones (2a–p) and thiones (3a–g). This reaction can also be used for the preparation of diradicals, e.g. 7 and 10. Reduction, oxidation, and spectra of the radicals were investigated. The ESR results are discussed in detail.

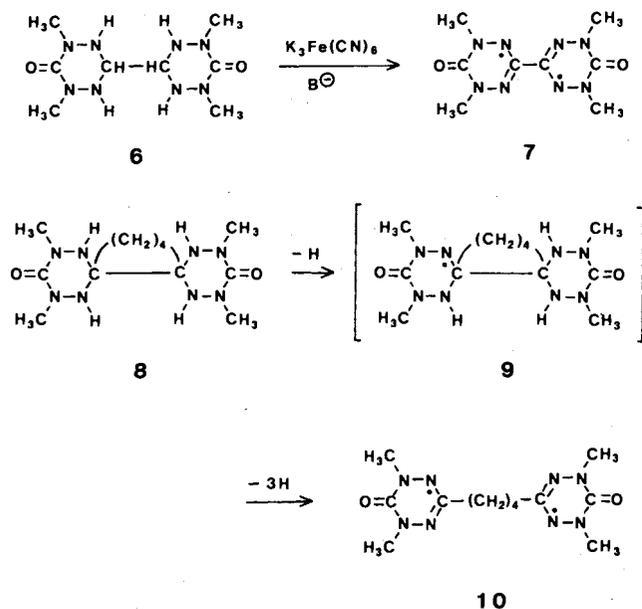


R ¹ = R ⁵ a)	R ³ a)		Schmp. °C (Zers.)		Schmp. °C (Zers.)
CH ₃	H	4a	52–53	5a	77–78
CH ₃	CH ₃	4b	79–80	5b	48–50
CH ₃	C ₆ H ₅	4c	72–73	5c	88–90
CH ₃	C ₆ D ₅	4d	71–73	5d	88–90
CH ₂ C ₆ H ₅	H	4e		5e	
CH ₂ C ₆ H ₆	CH ₃	4f		5f	
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4g		5g	
CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	4h	72–73		
CH ₃	1-Naphthyl	4i	89–90		
CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(2)	4k	30–32		
CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(2)	4l	88–89		
CH ₃	C ₆ H ₄ NH ₂ -(4)	4m	≈75		
CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	4n	86–87		
CH ₃	C ₆ H ₄ CN-(4)	4o	149–150		
CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	4p	139–140		

a) Für 2 und 3 steht R² = R⁴ bzw. R⁶.

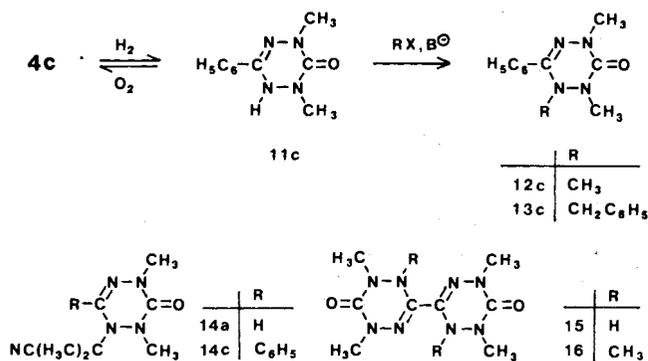
Mit Hilfe der neuen Synthese lassen sich auch Diradikale herstellen. So wurde z. B. das C-3, C-3'-verknüpfte Bisverdazyl 7, das in Form schwarzer Nadeln anfällt, durch Umsetzung von Glyoxal mit zwei mol 2,4-Dimethylcarbonohydrazid und anschließender Dehydrierung des gebildeten doppelten Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-Derivates 6 mit Kaliumhexacyanoferrat(III) erhalten. C-3, C-3'-verknüpfte Bisverdazyle liefert auch der Reaktionsweg 8 → 10. Alicyclische α-Diketone reagieren unter bestimmten Bedingungen mit zwei mol 2,4-Dimethylcarbonohydrazid unter Bildung doppelter Spiroverbindungen des Typs 8⁴⁾. Die Dehydrie-

rung von **8** lieferte unter Öffnung der zentralen C—C-Bindung direkt das entsprechende C-3, C-3'-verknüpfte Bisverdazyl **10** mit einer Tetramethylenbrücke. Im Verlauf der Dehydrierung wird offenbar zuerst ein Hydrazyl-Radikal **9** gebildet, dessen β -Fragmentierung zur Ringöffnung führt.



Chemische Eigenschaften

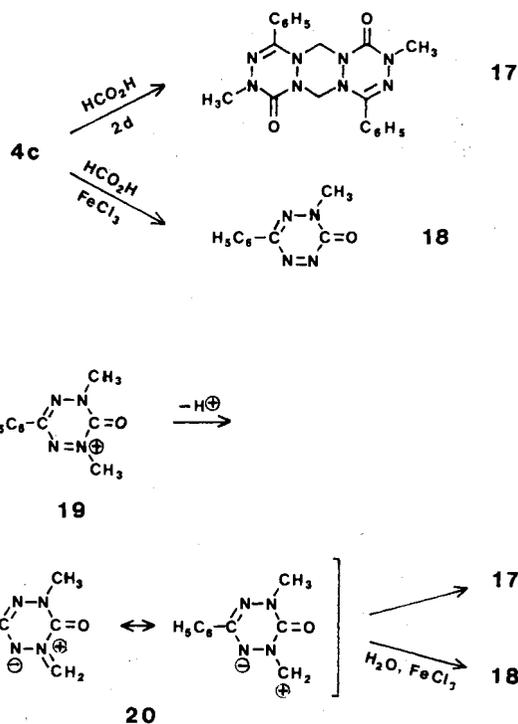
Die katalytische Hydrierung der Monoverdazyle mit Pd (PdO oder 5proz. Pd/BaSO₄), z. B. von **4c**, bricht nach Aufnahme von 0.5 Moläquiv. H₂ ab (Biradikale **7** und **10** 1.0 Moläquiv. H₂). Die farblosen Hydrierlösungen nehmen bei Luftzutritt die ursprüngliche Radikalfarbe wieder an. Bei rascher Aufarbeitung war es möglich, die Leukoverbindungen, z. B. **11c** und **15**, in nahezu reiner Form zu isolieren. **11c**, das eine NH-Funktion aufweist, ließ sich durch Methylierung bzw. Benzilylierung in die 1-Alkyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2*H*)-on-Verbindungen **12c** und **13c** überführen, die sauerstoffunempfindlich sind. Analoge Tetrazin-Derivate, **14a** bzw. **14c**, lieferte die Kombination der Verdazyle **4a** bzw. **4c** mit dem 1-Cyan-1-methylethyl-Radikal. Die Methylierung von **15** ergab das Dimethylderivat **16**.



