

### 30. Die Bildung von Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinderivaten<sup>1)</sup> bei der Reaktion von Aldehyden mit Hydrazin<sup>2)</sup>

von **W. Skorianetz**<sup>3)</sup>

Laboratorium für organische Technologie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

und **E. sz. Kováts**

Institut de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(26. XII. 69)

*Summary.* The crystalline reaction products of acetaldehyde and some of its higher straight chain homologues with one equivalent of hydrazine are shown to be 3,6-dialkyl-hexahydro-1,2,4,5-tetrazines (**1**) which can be oxidized to the corresponding 3,6-dialkyl-1,2,4,5-tetrazines.

Bei der Reaktion äquimolarer Mengen Aldehyd und Hydrazin wird allgemein erwartet, dass es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt um das Hydrazone handelt. In der vorliegenden Arbeit wird dagegen gezeigt, dass diese Reaktion unter geeigneten Bedingungen und/oder mit geeigneten Aldehyden zu Hexahydrotetrazinderivaten **1** (formal dimere Hydrazone) führt. In einigen Fällen, so bei Verwendung aliphatischer, in  $\alpha$ -Stellung sterisch ungehinderter Aldehyde, ist es sogar schwierig, die monomeren Hydrazone zu bereiten. Den anfallenden kristallinen Produkten wurde – jeweils ohne Strukturbeweis – von *Stolle* [2] die Struktur von 1,3,5-Triamino-2,4,6-trialkyl-hexahydro-1,3,5-triazinen (**4**) zugeschrieben, während sie von *Kauffmann, Ruckelshaus & Schulz* [3] als 3,6-Dialkylhexahydrotetrazine formuliert wurden. Formaldehyd nimmt bei dieser Reaktion eine Sonderstellung ein, es bildet mit Hydrazin das bicyclische Tetraformaltriazin [4].

Die Bildung cyclischer Kondensationsprodukte ist bei Verwendung substituierter Hydrazine anstelle von Hydrazin bekannt. Über die Bildung von Hexahydrotetrazinen durch Reaktion von Formaldehyd mit substituierten Hydrazinen berichteten *Schmitz & Ohme* in einer Reihe von Arbeiten [5]. *Zimmer, Kliegel, Ritter & Boehlke* [6] erhielten durch Reaktion von 1,2-Diisopropylhydrazin und Isobutyraldehyd Hexaisopropylhexahydrotetrazin.

Bei der Reaktion äquimolarer Mengen Hydrazinhydrat und Acetaldehyd bzw. Propionaldehyd, Butyraldehyd und Laurinaldehyd fanden wir, dass aus dem Reaktionsgemisch unter Eiskühlung nach kurzer Zeit schön kristallisierte Kondensationsprodukte ausfielen, die zwar die Elementarzusammensetzung der erwarteten Hydrazone aufwiesen, aber unscharf und unter Zersetzung schmolzen (Ausbeuten und Zersetzungspunkte s. Tabelle 1). Das mit Acetaldehyd gebildete Kondensationsprodukt kristallisierte als Tetrahydrat<sup>4)</sup>, die anderen waren wasserfrei.

Die Angaben der Tabelle 1 stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen von *Kauffmann, Ruckelshaus & Schulz* [3], die alle Kondensationsprodukte als Hydrate be-

<sup>1)</sup> In der Arbeit wird 1,2,4,5-Tetrazin (oder *s*-Tetrazin) abgekürzt als Tetrazin bezeichnet.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation von *W. Skorianetz*, ETH Zürich, Nr. 4105 (1967). Vorläufige Mitteilung vgl. [1].

<sup>3)</sup> Neue Adresse: *Firmenich & Cie*, 1211 Genève 8.

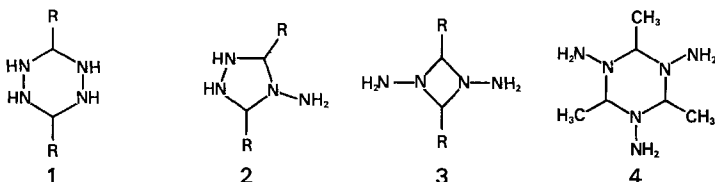
<sup>4)</sup> Bezogen auf das Dimere:  $C_4H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$ .

Tabelle 1. Ausbeuten und Zersetzungspunkte einiger 3,6-Dialkyl-hexahydrotetrazine

Aldehyd	Ausbeute (%)	Zersetzungspunkte
Acetaldehyd	89	60 (Hydrat) 103–107 (wasserfrei)
Propionaldehyd	69	129–133
Butyraldehyd	54	127–131
Laurinaldehyd	90	117–119

schrieben haben. Die von ihnen angegebenen Schmelzpunkte für die drei ersten Verbindungen konnten auch nicht reproduziert werden. Vermutlich handelt es sich bei diesen und den von uns dargestellten Produkten trotzdem um die gleichen Verbindungen. Dafür sprechen die ähnliche Bildungsweise und folgende Beobachtung: Die Autoren erhielten bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Wasser Werte, die zwischen dem Molekulargewicht des monomeren Hydrazons und dem seines Dimeren lagen. Unsere Substanzen zeigten das gleiche Verhalten.

Die kryoskopischen Messungen zeigen, dass die erhaltenen Verbindungen nicht die monomeren Hydrazone darstellen, sondern dass es sich um deren Dimere oder Trimere (oder Oligomere) handeln muss, die in wässriger Lösung zum Teil zum Monomeren zerfallen. Da bei analogen Kondensationsreaktionen meistens cyclische Dimere erhalten wurden [5] [6] [7], stellen wir für unsere Verbindungen die Strukturen **1**, **2** und **3** zur Diskussion. Die von *Stolle* [2] vorgeschlagene Struktur eines Trimeren (**4**) muss ebenfalls in die Diskussion miteinbezogen werden.



Im Folgenden werden einige Beobachtungen und Versuche mitgeteilt, die in ihrer Gesamtheit die Hexahydrotetrazinstruktur **1** dieser Kondensationsprodukte beweisen. Die Strukturaufklärung wurde mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen Kondensationsprodukt (wasserfrei, im folgenden mit DM-1 bezeichnet) durchgeführt. Die höheren Homologen von DM-1 zeigten ein analoges spektroskopisches und chemisches Verhalten.

1.1. Ein Studium des Zerfalls von DM-1 war mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie in Deuteriumoxid möglich. Unmittelbar nach dem Auflösen wurde ein Spektrum erhalten, in welchem die Signale der Fig. 1a überwogen. Sie nahmen aber rasch zugunsten der Signale der Fig. 1b, bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes ab. Geringe Konzentrationen von DM-1 und höhere Temperaturen verschoben das Gleichgewicht, wobei die Signale der Fig. 1a fast vollständig verschwanden.

