

159. 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazin-Derivate^{1a,1b)}

von Dieter Seebach²⁾

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

und Rolf Dach, Dieter Enders und Bernd Renger

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

und Martin Jansen und Gerold Brachtel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

(30. III. 78)

1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazine derivatives

Summary

The title compounds **2** and **13** are readily available from α -lithiated *N*-alkyl-nitrosoamines **1** (see *Tables 1* and *2*) which decompose at -73° to yield the *N*-oxides **2**. The ESR. spectra of two derivatives **1** are recorded (*Fig. 1*), and tentative mechanisms are proposed for the head to head dimerizations (**1a** \rightarrow **3** \rightarrow **4** \rightarrow **5** \rightarrow **2a** and *Scheme 1*). Coupling of lithionitrosoamines with iodine (\rightarrow **6**) and alternative decomposition routes of representatives of this class of organometallics with special substitution [equations (2)–(5)] are reported.

The structures of the tetrazines are established by spectroscopic data [ESCA (*Fig. 2*), IR., UV., ^1H - (*cf. Fig. 9*) and ^{13}C -NMR., PE. (*Scheme 2*), by an X-ray analysis of **2a** (*Fig. 4–8* and *Table 3*), and by the chemical reactions. The crystal structure of **2a** is a twisted boat with non planar terminal nitrogen atoms which reflects the electron repulsion in the 4-atom-6-electron N–N=N–N-system. Comparisons are made with 2-tetrazenes, the open chain analogues of **13**, wherever possible. *Raney-Ni* reductions of **2** or **13** gives diamines **14** to which is assigned the *d, l*-configuration through the ^1H -NMR. spectra of the amins **7** and **15**. Neither the oxides **2** nor the tetrazines **13** undergo cycloaddition reactions [equation (6) and Section 4].

Compound **2a** is dimerized to the bis(nitrosoamino)-2-tetrazene **18** by treatment with acid, Zn^{II} , Cu^{I} or iodomethane. **2a** is oxidized at nitrogen to the ethylene

^{1a)} Zum Teil vorläufig mitgeteilt [1] [2].

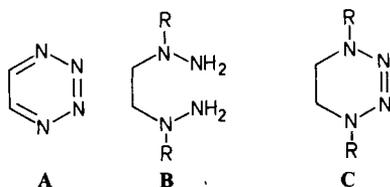
^{1b)} Diese Arbeit enthält die wesentlichen Ergebnisse der Dissertation von R. D., Universität Giessen, 1977.

²⁾ Korrespondenzautor.

diamine derivative **6a** (through **20**, with H_2O_2), or at the CH_2 -groups of the ring to give oxo-*N*-oxide **21** (with MnO_2) or the ring contracted oxo-tetrazoline-*N*-oxide **22** (with KMnO_4).

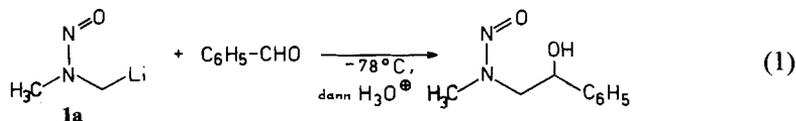
Pyrolysis or photolysis of the dimethyl tetrahydrotetrazine **13a** furnishes the trimer **26** of *N*-methylimine, but no diazetidine **27**. Silver and mercury complexes **29** are obtained from **13a**, while $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ does not furnish a complex as with azocompounds, but rather replaces N_2 in **13a** by CO (\rightarrow **28**). Oxidation with permanganate converts **13a** into the oxalic acid derivative **30** with unchanged tetrazine structure.

Obwohl erste Meldungen über die Isolierung von mehr oder weniger hydrierten ν -Tetrazin-Derivaten bis auf das letzte Jahrhundert zurückgehen [3], waren Abkömmlinge dieses auch theoretisch interessanten [4] [5] heterocyclischen Systems A mit vier benachbarten Stickstoffatomen im Sechsring bis 1972 unbekannt.



Wie aus einem Übersichtsartikel von *Wystrach* [6] hervorgeht, haben vor allem *Katritzky et al.* bewiesen, dass alle früher als ν -Tetrazine formulierten Verbindungen andere Strukturen hatten [6]. Die meisten Versuche liefen darauf hinaus, die endständigen Stickstoffatome von Bishydrazin-Derivaten oxydativ zu verknüpfen. Es gelang schliesslich den Arbeitsgruppen *Nelsen* [7] und *Kreher* [8] in teilweise sehr geringer Ausbeute, die 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazine **C** durch alkalische Oxydation (OCl^- ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$) der Bishydrazine **B** herzustellen. Gleichzeitig fanden wir¹⁾, dass sich beim Zerfall α -metallierter Nitrosamine [9] [10] *N*-Oxide von **C** bilden, deren Herstellung und überraschendes chemisches Verhalten im folgenden beschrieben wird.

1. Dimerisierungen und Zerfallsreaktionen von α -Lithio-nitrosaminen; Entstehung, Isolierung und Eigenschaften von 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazin-2-*N*-oxiden. - Wir beobachteten zunächst bei den Arbeiten mit Lithium-dimethylnitrosamin **1a** [9], dass dieses Reagens selbst bei den tiefen Erzeugungstemperaturen von -78° rasch «verschwand». So lieferte die Umsetzung von **1a** mit



Zugabe nach	[Std.]	0,5	1	2	3	5	7
Ausbeute	[%]	89	76	67	59	48	40

Benzaldehyd nach Gleichung (1) immer weniger Produkt, je länger die Lösung der Lithiumverbindung vor Zugabe des Benzaldehyds sich selbst überlassen worden war (siehe Daten unter Gleichung (1) und exper. Teil). Lässt man eine **1a**-haltige Mischung für 4–10 Tage in einem grossen mit Trockeneis gefüllten Dewargefäss oder – bequemer – in einer Tiefkühltruhe bei *ca.* -70° stehen, so isoliert man

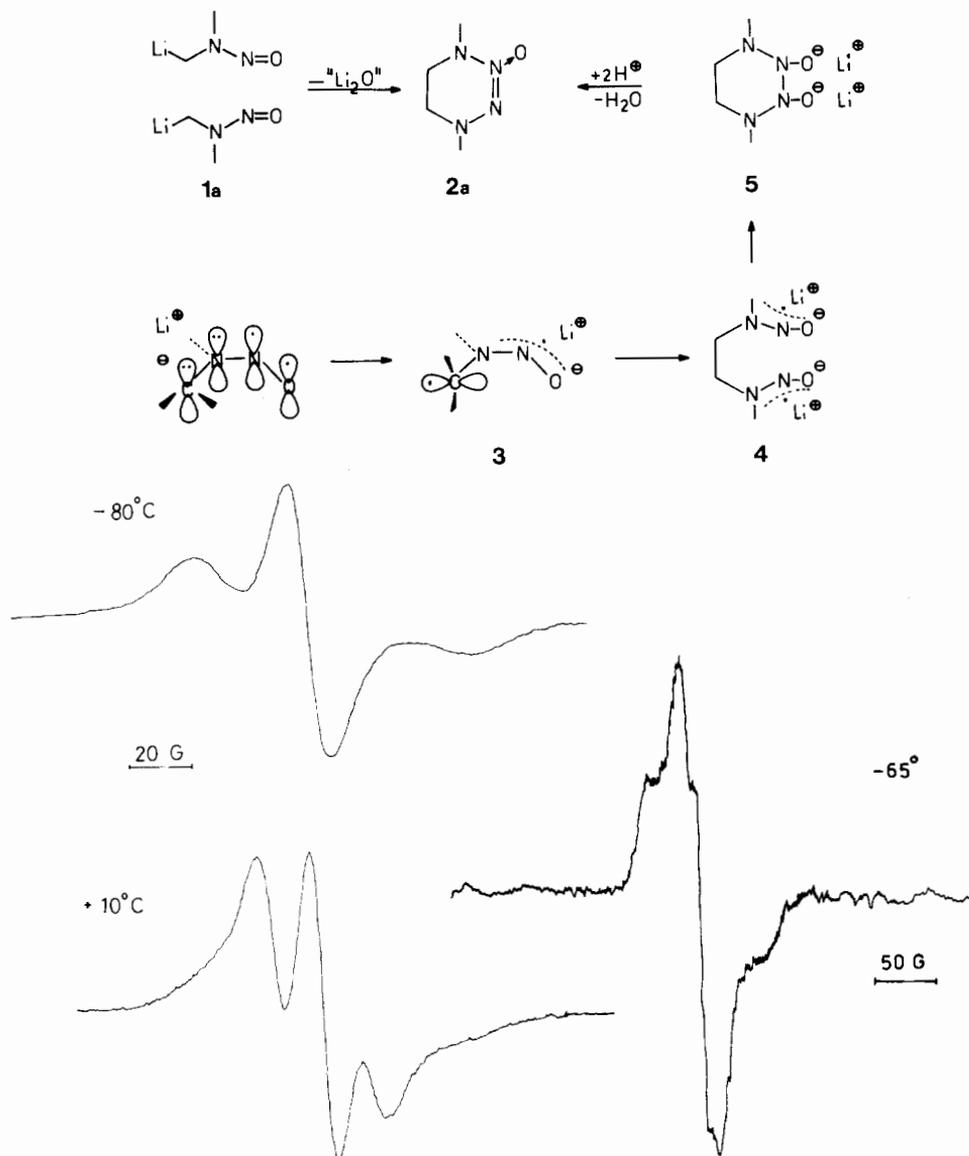


Fig. 1. ESR-Spektren einer THF-Lösung von Lithium-dimethylnitrosamin (**1a**) (links) und Lithium-nitrosopiperidin (**1e**) (rechts). Die Veränderung beim Übergang zu höheren Temperaturen bei **1a** ist reversibel (Varian E-4-Spektrometer)

nach wässriger Aufarbeitung in 50% Ausbeute das kristalline 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazin-2-*N*-oxid (TVTO) (**2a**). Die Struktur dieser Verbindung geht aus den weiter unten in dieser Mitteilung beschriebenen Befunden, sowie - mit letzter Sicherheit - aus einer Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt 2) hervor. Über den Bildungsmechanismus von **2a** kann man trotz zahlreicher Versuche bisher nur spekulieren. Formal tritt eine C,C-Verknüpfung zwischen den lithiierten, also negativierten, C-Atomen von **1a** ein, die zum «Kopf-Kopf-Dimeren» **2a** führt. Da Lösungen von **1a** intensive ESR.-Signale zeigen (siehe *Fig. 1* links) und weil bekannt ist, dass Nitrosamine von Alkali- und Erdalkalimetall leicht zu Anion-Radikalen reduziert werden [11], schlagen wir folgenden Mechanismus vor: Der Anion-Teil des Lithiumcarbanionoids **1a**, ein 4-Zentren-6-Elektronen-System, das laut stereochemischen Untersuchungen in der (*Z*)-Konfiguration vorliegt [12-14], geht unter Rotation des C-Atoms in ein Diradikal **3** über, das unter C,C-Verknüpfung zum Bisnitrosaminanionradikal **4** dimerisiert, worauf unter N,N-Verknüpfung Cyclisierung zu **5** eintritt. Aus diesem Dimeren von **1a** entsteht - entweder direkt durch Li₂O-Abspaltung, oder nach Protonierung und Dehydratisierung - das isolierte *N*-Oxid **2a**. Unsere Versuche, das Diradikal **4** unabhängig aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dinitroso-1,2-diamino-äthan mit Lithiumnaphthalid zu erzeugen, das Diolat **5** mit Chlortrimethylsilan oder Methyljodid abzufangen oder ein Tetrahydro- ν -tetrazin aus einem doppelt nitrosierten Äthylendiamin reduktiv mit Phosphorsäure-trimethylester bzw. -tris(dimethylamid) oder mit Tributylzinnhydrid zu erhalten, schlugen alle fehl.