Im Gegensatz zu den bekannten Verdazylen²⁾ zeigen 6-Oxo- (**4**) und 6-Thioxoverdazyle (**5**) in saurer Lösung, z. B. Ameisensäure, keine sichtbare Disproportionierung in farb-

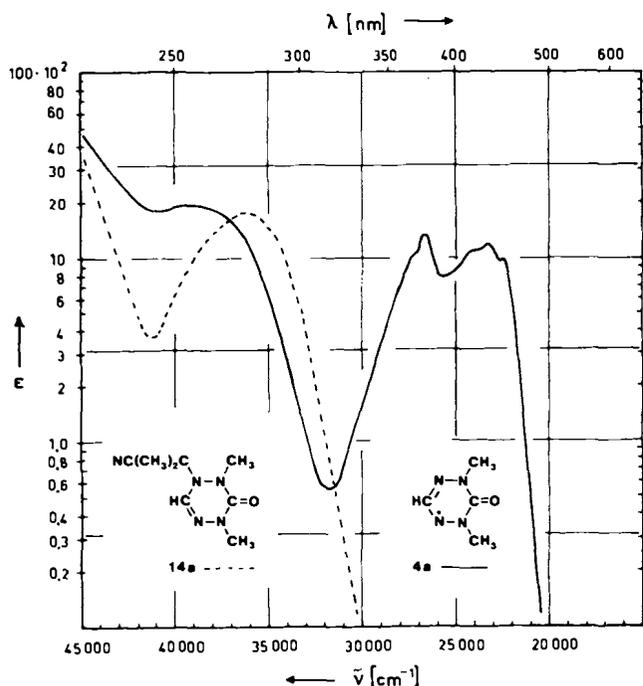
intives Verdazylum-Ion und Leukoverbindung. Bei längerem Stehenlassen (**2d**) der Lösung von **4c** in Ameisensäure kristallisierte eine farblose Verbindung (C₂₀H₂₀N₈O₂, 8%) aus, der wir auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums (zwei NCH₃-, zwei NCH₂N- und zwei C₆H₅-Gruppierungen) die Konstitution **17** zuordnen. Zusatz von FeCl₃ zur Lösung von **4c** in Ameisensäure führte zu einer kurzfristigen Farbvertiefung der Lösung. Aus der Reaktionsmischung ließ sich nur ein Produkt, das orangefarbene 2-Methyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2*H*)-on (**18**, 26%) isolieren. **18** bildet in Dimethylsulfoxid auf Zusatz von KO(CH₃)₃ ein beständiges Radikal anion mit den ESR-Daten: $g = 2.0041$ und $a(\text{H}) \approx a(\text{N}) \approx 5.4 \text{ G}$, 3H (CH₃) und 4N.

Die Bildung von **17** und **18** aus **4c** in saurer Lösung deutet darauf hin, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen offenbar das Verdazylum-Ion **19** in niedriger Konzentration auftritt, das sofort durch Deprotonierung in den Azomethinimin-1,3-Dipol **20** übergeht. Dimerisierung von **20** bzw. Hydrolyse von **20** in Gegenwart eines Oxidationsmittels würde zwanglos die Bildung der Produkte **17** und **18** erklären⁵⁾.



Physikalische Eigenschaften

Die 6-Oxo- und 6-Thioxoverdazyle sind gelbe bis dunkelbraune Verbindungen. Dementsprechend findet man in ihren Elektronenspektren im sichtbaren Bereich eine breite charakteristische Bande (vgl. Abb. 1 und Abb. 2). Bei **4a** liegt die erste Absorptionsbande zwischen 300 und 470 nm. Die Lage dieses Bandensystems hängt, wie die Abb. 2 zeigt, erheblich von der Natur der Substituenten in 3- und 6-Stellung ab. Sowohl der Ersatz von H durch Phenyl (Aryl) in 3-Stellung (**5a**, **5c**) als auch der Austausch des Carbonyl-Sauerstoffes durch Schwefel in 6-Stellung (**4a**, **5a**) führt zu

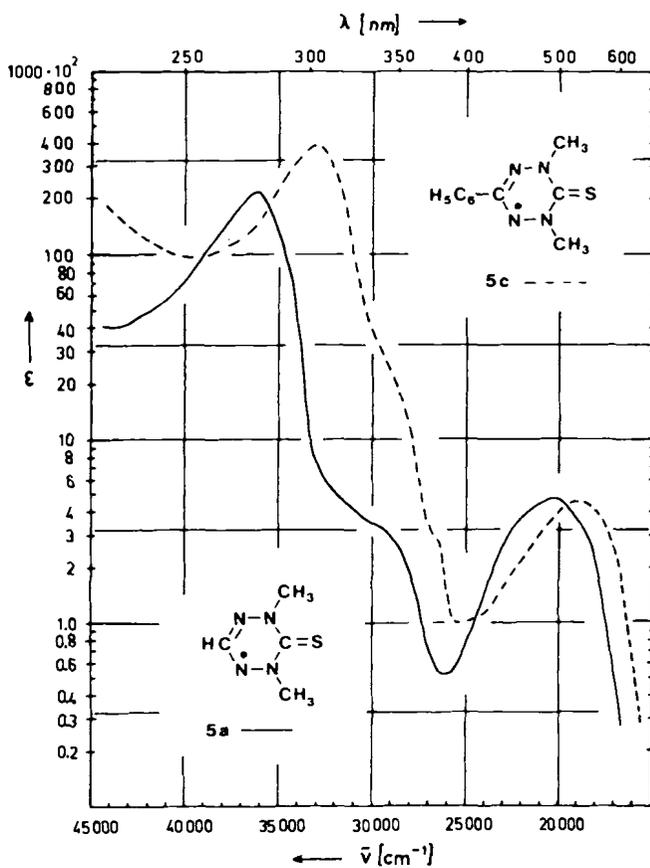
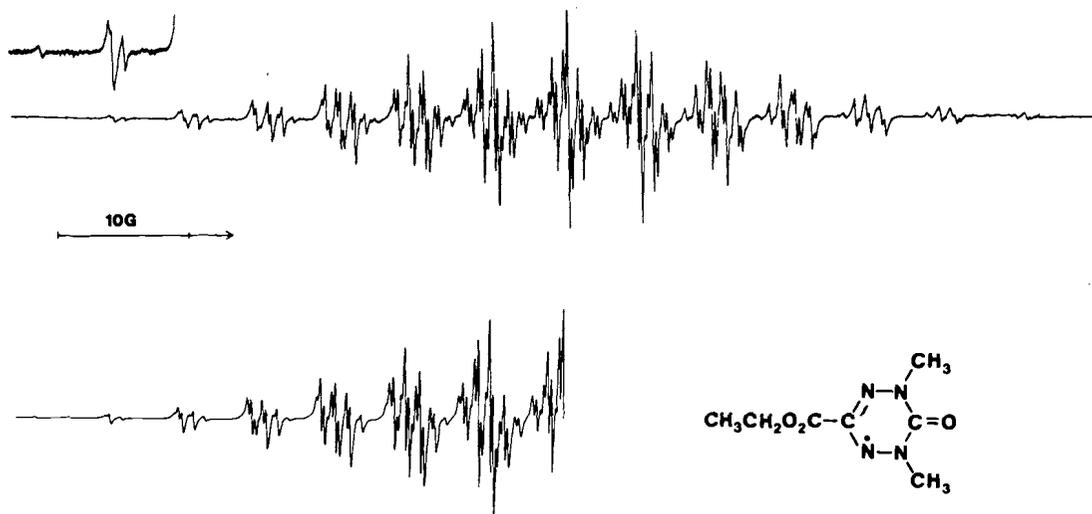
Abb. 1. Elektronenspektren von **4a** und **14a** in Dioxan

einer bathochromen Verschiebung. Entsprechende Leukoverbindungen (z. B. **11c**) sind farblos. Die erste Absorptionsbande der 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on-Derivate (vgl. **14a** in Abb. 1) liegt bei 275 nm im UV-Bereich.