Zur Interpretation der in Fig. 1 gezeigten Spektren wurden *N,N*-Dimethyl-acetaldehydhydrazone (**5**) und Hexamethyl-hexahydro-1,2,4,5-tetrazin (**7**) als Vergleichssubstanzen hergestellt. Im Kernresonanzspektrum von **5** entsprachen die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen und des Protons am doppelt gebundenen Kohlenstoff, sowie die Kopplungskonstante, den chemischen Verschiebungen und der

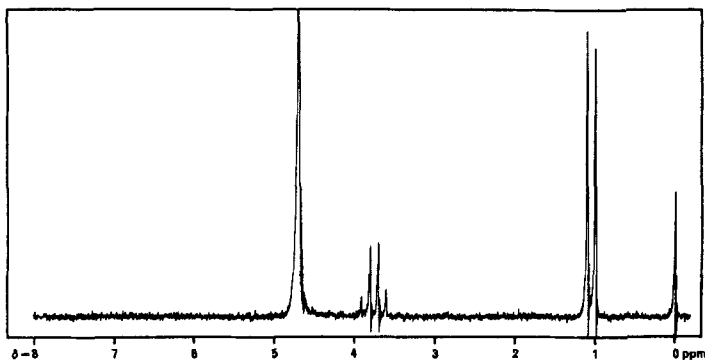
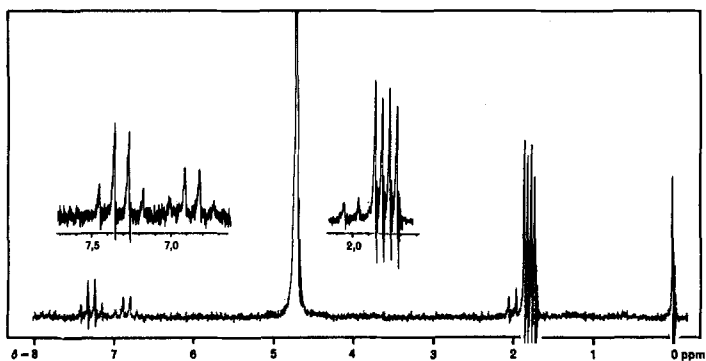
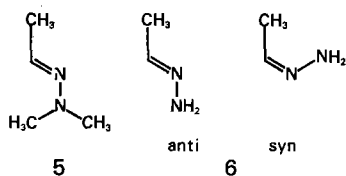


Fig.1. Kernresonanzspektren  
a) KR.-Spektrum von DM-1 in 1-proz. NaOD;

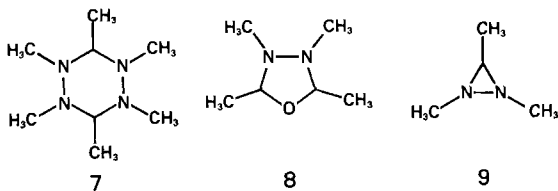


b) KR.-Spektrum des Acetaldehydhydrazons in 1-proz. NaOD

Kopplungskonstante der Signale des in Fig.1b gezeigten Spektrums. Spektrum 1b war daher das KR.-Spektrum eines Gemisches von monomeren *syn*- und *anti*-Acetaldehydhydrazon (**6**).



Die zweite, noch unbekannte Vergleichssubstanz **7** wurde durch Kondensation äquimolarer Mengen von Acetaldehyd und 1,2-Dimethylhydrazin dargestellt.



Die erhaltene kristalline Verbindung unterschied sich deutlich in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von dem bereits beschriebenen 2,3,4,5-Tetramethyl-1,2,4-oxadiazolidin (**8**) [8]. Das energiereiche Diaziridin **9** sollte nicht durch Kondensation von Aldehyd und Hydrazin gebildet werden [9]. Ausserdem liessen sich im Massenspektrum von **7**, dem zwar das Signal des Molekel-Ions fehlte, mehrere Bruchstücke mit Massen, die deutlich über dem Molekulargewicht des Diaziridins (**9**) lagen, beobachten (das höchste bei  $m/e$  112; 5% des intensivsten Piks bei  $m/e$  42). Infrarot- und Kernresonanz-Spektrum sowie die Elementaranalyse sprachen für eine Verbindung der Zusammensetzung  $(C_2H_5N)_n$ , die keine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung besass. Bei dem Reaktionsprodukt musste es sich also um das Hexahydrotetrainderivat **7** handeln<sup>5)</sup>.

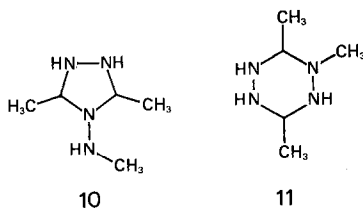
Die chemischen Verschiebungen von **7** und die Kopplungskonstanten der Methylprotonen und der Ringprotonen stimmten weitgehend mit den Signalen des in Fig. 1 a gezeigten Kernresonanzspektrums überein. Daraus folgte, dass Struktur **1** mit dem Kernresonanzspektrum in Fig. 1 a vereinbar ist. Strukturen wie **2**, **3** und **4** werden dadurch allerdings nicht ausgeschlossen.

1.2. Die in Frage stehenden Reaktionsprodukte konnten auch durch die Reaktion von Aldazinen mit Hydrazin hergestellt werden. Acetaldazin konnte so in 64-proz., Propionaldazin in 45-proz. Ausbeute umgesetzt werden. Andererseits zerfiel DM-1 beim Gas-Chromatographieren zum grossen Prozentsatz zu Aldazin und Hydrazin. Dabei muss es sich um einen monomolekularen Zerfall handeln; bei den in der Gasphase herrschenden Verdünnungen können polymolekulare Reaktionen nicht stattfinden<sup>6)</sup>. Nur Verbindungen der Struktur **1** und **2** können die beiden Beobachtungen zwanglos erklären, da nur sie das Strukturelement des Aldazins enthalten.

Wie bereits erwähnt zerfiel DM-1 im Wasser, d. h. in einem protischen Lösungsmittel, fast ausschliesslich zum Hydrazon. Eine nähere Beobachtung der Fig. 1 b zeigt jedoch, dass auch in Wasser eine geringe Menge Azin gebildet wurde. Das schwache Dublett bei  $\delta = 2,01$  stammt vom Acetaldazin.

Eine Entscheidung zwischen **1** und **2** liessen diese Beobachtungen nicht zu.