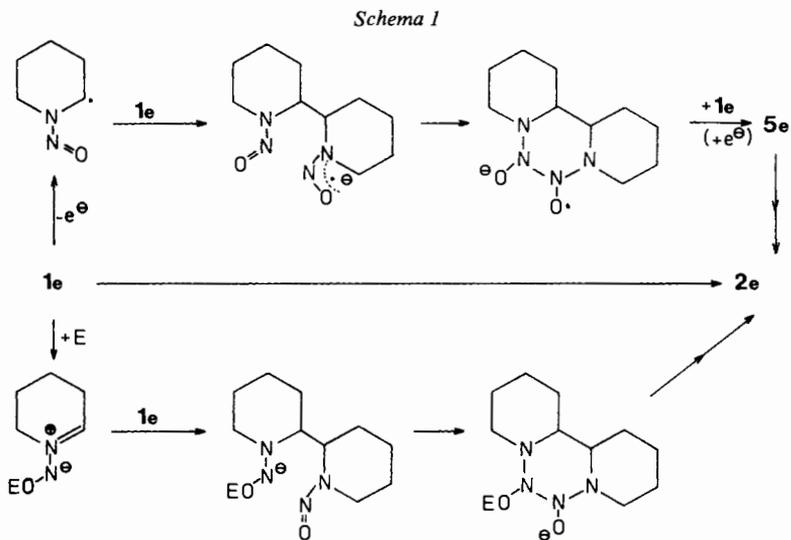
Ähnlich wie **1a** dimerisieren auch andere Lithio-nitrosamine zu TVTO. Die *Tabelle 1* zeigt die Ausgangsnitrosamine und die daraus erhaltenen *N*-Oxide mit Ausbeuten und Schmelzpunkten. Es wurde dieselbe Methode verwendet wie oben für **1a** angegeben. Im Gegensatz zu **2a** mussten allerdings die teilweise nur in geringen Ausbeuten anfallenden *N*-Oxide **2b-g** aus den Rohprodukten chromatographisch abgetrennt werden. Der Beweis für die *trans*-Konfiguration des Monocyclus **2c** und des tricyclischen Derivates **2e** folgt in Abschnitt 2; wir nehmen an, dass auch die anderen Tricyclen **2d, f** und **g** *trans*-verknüpfte Ringe enthalten. Auch die Lösung von **1e** zeigt intensive ESR.-Signale (*Fig. 1*, rechts). Die Dimerisierung **1**→**2** ist offensichtlich sterisch anspruchsvoll: Metalliertes Isopropylmethyl- und *t*-Butyl-methyl-nitrosamin hatten sich zwar nach einer Woche bei -70° zersetzt, es konnte jedoch kein TVTO gefunden werden; 1-Lithium-2-nitroso-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin war unter diesen Bedingungen stabil (70% Rückgewinnung des Nitrosamins). Nach Aufbewahrung von Mischungen verschiedener Lithio-nitrosamine konnten wir keine «gekreuzten» TVTO isolieren. Im Falle des Lithium-nitrosopiperidins (**1e**) konnte die Dimerisierungsgeschwindigkeit und -ausbeute durch Zugabe von Jod geringfügig (auf 35%), durch Verwendung von Benzoylcyanid (C₆H₅COCN) beträchtlich (48%) gesteigert werden³).

Zwei mögliche Mechanismen für die Bildung des TVTO **2e** bei der Umsetzung von **1e** mit Oxydationsmitteln oder Elektrophilen (E), vor allem im Falle des α -Ketonitrils eine überraschende Reaktion, sind in *Schema 1* angegeben.

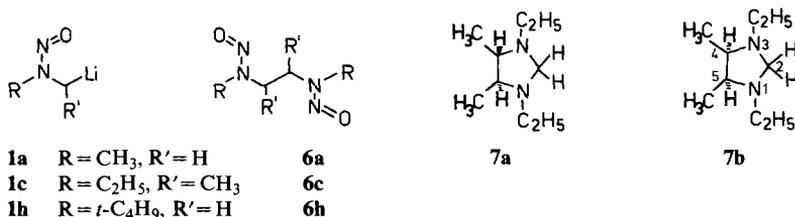
³) Bei der Umsetzung konzentrierter Lösungen von Lithium-dimethylnitrosamin mit Tributylzinnchlorid bilden sich neben dem Stannylderivat 35% **2a**; beim Versuch der Acylierung von **1e** mit Benzoylcyanid konnte bereits nach 2 Min. Reaktionsdauer **2e** in 48% Ausbeute isoliert werden [15].

Tabelle 1. Dimerisierung von offenkettigen und cyclischen α -lithiierten Nitrosaminen [9] [10] zu 1,4,5,6-Tetrahydro-v-tetrazin-2-N-oxiden durch 7-10tägiges Stehenlassen bei -70°

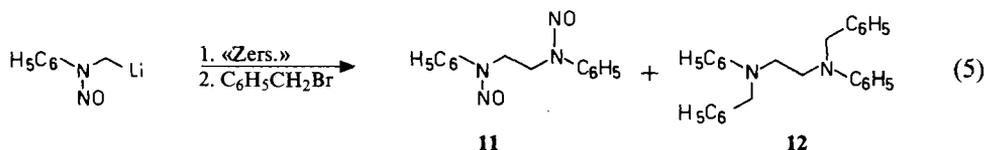
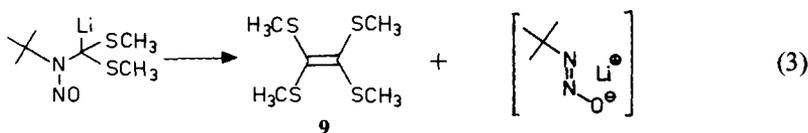
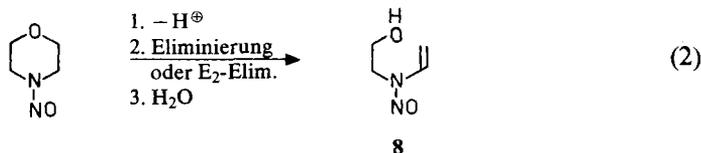
Lithium-nitrosamin 1	TVTO 2	Ausbeute [%]	Smp. [°C]
a	a	50	61
b	b	30	83-84,5
c	c	15	Öl
d	d	2	48-49
e	e	32	79
f	f	22	122
g	g	5	149



Bei den offenkettigen primären und sekundären Lithium-Derivaten **1a**, **1c** und **1h** führte die Dimerisierung durch Jod zu den erwarteten Bisnitrosaminen **6a**, **6c** bzw. **6h**. Das dimere Diäthylnitrosamin **6c** entstand dabei als ein *meso/d, l*-Gemisch, was durch Entnitrosierung und Überführung in die beiden gas-chromatographisch trennbaren Imidazolidine **7a** und **7b** bewiesen wurde. Die diastereotopen, 2ständigen Wasserstoffatome des Aminals **7b** erschienen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als *AB*-System, die entsprechenden, homotopen von **7a** als Singulett.

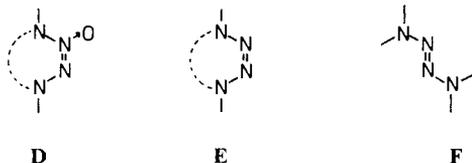


Metallierte Nitrosamine mit speziellen Strukturen zerfielen zum Teil ganz andersartig als die bisher erwähnten Derivate **1**. So konnte Nitrosomorpholin deshalb nicht über ein Lithiumderivat funktionalisiert werden, weil Eliminierung zu **8** eintrat (Gleichung 2); die in Gleichung (3) und (4) angegebenen Lithiumverbindungen zerfielen offensichtlich unter α -Eliminierung, was zur Isolierung der Olefine **9** und **10** führte; schliesslich lieferte ein Zerfallsansatz von lithiiertem Methylphenylnitrosamin nach Gleichung (5) das Bisnitrosamin **11** und das Äthylen-diamin **12**⁴⁾.



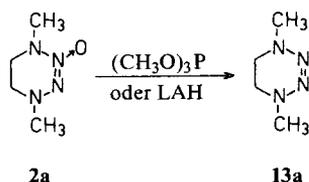
4) Diese Produkte könnten durch β -Eliminierung von NO^\ominus und Weiterreaktionen der entstandenen Schiff'schen Base entstanden sein; vergleiche hierzu die von anderen Autoren beobachtete basische HNO-Eliminierung aus Nitrosaminen [16-20].

2. Struktur der 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazin-2-*N*-oxide **2** und der aus ihnen hergestellten 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazine **13**. - Die im vorigen Abschnitt beschriebene Isolierung der TVTO **2** ergibt die Möglichkeit, diese *N*-Oxide **D** in die zugrunde liegenden 1,4,5,6-Tetrahydro- ν -tetrazine (TVT) vom Typ **E** überzuführen und Vergleiche mit den nach bisherigem Wissen in der (*E*)-Konfiguration stabileren 2-Tetrazinen **F** anzustellen [7] [21-23].