Alle ESR-Spektren der 6-Oxo- (**4**) und 6-Thioxoverdazyle (**5**) sind weitgehend aufgelöst. Repräsentative Beispiele zeigen die Abb. 3 und 4. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Bei den 1,5-dimethylsubstituierten Vertretern wird die Hyperfeinstruktur (HFS) der ESR-Spektren hauptsächlich durch drei große Kopplungen bestimmt, nämlich durch die NCH_3 -Protonenkopplung [6H , $a(\text{H}^{\text{NCH}_3}) \approx 5.5 \text{ G}$] und die beiden Kopplungen der unterschiedlichen Stickstoffpaare

N-1, N-5 und N-2, N-4 [$a(\text{N}) \approx 5.3$ bzw. $\approx 6.5 \text{ G}$]. In den ESR-Spektren der 1,5-dibenzylsubstituierten Vertreter **4e-g** und **5e-g** findet man anstelle der NCH_3 -Protonenkopplung eine erheblich kleinere Kopplung der NCH_2 -Protonen [4H , $a(\text{H}^{\text{NCH}_2}) \approx 3 \text{ G}$]. Die signifikante Abnahme der H^β -Kopplung weist darauf hin, daß die Methylenprotonen bevorzugt in der Nähe der Knotenebene des Verdazyl- π -

Abb. 2. Elektronenspektren von **5a** und **5c** in DioxanAbb. 3. ESR-Spektrum von **4h** in Benzol bei 298 K; darunter simuliert (Linienbreite 0.25 G)

Tab. 1. HFS-Kopplungskonstanten und g -Faktoren der Verdazyle **4a–p** und **5a–g**; ESR bei 298 K; Solvens Benzol, wenn nicht anders angegeben

	$a(N^{1,5})$	$a(N^{2,4})$	$a(H^{R^{1,5}})$	$a(H^{R^3})$	g -Faktor
4a	5.19	6.50	5.45 (6H)	0.78 (1H)	2.0036
4a ^{b)}	5.56	6.50	5.79 (6H)	0.78 (1H)	2.0035
4b	5.15	6.45	5.41 (6H)	2.36 (3H)	2.0035
4b ^{b)}	5.52	6.44	5.78 (6H)	2.29 (3H)	2.0035
4c	5.3	6.5	5.3 (6H)		2.0036
4c ^{b)}	5.13	6.49	5.46 (6H)	0.36 (2H _o , H _p) 0.17 (2H _m)	
4d	5.16	6.49	5.42 (6H)		2.0036
4d ^{b)}	5.32	6.50	5.55 (6H)		2.0035
4d ^{c)}				+0.060 (2D _o) -0.027 (2D _m) +0.048 (D _p)	
4e	5.10	6.60	2.95 (4H)	0.85 (1H)	2.0037
4f	5.10	6.60	2.95 (4H)	2.40 (3H)	2.0037
4g	5.08	6.63	3.00 (4H)		2.0037
4h	5.29	6.43	5.58 (6H)		2.0036
4i	5.30	6.55	5.30 (6H)		2.0036
4k	5.27	6.57	5.27 (6H)		2.0036
4l	5.20	6.60	5.20 (6H)		2.0036
4m	5.22	6.50	5.22 (6H)		2.0036
4n	5.26	6.53	5.26 (6H)		
4o	5.40	6.50	5.40 (6H)		
4p	5.40	6.45	5.40 (6H)		
5a	5.45	6.35	5.45 (6H)	0.63 (1H)	2.0036
5a ^{d)}	5.47	6.37	5.47 (6H)	0.53 (1H)	
5a ^{e)}	5.47	6.37	5.47 (6H)	0.53 (1H)	2.0037
5a ^{f)}	5.46	6.33	5.46 (6H)	0.86 (1H)	2.0036
5b	5.45	6.40	5.45 (6H)	2.18 (3H)	2.0037
5c	5.40	6.35	5.40 (6H)		2.0037
5d	5.40	6.32	5.40 (6H)		2.0037
5e	5.30	6.45	2.85 (4H)	0.62 (1H)	2.0037
5f	5.20	6.40	2.95 (4H)	2.20 (3H)	2.0037
5g	5.27	6.50	2.93 (4H)		2.0037

a) Solvens HCO₂H. — b) ENDOR bei 260 K, Solvens Toluol. —
 c) D-NMR bei 295 K, Solvens [(CH₃)₃C]₂NO[•]. — d) Solvens Toluol.
 — e) ESR bei 220 K, Solvens Toluol. — f) Solvens Methanol.

Elektronensystems liegen. Die $a(H^{NCH_2})$ -Kopplungen von 3 G entsprechen einem $\Theta(H^\beta)$ -Winkel von ca. 60°; das bedeutet, in der bevorzugten Gleichgewichtskonformation ist der Phenylrest der Benzylgruppen nahezu orthogonal zur Verdazyl-Ebene angeordnet.

Wasserstoff in 3-Stellung [4a, 5a, $a(H^\alpha) \approx 0.7$ G] bzw. Wasserstoffe der Substituenten in 3-Stellung, z. B. R³ = CH₃ [4b, 5b, $a(H^\beta) \approx 2.3$ G] verursachen zusätzliche Aufspaltungen. Die β -Protonenkopplung ist im Vergleich zu $a(H^\alpha)$ auffallend groß, zweimal größer als erwartet [$a(H^\beta)/a(H^\alpha) \approx 3$]. Entsprechende Relationen werden auch bei 1,5-Diarylverdazylen gefunden⁶⁾. Die ungewöhnlich große β -Protonenkopplung läßt sich auf die spezielle elektronische Situation am C-3 zurückführen, in dem das SOMO des Hydrazidinyll-Systems einen Knoten aufweist⁶⁾.