1.3. Durch Umsetzen von Acetaldazin mit Methylhydrazin wurde ein kristallines N-Methylderivat von DM-1 erhalten. Mit Hilfe des Kernresonanzspektrums konnte man zwischen der Fünfringstruktur **10** und der Hexahydrotetrazinstruktur **11** entscheiden. In **11** sind die beiden  $>CH-CH_3$ -Gruppen im Gegensatz zu **10** nicht äquivalent, ihre Signale sollten verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen.



Im Kernresonanzspektrum von N-Methyl-DM-1 erschienen tatsächlich zwei Dublette bei 1,12 und 1,08 ppm, die sich zu je drei Protonen integrieren liessen, und zwei Quartette bei  $\delta = 3,93$  und 3,18 ppm (je ein Proton). Die Signale erschienen nahezu

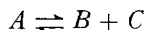
<sup>5)</sup> Zur analogen Synthese von Hexaisopropylhexahydrotetrazin siehe [6].

<sup>6)</sup> Auch im Massenspektrum von DM-1 erschien das Acetaldazin als grösstes Bruchstück (84; 19,3%).

bei der gleichen Feldstärke wie die entsprechenden Signale von DM-1 und dem Hexamethylhexahydrotetrazin (7). Der gebildeten Verbindung kommt deshalb Struktur 11 zu. Dieser Befund macht die Hexahydrotetrazinstruktur 1 für DM-1 sehr wahrscheinlich.

1.4. Sowohl bei Struktur 1 wie auch bei 2 setzte der Zerfall in monomeres Hydrazon eine Protonenverschiebung voraus. Die Geschwindigkeit der Reaktion sollte daher von der Protonenkonzentration abhängig sein. Die Kernresonanzspektroskopie erlaubte ein quantitatives Studium des Zerfalls von DM-1. Durch Integrieren der Signale von DM-1 ( $\delta = 1,05$  ppm) bzw. des monomeren Hydrazons ( $\delta = 1,78$  und 1,82 ppm) konnte der prozentuale Umsatz leicht ermittelt werden.

Die Reaktion führte zu einem Gleichgewicht. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls



wurde unter der Annahme berechnet, dass die Rückreaktion bimolekular verläuft. Die gemessenen Resultate stimmten im Rahmen des experimentellen Fehlers gut mit der entsprechenden Beziehung überein. Sie zeigten, dass bei höheren pH-Werten die Geschwindigkeit des Zerfalls linear von der Protonenkonzentration abhing (Fig. 2).

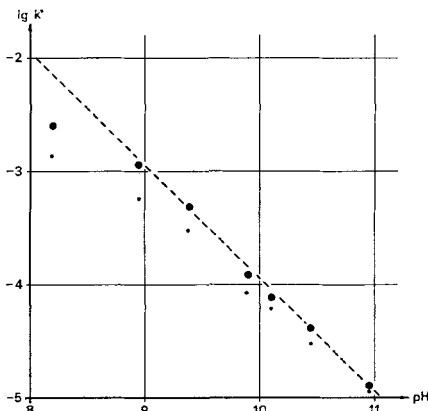
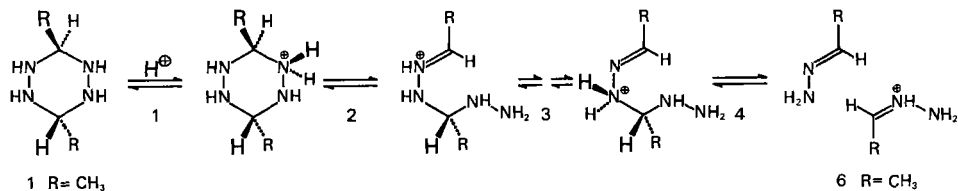


Fig. 2. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von DM-1 vom pH-Wert

(Die kleinen Punkte sind aus den Anfangsgeschwindigkeiten ermittelt ( $k^*$  wurde graphisch bestimmt).)

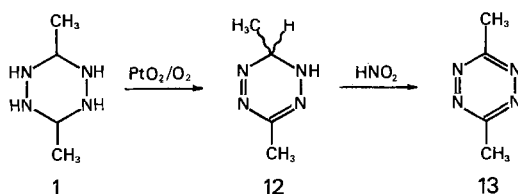


1.5. In wässriger Lösung stellte sich zwischen DM-1 und dem monomeren Acetaldehydhydrazon rasch ein Gleichgewicht ein. Die unter 1.4. beschriebenen Messungen zeigen, dass dieses Gleichgewicht leicht mit Hilfe einer Base «eingefroren» werden kann. Durch Auflösen von DM-1 in verdünnter Natronlauge sollte eine stabile Lösung

von unzersetztem DM-1 erhalten werden. Auflösen von DM-1 in Wasser, kurzes Erhitzen zur Vervollständigung der Dissoziation in monomeres Hydrazon, und anschliessende Zugabe von Alkali lieferte eine stabile Lösung von Acetaldehydhydrazon. Die so bereiteten Lösungen der beiden verschiedenen Spezies zeigen ein verschiedenes chemisches Verhalten bei der Oxydation mit Sauerstoff:

a) *Lösung des DM-1*: In einem ersten Versuch wurden 7 g DM-1·4H<sub>2</sub>O direkt in 93 g 3,3-proz. Natronlauge gelöst. In Gegenwart von 100 mg Platin(IV)-oxid wurde während 11 Std. bei 16° Sauerstoff durch diese Lösung geblasen. Nach Neutralisation mit Ammoniumchlorid, Extraktion mit Äther und anschliessendem Abdampfen hinterblieben 2,7 g gelbe Kristalle (65% Ausbeute).

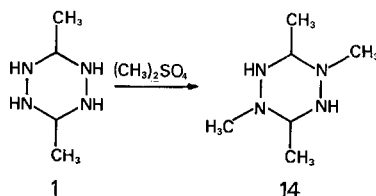
b) *Lösung der Hydrazone*: In einem zweiten Ansatz wurden 7 g DM-1·4H<sub>2</sub>O in 90 g Wasser gelöst; die Lösung wurde 15 Min. auf 95° erhitzt, rasch abgekühlt und mit 3,1 g Natronlauge versetzt. Nach Oxydation und Aufarbeiten analog zu a) wurden 0,02 g der gleichen gelben Substanz erhalten (0,5% Ausbeute).