Von den 2-Tetrazinen **F** sind bisher keine 2-*N*-Oxide bekannt, und wie wir in Abschnitt 4 noch zeigen werden, gelang es nicht, die *N*-Oxide vom Typ **D** durch Oxydation aus **E** zu erhalten, so dass der Zugang über die Nitrosamine bis heute der einzige ist.

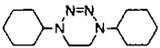
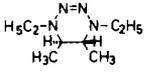
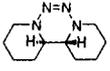
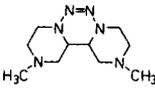
Die TVTO **2** sind - mit Ausnahme des öligen **2c** - in reiner Form gut kristallisierende, farblose Verbindungen. In den IR.-Spektren zeigen sie eine intensive und charakteristische Bande bei 1450 cm^{-1} , das Maximum im UV.-Spektrum liegt zwischen 285 und 295 nm ($\lg \epsilon > 4$). In den Massenspektren ist neben dem Molpik der $(M^+ - O)$ - und der $(M^+ - N_2O)_{1/2}$ -Pik charakteristisch. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimethyl-TVTO's **2a** erscheinen zwei Methyl-Singulette und ein $AA'BB'$ -Multipllett-System (siehe auch Simulation im exper. Teil). Dies, sowie die vier ^{13}C -Signale beweisen die C_2 -Symmetrie von **2a**. In *Figur 2* sind die Nls-ESCA-Spektren eines Nitrosamins (a) denen der *N*-Oxide **2a** (b) und **2e** (c) gegenübergestellt. Wie man aus den mit Hilfe eines Kurvenanalysators (*DuPont Curve Resolver*) ermittelten Teilkurven und aus den Ionisierungsspannungen ersieht, ist die Zahl an verschiedenen *N*-Atomen und deren Oxydationszustand mit der vorgeschlagenen Struktur ebenfalls vereinbar [24-26].



Die Reduktion der TVTO **2** zu den TVT-Derivaten **13** gelingt mit Trimethylphosphit oder Lithiumaluminiumhydrid (LAH). Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden ähnlich (z. B. 85-88% für **2a** \rightarrow **13a**), die Isolierung der reinen Produkte aus den LAH-Ansätzen ist aber wesentlich einfacher (siehe exper. Teil). Die so zugänglichen TVT **13** sind in *Tabelle 2* zusammengestellt⁵⁾.

⁵⁾ Bei entsprechenden Reduktionsversuchen an **2d** und **g** konnten die TVT **13d** und **13g** weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Tabelle 2. Durch Reduktion mit Trimethylphosphit oder Lithiumaluminiumhydrid zugängliche 1,4,5,6-Tetrahydro-v-tetrazine **13** (TVT) mit Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkten

TVT 13	Ausbeute [%] mit		Smp. [°C] Sdp. [°C/Torr]
	P(OCH ₃) ₃	LAH	
a 	95	88	90/10
b 	96		99-100
c 		88	Öl
e 	85	77	66,5-67
f 	94		126

Der Vergleich der ESCA-Spektren der *N*-Oxide **2a** und **2e** mit dem des TVT-Derivates **13e** (Fig. 2d) zeigt die mit der Entfernung des Sauerstoffatoms verbundene Erhöhung der Molekelsymmetrie. Derselbe Befund folgt aus dem Vergleich der NMR.-Spektren von **2** und **13**: **13a** zeigt z. B. im ¹H-Spektrum nur noch zwei Singulette im Verhältnis 3:2. Die in reinem Zustand ebenfalls farblosen TVT zeigen wie die Oxide eine breite und intensive charakteristische IR.-Bande bei 1450 cm⁻¹ (offenkettiges Tetramethyl-tetrazen, vgl. **F**, 1470 cm⁻¹ [27]). In den Massenspektren ist jetzt neben dem Mol-pik das (M⁺ - N₂)/₂-Bruchstück typisch. Ein Vergleich der UV.-Spektren der TVT (λ_{max} = 220-230 und 260-280 nm) mit denen der offenkettigen 2-Tetrazene (siehe **F**) beweist die Ähnlichkeit der Chromophore: **13a** [λ_{max} = 225 nm (ε = 2970), 268 nm (ε = 5580)], Tetramethyl-2-tetrazen [λ_{max} = 248 nm (ε = 5340), 277 nm (ε = 7280)] [28]. Interessant ist auch ein Vergleich der pK_B-Werte der Systeme **2**, **13** und des Tetramethyl-2-tetrazens (pK_{B1} = 7,8) [29]: Für das Oxid **2a** bestimmten wir nach einer in der Literatur angegebenen Methode [30] durch potentiometrische acidimetrische Titration pK_{B1} = 11,3 und pK_{B2} = 12,9 (unsicher); für das TVT **13a** fanden wir pK_{B1} = 8,50; pK_{B2} = 8,75. Schliesslich wurden schon in früheren Arbeiten [22] [23] die PE.-Spektren von **13a** und 2-Tetrazenen verglichen. Hierbei wurde unter Annahme einer C₂-Symmetrie für **13a** **G** (analog Cyclohexen) und einer *trans*-Anordnung mit leicht «herausgedrehten» [23] bzw. sp³-hybridisierten R₂N-Stickstoffatomen [22], **H** bzw. **I** in den 2-Tetrazenen Übereinstimmung mit Berechnungen und eine verschiedene Orbitalreihenfolge für offenkettige und cyclische Systeme gefunden (siehe *Schema 2*)⁶).

⁶) Unter Annahme der jetzt für das *N*-Oxid **2a** gefundenen Wannenkonformation (s.u.) kehrt sich die Zuordnung der 3. und 4. Bande im PE.-Spektrum von **13a** um [Privatmitteilung von Dr. P. Bischof, Technische Hochschule Darmstadt (1977)].

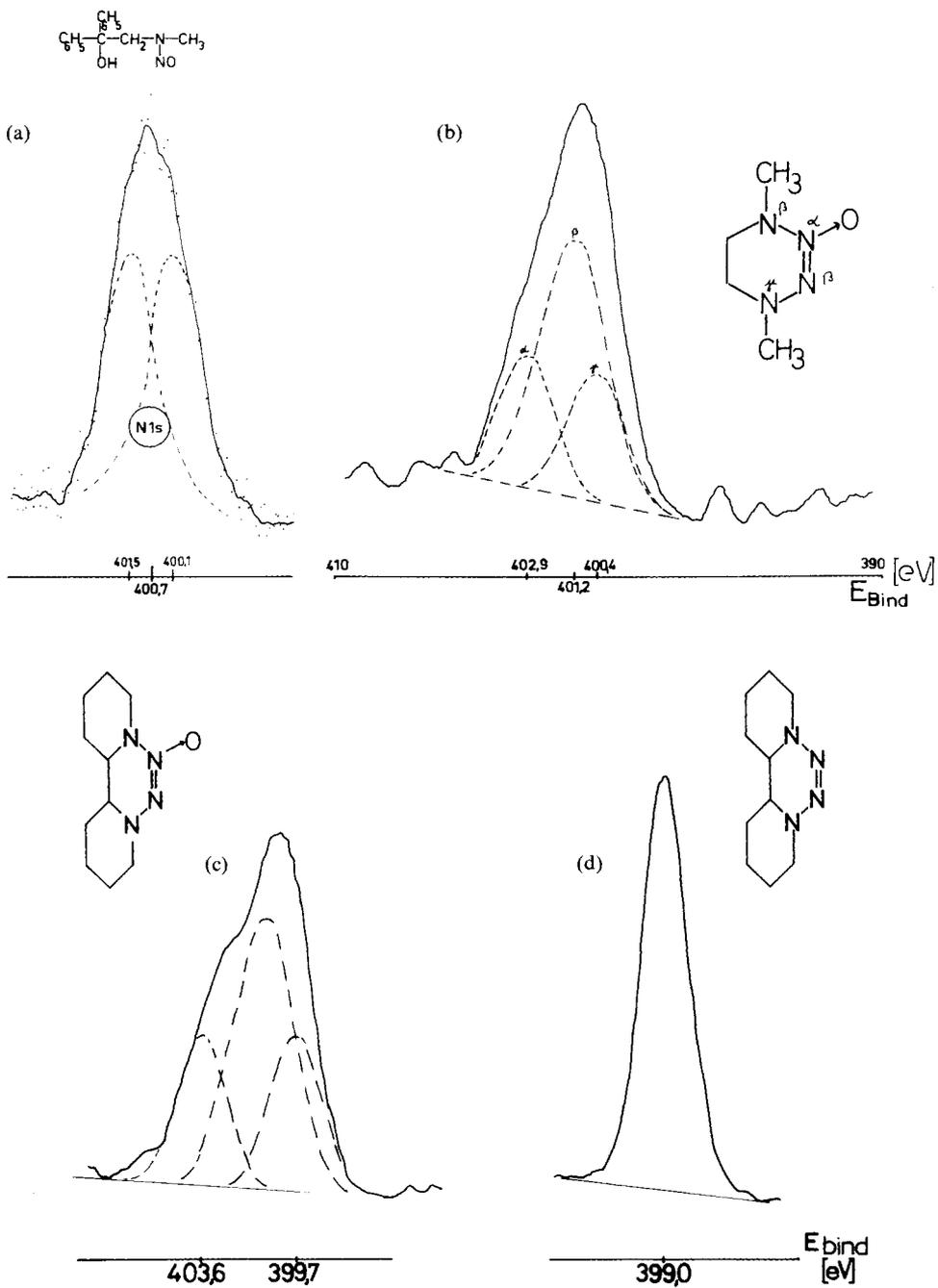
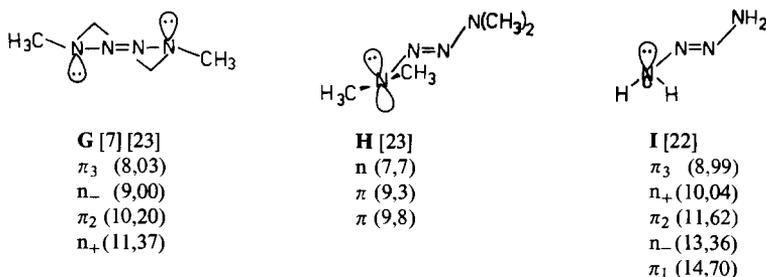


Fig. 2. N1s-ESCA-Spektren eines Nitrosamins und der Verbindungen 2a, 2e und 13e
(Varian IEE-15-Spektrometer)

Schema 2. Gemessene PE.-Ionisierungspotentiale (eV), Zuordnung der Orbitalreihenfolgen und vorgeschlagene Geometrien der 2-Tetrazene und des TVT 13a [7] [22] [23]⁶⁾


Von 2-Tetrazenen sind unseres Wissens⁷⁾ vier Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden [21]. *Figur 3* zeigt die Geometrie eines Morpholinderivates [21b]^{8a)}. Wie man sieht, hat es nichtplanare endständige Stickstoffatome (N_2 und N'_2)^{8b)}.