Die Kopplungen der C-Arylprotonen werden in den ESR-Spektren nicht aufgelöst. Im ENDOR-Spektrum von 4c fin-

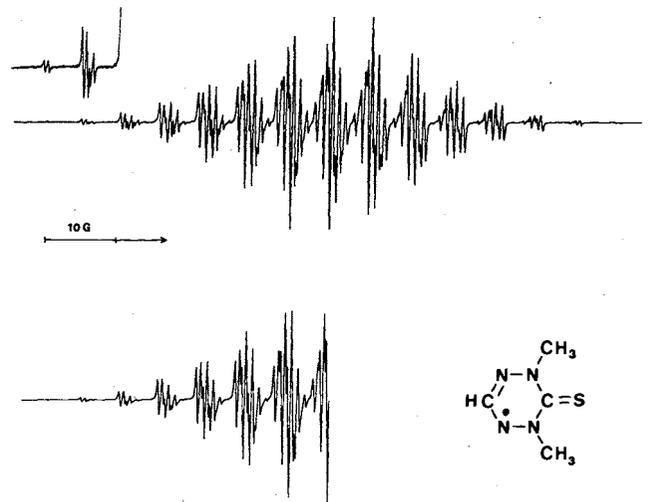


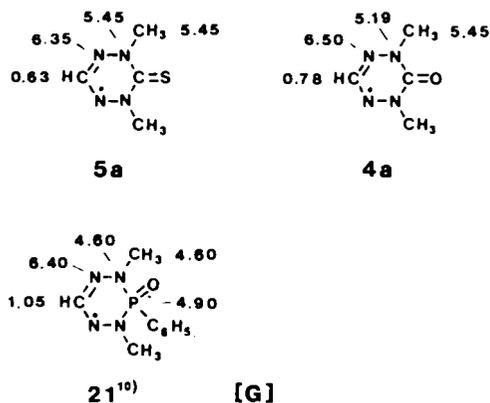
Abb. 4. ESR-Spektrum von **5a** in Benzol bei 298 K; darunter simuliert (Linienbreite 0.22 G)

det man zusätzlich zu den großen $a(N^{1,5})$ -, $a(N^{2,4})$ - und $a(H^{NCH_3})$ -Kopplungen noch zwei weitere Linienpaare mit $a(H) = 0.36$ und $a(H) = 0.17$ G. Die größere dieser beiden Kopplungen ordnen wir den o - und p -Protonen, die kleinere den m -Wasserstoffen des C-3-Phenylrestes zu. Die Beständigkeit der C-3-arylsubstituierten Vertreter erlaubt Kernresonanz-Untersuchungen, das heißt Messungen paramagnetischer Verschiebungen^{7,8)}. Die D-NMR-Ergebnisse von 4d bestätigen die Zuordnung der kleinen Protonenkopplungen im ENDOR-Spektrum von 4c und liefern darüber hinaus die absoluten Vorzeichen dieser Kopplungen. Die gefundenen Deuteriumkopplungen +0.060 (2 D_o), -0.027 (2 D_m) und +0.048 G (D_p) entsprechen Protonenkopplungen von +0.39, -0.18 und +0.31 G. Sowohl das Vorzeichenmuster als auch das $a(H_o)/a(H_p)$ -Verhältnis von ≈ 1.25 entsprechen ¹H-NMR-Ergebnissen der C-3-Phenylprotonen in 1,3,5-Triphenylverdazyl⁹⁾.

Alle beobachteten Protonenkopplungen lassen sich durch Vergleich der erhaltenen Ergebnisse klar zuordnen. Für die Zuweisung der beiden Stickstoff-Kopplungskonstanten zu den unterschiedlichen Stickstoffpaaren gibt es jedoch vorläufig keinen eindeutigen experimentellen Beweis, z. B. durch ¹⁵N-Markierung. Da mit zunehmender Elektronenakzeptoreigenschaft der Brücke die Kopplungen der benachbarten Stickstoffe und der Methylprotonen abnehmen sollten, ordnen wir in der Reihe 5a, 4a und 21, die größere Kopplung, $a(N) \approx 6.4$ G, dem Stickstoffpaar N-2, N-4 und die kleinere variierte Kopplung N-1, N-5 zu. Die $a(N^{1,5})$ - und die zugehörigen $a(H^{NCH_3})$ -Kopplungen werden in untergeordnetem Maß auch durch den C-3-Substituenten beeinflusst. Elektronenakzeptor-Substituenten, wie C₆H₄CN-(4) (4o) oder C₆H₄NO₂-(4) (4p) ergeben im Vergleich zu 4c geringfügig größere Kopplungen ($\approx 5.2 \rightarrow \approx 5.4$ G).

Wie das Beispiel 5a (Tab. 1) zeigt, werden in einem weiten Temperaturbereich (220–300 K) und in üblichen Lösungsmitteln (Benzol, Methanol, etc.) nahezu übereinstimmende ESR-Spektren erhalten. Eine auffallende Änderung beobachtet man jedoch in Ameisensäure. Bei den Beispielen 4a

und **4b** findet man eine erhebliche, bei **4d** eine schwächere Zunahme der $a(\text{N}^{1,5})$ - und $a(\text{H}^{\text{NCH}_3})$ -Kopplungen, $a(\text{N}^{2,4})$ dagegen bleibt unbeeinflusst. Da sich $a(\text{N}^{1,5})$ und $a(\text{H}^{\text{NCH}_3})$ in gleicher Richtung ändern, deutet der Effekt auf eine geringfügige relative Zunahme der Spindichte an N-1 und N-5 hin. In Ameisensäure könnte auch eine Protonierung der Verdazyle **4** und **5** erfolgen, die jedoch in erster Linie die $a(\text{N}^{2,4})$ -Kopplung beeinflussen sollte. Dies wird nicht beobachtet.



Die ESR-Spektren der Diradikale **7** und **10** in Benzol bei Raumtemperatur zeigen wegen der starken magnetischen Dipolkopplung der beiden Radikalelektronen nur eine breite Resonanzlinie. Aus der Lage des gut zu beobachtenden Halbfeld-Signals von **7** (1641 G) schließen wir unter der Annahme, daß der Nullfeldparameter $|E'|$ des zylindersymmetrischen **7** bei 0 G liegt, auf einen Nullfeldparameter $|D'| = 320$ G. Aus der Größe von $|D'|$ läßt sich mit Hilfe des Zwei-Punkt-Modells¹¹⁾, $|D'| = 3 g\mu_B/2 r^3$, der effektive mittlere Abstand der beiden ungepaarten Elektronen abschätzen. Die resultierende Entfernung $r = 4.4$ Å zwischen den mittleren Aufenthaltsorten der ungepaarten Elektronen entspricht ungefähr dem Abstand der Mittelpunkte beider Verdazylringe (≈ 4.0 Å, vgl. Röntgen-Strukturanalyse des 1,3,5-Triphenylverdazyls¹²⁾).

Die ESR-Ergebnisse der 6-Oxo- (**4**) und 6-Thioxoverdazyle (**5**) (Tab. 1) stimmen im Bereich der Stickstoff-Kopplungen weitgehend mit den entsprechenden Daten der 1,3,5-Triarylverdazyle (**1**) überein. Wie bei diesen (vgl. Röntgen-Strukturanalyse¹²⁾) ist auch in **4**, **5** und **21** das ungepaarte Elektron in einem nahezu planaren π -Elektronensystem delokalisiert. **4a** und **5a** besitzen im Gegensatz zu 1,3,5-Triarylverdazylen (**1**) keine raumfüllenden Substituenten, die das π -Elektronensystem sterisch abschirmen. Die Isolierung von **4a** und **5a** zeigt, daß die hohe Beständigkeit (Stabilität) der Verdazyle überwiegend auf der optimalen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im *cis,cis*-angeordneten Hydrazidinyll-System beruht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Cary 14. — IR-Spektren: Beckman Spektrometer IR 4240. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker Spectrospin WP-80. Das Deuteriumspektrum wurde mit dem Bruker Spectrospin HX-

360 aufgenommen. Die paramagnetischen Verschiebungen $\delta_p(T) = \nu_p - \nu_d/\nu_d$ von **4d** wurden nach $a(i) = C_i(T)\delta$ und $C_D(295 \text{ K}) = 2.05 \cdot 10^{-3}$ G/ppm in G umgerechnet. — Massenspektren: Du Pont 21-492. — ESR-Spektren: Varian V-4500; Bruker 200 D, NMR-Gaßmeter, Hewlett-Packard Frequency Converter 5255 A. — ENDOR-Spektrometer: Bruker ER 252 ENMR. — Die ESR-spektroskopisch erhaltenen Kopplungskonstanten der Radikale wurden durch Magnetfeldmessung der wichtigsten Linien bestimmt und die *g*-Faktoren über $g = 414.47 \nu/H$ (ν = Klystronfrequenz [GHz], H = Magnetfeldstärke [G]) ermittelt. Die mit ENDOR in MHz gemessenen Kopplungskonstanten wurden mit dem Faktor 2.803 in G umgerechnet.