Der gelben Verbindung kommt die Struktur **12** des noch nicht beschriebenen 3,6-Dimethyl-1,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazins zu: Die Elementaranalyse entsprach der Formel C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Im Kernresonanzspektrum (in CDCl<sub>3</sub>) erschien um  $\delta = 2,0$  ppm das Bild eines A<sub>3</sub>B-Systems (im Integral 4 P.): >CH-CH<sub>3</sub>, daneben fand sich ein Signal bei 2,47/S/3P:  $\geq$ C-CH<sub>3</sub>, sowie bei 6,3/breit/1 P., das dem sauren, am Stickstoff gebundenen Proton zukommt. Die Verbindung ist eine schwache Säure; sie liess sich aus alkalischer Lösung mit Äther nicht ausziehen. Durch salpetrige Säure wurde sie glatt zum tiefroten 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin (**13**) oxydiert [10]. Diese Reaktionsfolge lieferte ein chemisches Argument für die Hexahydrotetrazinstruktur von DM-1.

Auch die Kondensationsprodukte der anderen Aldehyde konnten durch zweifache Oxydation in zum Teil guten Ausbeuten in die entsprechenden Tetrazine überführt werden. Damit eröffnet sich ein neuer, einfacher Zugang zu den 3,6-Dialkyltetrazinen, die bisher nur umständlich und in geringen Ausbeuten erhalten werden konnten [7]. Über die Synthesen und die physikalischen Eigenschaften der neu dargestellten Tetrazine wird in einer folgenden Veröffentlichung berichtet werden.

1.6. Schliesslich sei eine weitere Reaktion des in Lösung stabilisierten DM-1 erwähnt: die Verbindung konnte mit Dimethylsulfat in Natronlauge in 25-proz. Ausbeute in das 1,3,4,6-Tetramethylhexahydrotetrazin **14** übergeführt werden.



Das Kernresonanzspektrum stützte die Struktur, die chemischen Verschiebungen zeigten weitgehende Analogien mit den Signalen der Verbindungen DM-1, 7 und 11. In wässriger Lösung zerfiel 14 wesentlich langsamer als das 3,6-Dimethylhexahydro-tetrazin (1, R = CH<sub>3</sub>). Die gleiche Verbindung wurde in praktisch quantitativer Ausbeute auch durch Kondensation von Acetaldehyd mit Methylhydrazin erhalten. Sie kristallisierte als Dihydrat.

Keine der unter 1–6 beschriebenen Beobachtungen stellt einen zwingenden Strukturbeweis dar. Im Zusammenhang betrachtet beweisen sie jedoch eindeutig, dass den bei der Reaktion von Aldehyden mit Hydrazin gebildeten kristallinen Produkten die Struktur der 3,6-Dialkylhexahydro-1,2,4,5-tetrazine (1) zukommt.

Der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Die Elementaranalysen wurden im organisch-chemischen Laboratorium der ETH Zürich von Herrn *W. Manser* durchgeführt.

Die IR.-Spektren wurden mit dem Spektrographen Modell 125 (Gitter) der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen; Charakterisierung der IR.-Absorptionen: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach. Zur Aufnahme der UV.-Spektren diente der selbstregistrierende UV.-Spektrograph DK-2 A der Firma *Beckman*. Die Massenspektren (MS.) wurden bei der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, von Dr. *B. Willhalm* mit einem *Atlas*-Spektrographen (CH-4) aufgenommen (Elektronenspannung 70 V. Temperatur des Einlasssystems 150°; Temperatur der Ionenquelle 240–270°). Die verwendeten Gas-Chromatographen (GC. = Gas-Chromatogramm) wurden früher beschrieben [11];  $I_{100}^A$  = Retentionsindex an der apolaren stationären Phase Apiezon-L bei 100°;  $I_{100}^P$  = Retentionsindex an der polaren stationären Phase Emulphor-O. Die Kernresonanzspektren (KR.) aller synthetisierten Verbindungen (s. Fig. 3) wurden mit einem *Varian*-Spektrographen (Modell A60) bei etwa 40° aufgenommen; es bedeuten *S* = Singulett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett. Die vor P. angeführten Zahlen geben die durch Integration ermittelte Anzahl Protonen an. Die Smp. sind nicht korrigiert.

2.1. *Dialkylhexahydro-tetrazine* (1, R = Alkyl). – 2.1.1. *3,6-Dimethylhexahydro-tetrazin* (1, R = CH<sub>3</sub>)<sup>7)</sup>. – a) Zu einer Mischung von 44 g (1 Mol) Acetaldehyd und 15 ml Äthanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 50 g (1 Mol) Hydrazinhydrat getropft. Nach kurzer Zeit kristallisierte DM-1 aus. Der Kristallbrei wurde zerstoßen, auf einer Glasfilternutsche scharf abgesaugt, abgepresst und zweimal mit kaltem Äthanol (je 10 ml) und einmal mit Äther gewaschen. Ausbeute: 84 g (89% d. Th.) 1 (R = CH<sub>3</sub>), Smp. 60–61° (Lit. [2]: 60°).

Die Verbindung kristallisierte mit 4 Mol. Wasser. Nach Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum und Sublimation (70°, Ölpumpenvakuum) feine, weisse Kristalle. Smp. 102–106° (Zers., evak. Kap.). Eine aus Chloroform umkristallisierte Probe schmolz bei 107–110°. Leicht löslich in Wasser, Äthanol, Methanol, im warmen Chloroform, wenig löslich in Äther und Petroläther. MS.: 84 (34%, M<sup>+</sup> von Acetaldehydazin), 58 (100%), 43 (88), 42 (80), 28 (54), 69 (34), 41 (32), 30 (30), 27 (29), 29 (18,7), 26 (17,7), 40 (13,6), 31 (7,8). – IR. (KBr): 3250 *s* (*ν*-NH), 2970–2880 *m* (*ν*-CH), 1625 *w*, 1502 *w*, 1465 *m*, 1380 *m*, 1341 *m*, 1112 *s*, 1065 *m*, 1015 *s*, 960 *s*, 870 *s*, 810/801 *s*, 668 *s*, 539 *m* [cm<sup>-1</sup>].

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 41,35 H 10,41 N 48,23% Gef. C 41,10 H 10,51 N 48,18%

b) Zu 5,0 g (0,1 Mol) Hydrazinhydrat wurden 8,4 g (0,1 Mol) Acetaldehyd zugefügt. Nach dem Durchmischen stieg die Temperatur stark an. Im Eisschrank war die Mischung nach zwei Tagen durchkristallisiert. Es wurde abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und über Phosphor-pentoxid getrocknet: 7,4 g (64%) vom Smp. 102–106° (Zers.).

2.1.2. *3,6-Diäthylhexahydro-tetrazin* (1, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>7)</sup>. – a) Analog wurden 58,1 g (1 Mol) Propionaldehyd in 10 ml Äthanol mit 50,1 g (1 Mol) Hydrazinhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit fielen schneeweisse, prächtige Kristalle aus. Es wurde abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und

<sup>7)</sup> Vgl. auch [3].