Um genaue Informationen über die Struktur der neuartigen TVT-Derivate zu erhalten, war es unerlässlich, von einem der hier beschriebenen Vertreter dieser Substanzklasse ebenfalls die Kristallstruktur zu bestimmen. Wir beschreiben im folgenden die Struktur des 1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-*v*-tetrazin-2-*N*-oxids (**2a**).

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C 2/c$ [$a = 14,398(6) \text{ \AA}$, $b = 8,879(8) \text{ \AA}$, $c = 10,376(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94,17(2)^\circ$, $Z = 8$]. Die Kristallstruktur wurde anhand von 1285 unabhängigen Reflexen, die mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer gesammelt wurden, mit direkten Methoden gelöst und bis zu einem R-Faktor von 0,053 verfeinert. Nähere Angaben über die Analyse mit Lagekoordinaten, Koeffizienten und Temperaturfaktoren sind im experimentellen Teil angegeben. Eine stereoskopische Darstellung der Elementarzelle zeigt *Figur 4*; in *Figur 5* ist das Molekelpaar aus verschiedenen Blickwinkeln wiedergegeben, in *Figur 6* eine Einzelmolekel mit den Ellipsoiden der thermischen Schwingungen der schweren Atome (50% Wahrscheinlichkeit). Aus den *Figuren 7* und *8* sind die inter- und intramolekularen Abstände der Atomschwerpunkte, die Bindungs- und Torsionswinkel, eine *Newman*-Projektion und die Atomnumerierung ersichtlich.

Folgende interessante und überraschende Aspekte der Kristallstruktur sind hervorzuheben:

(a) Von den acht Molekeln in der Elementarzelle liegen je zwei paarweise so übereinander, wie man es für den 1,2-Dipol $N(2)^\oplus - O^\ominus$ bzw. den 1,3-Dipol $N(3)^\oplus - N(2) - O^\ominus$ nicht erwarten würde; die positiven $N(2)$ -Stickstoffatome sind einander benachbart, während die negativen Sauerstoffatome über aminartigen $N(1)$ -Stickstoffatomen zu liegen kommen.

(b) Alle Bindungslängen haben die erwartete Grössenordnung, was sowohl für den C, C-Abstand als auch für den Azoxy-Teil der Molekel gilt, der bemerkens-

⁷⁾ Cambridge Data File for organic crystal structures.

^{8a)} Wir danken Herrn Prof. C.J. Michejda (University of Nebraska-Lincoln, USA) für die Überlassung einer Manuskriptkopie.

^{8b)} Das 1,4-Bis(*N*-äthyl-1,2-dihydro-benzthiazol-2-yliden)-tetrazin ist dagegen planar [21c].

wert wenig von anderen Azoxyverbindungen [31] [32] und einem Thiatriazol-*N*-oxid [33] abweicht.

(c) Die Molekel liegt nicht, wie in *Schema 2, G*, für das TVT (C_2 -Symmetrie) vorgeschlagen, in einer Cyclohexenhalbsesselkonformation vor, sondern in einer verzerrten wannenartigen Anordnung.

(d) Die vier Stickstoffatome und das Sauerstoffatom sind annähernd coplanar [maximale Auslenkung 0,073 Å aus der N(2)–N(3)- π -Bindungsebene].

(e) Die beiden endständigen Stickstoffatome der N_4 -Kette sind nach den Bindungswinkeln, die an N(4) nur einige Grade vom Tetraederwinkel abweichen, nicht sp^2 -hybridisiert (vgl. *Schema 2, I, Wiberg-Vorschlag* [22]). Dies führt zu einer hypothetischen Ausrichtung der Elektronenpaare an den 1,4-ständigen *N*-Atomen ähnlich wie man sie an den benachbarten Stickstoffatomen von Hydrazinen findet [34] [35], was wir in der *Newman-Projektion* der *Figur 8* zu veranschaulichen versucht haben. Die Abstoßung zwischen den Elektronen im 4-Zentren-6-Elektronen-System der vier Stickstoffatome von **2a** führt zu einer N=N–NR₂-Anordnung, wie sie analog von *J. Dunitz, A. Eschenmoser et al.* aus Enamin-

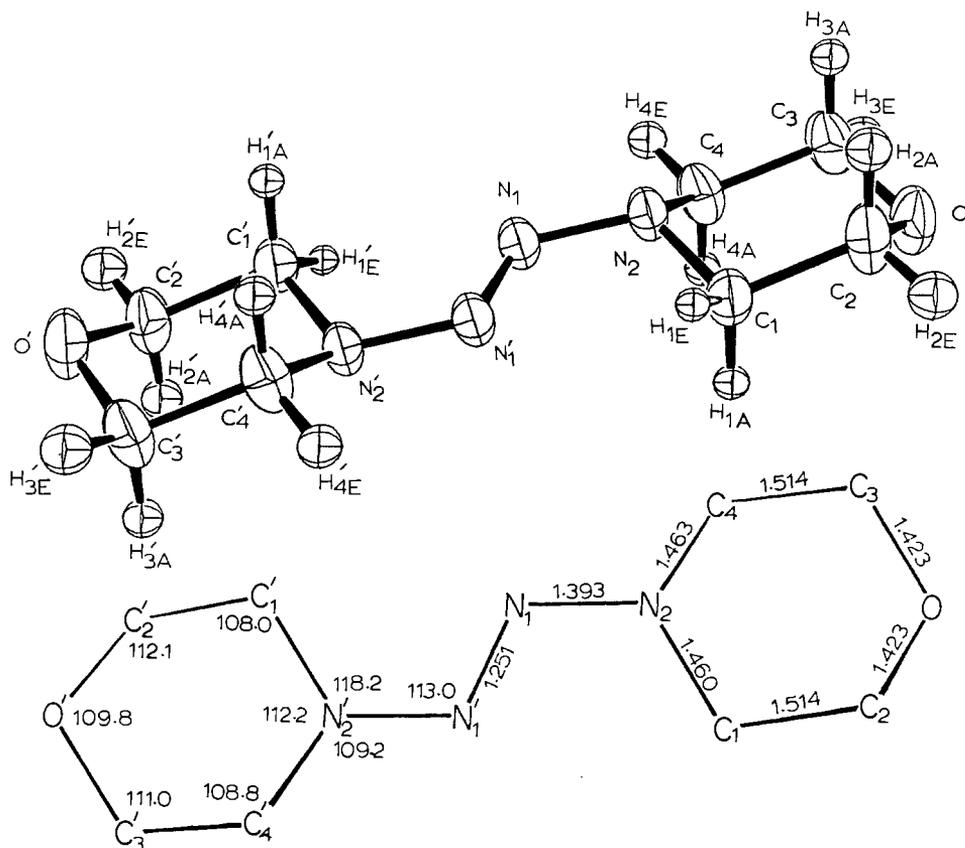


Fig. 3. ORTEP-Plot sowie Bindungslängen und Bindungswinkel der N,N'-Azomorpholin-Molekel^{8a}) [21b]

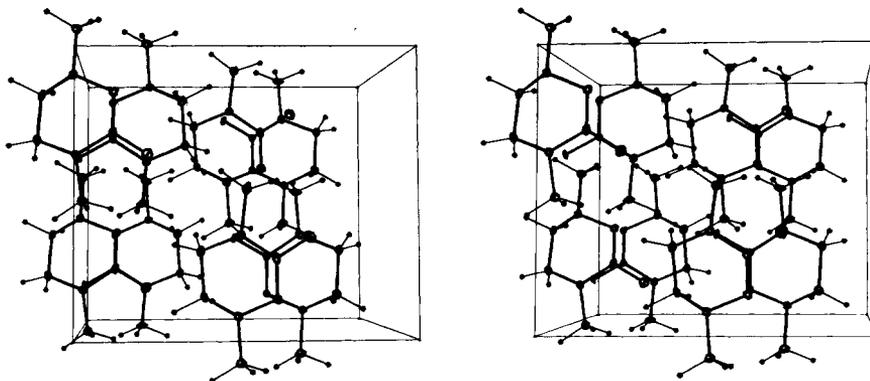


Fig. 4. Stereographische Darstellung der Elementarzelle von 2a

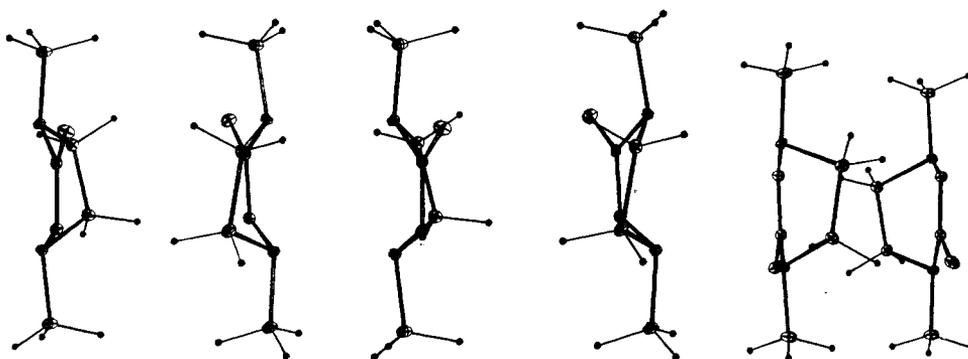


Fig. 5. Das Molekelpaar von 2a aus drei verschiedenen Blickwinkeln

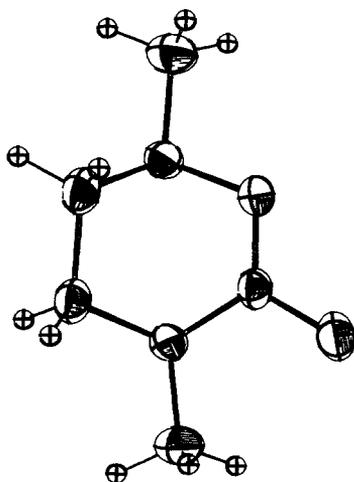


Fig. 6. ORTEP-Plot der Molekel 2a mit den Ellipsoiden der thermischen Schwingungen der schweren Atome (50% Wahrscheinlichkeit)