1,5-Dimethyl-6-oxoverdazyl (4a): Zu 1.30 g (10.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2a**)⁴⁾ in 10 ml Wasser wurde unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 9.9 g (30 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 50 ml Wasser + 15 ml 2 N Na_2CO_3 gegeben. Nach 5 min. Stehenlassen extrahierte man die Reaktionslösung 5mal mit jeweils 25 ml Diethylether. Die vereinigten Diethylether-Auszüge wurden über MgSO_4 getrocknet und i.Vak. ($< 25^\circ\text{C}$) abgedampft. Nach Chromatographie des Abdampfrückstandes mit Benzol über Al_2O_3 (Brockmann) lieferten die gelben Fraktionen aus Benzin (Sdp. 30–40°C) 420 mg (33%) braune Kristalle (sehr flüchtig) vom Schmp. 52–53°C (Zers.). Bei Raumtemp. zersetzen sich die Kristalle innerhalb weniger Tage. — Mikrohydrierung: 4.80 mg **4a** in 2 ml Dimethylformamid (DMF) + 20 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 1 min 0.50 Moläquiv. H₂ (Endwert). — UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (3.30), 375 (3.13), 416 s (3.04), 429 (3.08), 445 (2.99). — MS (70 eV): m/z (%) = 128 (50), 127 (100, M⁺).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}$ (127.1) Ber. C 37.79 H 5.55 N 44.07
Gef. C 37.58 H 5.57 N 44.35

1,3,5-Trimethyl-6-oxoverdazyl (4b): Zu 0.72 g (5.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4,6-trimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2b**)⁴⁾ in 10 ml Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 5.0 g (15 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 15 ml 1 N Na_2CO_3 gegeben. Das Radikal fiel sofort in Form brauner Nadeln aus: 290 mg vom Schmp. 78–79°C. Das Filtrat extrahierte man mit Benzin (Sdp. 30–40°C). Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und i.Vak. eingeeengt. Beim Abkühlen fielen 210 mg (insgesamt 71%) braune Nadeln vom Schmp. 79–80°C aus.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}$ (141.2) Ber. C 42.54 H 6.43 N 39.69
Gef. C 42.33 H 6.68 N 39.50

1,5-Dimethyl-3-phenyl-6-oxoverdazyl (4c): Zur Lösung von 5.16 g (25 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2c**)⁴⁾ in 120 ml Wasser + 80 ml Methanol gab man unter Rühren eine Lösung von 27.0 g (82 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 150 ml Wasser + 36 ml 2 N Na_2CO_3 . Das Produkt wurde durch weiteren Zusatz von Wasser vollständig gefällt, abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Aus Methanol 3.85 g (76%) rote Kristalle vom Schmp. 72–73°C (Zers.). — UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4.46), 390 s (2.98), 403 s (3.08), 413 (3.21), 470 s (2.64), 492 (2.68), 520 s (2.48), 550 s (1.89). — MS (70 eV): m/z (%) = 203 (100, M⁺).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$ (203.2) Ber. C 59.10 H 5.46 N 27.57
Gef. C 59.34 H 5.55 N 27.68

1,5-Dimethyl-3-[D₅]phenyl-6-oxoverdazyl (4d) wurde aus **2d** analog zu **4c** hergestellt: Rote Kristalle vom Schmp. 71–73°C (Zers.).

3-(Ethoxycarbonyl)-1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl (4h): Zu 1.51 g (7.5 mmol) Hexahydro-1,5-dimethyl-6-oxo-1,2,4,5-tetrazin-3-carbonsäure-ethylester (**2h**)⁴⁾ in 10 ml Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 7.4 g (22.5 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 22.5 ml 1 N Na_2CO_3 gegeben. Nach kurzer Zeit fielen braune Kristalle aus, die abgesaugt und aus Dichlormethan/Benzin (Sdp. 30–40°C) umkristallisiert

wurden; 490 mg braune Blättchen vom Schmp. 72–73°C. Das wäßrige Filtrat wurde mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Dichlormethan/Benzin 460 mg (insgesamt 64%) braune Blättchen vom Schmp. 72–73°C. – Mikrohydrierung: 4.30 mg **4h** in 2 ml DMF + 20 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 10 min 0.50 Mol-äquiv. H₂ (Endwert). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 222 nm (4.25), 382 s (3.26), 390 (3.38), 422 s (2.67). – MS (70 eV): m/z (%) = 199 (70, M⁺).

C₇H₁₁N₄O₃ (199.2) Ber. C 42.21 H 5.57 N 28.13
Gef. C 41.91 H 5.70 N 28.00

1,5-Dimethyl-3-(1-naphthyl)-6-oxoverdazyl (4i): Zu 1.28 g (5.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-6-(1-naphthyl)-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2i**)⁴⁾ in 80 ml DMF wurde unter Rühren eine Lösung von 5.0 g (15 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 30 ml 0.5 N Na₂CO₃ gegeben. Die Mischung trennte man zwischen Wasser und Dichlormethan auf. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Dichlormethan/Benzin (Sdp. 30–40°C) 700 mg (55%) dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 89–90°C. – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 224 nm (4.84), 288 (4.05), 396 (3.00), 456 (2.79).

C₁₄H₁₃N₄O (253.3) Ber. C 66.39 H 5.17 N 22.12
Gef. C 66.13 H 5.07 N 22.09

1,5-Dimethyl-3-(2-methylphenyl)-6-oxoverdazyl (4k): Zu 2.20 g (10.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-6-(2-methylphenyl)-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2k**)⁴⁾ in 80 ml Methanol + 30 ml Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 9.9 g (30 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 30 ml 1 N Na₂CO₃ gegeben. Nach Zusatz von Wasser extrahierte man die Mischung mit Benzin (Sdp. 30–40°C). Die organische Phase wurde mit K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. auf ca. 50 ml eingengt. Beim Abkühlen in einem Trockeneis/Methanol-Bad fiel zunächst ein braunes Harz aus, das durch Dekantieren abgetrennt wurde. Beim weiteren Abkühlen kristallisierte dann das Produkt aus. Umkristallisation aus Diethylether/Benzin (Sdp. 30–40°C; 1:5; –80°C) lieferte 1.30 g (60%) rote Kristalle vom Schmp. 30–32°C.