<sup>8)</sup> Vgl. [2].

aus Chloroform umkristallisiert: 50 g (69%) **1** ( $R = C_2H_5$ ), Smp. 129–133° (Zers., evak. Kap.). IR. (KBr): 3245 s ( $\nu N-H$ ), 2970–2840 s ( $\nu C-H$ ), 1625 w, 1500 w ( $\delta N-H$ ), 1455 s ( $\delta C-H$ ), 1370 w, 1358 w, 1342 m, 1294 w, 1258 m, 1178 m, 1155 w, 1099 s, 1070 m, 1049 m, 965 s, 907 s, 855 s, 775 w, 660 s, 639 m, 525 m [ $cm^{-1}$ ].

$C_6H_{16}N_4$  Ber. C 49,97 H 11,18 N 38,85% Gef. C 49,76 H 11,09 N 38,58%

b) 11,2 g (0,1 Mol) Propionaldehydazin wurden mit 5,0 g (0,1 Mol) Hydrazinhydrat versetzt. Geringe Erwärmung. Es wurde 4 Std. geschüttelt. Die homogene Mischung erstarrte nach einigen Tagen im Eisschrank. Aus der Mutterlauge kristallisierte mehrmals Produkt aus. Ausbeute: 6,5 g (45%). **1** ( $R = C_2H_5$ ), Smp. 129–133° (evak. Kap.).

2.1.3. *3,6-Dipropylhexahydrodrotetrazin* (**1**,  $R = n-C_3H_7$ )<sup>7</sup>. 14,4 g (0,2 Mol) Butyraldehyd in 5 ml Äthanol wurden analog mit 10 g (0,2 Mol) Hydrazinhydrat versetzt. Gleiche Aufarbeitung wie oben lieferte 9,3 g (54%) **1** ( $R = n-C_3H_7$ ), Smp.: 127–132° (Zers.: evak. Kap.). IR. (KBr): 3235 s, 3130 s ( $\nu N-H$ ), 2990–2840 s ( $\nu C-H$ ), 1625 w, 1509 w ( $\delta N-H$ ), 1455 s ( $\delta C-H$ ), 1381/1369 m, 1344 m, 1328 m, 1231 w, 1180 w, 1151 w, 1107 s, 1080/1070 s, 1031 m, 1004 m, 935 s, 900 m, 882/872 s, 835 m, 741/735 w, 679 s, 542 m [ $cm^{-1}$ ].

$C_8H_{20}N_4$  Ber. C 55,77 H 11,70 N 32,53% Gef. C 55,57 H 11,73 N 32,58%

2.1.4. *3,6-Diundecylhexahydrodrotetrazin* (**1**,  $R = n-C_{11}H_{23}$ ). Eine Lösung von 18,4 g (0,1 Mol) Laurinaldehyd in 20 ml Äthanol wurde unter Rühren und schwacher Kühlung mit 3,2 g (0,1 Mol) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Es fiel sofort ein Niederschlag aus. Die halb erstarrte Masse wurde über Nacht geschüttelt, dann abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen: Weisses, wachsartiger Filterkuchen (6,5 g). Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen noch 11,7 g Produkt erhalten. Rohausbeute: 18,2 g (90%) **1** ( $R = n-C_{11}H_{23}$ ). Eine aus Chloroform umkristallisierte Probe schmolz bei 117–119° (Zers., evak. Kap.). IR. (KBr): 3250 s, 3130 s ( $\nu N-H$ ), 2950–2845 s ( $\nu C-H$ ), 1625 w, 1508 w ( $\delta N-H$ ), 1471 s, 1461 s ( $\delta C-H$ ), 1381 w, 1338 m, 1121 m, 1103 m, 1095 m, 1076 m, 1051 m, 1024 m, 982 m, 939 s, 909 s, 873 s, 833 s, 999/992 m, 728/718 m, 695/683 m, 556 m [ $cm^{-1}$ ].

$C_{24}H_{52}N_4$  Ber. C 72,66 H 13,21 N 14,12% Gef. C 72,71 H 13,13 N 13,88%

2.2. *N-Methylderivate des 3,6-Dimethylhexahydrodrotetrazins* (**1**,  $R = CH_3$ ). – 2.2.1. *1,3,6-Tri-methylhexahydrodrotetrazin* (**11**). 461 mg (0,01 Mol) Methylhydrazin und 840 mg (0,01 Mol) Acetaldehydazin wurden gemischt und anschliessend mit 2 ml Äther versetzt. Nach mehreren Tagen kristallisierte im Eisschrank **11** aus. Die Kristalle wurden scharf abgesaugt, mit Äther gewaschen, auf einer Tonplatte abgepresst, über Phosphorpentoxid getrocknet und anschliessend sublimiert (30°/0,1 Torr). Aus der Mutterlauge kristallisierte erneut **11** aus. Ausbeute: 180 mg (14%). Smp.: 89 bis 92,5° (evak. Kap.). IR. (KBr): 3210 s, 3125 s ( $\nu NH$ ), 3070 m, 2995–2765 s ( $\nu CH$ ), 2610 und 2590 m Dublett, 1549 w ( $\delta NH$ ), 1450 s, 1380 s, 1345 m ( $\delta CH$ ), 1179 m, 1119 s, 1059 m, 989 m, 952 m, 875 m, 800 m breit [ $cm^{-1}$ ]. Bei der Elementaranalyse wurde offensichtlich ein Teil der leichtflüchtigen Substanz verloren:

$C_6H_{14}N_4$  Ber. C 46,12 H 10,84 N 43,04% Gef. C 44,52 H 10,49 N 41,76%  
mit Faktor 1,034: „ „ 46,12 „ 10,82 „ 43,26%

2.2.2. *1,3,4,6-Tetramethylhexahydrodrotetrazin* (**14**). – a) Zu 6,92 g (0,15 Mol) Methylhydrazin wurden unter Rühren und Kühlung (5°) 6,62 g (0,15 Mol) Acetaldehyd getropft. Nach kurzer Zeit erstarrte das Gemisch zu einem trockenen, kristallinen Pulver. Ausbeute: 12,9 g (95%) **14**. Es wurde aus Äther umkristallisiert: Smp. 75–80°.

Die zwei Mol. Kristallwasser enthaltende Verbindung ist sehr flüchtig. Während der Elementaranalyse ging ein Teil der Substanz verloren.