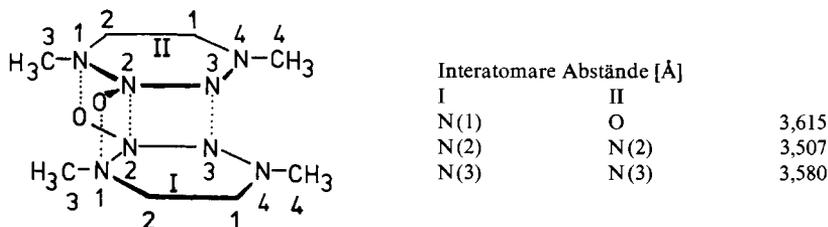


Fig. 7. Schematische Darstellung eines Molekelpaares von **2a**, Atomnumerierung und interatomare Abstände

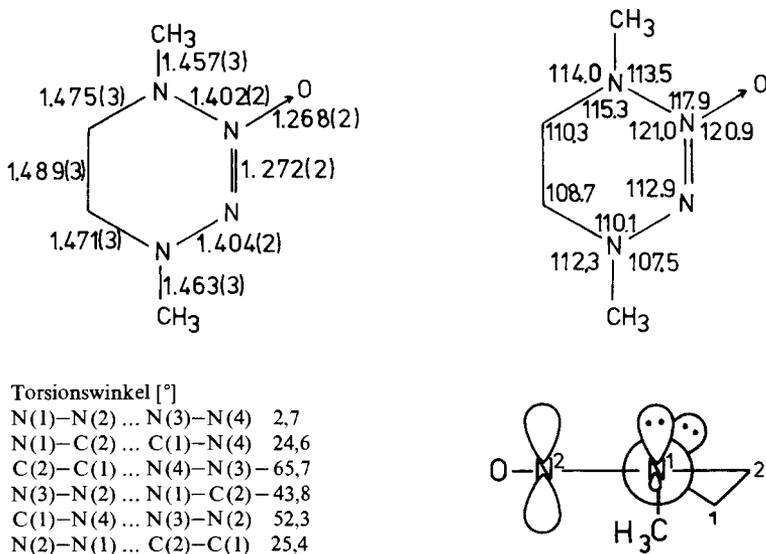
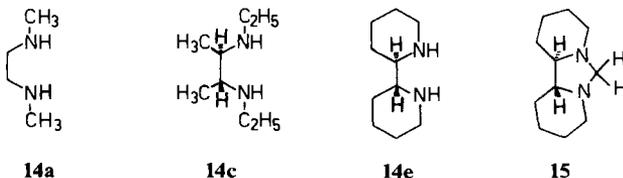


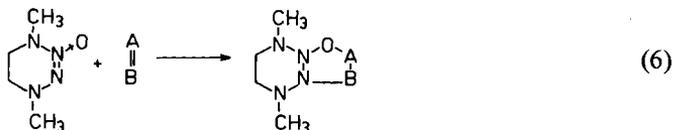
Fig. 8. Intraatomare Abstände, Bindungs- und Torsionswinkel und eine Newman-Projektion von **2a**

Kristallstrukturen für die C=C—NR₂-Gruppierung gefunden wurde [36]. Während die Reduktion der TVTO **2** mit Phosphit oder LAH zu den TVT **13** führt, ergibt die Umsetzung mit *Raney*-Nickel sowohl der Oxide als auch der Tetrazine unter Abspaltung der beiden Azostickstoffe Äthylendiamin-Derivate **14**. Das aus **2a** oder **13a** erhaltene *N,N'*-Dimethyl-ethylendiamin (**14a**) wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert. Die Oxide **2c** und **2e** ergaben die *d,l*-Diamine **14c** bzw. **14e**, beide wurden zur Zuordnung der Konfiguration mit Formaldehyd in die Aminale übergeführt, wobei **14c** das *trans*-Imidazolidin **7a** (s. oben) lieferte, **14e**



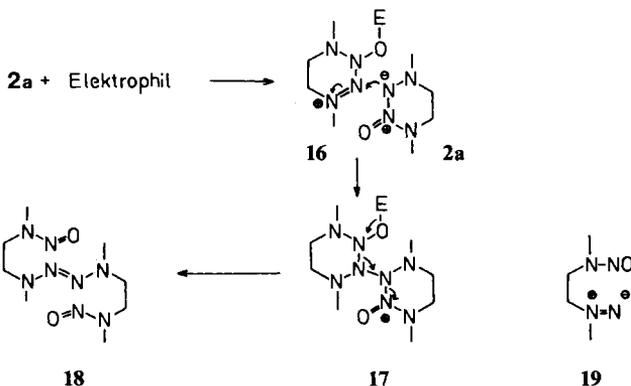
den Tricyclus **15** mit $^1\text{H-NMR}$ -äquivalenten Aminalwasserstoffatomen⁹⁾. Dies beweist die Zugehörigkeit der Vorläufer **2c**, **13c**, **2e** und **13e** zur *trans*-Reihe.

3. Einige chemische Umwandlungen des TVTO 2a. - Neben den bereits erwähnten Reduktionen dieses *N*-Oxid zum TVT **13a** und Diamin **14a** versuchten wir zunächst 1,3-dipolare Cycloadditionen nach Gleichung (6) durchzuführen.



Weder Styrol, Acrylester oder Acetylen-dicarbon säureester noch Azodicarbon säureester addierten sich unter den verschiedensten Bedingungen an das *N*-Oxid. Eine «thermodynamische» Deutung dieses Ausbleibens von Cycloadditionen wäre es zu argumentieren, dass in den gewünschten Produkten ein Tetrazansystem mit vier direkt verknüpften sp^3 -Stickstoffatomen und entsprechend abstossender Wechselwirkung der Elektronenpaare vorliegen würde.

Eine interessante Reaktion tritt ein, wenn man **2a** mit Säure, $\text{Zn}^{2\oplus}$ -, Cu^\oplus -Salzen oder Methyljodid umsetzt: Man isoliert z.B. in praktisch quantitativer Ausbeute einen farblosen Feststoff (Smp. 75°), wenn man eine Lösung von **2a** etwa zwei Stunden in Methylenchlorid mit Kupfer (I)chlorid rührt. Dieser Verbindung ordnen wir die Struktur **18** zu, die mit folgenden Befunden vereinbar ist: Elementaranalyse sowie osmometrisch und massenspektroskopisch bestimmtes Molekulargewicht zeigen ein Dimeres der Ausgangsverbindung an; im IR.-Spektrum sind die für



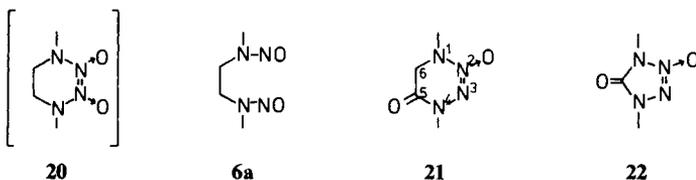
2-Tetrazene und Nitrosamine typischen Banden vorhanden. Das UV.-Spektrum weist den 2-Tetrazen-Chromophor nach. Schliesslich ergibt die Reduktion mit *Raney*-Nickel *N,N'*-Äthylendiamin. Die Bildungsweise von **18** lässt sich durch einen Primärangriff des Elektrophils am Sauerstoff ($\rightarrow 16$) und anschliessende *N,N*-Verknüpfung zu **17** rationalisieren. Da weder in Wasser noch in Cyclohexen als

⁹⁾ Die *meso/d,l*-Zuordnung des Diamins **14c** [37] [38] ist in der Literatur bisher widersprüchlich, die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **15** stimmen mit den Literaturangaben [39] überein.

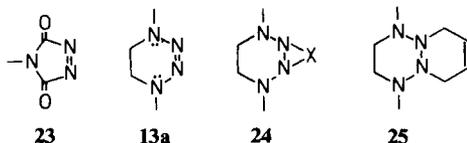
Lösungsmittel ein Folgeprodukt eines Aminonitrens **19**^{9a)} statt oder neben dem Dimeren **18** gebildet wurde, halten wir ersteres als Zwischenprodukt der Dimerisierung für wenig wahrscheinlich.

Bei der Oxydation von **2a** wurden je nach Reagens drei verschiedene Produkte isoliert. Mit 30% Ausbeute. Wasserstoffperoxid entstand – wohl über das Bisoxid **20** – das Bisnitrosamin **6a** in 70% Ausbeute, welches durch Vergleich mit einer authentischen Probe [51] identifiziert wurde. Aus der Reaktion von **2a** mit Mangandioxid haben wir in 3,4% Ausbeute ein Oxoderivat isoliert, dem wir Formel **21** zuordnen. Hiermit sind Elementaranalyse, ¹H-NMR.-Spektrum (3 Signale im Verhältnis 3:3:2), Massenspektrum, UV.-[N–N(O)=N–N-Chromophor von 268 auf 292 nm verschoben] und IR.-Spektrum (Amid-Bande) vereinbar. Diese Daten würden auch für die isomere 6-Oxo-Struktur passen¹⁰⁾.

Mit Kaliumpermanganat erhalten wir in 8% Ausbeute eine Verbindung mit einem C-Atom weniger als **2a**. Sämtliche analytischen und spektroskopischen Daten sprechen für die ungewöhnliche Struktur **22**. Es gelang leider nicht, den Azoxysauerstoff reaktiv zu entfernen und damit **22** in das bekannte [40] 1,4-Dimethyltetrazolinon überzuführen. Mit verdünnter Natronlauge zersetzt sich, wie im experimentellen Teil beschrieben, die Verbindung **22**, ohne dass ein neuer UV.-Chromophor entsteht; als einziges Zerfallsprodukt identifizierten wir massenspektroskopisch Methylamin.

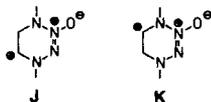


4. Reaktionen des TVT 13a. – Ein naiver Vergleich unseres Azoderivates **13a** mit dem «Superdienophil» **23** hatte uns zunächst erwarten lassen, dass **13a** ein Dienophil bei *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf [41] ist. Es zeigt sich jedoch, dass sich weder mit den «normalen» Dienen Cyclopentadien und Anthracen noch mit den «inversen» *s*-Tetrazinen (3,6-Diphenyl- und 3,6-Dipyridyl-Derivat) oder Perchlor-cyclopentadien (Erwärmung bis zur beginnenden



^{9a)} Im Schema als zwitterionische 1,1-Diazen-Grenzstruktur geschrieben.