C₁₁H₁₃N₄O (217.3) Ber. C 60.81 H 6.03 N 25.79
Gef. C 60.72 H 6.31 N 26.04

3-(2-Methoxyphenyl)-1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl (4l): Zu 710 mg (3.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-6-(2-methoxyphenyl)-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2l**)⁴⁾ in 30 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 3.0 g (9.0 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 25 ml Wasser + 5 ml 2 N Na₂CO₃ gegeben. Aufarbeitung analog **4i**: 350 mg (50%) rote Nadeln vom Schmp. 88–89°C.

C₁₁H₁₃N₄O₂ (233.3) Ber. C 56.64 H 5.62 N 24.02
Gef. C 56.88 H 5.82 N 24.20

3-(4-Aminophenyl)-1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl (4m): Zu 1.10 g (5.0 mmol) 6-(4-Aminophenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2m**)⁴⁾ in 50 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 5.0 g (15 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 25 ml Wasser + 5 ml 2 N Na₂CO₃ gegeben. Aufarbeitung analog **4i**: 490 mg (45%) rote Kristalle vom Schmp. 147–150°C (Zers. ab 75°C, Aufhellung).

C₁₀H₁₂N₄O (218.2) Ber. C 55.03 H 5.54 N 32.09
Gef. C 55.23 H 5.64 N 32.12

3-(4-Methoxyphenyl)-1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl (4n): Zur Lösung von 2.36 g (10.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-6-(4-methoxyphenyl)-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2n**)⁴⁾ in 120 ml Methanol + 80 ml Wasser gab man unter Rühren innerhalb von 10 min eine Lösung von 9.9 g (30 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 30 ml 1 N Na₂CO₃. Das Produkt wurde mit Wasser gefällt, abgesaugt und gut mit

Wasser, gefolgt von Methanol/Wasser (1:1), gewaschen: 1.30 g (56%) rote Kristalle vom Schmp. 86–87°C (Zers.). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 263 nm (4.47), 392 (2.82), 405 s (2.89), 418 (3.01), 500 s (2.61), 520 (2.64), 560 s (2.38).

C₁₁H₁₃N₄O₂ (233.3) Ber. C 56.64 H 5.62 N 24.02
Gef. C 56.58 H 5.53 N 24.20

3-(4-Cyanphenyl)-1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl (4o): Zu 1.16 g (5.0 mmol) 6-(4-Cyanphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2o**)⁴⁾ in 80 ml Ethanol + 20 ml DMF gab man unter Rühren eine Lösung von 5.0 g (15 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 30 ml 0.5 N Na₂CO₃. Nach langsamem Zusatz von ca. 100 ml Wasser kristallisierte das Radikal in braunen Nadeln aus: 900 mg (79%) vom Schmp. 149–150°C (Zers.).

C₁₁H₁₀N₅O (228.2) Ber. C 57.89 H 4.42 N 30.69
Gef. C 58.05 H 4.36 N 30.78

1,5-Dimethyl-3-(4-nitrophenyl)-6-oxoverdazyl (4p): Zur Lösung von 1.00 g (4.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-6-(4-nitrophenyl)-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2p**)⁴⁾ in 100 ml DMF tropfte man unter Rühren eine Lösung von 4.35 g (13.2 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 50 ml Wasser + 6.6 ml 2 N Na₂CO₃. Anschließend wurde die Mischung zwischen Diethylether und Wasser aufgetrennt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde die organische Phase filtriert, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 450 mg (45%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 139–140°C (Zers.). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 220 nm (4.21), 292 (4.30), 410 s (3.21), 423 (3.35), 490 s (2.43).

C₁₀H₁₀N₅O₃ (248.2) Ber. C 48.39 H 4.06 N 28.22
Gef. C 48.14 H 3.88 N 28.19

1,5-Dimethyl-6-thioxoverdazyl (5a): Zu 1.46 g (10.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-thion (**3a**)⁴⁾ in 5 ml Ameisensäure wurde langsam eine Lösung von 4.88 g (30.0 mmol) FeCl₃ in 20 ml Ameisensäure getropft. Man rührte anschließend noch 30 min weiter und trennte die Mischung zwischen Wasser und Dichlormethan auf. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, auf 10 ml eingengt und über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Der Abdampfrückstand der roten Fraktionen lieferte aus Benzin 760 mg (53%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 77–78°C (Zers.). – IR (CCl₄): ν = 2945 cm⁻¹ (CH₃), 1130 (C=S). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 276 nm (4.33), 495 (2.67).

C₄H₇N₄S (143.2) Ber. C 33.55 H 4.93 N 39.13 S 22.39
Gef. C 33.24 H 5.00 N 39.23 S 22.16

1,3,5-Trimethyl-6-thioxoverdazyl (5b): Zu 802 mg (5.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4,6-trimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-thion (**3b**)⁴⁾ in 5 ml Ameisensäure wurde langsam eine Lösung von 2.44 g (15.0 mmol) FeCl₃ in 10 ml Ameisensäure gegeben. Aufarbeitung analog **5a**: 185 mg (24%) rotbraune, leichtflüchtige Kristalle vom Schmp. 48–50°C (Zers.). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 274 nm (4.22), 515 (2.43). – Wegen der Empfindlichkeit von **5b** wurde keine richtige Elementaranalyse erhalten.

1,5-Dimethyl-3-phenyl-6-thioxoverdazyl (5c): Zu 2.22 g (10.0 mmol) 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-thion (**3c**)⁴⁾ in 5 ml Ameisensäure wurde langsam eine Lösung von 4.88 g (30.0 mmol) FeCl₃ in 20 ml Ameisensäure gegeben. Aufarbeitung analog **5a**: Aus Dichlormethan/Benzin 1.70 g (78%) violette Nadeln vom Schmp. 88–90°C (Zers.). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 303 nm (4.59), 526 (2.63).

C₁₀H₁₁N₄S (219.3) Ber. C 54.77 H 5.06 N 25.55 S 14.62
Gef. C 54.49 H 5.00 N 25.66 S 14.51

1,5-Dimethyl-3-[D₅]phenyl-6-thioxoverdazyl (5d) wurde aus **3d** analog zu **5c** hergestellt: Violette Kristalle vom Schmp. 88–90°C (Zers.).

1,5-Dibenzyl-3-R³-6-oxoverdazyle (4e-g) und 1,5-Dibenzyl-3-R³-6-thioxoverdazyle (5e-g): Es wurden jeweils 0.5 mmol 2,4-Dibenzyl-6-R⁶-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (**2e-g**)⁴⁾ bzw. die entsprechenden Thione **3e-g**⁴⁾ in 5 ml DMF gelöst und mit 80 mg (0.5 mmol) Kaliumpermanganat versetzt. Die Mischung wurde zwischen Wasser und Benzol aufgetrennt, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingeengt. Diese Lösung wurde entweder direkt oder nach chromatographischer Reinigung über Kieselgel zur weiteren Untersuchung verwendet (ESR, etc.).

