

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. H. EUGSTER & P. BOSSHARD, *Helv.* 46, 815 (1963); b) P. BOSSHARD, S. FUMAGALLI, R. GOOD, W. TRUEB, W. v. PHILIPSBORN & C. H. EUGSTER, *Helv.* 47, 769 (1964); N. BAUMANN, S. FUMAGALLI, G. WEISGERBER & C. H. EUGSTER, *Helv.* 49, 1794 (1966).
- [2] E. F. FRAUENFELDER, Diplomarbeit, Universität Zürich 1967.
- [3] S. FUMAGALLI, Dissertation, Universität Zürich 1966.
- [4] C. H. EUGSTER & P. KUSER, *Chimia* 18, 358 (1961).
- [5] a) P. KUSER, Dissertation, Universität Zürich 1967; E. SCHLEUSENER, Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung; b) M. Inderbitzin, Diplomarbeit, Universität Zürich 1968.
- [6] W. TRUEB, Dissertation, Universität Zürich 1966.
- [7] M. F. ANSELL, J. W. LOWN, D. W. TURNER & D. A. WILSON, *J. chem. Soc.* 1963, 3036.
- [8] a) F. KÖGL & W. B. DEIJS, *Liebigs Ann. Chem.* 10, 515 (1935); b) *ibid.* 515, 23 (1935).
- [9] W. STEGLICH, W. FURTNER & A. PROX, *Z. Naturforsch.* 23b, 1044 (1968).
- [10] R. L. EDWARDS & G. C. ELSWORTHY, *Chem. Comm.* 1967, 373.
- [11] R. BOEHM, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* 19, 60 (1885).
- [12] M. GABRIEL, Thèse, Université de Lyon, 1965.
- [13] A. R. BURNETT & R. H. THOMSON, *J. chem. Soc.* 1968, 2437.

16. Notiz über Radikal-Ionen des 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrazins und seines 1,4-Dihydroderivats

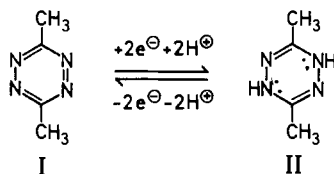
von F. Gerson^{1a)} und W. Skorianetz^{1b)}

Laboratorium für Organische Chemie und
Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(7. XII. 68)

Summary. Paramagnetic solutions of 3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrazine and its 1,4-dihydroderivative in aqueous bases and acids have been investigated by ESR. spectroscopy.

Im Laufe von Untersuchungen über die Chemie der Alkylderivate des 1,2,4,5-Tetrazins wurde die überraschend leichte Bildung von Radikal-Ionen beobachtet [1]. In der vorliegenden Notiz berichten wir über ESR.-Untersuchungen an Radikal-Ionen des 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrazins (I) und seines 1,4-Dihydroderivats (II), die ein Redox-System bilden.



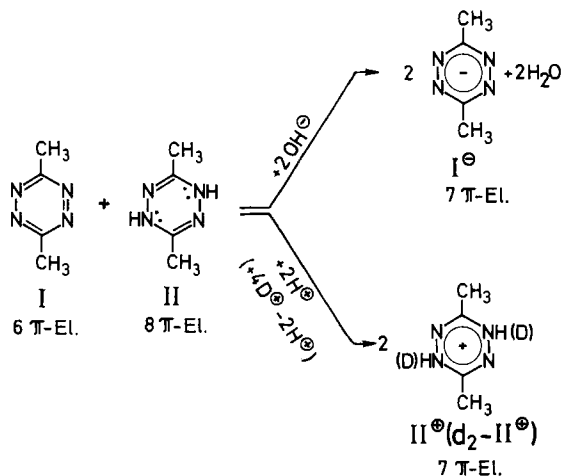
In diesem Redox-System ist I mit 6 π -Elektronen der Elektronen-Akzeptor (polarographisches Halbstufenpotential: $E_{1/2} = -0,23$ V relativ zur Quecksilber-Anode; Lösungsmittel: 50-proz. Äthanol; Leitsalz: Lithiumchlorid), während II mit 8 π -Elektronen die Rolle des Elektronen-Donators zukommt. Die ausserordentlich grosse

¹⁾ Gegenwärtige Adressen: a) Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, b) Institut de Chimie Physique de l'E.P.U.L., Lausanne.