¹⁰⁾ Wir ziehen die Struktur **21** deshalb vor, weil uns bei Annahme eines α -N-Kations als Zwischenprodukt der Oxydation das zu **21** führende **J** günstiger erscheint als **K**.

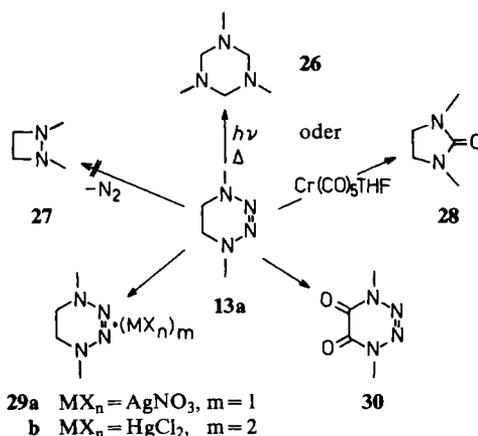


Zersetzung der TVT) Cycloaddukte an **13a** bilden. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Ausbleiben von *Diels-Alder*-Reaktionen bei 2-Tetrazenen [42] und mit dem beim *N*-Oxid **2a** schon oben vorgebrachten Argument [siehe Gleichung (6)] der ungünstigen Anhäufung von Elektronenpaaren im Produkt.

Auch mit potentiellen «einatomigen» Cycloadditionspartnern wie CCl_2 (*Makosza*-Bedingungen [43]), SO_2 und O (Persäure-Epoxidierungsbedingungen) konnten wir keine Produkte isolieren; es trat allenfalls Zersetzung ein, die wir nicht weiter untersuchten.

Rein thermisch oder photochemisch [7] zersetzt sich **13a** unter Bildung von Trimethyl-hexahydro-*s*-triazin **26**, dem trimeren *N*-Methylimin des Formaldehyds. Selbst nach Belichtung in einer organischen Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs isolierten wir dieses Trimerisierungsprodukt und nicht das bekannte *N,N*-Dimethyldiazetidin **27** [44]. Dies könnte dafür sprechen, dass **13a** unter [2 + 2 + 2]-Cycloreversion direkt in Stickstoff und zwei Molekeln Imin zerfällt.

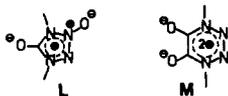
Mit Chrompentacarbonyl-Tetrahydrofuranaddukt wird **13a** unter Ersatz der beiden Azostickstoffatome durch CO in das Harnstoffderivat **28** übergeführt;



Komplexe, die intaktes **13a** enthalten, konnten im Gegensatz zu den Versuchen mit einfachen Azoverbindungen [45-47] nicht nachgewiesen werden. Mit Silbernitrat und Quecksilber(II)-chlorid isolierten wir dagegen die sehr zersetzlichen (1:1)- bzw. (1:2)-Komplexe **29a** bzw. **29b**; dieses Verhalten von **13a** entspricht dem von Azo- [48] und Tetrazen-Derivaten [21a] [49].

Schliesslich untersuchten wir auch die Oxydation von **13a** mit Kaliumpermanganat. Wie im Falle von Tetramethyl-2-tetrazen (\rightarrow Diformylderivat [50]) wurde in *a*-Stellung *beider* endständiger Stickstoffatome zur Carbonylgruppe oxydiert¹¹⁾.

¹¹⁾ Die zu **21**, **22** und **30** führenden Oxydationen entziehen dem N-N=N-N-System Elektronen. Inwieweit **22** und **30** wie Cyclopropenon, Tropon oder die mesoionischen Verbindungen aromatisch stabilisiert sind, siehe L und M, muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden.



Die Struktur des Produktes **30** (Ausbeute: 9,5%) ist durch sämtliche analytischen und spektroskopischen Daten belegt. Mit wässrigem Alkali tritt sofortige Zersetzung dieses Oxalsäurederivates unter Gasentwicklung ein.

Die ESCA-Messungen wurden bei der *BASF*-Aktiengesellschaft in Ludwigshafen (Abteilung Dr. *W. Brügel*) durchgeführt.

Wir danken Prof. *G. Maier* und seinen Mitarbeitern (Universität Marburg) für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Matrix-Belichtung. Den Herren Dr. *H.-O. Kalinowski*, *W. Kreiling*, *A. Schönke* und Frau *E. Sauerwein* (Universität Giessen) danken wir für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation von Spektren, sowie für die Durchführung der Elementaranalysen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für grosszügige Finanzierung dieser Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. und Sdp. sind unkorrigiert. Die Smp. wurden mit dem *Tottoli*-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma *Büchi* mit 50° Bereichs-Anschützthermometern bestimmt. Die IR.-Spektren (Absorptionsbanden in cm^{-1}) wurden mit dem *Perkin Elmer* 225 Infrarotspektrometer, die NMR.-Spektren (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard) mit den Geräten *Jeol* JNM-MH-100, *Varian* T60, XL100 und CFT20, die Brechungsindices mit dem *Abbé*-Refraktometer der Firma *Carl Zeiss* gemessen. Die ESCA-Daten sind in eV angegeben. Die UV.-Spektren wurden mit dem *Leitz-Unicam* SP800 UV.-Spektralphotometer aufgenommen [λ_{max} in nm, ($\lg \epsilon_{\text{max}}$)]. Die Massenspektren (*Varian* MAT 70eV) sind in m/z angegeben. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (60/Korngrösse 0,063–0,200 mm) der Firma *E. Merck* benutzt. Folgende Abkürzungen werden benutzt: LDA: Lithiumdiisopropylamid; RV.: Rotationsverdampfer; RT.: Raumtemperatur; THF: Tetrahydrofuran.

Für die Erzeugung von α -metallierten Nitrosaminen mit LDA in THF bei -78° und die notwendigen *Vorsichtsmassnahmen beim Arbeiten mit Nitrosaminen* verweisen wir auf frühere Arbeiten [9] [10].

Zerfallsgeschwindigkeit von Lithium-dimethylnitrosamin. In sechs Metallierungskölbchen wurden 30 ml THF vorgelegt und jeweils 0,37 ml (5 mmol) Dimethylnitrosamin wie üblich metalliert [9] [10] [homogene Lösung (0,15 molar, THF/*n*-Hexan 10:1)]. Nach 0,5, 1, 2, 3, 5 und 7 Std. wurden 0,5 ml (5 mmol) Benzaldehyd zugespritzt, noch weitere 1,5 Std. bei -78° gerührt, auf RT. kommen gelassen und mit 0,1 ml (5 mmol) Wasser hydrolysiert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel abgezogen und vom jeweiligen Rückstand ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt. Anhand der Intensitätsverhältnisse des Aldehydwasserstoffs vom nicht umgesetzten Benzaldehyd zum Multiplett des benzylichen Wasserstoffs von *N*-Nitroso-*N*-methyl-1-amino-2-hydroxy-2-phenyl-äthan wurde die Ausbeute an C,C-Verknüpfung berechnet [s. auch Daten unter Gleichung (1)].

*1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-*v*-tetrazin-2-*N*-oxid (2a).* Ein 1 l Rundkolben mit Dreiweghahn wurde mehrmals evakuiert und jeweils mit Argon belüftet. 500 ml THF wurden vorgelegt und hierin bei -78° 0,5 ml LDA erzeugt. 37,5 ml (0,5 mol) Dimethylnitrosamin wurden unter starkem Rühren langsam zugetropft, die Mischung noch weitere 5 Std. bei -78° gerührt und anschliessend der Kolben für 10 Tage in eine Kühltruhe (-70°) gestellt. Es wurde mit ca. 200 ml NaCl-Lösung hydrolysiert, die wässrige Phase mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die Aufarbeitung ergab 18 g eines rötlichen Öls, welches bei -20° kristallisierte. Umkristallisation aus Äther lieferte 16 g (50%) farblose Kristalle vom Smp. 61° . - UV. (CH_3OH): 268 (4,01). - IR. (Film): 2840–2980, 2800, 1410–1500, 1300, 1205, 1165, 1125, 1070, 1015, 965, 900, 745, 680, 640, 545. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,92 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-N}(4)$); 3,08 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-N}(1)$); 3,05–3,60 (*AA'**BB'*-System, 4 H, 2 H–C(5) und 2 H–C(6), siehe Fig. 9). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 38,98 ($\text{H}_3\text{C-N}(4)$); 44,00 ($\text{H}_3\text{C-N}(1)$); 49,19 (C(5)); 52,69 (C(6)). - ESCA.: 400,4 (N(4)); 401,2 (N(1) und N(3)); 402,9 (N(2)).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (130,15) Ber. C 36,91 H 7,74 N 43,05% Gef. C 37,07 H 7,74 N 43,22%

*1,4-Dicyclohexyl-1,4,5,6-tetrahydro-*v*-tetrazin-2-*N*-oxid (2b).* 4,2 ml (30 mmol) Cyclohexylmethylnitrosamin wurden wie üblich mit LDA metalliert und mehrere Tage bei -78° aufbewahrt. Es wurde mit der berechneten Menge Eisessig hydrolysiert und mit NaCl-Lösung und Methylenchlorid auf-