$C_6H_{20}N_4O_2$  Ber. C 39,98 H 11,18 N 31,08% Gef. C 38,03 H 10,43 N 29,53%  
mit Faktor 1,051: „ „ 39,98 „ 10,96 „ 31,03%

Durch Trocknen der wasserhaltigen Kristalle über  $P_2O_5$  oder der Ätherlösung mit Molekularsieb 4 Å wurde das wasserfreie Produkt erhalten. Es wurde bei 50–60° (Normaldruck) sublimiert. Leicht flüchtig. Smp. 55–56° (evak. Kap.). IR. (KBr): 3150 m ( $\nu NH$ ), 2990–2780 m ( $\nu CH$ ), 2600 m, 1560 w ( $\delta NH$ ), 1455 s, 1410 m, 1375 s, 1334 s ( $\delta CH$ ), 1228 m, 1182 s, 1124 m, 1065 s, 992 s, 935 s, 862 s, 800 s, 645 m, 576 m [ $cm^{-1}$ ].

$C_6H_{16}N_4$  Ber. C 49,97 H 11,18 N 38,85% Gef. C 47,66 H 10,94 N 36,98%  
mit Faktor 1,065: „ „ 49,97 „ 11,47 „ 38,77%



b) In einer Lösung von 32 g (0,8 Mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser wurden 18,8 g (0,1 Mol) kristallwasserhaltiges DM-1 aufgelöst; anschliessend wurden 75,7 g (0,6 Mol) Dimethylsulfat bei 20–25° zugegeben. Nach 1 Std. Rühren bei 35° wurde noch 30 Min. bei 55° zum Zerstören des überschüssigen Dimethylsulfats gerührt. Die gelbe wässrige Lösung wurde mit Pottasche versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden nach Trocknen über Molekularsieb 4 Å eingedampft. Der viskose ölige Rückstand (8,34 g) kristallisierte im Eisschrank teilweise. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Äther umkristallisiert. Smp.: 78,5–80°, identisch mit **14**. Der Mutterlaugenrückstand (7,17 g), bei 0,2 Torr bei 25–55° destilliert, ergab zwei Fraktionen. Das GC. zeigte in beiden je zwei Hauptkomponenten. Sie wurden durch präparative Gas-Chromatographie isoliert. Eine Komponente ( $I_{130}^P = 971$ ;  $I_{130}^A = 663$ ;  $\Delta I_{130} = 308$ ) kristallisierte nach der Isolierung durch. Die Kristalle waren identisch mit **14**. Sie wurden durch Dimerisierung des Acetaldehydmonomethylhydrazons gebildet.

Die zweite Komponente ( $I_{130}^P = 1034$ ;  $I_{130}^A = 792$ ;  $\Delta I_{130} = 242$ ) erwies sich als 1,5-Dimethyl- $\Delta^2$ -pyrazolin [12],  $n_D^{20} = 1,4484$ ,  $d_4^{20} = 0,892$  g/cm<sup>3</sup>. KR. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6,73$  ppm/S, breit/1 P.: –CH=N–; 2,79 ppm/S/∼3 P.: –N–CH<sub>3</sub>; 3,19–2,23 ppm/Multiplett/∼3 P.: CH<sub>3</sub>–CH–CH<sub>2</sub>–CH=; 1,30/D ( $J = 5,5$  Hz)/3 P.: >CH–CH<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 61,18 H 10,27 N 28,55% Gef. C 61,27 H 10,24 N 28,60%

Die quantitative Auswertung des GC. ergab, dass das Gemisch zu 48% (3,42 g) aus Acetaldehydmonomethylhydrazon bestand. Dies entsprach einer Ausbeute von 25% an **14** bezogen auf DM-1.

2.2.3. 1,2,3,4,5,6-Hexamethylhexahydrotetrazin (**7**). 4,4 g (0,1 Mol) Acetyldehyd und 6,0 g (0,1 Mol) 1,2-Dimethylhydrazin, in je 10 ml Äther gelöst, wurden unter Rühren und Eiskühlung gemischt. Es bildeten sich zwei Schichten. Die wässrige wurde mit Pottasche gesättigt und mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen wurde der Äther abgedampft und der Rückstand bei 0,1 Torr/50° destilliert. Aus dem Destillat kristallisierte im Eisschrank ein Produkt, das aus Petroläther (30°) umkristallisiert 600 mg (7%) **7** vom Smp.: 30,5–31° ergab. Die Substanz ist ausserordentlich flüchtig und hygroscopisch. Es wurde ein etwas zu hoher H-Wert gefunden.

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 55,77 H 11,70 N 32,53% Gef. C 53,78 H 11,64 N 31,32%  
mit Faktor 1,037: „ „ 55,77 „ 12,07 „ 32,48%

Bei der Hydrolyse von 83,5 mg (0,485 mMol) **7** mit 2 ml HCl wurden 129 mg (ber. 129,15 mg) Dimethylhydrazindihydrochlorid gebildet.

2.3. Oxydationsprodukte des 3,6-Dimethylhexahydrotetrazins (**1**, R = CH<sub>3</sub>). – 2.3.1. 3,6-Dimethyl-1,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**12**). 7,00 g (0,0372 Mol) kristallwasserhaltiges 3,6-Dimethylhexahydrotetrazin wurden in 93 g 3,3-proz. Natronlauge gelöst und in Gegenwart von 100 mg Platinoxid während 11 Std. bei 16° mit Sauerstoff oxydiert<sup>9)</sup>. Anschliessend wurde mit NH<sub>4</sub>Cl gesättigt und mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde der gelbe kristalline Rückstand aus Äther/Petroläther umkristallisiert: 2,7 g (65%) **12** vom Smp. 114° (Zers.). IR. (KBr): 3135 s (ν-NH), 2925–2770 s (ν-CH), 1534 m (δ-NH), 1450 m (δ-CH), 1350 m, 1306 w, 1223 s (δ-CN), 1135 s (δ-CN), 1077 m, 988 m, 947 m, 900 m, 744 m, 720 m, 678 m [cm<sup>-1</sup>]. UV. (Äthanol):  $\lambda_{max} = 426$  nm ( $\epsilon = 420$ ) und 310 nm ( $\epsilon = 3000$ ).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 42,84 H 7,19 N 49,97% Gef. C 42,69 H 7,24 N 49,90%

2.3.2. Oxydation einer Acetaldehydhydrazonlösung: Eine Lösung von 7,00 g (0,0372 Mol) 3,6-Dimethylhexahydrotetrazin mit Kristallwasser in 89,9 g Wasser wurde 15 Min. auf 95° erhitzt, rasch abgekühlt und mit 3,1 g Natronlauge versetzt. (Lösung des Monomeren). Oxydation und Aufarbeitung dieser Lösung wie vorstehend beschrieben lieferte 0,02 g (0,2%) **12**.