Bereitschaft von I und II, Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben, wurde durch zahlreiche chemische Reaktionen bestätigt [1] [2] [3].

Wie in analogen Redox-Gleichgewichten (Chinon \rightleftharpoons Hydrochinon) treten auch im System I \rightleftharpoons II stabile paramagnetische Zwischenstufen (Semichinone) auf. Sie können bereits beim Auflösen von nur einer der beiden Komponenten, I oder II, in einem geeigneten Medium beobachtet werden. Beispielsweise genügt die Zugabe von wenigen Tropfen Säure zu einer wässrigen Lösung von I oder von wenigen Tropfen Lauge zu einer wässrigen Lösung von II, um starke ESR.-Signale zu erhalten. Die höchsten Signalintensitäten werden indessen für Gemische äquimolarer Mengen von I und II in verdünnten Säuren oder Basen gemessen.

Fig. 1, 2 und 3 zeigen die ESR.-Spektren, welche anhand von Lösungen derartiger I/II-Mischungen in ca. 0,05 N Natronlauge, in 2N Schwefelsäure bzw. in 2N Dideuteroschwefelsäure aufgenommen wurden. Die Analyse der Hyperfeinstruktur erlaubt die paramagnetischen Spezies als die Radikal-Ionen I^{\ominus} bzw. II^{\oplus} bzw. d_2-II^{\oplus} zu identifizieren:



Die Übertragung eines π -Elektrons vom Donator auf den Akzeptor muss hier mit einer vorhergehenden oder gleichzeitigen Abgabe bzw. Aufnahme von Protonen verbunden sein. Unterbleibt nämlich die Zugabe von Lauge oder Säure, so ist die wässrige Lösung des I/II-Gemisches diamagnetisch. Als Elektronen-Akzeptoren und Donatoren dürften somit die folgenden Teilchen fungieren:

Lösungsmittel	Akzeptor	Donator
verd. Lauge	Tetrazin (I)	Mono- oder/und Dianion des Dihydotetrazins (II - H ⁺ = IH ⁻ bzw. II - 2 H ⁺ = I ²⁻)
verd. Säure	Mono- oder/und diprotoniertes Tetrazin (IH ⁺ bzw. IH ₂ ²⁺ \equiv II ²⁺)	Dihydotetrazin (II)

Den ESR.-Spektren wurden die nachstehenden Kopplungskonstanten entnommen:
 Radikal-Anion I[⊖] (Fig. 1):

$$a_{\text{N}}^{\text{N}} = 5,33 \pm 0,04 \quad \text{und} \quad a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 1,62 \pm 0,01 \text{ Gauss},$$

für vier äquivalente ¹⁴N-Kerne bzw. sechs äquivalente Protonen.

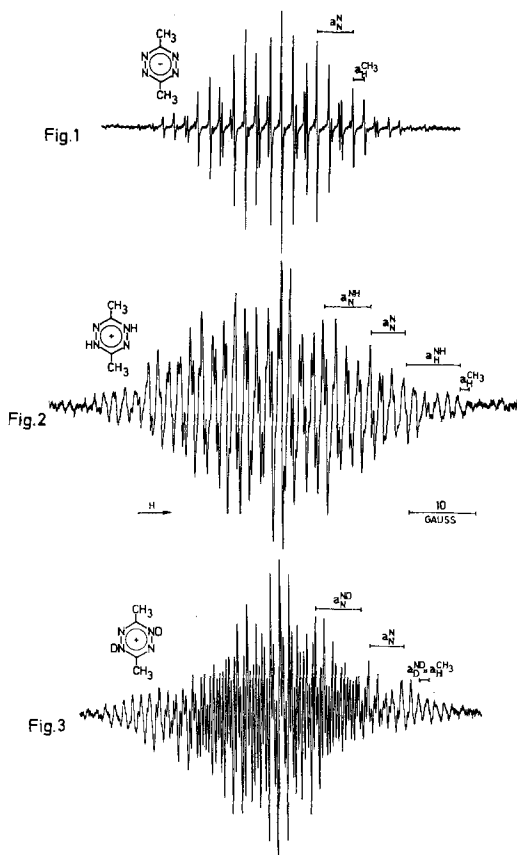
Radikal-Anion II[⊖] (Fig. 2):

$$a_{\text{N}}^{\text{NH}} = 6,72 \pm 0,08 \quad \text{und} \quad a_{\text{N}}^{\text{N}} = 4,95 \pm 0,06 \text{ Gauss},$$

für je zwei äquivalente ¹⁴N-Kerne sowie

$$a_{\text{H}}^{\text{NH}} = 8,17 \pm 0,10 \quad \text{und} \quad a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 1,38 \pm 0,03 \text{ Gauss},$$

für zwei bzw. sechs äquivalente Protonen.