1,1',5,5'-Tetramethyl-6,6'-dioxo-3,3'-biverdazyl (7): Zu 9.9 g (30.0 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 30 ml Wasser + 15 ml 2 N Na₂CO₃ wurde unter Rühren eine Lösung von 1.29 g (5.0 mmol) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octahydro-1,1',5,5'-tetramethyl[3,3'-bi-1,2,4,5-tetrazin]-6,6'-(1H, 1'H)-dion (**6**)⁴⁾ in 5 ml Wasser gegeben. Die Mischung färbte sich sofort dunkel. Nach 3 h wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert: 700 mg (56%) schwarze Nadeln vom Schmp. 258–260°C (Zers.; ab 160°C hellbraun). – Mikrohydrierung: 3.462 mg **7** in 2 ml DMF + 20 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 30 min 0.99 Moläquiv. H₂ (Endwert). – IR (KI): $\nu = 2945 \text{ cm}^{-1}$ (CH₃), 1685 (C=O). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 241 nm (4.44), 383 (3.58), 420 s (3.34), 500 s (3.02).

C₈H₁₂N₈O₂ (252.3) Ber. C 38.09 H 4.80 N 44.43
Gef. C 38.37 H 4.65 N 44.59

3,3'-(1,4-Butandiy)bis(1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl) (10): Zu 3.3 g (10.0 mmol) K₃Fe(CN)₆ in 10 ml Wasser + 10 ml 1 N Na₂CO₃ wurde unter Rühren eine Lösung von 620 mg (2.0 mmol) 2,4,9,11-Tetramethyl-1,2,4,5,8,9,11,12-octaazadispiro[5.0.5.4]hexadecan-3,10-dion (**8**)⁴⁾ in 20 ml Wasser gegeben. Nach 3 h wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aus Chloroform/Benzin 350 mg (57%) orange Nadeln vom Schmp. 102–103°C (Zers.). – Mikrohydrierung: 5.245 mg **10** in 2 ml DMF + 20 mg 5proz. Pd/BaSO₄. Nach 90 min 0.98 Moläquiv. H₂ (Endwert). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (3.63), 378 (3.24), 443 (3.40).

C₁₂H₂₀N₈O₂ (308.4) Ber. C 46.74 H 6.54 N 36.34
Gef. C 47.03 H 6.55 N 36.12

1,4-Dihydro-2,4-dimethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (11c): 100 mg PdO in 50 ml Essigsäure-ethylester wurden vorhydriert. Nach Zugabe von 508 mg (2.5 mmol) **4c** zu dieser Suspension hydrierte man bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (0.50 Moläquiv. H₂). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die nahezu farblose Lösung i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert, wobei die Lösung wieder gelb (Rückdehydrierung zu **4c**) wurde: 270 mg (53%) leicht gelbliche Nadeln vom Schmp. 83–84°C (Zers.). – IR (KI): $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$, 3160 (NH), 3050 (CH), 2930 (CH₃), 1690 (C=O).

C₁₀H₁₂N₄O (204.2) Ber. C 58.81 H 5.92 N 27.43
Gef. C 58.87 H 6.06 N 27.57

1,4-Dihydro-1,2,4-trimethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (12c): 508 mg (2.5 mmol) **4c** + 500 mg 5proz. Pd/BaSO₄ in 30 ml DMF wurden bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Zusatz von 2.0 g pulverisiertem Bariumoxid, 100 mg pulverisiertem Bariumhydroxid · 8 H₂O und 1 ml Methyljodid rührte man die Mischung 3 h unter Stickstoff. Das Filtrat trennte man zwischen Diethylether und 0.5 N Essigsäure auf. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser 295 mg (54%) farblose Kristalle vom Schmp. 61–62°C. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (4.09), 317 (3.74). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 2.74$ (s, 3H, CH₃), 3.06 (s, 3H, CH₃),

3.22 (s, 3H, CH₃), 7.35–7.60 (m, 3H, 2H_m, H_p), 7.63–7.90 (m, 2H, 2H_o). – MS (70 eV): m/z (%) = 218 (100, M⁺).

C₁₁H₁₄N₄O (218.3) Ber. C 60.53 H 6.47 N 25.67
Gef. C 60.57 H 6.72 N 25.72

1-Benzyl-1,4-dihydro-2,4-dimethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (13c): 2.03 g (10 mmol) **4c** + 1.0 g 5proz. Pd/BaSO₄ in 60 ml DMF wurden bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert, unter Stickstoff nach Zusatz von 5.0 g pulverisiertem Bariumoxid, 0.5 g pulverisiertem Bariumhydroxid · 8 H₂O und 5 ml Benzylbromid 20 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei **12c** aufgearbeitet. Der Rückstand lieferte aus Cyclohexan 1.80 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 95–96°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 2.86$ (s, 3H, CH₃), 2.95 (s, 3H, CH₃), 4.06 (s, 2H, CH₂), 7.2–8.0 (m, 10H, Phenyl-H).

C₁₇H₁₈N₄O (294.4) Ber. C 69.37 H 6.16 N 19.03
Gef. C 69.47 H 5.99 N 18.96

1-(1-Cyan-1-methylethyl)-1,4-dihydro-2,4-dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (14a): 1.30 g (10.0 mmol) **2a** wurden wie oben zum Radikal **4a** dehydriert. Nach chromatographischer Reinigung erhitze man die gelbe Benzolfraction von **4a** (eingeengt auf 50 ml) nach Zusatz von 820 mg (5.0 mmol) α,α' -Azoisobutyronitril 30 min unter Rückfluß. Die farblose Lösung wurde i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit 10 ml Wasser behandelt und das Ungelöste (α,α' -Azoisobutyronitril) abfiltriert. Der Abdampfrückstand des Filtrates lieferte aus Ethanol/Benzin (Sdp. 30–40°C) 390 mg (20%) farblose Nadeln vom Schmp. 69–70°C. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 276 nm (3.26). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 1.85$ (s, 6H, CCH₃), 3.06 (s, 3H, NCH₃), 3.08 (s, 3H, NCH₃), 7.21 (s, 1H, CH).

C₈H₁₃N₅O (195.2) Ber. C 49.22 H 6.71 N 35.88
Gef. C 49.09 H 6.98 N 35.63

1-(1-Cyan-1-methylethyl)-1,4-dihydro-2,4-dimethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (14c): Eine Lösung von 508 mg (2.5 mmol) **4c** und 310 mg (1.88 mmol) α,α' -Azoisobutyronitril in 20 ml Benzol erhitze man 30 min unter Rückfluß (Farbumschlag Gelb → Farblos). Der Abdampfrückstand der Lösung wurde über Kieselgel chromatographisch aufgetrennt. Die Toluol/Dichlormethan (1:1)-Fraktionen lieferten α,α' -Azoisobutyronitril. Der Abdampfrückstand der folgenden Essigsäure-ethylester-Fractionen ergab aus Methanol/Wasser 120 mg (18%) farblose Kristalle vom Schmp. 105–106°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 1.33$ (s, 3H, CCH₃), 1.59 (s, 3H, CCH₃), 3.20 (s, 6H, NCH₃), 7.35–7.55 (m, 3H, 2H_m, H_p), 7.65–7.85 (m, 2H, 2H_o).