2.3.3. 3,6-Dimethyltetrazin (**13**)<sup>10)</sup>: Eine Lösung von 6,04 g (54 mM) **12** und 14 g (203 mMol) Natriumnitrit in 400 ml Wasser wurde unter Eiskühlung und Rühren mit 10 ml (175 mMol) Eisessig versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei 0° und 1 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen über Molekularsieb wurde der Äther abgedampft. Aus Petroläther (Sdp. 30–40°) kristallisierten 5,6 g (95%) Tetrazin **13** in prächtigen roten Nadeln aus. Smp. 72° (Lit. [10]: 73,5–74°). **12** lässt sich

<sup>9)</sup> Für eine spezielle Oxydationsapparatur siehe [1].

<sup>10)</sup> Vgl. [10].

gas-chromatographieren:  $I_{140}^P = 1274$ ,  $I_{140}^A = 916$ ,  $AI_{140} = 358$ . IR. ( $\text{CCl}_4$ : 4000–1230  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CS}_2$ : 1275–600  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970–2940  $w$  ( $\nu$  C–H), 2260  $w$ , 1955  $w$ , 1750  $w$ , 1413/1350  $s$ , 1294  $m$ , 1087  $m$ , 869  $s$ , 754  $m$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}} = 539$  nm ( $\epsilon = 495$ ) und 273 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 3380$ ). MS.: 110 (16,2%  $M^+$ ), 42 (100%), 41 (48), 40 (30), 28 (12,1), 39 (8,8), 26 (6,9), 27 (6,4), 38 (4,5), 43 (3,0), 82 (2,2), 25 (2,0), 67 (1,7), 44 (1,3), 54 (1,0), 111 (1,0).

2.4. *Kinetik des Zerfalls von 3,6-Dimethylhexahydrodiazin in Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes.* Unter der Annahme, dass die Rückreaktion bimolekular verläuft, gilt für das Gleichgewicht



wenn  $b_0 = c_0 = 0$  ist, für die Geschwindigkeit der Hinreaktion

$$k \cdot t = \frac{a_0 - a_e}{a_0 + a_e} \ln \frac{(a_0 - a) a_e + a_0 (a_0 - a_e)}{a_0 (a - a_e)}.$$

Dabei bedeuten  $a_0$ ,  $b_0$  und  $c_0$  die Konzentrationen von  $A$ ,  $B$  und  $C$  zur Zeit  $t = 0$ ,  $a$  die Konzentration von  $A$  zur Zeit  $t$  und  $a_e$  die Gleichgewichtskonzentration von  $A$ . Setzt man für  $a_e/a_0 = \varphi$  so erhält man

$$k \cdot t = \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi} \ln \frac{a_0 - a}{a - a_0 \varphi}.$$

Umrechnen in Prozente, Wechsel der Basis des Logarithmus und Umordnen der Gleichung führte zu dem Ausdruck:

$$\left( k \cdot \frac{1 + \varphi}{1 - \varphi} \cdot 0,434 \dots \right) t = \log \frac{100 - PA\varphi}{PA - 100\varphi}$$

$$PA = \text{Prozent } A$$

Die Steigung der durch Auftragen von  $\log 100 - PA\varphi/PA - 100\varphi$  gegen  $t$  erhaltenen Geraden entspricht dem Klammerausdruck. Daraus liess sich  $k$  leicht ermitteln.

$k^*$  wurde graphisch aus den Anfangsgeschwindigkeiten durch Anlegen der Tangente ermittelt.

Es wurden Borat-HCl-, Borat-KOH- und Phosphat-Puffer verwendet [13]. Die Borat-Stamm-lösung war 0,25  $M$  an Borsäure und 0,25  $M$  an KOH. Der gewünschte pH-Wert wurde durch Mischen mit 0,25  $N$  HCl bzw. 0,25  $N$  NaOH eingestellt. Die Lösungen wurden mit Kaliumchlorid auf die konstante Ionenstärke  $I = 0,503$  eingestellt.

Tabelle 2. *Dekadische Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten ( $s^{-1}$ ) des Zerfalls von 3,6-Dimethylhexahydrodiazin (DM-1) in Wasser bei 40° zwischen pH 8 und 11*

pH	Puffer	Nr.	$\varphi = a_e/a_0$	$\log k$ Ausgleichs- rechnung	$\log k^*$ Mittelwert; graphisch aus den Anfangsdaten
8,19	Borat-HCl	1	0,215	-2,63	-2,86
		2	0,225	-2,54	
8,94	Borat-HCl	1	0,205	-3,03	-3,23
		2	0,210	-2,99	
9,38	Borat-HCl	1	0,220	-3,30	-3,51
		2	0,270	-3,29	
9,89	Borat-KOH	1	0,250	-3,91	-4,08
		2	0,250	-3,93	
10,09	Borat-KOH	1	0,280	-4,11	-4,21
		2	0,255	-4,13	
10,45	Borat-KOH	1	0,275	-4,38	-4,52
		2	0,275	-4,36	
10,95	Phosphat	1	0,230	-4,89	-4,92

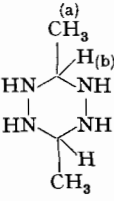
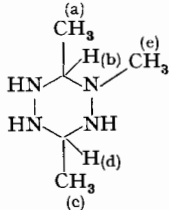
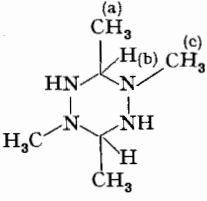
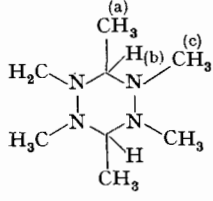
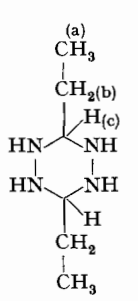
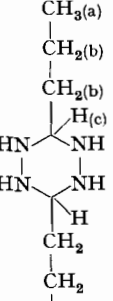
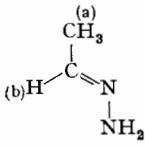
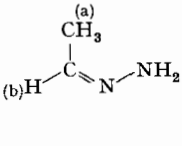
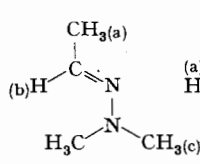
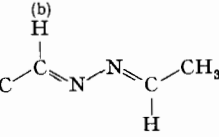
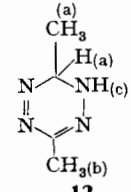
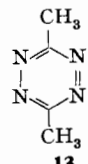
Die pH-Werte der Lösungen wurden vor den kinetischen Messungen überprüft.