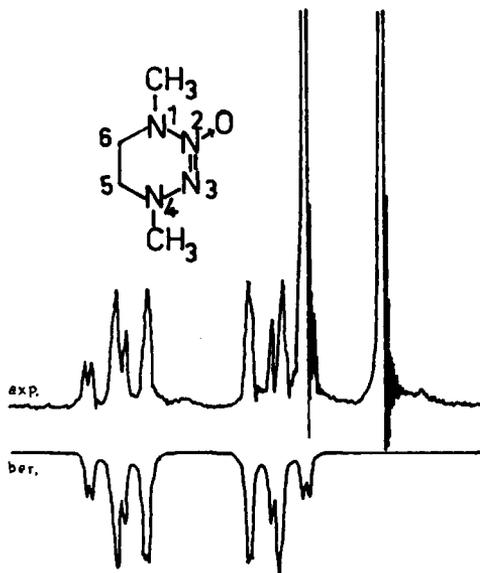


Fig. 9. Gemessenes (100 MHz, CDCl_3) ^1H -NMR.-Spektrum und mit dem LAOCOON-III-Programm berechnetes AA'BB'-System ($J_A = J_B = -9,7$ Hz, $J_{\text{trans}} = 7,5$ Hz, $J_{\text{cis}} = 5,6$ Hz) von **2a**

gearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde mehrmals mit wenig Pentan extrahiert und die vereinigten Pentanphasen auf -20° abgekühlt. Hierbei kristallisierte ein Feststoff aus, der durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan/Äther gereinigt wurde: Ausbeute 1,2 g (30%); farblose Kristalle vom Smp. $83-84,5^\circ$. - UV. (CH_3OH): 293 (4,09). - IR. (KI): 2930, 2850, 1480, 1450, 1370, 1290, 1245, 1220, 1150, 1055, 1000, 930, 895. - ^1H -NMR. (CDCl_3): 0,80-2,20 (*m*, 20 H, Cyclohexan- CH_2); 2,90 (*m*, 1 H, CH); 3,16 und 3,40 (2 *t*, 4 H, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 4,3 (*m*, 1 H, CH). - MS.: 266, 250, 55.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$ (266,38) Ber. C 63,12 H 9,83 N 21,03% Gef. C 62,87 H 9,78 N 21,36%

1,4-Diäthyl-5,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin-2-N-oxid (**2c**). In 50 ml THF wurden bei -78° 2,2 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodiäthylamin vorgelegt, mit 20 mmol Methylolithium (Lösung in Hexan) metalliert und 10 Tage bei -70° aufbewahrt. Die Aufarbeitung mit NaCl-Lösung, Methylchlorid und Trocknen über Natriumsulfat lieferte ein gelbes Öl, welches über 100 g Kieselgel (Säule: $\varnothing = 2$ cm) chromatographiert wurde. Die Mittelfraktion wurde nochmals über 100 g Kieselgel (Äther) chromatographiert; hellgelbes, viskoses Öl; Ausbeute 0,6 g (15%). - UV. (CH_3OH): 290 (4,04). - IR. (Film): 2860-3000, 1440-1420, 1380, 1275, 1210, 1170, 1100, 1070, 1030, 980, 875, 850, 800, 730. - ^1H -NMR. (CDCl_3): 1,00-1,40 (*m*, 12 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\dot{\text{N}}_3$ und 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{N}$); 2,85-3,50 (*m*, 5 H, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{N}_2$ und $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,92 und 4,08 (*d* \times *qa*, 1 H, $\text{H}-\text{C}(6)$).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (186,26) Ber. C 51,58 H 9,74 N 30,08% Gef. C 51,56 H 10,08 N 29,90%

1,2,3,4-Tetraaza-tricyclo[7.3.0.0^{4,8}]dodekan-2-N-oxid (**2d**). In 60 ml THF wurden bei -78° 2,8 ml (30 mmol) *N*-Nitrosopyrrolidin vorgelegt, mit 30 mmol Methylolithium (Lösung in Hexan) metalliert und 10 Tage bei -70° in einer Tiefkühltruhe aufbewahrt. Aufarbeitung mit 10 ml Wasser, Methylchlorid und Trocknen über Natriumsulfat lieferte ein öliges Rohprodukt, das über 50 g Kieselgel (Säule: $\varnothing = 2$ cm, Äther) chromatographiert wurde. Durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther/Pentan wurden aus der Mittelfraktion farblose Kristalle isoliert; Ausbeute 50 mg (1,8%); Smp. $48-49^\circ$. - UV. (CH_3OH): 287 (4,2). - IR. (Film): 2840-3000, 1465, 1370, 1170, 1140, 1090, 1040. - ^1H -NMR. (CDCl_3): 1,4-2,3 (*m*, 8 H, 4 CH_2); 2,3-4,0 (*m*, 6 H, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$ und 2 $\text{HC}-\text{N}$). - MS.: 182.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (182,31) Ber. C 52,74 H 7,69 N 30,77% Gef. C 52,57 H 7,60 N 30,45%

1,2,3,4-Tetraaza-tricyclo[8.4.0.0^{4,9}]tetradecan-2-N-oxid (**2e**). In einem 250 ml Rundkolben wurden 5,5 ml (55 mmol) *N*-Nitrosopiperidin in 50 ml THF mit LDA metalliert. Die Lösung färbte sich hierbei

rotbraun und erstarrte zu einer breiigen Masse. Nach 10tägigem Stehen bei -70° wurde aufgewärmt, bei 0° mit NaCl-Lösung hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Durch Filtration über 50 g Kieselgel (Säule: $\varnothing=2$ cm, Äther) wurde ein Rohprodukt erhalten, das bei -20° durchkristallisierte. Durch Umkristallisation aus Äther/Pentan wurden farblose bis schwach gelbe, würfelförmige Kristalle erhalten: Ausbeute 1,84 g (32%); Smp. $79,0-79,5^{\circ}$. - UV. (CH_3OH): 294 (4,06). - IR. (KI): 2980, 2940, 1490, 1440, 1300, 1230, 1200, 1090, 970, 840, 735, 690, 640, 550, 505. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,10-2,00 (*m*, 12 H, 6 CH_2); 2,20-3,10 (*m*, 4 H, 4 $\text{H}_{\text{ax}}-\text{C}-\text{N}$); 3,28 (*d*, $J=11,5$ Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}-\text{C}(5)$); 4,12 (*d*, $J=11,5$ Hz, 1 H, $\text{H}_{\text{aq}}-\text{C}(14)$). - MS.: 210.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (210,28) Ber. C 57,17 H 8,64 N 26,55% Gef. C 57,11 H 8,63 N 26,65%

2e aus *N-Nitrosopiperidin* in Gegenwart von *Phenylglyoxylnitril*. 1,0 ml (10 mmol) *N-Nitrosopiperidin* in 40 ml THF wurden mit LDA metalliert und nach 3 Std. bei -78° mit einer Lösung aus 1,31 g Phenylglyoxylnitril in 5 ml THF in einem Schuss versetzt. Nach 30 Sek. wurden 2 ml Eisessig zugegeben und aufgearbeitet. Chromatographische Reinigung (120 g Kieselgel, Äther) lieferte **2e** als farbloses Öl, das langsam kristallisiert; Smp. 79° , Ausbeute 0,54 g (49%). Gibt man den Eisessig erst nach 1 Std. zu, so isoliert man nur 37% **2e**.

1,2,3,4,7,12-Hexaaza-7,12-dimethyl-tricyclo[8.4.0.0^{6,9}]]tetradecan-2-N-oxid (2f). In einem 100 ml Rundkolben wurden 5,2 ml (50 mmol) *N-N-methyl-Nitroso-piperazin* mit LDA metalliert und die Lösung anschliessend 10 Tage bei -70° aufbewahrt. Es wurde mit NaCl-Lösung hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde über 50 g Kieselgel filtriert (Säule: $\varnothing=2$ cm). Bei -20° kristallisierte die Mittelfraktion aus. Umkristallisation aus Äther/Chloroform 10:1 ergab kubische, farblose Kristalle vom Smp. 122° ; Ausbeute 1,32 g (22%). - UV. (CH_3OH): 288 (4,0). - IR. (KI): 3000, 2780, 1490, 1290, 1230, 1150, 1080, 1030, 990, 930, 900, 870, 660. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,00-3,50 (*m*, 19 H); 4,07 (*d*, $J=11$ Hz, $\text{H}_{\text{eq}}-\text{C}(14)$). - MS.: 240.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$ (240,31) Ber. C 49,98 H 8,39 N 34,97% Gef. C 49,84 H 8,36 N 35,81%

1,2,3,4-Tetraaza-tricyclo[9.5.0.0^{6,10}]]hexadekan-2-N-oxid (2g). In 60 ml THF wurden 3,9 ml (30 mmol) *N-Nitrosoperhydroazepin* mit 30 mmol Methyllithium (Lösung in Hexan) metalliert. Die gelbbraune Lösung wurde 10 Tage bei -70° aufbewahrt, mit NaCl-Lösung, Methylenchlorid aufgearbeitet, über Natriumsulfat getrocknet und über 50 g Kieselgel filtriert (Säule: \varnothing ca. 2 cm Äther). Die Mittelfraktion ergab einen kristallinen Feststoff, der nochmals aus Äther umkristallisiert wurde; farblose Kristalle vom Smp. $149-150^{\circ}$; Ausbeute 0,1 g (2,8%). - UV. (CH_3OH): 289 (4,04). - IR. (KI): 2850-3000, 1430-1470, 1385, 1240, 1170, 1070, 1030, 980, 890, 680, 590. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0-2,9 (*m*, 18 H); 3,0-4,2 (*m*, 6 H). - MS.: 222 ($M^+ - \text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ (238,33) Ber. C 60,47 H 9,30 N 23,51% Gef. C 60,16 H 9,16 N 23,36%

N,N'-Dimethyl-N,N'-dinitroso-1,2-diamino-äthan (6a). 0,75 ml (10 mmol) Dimethylnitrosamin in 20 ml THF wurden bei -78° mit 10 mmol LDA metalliert. Nach 10 Min. wurden 1,27 g (10 mmol) Jod in 5 ml THF tropfenweise zugegeben und noch 0,5 Std. bei -78° gerührt. Die Aufarbeitung mit NaCl-Lösung/Methylenchlorid und Trocknen über Na_2SO_4 lieferte ein Rohprodukt, das aus Äther/Methylenchlorid umkristallisiert wurde; gelbe Kristallblättchen vom Smp. 57° (Lit. [51]: $60-61^{\circ}$); spektroskop. Ausbeute: 95%; die IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten waren mit denen einer unabhängig nach Literatur [51] hergestellten Probe in Übereinstimmung. - IR. (KBr): 2950, 1450, 1325, 1275, 1225, 1140, 1030, 835, 690, 655. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,00 (*s*, $\text{CH}_3(E,Z/E)$); 3,04 (*s*, $\text{CH}_3(E,E)$); 3,68 (*s*, $\text{CH}_2(Z,Z)$); 3,72 (*s*, $\text{CH}_3(Z,Z)$); 3,76 (*s*, $\text{CH}_3(E,Z/Z)$); 3,96 (*t*, $\text{CH}_2(E,Z/Z)$); 4,31 (*t*, $\text{CH}_2(E,Z/E)$); 4,59 (*s*, $\text{CH}_2(E,E)$).