C₁₄H₁₇N₅O (271.3) Ber. C 61.97 H 6.32 N 25.81
Gef. C 62.15 H 6.31 N 25.84

4,4',5,5'-Tetrahydro-1,1',5,5'-tetramethyl[3,3'-bi-1,2,4,5-tetrazin]-6,6'-(1H,1'H)-dion (15): Eine Suspension von 1.26 g (5.0 mmol) **7** in 20 ml Methanol + 40 ml Wasser wurde in Gegenwart von 1.0 g 5proz. Pd/BaSO₄ bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (40 min, 1 Moläquiv. H₂). Nach Abfiltrieren des Katalysators dampfte man die Lösung i. Vak. ab. Die verlustreiche Kristallisation des Rückstandes aus DMF/Essigsäure-ethylester/Benzin lieferte 610 mg (48%) gelbe Kristalle vom Schmp. 244–246°C (Zers.). – IR (KI): $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2930 (CH₃), 1670 (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 253 nm (4.17), 345 (3.63). – MS (70 eV): m/z (%) = 254 (100, M⁺).

C₈H₁₄N₈O₂ (254.3) Ber. C 37.79 H 5.55 N 44.07
Gef. C 37.65 H 5.69 N 44.24

4,4',5,5'-Tetrahydro-1,1',4,4',5,5'-hexamethyl[3,3'-bi-1,2,4,5-tetrazin]-6,6'-(1H,1'H)-dion (16): Zu 510 mg (2.0 mmol) **15** und 2 ml Methyljodid in 25 ml DMF wurden unter Stickstoff und Rühren

5 ml 4 N methanolische Kalilauge getropft. Anschließend fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser. Aus DMF/Wasser 260 mg (46%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 243–244°C. – IR (KI): $\nu = 2935 \text{ cm}^{-1}$, 2870 (CH₃), 1675 (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 274 nm (4.04), 335 (3.83). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 2.79$ (s, 6H, CH₃), 2.98 (s, 6H, CH₃), 3.20 (s, 6H, CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 282 (100, M⁺).

C₁₀H₁₈N₈O₂ (282.3) Ber. C 42.54 H 6.43 N 39.69
Gef. C 42.40 H 6.72 N 39.80

2,9-Dimethyl-4,11-diphenyl-6H,13H-di[1,2,4,5]tetrazino[1,2-a:1',2'-d][1,2,4,5]tetrazin-1,8(2H,9H)-dion (17): Eine Lösung von 406 mg (2.0 mmol) **4c** in 10 ml Ameisensäure wurde 2 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt und aus Chloroform/Benzin umkristallisiert: 34 mg (8%) farblose Nadeln vom Schmp. 303–304°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 3.36$ (s, 6H, CH₃), 4.86 (br. s, 4H, CH₂), 7.4–7.65 (m, 6H, 4H_m, 2H_p), 7.85–8.10 (m, 4H, 4H_o). – MS (70 eV): m/z (%) = 404 (50, M⁺), 202 (100, [C₁₀H₁₀N₄O]⁺).

C₂₀H₂₀N₈O₂ (404.4) Ber. C 59.40 H 4.98 N 27.71
Gef. C 59.12 H 5.01 N 27.88

Oxidation von **4c** in Ameisensäure; 2-Methyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-on (18): Zu 5.0 g FeCl₃ in 25 ml Ameisensäure gelöst, wurden unter Rühren 1.02 g (5.0 mmol) **4c** gegeben. Nach 14 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das orange Produkt mit Wasser gefällt. Aus Methanol 240 mg (26%) rote Nadeln vom Schmp. 137–138°C (Zers.). – IR (KI): $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2930 (CH₃), 1690 (C=O). – UV/VIS (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (4.30), 390 (3.27), 530 (2.48). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 80 MHz): $\delta = 3.80$ (s, 3H, CH₃), 7.35–7.7 (m, 3H, 2H_m, 1H_p), 8.1–8.4 (m, 2H_o). – MS (70 eV): m/z (%) = 188 (100, M⁺).

C₉H₈N₄O (188.2) Ber. C 57.44 H 4.29 N 29.77
Gef. C 57.58 H 4.39 N 29.97

CAS-Registry-Nummern

2a: 74808-99-4 / **2b**: 87773-87-3 / **2c**: 74809-00-0 / **2d**: 112113-53-8 / **2e**: 87773-77-1 / **2f**: 87773-98-6 / **2g**: 87773-99-7 / **2h**: 87773-90-8 / **2i**: 87773-91-9 / **2k**: 87773-96-4 / **2l**: 87773-97-5 / **2m**: 87773-92-0 / **2n**: 87773-93-1 / **2o**: 87773-94-2 / **2p**: 87773-95-3 / **3a**: 85202-78-4 / **3b**: 87774-00-3 / **3c**: 85202-79-5 / **3d**: 112113-54-9 / **3e**: 87773-78-2 / **3f**: 87774-07-0 / **3g**: 87774-08-1 / **4a**: 74809-01-1 / **4b**: 112113-27-6 / **4c**: 74809-02-2 / **4d**: 112113-28-7 / **4e**: 112113-39-0 / **4f**: 112113-40-3 / **4g**: 112113-41-4 / **4h**: 112113-29-8 / **4i**: 112113-30-1 / **4k**: 112113-31-2 / **4l**: 112113-32-3 / **4m**: 112113-33-4 / **4n**: 112113-34-5 / **4o**: 112113-35-6 / **4p**: 112113-36-7 / **5a**: 85202-82-0 / **5b**: 112113-37-8 / **5c**: 85202-83-1 / **5d**: 112113-38-9 / **5e**: 112113-42-5 / **5f**: 112113-43-6 / **5g**: 112113-44-7 / **6**: 87774-20-7 / **7**: 74809-05-5 / **8**: 87774-32-1 / **10**: 112113-45-8 / **11c**: 74809-03-3 / **12c**: 74809-04-4 / **13c**: 112113-46-9 / **14a**: 112113-47-0 / **14c**: 112113-48-1 / **15**: 112113-49-2 / **16**: 112113-50-5 / **17**: 112113-51-6 / **18**: 112113-52-7

¹) Verdazyle, 32. Mitteilung; 31. Mitteilung; F. A. Neugebauer, R. Siegel, *Angew. Chem.* **95** (1983) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 320.

²) F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **85** (1973) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 455.

³) Kurzmitteilung; F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 724.

⁴) F. A. Neugebauer, H. Fischer, R. Siegel, C. Krieger, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3461.

⁵) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75** (1963) 604, S. 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 565.

⁶) F. A. Neugebauer, H. Brunner, *Tetrahedron* **30** (1974) 2841.

⁷) K. H. Hausser, H. Brunner, J. C. Jochims, *Mol. Phys.* **10** (1966) 253.

⁸) R. W. Kreilick, *Mol. Phys.* **14** (1968) 495.

⁹) F. A. Neugebauer, H. Brunner, K. H. Hausser, *Tetrahedron* **27** (1971) 3623.

¹⁰) F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1987) 250.

¹¹) N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2538; H. R. Falle, G. R. Luckhurst, H. Lemaire, Y. Marechal, A. Rassat, P. Rey, *Mol. Phys.* **11** (1966) 49.

¹²) D. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1243.

[294/87]