Es wurden 4-proz. Lösungen von wasserfreiem DM-1 verwendet. Die Abnahme von DM-1 bzw. die Zunahme von Hydrazon wurde an den Signalen bei  $\delta = 1,05$  ppm bzw. 1,78 und 1,81 ppm der bei 40° thermostatierten Lösungen im KR.-Spektrographen verfolgt. Die Messungen wurden bis zu 90% Umsatz ausgewertet. Alle Messungen wurden zweimal ausgeführt.

Einige gemessene und berechnete Grössen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

2.5. Kernresonanzspektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen (s. Tab.3); Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz). Die Hydrazone wurden in 1-proz. Natriumdeuteriumoxid aufgenommen, um die chemischen Verschiebungen der Signale mit denen der Hexahydrotetrazine vergleichen zu können. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind Mittelwerte der Multiplette.

Tabelle 3. Kernresonanzspektroskopische Daten

					
<b>1</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
a 1,05/D(6,0)	a 1,12/D(6,0)	a 1,15/D(6,0)	a 1,12/D(6,1)	a 0,92/T(~6,0)	a 0,93/
b 3,78/Q(6,0)	b 3,18/Q(6,0)	b 3,40/Q(6,0)	b 4,27/Q(6,1)	b 1,23/Q(~6,0)	T(~6,0)
	c 1,08/D(6,0)	c 2,41	c 2,42	c 3,58/T(6,0)	b 1,22-1,59/
	d 3,93/Q(6,0)				Multipllett
	e 2,40				c 3,63/
					T(~6,0)
1-proz. NaOD	1-proz. NaOD	1-proz. NaOD	1-proz. NaOD	1-proz. NaOD	1-proz.
					CD <sub>3</sub> ONa/
					CD <sub>3</sub> OD
					
					
					
					
					
					
<i>anti</i> <b>6</b> <i>syn</i>		<b>5</b>		<b>12</b>	<b>13</b>
a 1,78/D(5,5)		a 1,90/D(5,5)	a 2,02/D(5,5)	a ~2,00/AB <sub>3</sub>	2,97
1,82/D(5,5)		b 7,16/Q(5,5)	b 7,89/Q(5,5)	b 2,47	CCl <sub>4</sub>
b 6,89/Q(5,5)		c 2,63	-	c 6,3/breit	
7,31/Q(5,5)					
1-proz. NaOD		1-proz. NaOD	1-proz. NaOD	CDCl <sub>3</sub>	

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Skorianetz & E. sz. Kováts, Tetrahedron Letters 1966, 5067.
- [2] R. Stolle, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 1134 (1911).
- [3] T. Kauffmann, G. Ruchelshaus & J. Schulz, Angew. Chem. 75, 1204 (1963).
- [4] K. A. Hofmann & D. Storm, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 1725 (1912).

- [5] *E. Schmitz & R. Ohme*, Monatsber. deutsch. Akad. Wiss. Berlin **6**, 425 (1964).  
 [6] *G. Zimmer, W. Kligel, W. Ritter & H. Boehlke*, Chem. Ber. **99**, 1678 (1966).  
 [7] *V. B. Wystrach*, in *Elderfield*, "Heterocyclic Compounds", Bd. 8, S. 147, J. Wiley & Sons, New York 1967.  
 [8] *B. Zwanenburg, W. E. Weening & J. Strating*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **83**, 877 (1964).  
 [9] *E. Schmitz*, in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Bd. 2, S. 83–100, Academic Press, New York 1963.  
 [10] *Th. Curtius, A. Darapsky & E. Mueller*, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 1622 (1915).  
 [11] *P. Tóth, E. Kugler & E. sz. Kováts*, Helv. **42**, 2519 (1959).  
 [12] *N. Rabjohn, H. R. Havens & J. L. Rutier*, J. heterocycl. Chemistry **3**, 413 (1966).  
 [13] *K. Schwabe*, «pH-Messtechnik», S. 285–286, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.

### 31. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XXII [1]. Zur Kinetik der O<sub>2</sub>-Aufnahme von Kobalt(II)-Chelaten 3-zähliger Amine und Amide.

von **P. Donatsch, K. H. Gerber, A. Zuberbühler** und **S. Fallab**

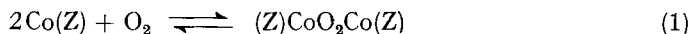
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(7. I. 70)

*Summary.* The kinetics of the interaction between molecular oxygen and the Co<sup>2+</sup>-complexes of the three terdentate ligands Z, N-(2-picolyl)-ethylenediamine (PEN), N-(2-picolyl)-oxamide (POA) and diethylenetriamine (DIEN) have been studied spectrophotometrically and using an O<sub>2</sub> specific Clark electrode. Starting from the respective 1:1- and 1:2-complexes, the binuclear species ZCoO<sub>2</sub>(OH)CoZ and Z<sub>2</sub>CoO<sub>2</sub>CoZ<sub>2</sub> are formed with each ligand. The existence of the former product shows that a minimum of three chelating nitrogen donors is sufficient to make a Co<sup>2+</sup>-complex reactive towards O<sub>2</sub>.

As derived from the empirical rate laws the same general reaction mechanism must be valid for all three systems. In the case of PEN- and DIEN-complexes the oxygen adducts are metastable intermediates and formed in stoichiometric quantities. With POA irreversible formation of cobaltic species is rapid, and O<sub>2</sub>-adducts are present in steady state concentrations only, except in strongly basic solutions.

Wie verschiedentlich gezeigt worden ist, haben gewisse Kobalt(II)-Komplexe in wässriger Lösung eine ausgesprochene Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff [2] [3] [4]. In einigen Fällen erfolgt die Reaktion reversibel unter Ausbildung mehr oder weniger stabiler binuclearer O<sub>2</sub>-Addukte (1). *Wilkins* und Mitarbeiter ha-



ben in eingehenden Studien die Kinetik verschiedener derartiger Systeme mit Liganden Z wie NH<sub>3</sub>, Äthylendiamin (EN) und Diäthylentriamin (DIEN) untersucht [5]. Sie finden, dass die Komplex-Ionen Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup>, Co(EN)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Co(DIEN)<sub>2</sub><sup>2+</sup> im Sinne von (1) aktiv sind, wobei letzteres mit O<sub>2</sub> unter Dissoziation einer endständigen Aminogruppe reagiert. Es wären demnach ausschliesslich Co(N)<sub>4</sub><sup>-1</sup> und Co(N)<sub>5</sub>-Systeme, die nach (1) mit O<sub>2</sub> in Wechselwirkung zu treten vermögen, während wir auf Grund

1) (N) bedeutet allgemein ein basisches N-Ligandatomb.