ESR.-Spektren der Radikal-Ionen I[⊖], II[⊖] und d_2 -II[⊖] bei Zimmertemperatur aufgenommen

Fig. 1. Radikal-Anion I[⊖] des 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrazins
 (Lösungsmittel: ca. 0,05 N Natronlauge)

Fig. 2. Radikal-Kation II[⊖] des 1,4-Dihydro-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrazins
 (Lösungsmittel: 2 N Schwefelsäure)

Fig. 3. Radikal-Kation d_2 -II[⊖] des 1,4-Dideutero-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrazins
 (Lösungsmittel: 2 N Dideuteroschwefelsäure)

Radikal-Kation $d_2\text{-II}^\oplus$ (Fig. 3): a_N^{ND} und a_N^{N} wie für II^\oplus sowie

$$a_D^{\text{ND}} \approx a_H^{\text{CH}_3} = 1,34 \pm 0,04 \text{ Gauss,}$$

für zwei äquivalente Deuteronen und sechs äquivalente Protonen.

Zu den Kopplungskonstanten ist zu bemerken:

1. Die signifikanten Differenzen zwischen den hier für I^\ominus aufgeführten Werten und denen, welche von STROM, RUSSELL & KONAKA [3] angegeben wurden ($a_N^{\text{N}} = 5,15$ und $a_H^{\text{CH}_3} = 1,56$ Gauss), sind durch die unterschiedlichen Polaritäten der verwendeten Lösungsmittel, Wasser oder Dimethylsulfoxid (80%)/*t*-Butylalkohol (20%), bedingt. Erzeugt man nämlich I^\ominus elektrolytisch in N,N-Dimethylformamid (Leitsalz: Tetraäthylammoniumperchlorat), d. h. in einem Lösungsmittel, dessen Polarität ungefähr der des Dimethylsulfoxid/*t*-Butylalkohol-Gemisches entspricht, so werden die Kopplungskonstanten

$$a_N^{\text{N}} = 5,18 \pm 0,04 \quad \text{und} \quad a_H^{\text{CH}_3} = 1,56 \pm 0,01 \text{ Gauss}$$

gemessen, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [3].

2. Die hier für II^\oplus und $d_2\text{-II}^\oplus$ getroffene Zuordnung von Kopplungskonstanten zu den beiden Paaren äquivalenter ^{14}N -Kerne stützt sich auf die Erfahrungstatsache, dass bei allen bisher untersuchten Radikal-Kationen, in denen ein Proton an ein Stickstoff- π -Elektronenzentrum gebunden ist, das Verhältnis $a_H^{\text{NH}} : a_N^{\text{NH}}$ den Wert $1,1 \pm 0,1$ hat (vgl. z. B. [4]). In unserem Falle beträgt dieses Verhältnis 1,21 für $a_N^{\text{NH}} = 6,72$ Gauss, während die andere Alternative ($a_N^{\text{NH}} = 4,95$ Gauss) 1,65 geben würde.

Die wässrigen Lösungen des Radikal-Anions I^\ominus besitzen eine erstaunliche Stabilität, da selbst nach mehreren Stunden keine Abnahme der ESR.-Signale beobachtet wird. Hingegen sind die Lösungen des Radikal-Kations II^\oplus mit einer Halbwertszeit von 30 bis 60 Min. wesentlich unbeständiger.

Diese Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 4651) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. SKORIANETZ & E. SZ. KOVÁTS, *Tetrahedron Letters* 1966, 5760; Helv., in Vorbereitung; W. SKORIANETZ, Dissertation ETH, Zürich 1967.
 [2] J. SAUER, A. MIELERT, D. LANG & D. PETER, *Chem. Ber.* 98, 1435 (1965).
 [3] E. T. STROM, G. A. RUSSELL & R. KONAKA, *J. chem. Physics* 42, 2033 (1965).
 [4] H. FISCHER, *Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, Neue Serie, Gruppe II, Band 1, Springer-Verlag 1965.