meso/d, l-N,N'-Diäthyl-N,N'-dinitroso-2,3-diamino-butan (6c). Aus 2,2 ml (20 mmol) *N-Nitroso-diäthylamin* und 2,54 g (20 mmol) Jod wie unter **6a** beschrieben. Das ölige Rohprodukt kristallisierte bei -20° aus. Umkristallisation aus Äther lieferte 1,4 g (69%) eines hellgelben Feststoffs vom Smp.-Bereich $85-101^{\circ}$; das Diastereomeren-Verhältnis (*meso/d*, $l=41:32$) wurde über die Aminale **7a** und **7b** bestimmt. - IR. (KI): 3000, 2950, 1450, 1360, 1290, 1240, 1200, 1070, 960, 815, 665. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0-1,7 (*m*, 12 H, 4 CH_3); 3,3-4,2 (*m*, 4 H, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 4,7-4,8 (*m*, 2 H, 2 $\text{HC}-\text{N}$). - MS.: 202, 172, 142.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (202,26) Ber. C 47,50 H 8,97 N 27,70% Gef. C 47,85 H 9,31 N 27,91%

*N,N'-Di-*t*-butyl-N,N'-dinitroso-1,2-diamino-äthan (6h)*. Aus 1,16 g (10 mmol) *N-Nitroso-t-butylmethylamin* und 1,27 g (10 mmol) Jod wie bei **6a** beschrieben. Umkristallisation des Rohprodukts

aus Äthanol lieferte 0,35 g (30%) farblose Nadeln vom Smp. 131,5°. - IR. (KI): 2980, 1480, 1450, 1408, 1375, 1338, 1300, 1280, 1225, 1210, 1170, 1077, 1030, 938, 870, 820, 594, 527, 413, 340. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,61 (s, 18 H, 2 C(CH₃)₃); 3,51 (s, 4 H, 2 CH₂).

C₁₀H₂₂N₄O₂ (230,31) Ber. C 52,15 H 9,63 N 24,33% Gef. C 52,16 H 9,72 N 24,51%

meso-N,N'-Diäthyl-4,5-dimethyl-imidazolidin (**7a**). 500 mg (2,5 mmol) der diastereomeren Bis(nitrosamine) **6c** wurden in 10 ml THF gelöst und mit 100 mg aktiviertem Raney-Nickel [52] und H₂-Gas 3 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wurde der Katalysator abfiltriert, mehrmals mit THF gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das THF i.R.V. abgezogen; 300 mg (84%) eines farblosen Öls vom Sdp. 74-76°/12 Torr. 150 mg dieses Diastereomerengemisches der Diamine wurden mit 120 mg einer 40proz. Formaldehyd-Lösung 1 Std. gerührt. Extrahieren mit Methylenchlorid, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i.R.V. lieferte ein Gemisch [analytische GC. (Silicon OV 101, 2 m): 1. Fraktion: 40,8%, 2. Fraktion: 31,9%], das durch präp. GC. (Silicon O 101, 2 m, Temperaturprogramm) getrennt wurde. - ¹H-NMR. der 2. Fraktion (CDCl₃): 1,00 (d, 6 H, H₃C-C(4) und H₃C-C(5)); 1,10 (t, 6 H, 2 CH₂-CH₃); 2,00-2,90 (m, 6 H, 2 CH₂CH₃, H-C(4) und H-C(5)); 4,00 und 4,05 (2 s, 2 H, 2 H-C(2)).

d,l-N,N'-Diäthyl-4,5-dimethyl-imidazolidin (**7b**). Wurde als 1. Fraktion (s. vorstehend) isoliert. - IR. (Film): 2750-3000, 1440-1470, 1370, 1320, 1280, 1210, 1140, 1090, 1050, 1010, 970, 800. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,00 (d, 6 H, H₃C-C(4) und H₃C-C(5)); 1,10 (t, 6 H, 2 CH₂-CH₃); 2,10-2,40 (m, 4 H, 2 CH₂CH₃); 2,50-3,00 (m, 2 H, H-C(4) und H-C(5)); 3,66 (s, 2 H, 2 H-C(2)).

Metallierungsversuch von N-Nitrosomorpholin, Eliminierung zu **8**. 1,16 g (10 mmol) N-Nitrosomorpholin wurden in 20 ml THF bei -78° mit 10 mmol LDA metalliert und nach 10 Min. mit 0,62 ml (10 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach 3 Std. Rühren bei -78° wurde wie üblich aufgearbeitet und das erhaltene Rohprodukt destilliert; gelbes Öl vom Kp. 100°/0,01 Torr (Ölbadtemperatur bei Kurzwegdestillation). Die ¹H-NMR.- und IR.-(Film)-spektroskopischen Daten [3430 (OH), 1640 (C=C), 1430-1470 (NO)] waren mit dem Eliminierungsprodukt **8** vereinbar.

Metallierungsversuch von N-Nitroso-1,1-bis(methylthio)methyl-t-butylamin, Nachweis von Tetrakis(methylthio)äthylen (**9**). 1,04 g (5 mmol) N-Nitroso-1,1-bis(methylthio)methyl-t-butylamin [53] wurden mit 5 mmol LDA bei -78° metalliert und nach 10 Min. mit 0,6 ml (5 mmol) Benzylbromid versetzt. Es wurde 1 Tag bei -78° gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet. Verbindung **9** wurde neben den Ausgangskomponenten ¹H-NMR.-spektroskopisch (s, 2,37) und gas-chromatographisch mit Hilfe einer authentischen Probe [54] im Rohprodukt nachgewiesen.

Zerfall von metalliertem N-Nitroso-dibenzylamin, Nachweis von trans-Stilben (**10**). N-Nitroso-dibenzylamin wurde wie üblich metalliert und 10 Tage bei -70° aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Rohprodukt aus dem in geringer Menge ein Feststoff auskristallisierte, der abgetrennt und umkristallisiert wurde. Die ¹H-NMR.- und IR.-spektroskopischen Daten stimmten mit denen von authentischem trans-Stilben überein.

N,N'-Dinitroso-N,N'-diphenyl-1,2-diamino-äthan (**11**). Bei der Herstellung von N-Nitroso-N-phenyl-1-amino-2-hydroxypropan (aus Lithium-dimethylnitrosamin und Acetaldehyd [9]) wurde aus dem Rohprodukt in 15% Ausbeute (bezogen auf Nitrosamin) **11** als schwach hellgelbe Kristalle isoliert; Smp. 161,5° (Benzol) [Lit. [55] 157° (Eisessig)]. - IR. (KI): 3080, 2970, 1660-2000, 1597, 1495, 1475, 1450, 1430, 1350, 1335, 1310, 1290, 1230, 1110, 1035, 1000, 985, 900, 860, 755, 690, 675, 520. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,2 (s, 4 H, 2 CH₂); 7,4-7,7 (m, 10 H, 2 C₆H₅). - MS.: 270, 240, 135, 105, 77.

C₁₄H₁₄N₄O₂ (270,28) Ber. C 62,34 H 5,22% Gef. C 62,21 H 5,22%

N,N'-Dibenzyl-N,N'-diphenyl-1,2-diamino-äthan (**12**). 1,3 ml (10 mmol) N-Nitroso-N-methyl-anilin wurden bei -96° mit LDA metalliert und nach 10 Min. mit 1,19 ml (10 mmol) Benzylbromid versetzt. Es wurde 4 Std. bei -78° gerührt, mit 0,7 ml (12 mmol) Eisessig neutralisiert und aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt wurde mit wenig Äthanol gewaschen und der Rückstand anschliessend aus Benzol umkristallisiert; 0,59 g (30%) farblose Kristalle vom Smp. 136-136,5° (Lit. [56] 134-135°). Die Verbindung wurde unabhängig aus N,N'-Diphenyl-äthylendiamin und Benzylbromid hergestellt; die analytischen Daten stimmten überein. - IR. (KI): 3090, 3075, 3055, 3035, 3020, 2945, 2910, 2875, 1595, 1570, 1500, 1490, 1447, 1440, 1390, 1355, 1345, 1325, 1305, 1295, 1270, 1254, 1219, 1190, 1185, 1160, 1072, 1042, 1028, 1013, 989, 950, 945, 861, 852, 752, 745, 725, 695. - ¹H-NMR. (CCl₄): 3,55 (s, 4 H, 2 CH₂); 4,45 (s, 4 H, benzyl. CH₂); 6,40-6,80 (m, 6 H, meta- und para-H von 2 N-C₆H₅); 6,80-7,40 (m, 4 H, ortho-H von 2 N-C₆H₅); 7,15 (s, 10 H, 2 C-C₆H₅). - MS.: 392 (M⁺/2), 91 (Basispik).

1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin (13a). 1,3 g (10 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden zu einer - unter Rückfluss gelinde erhitzten - Lösung von 600 mg LAH in 20 ml THF gegeben. Es wurde 2 Std. unter leichtem Erwärmen gerührt, abkühlen gelassen und mit soviel Wasser hydrolysiert, bis keine H₂-Entwicklung mehr feststellbar war. Der Hydroxidniederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit je 20 ml THF gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und anschliessend das Lösungsmittel i.R.V. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt; 1 g (88%) eines farblosen Öls vom Sdp. 80°/10 Torr; n_D²⁰ = 1,4916. - UV. (CH₃OH): 268 (3,75) und 225 (3,47). - IR. (Film): 2990, 2960, 2930, 2855, 2790, 1480, 1450, (br.), 1410, 1370, 1285, 1240, 1215, 1130, 1070, 1010, 940, 840, 765, 730. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,00 (s, 6 H, 2 N-CH₃); 3,05 (s, 4 H, 2 N-CH₂). - MS.: 114, 43, 42, 28.

C₄H₁₀N₄ (114,15) Ber. C 42,08 H 8,83 N 49,09% Gef. C 41,95 H 8,83 N 48,87%

13a aus 2a durch Umsetzung mit Trimethylphosphit. 4,2 g (32 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden in 50 ml abs. Benzol gelöst und 1 Tag bei 60° mit einem Überschuss von Trimethylphosphit gerührt. Das Benzol und überschüssiges Phosphit wurden i.R.V. entfernt und der Rückstand über eine Säule chromatographiert (20×1 cm, Al₂O₃-basisch, Aktivitätsstufe III). Verbindung **13a** lässt sich mit Pentan/Äther 2:1 gut eluieren; Ausbeute 2,85 g (50%) nach Destillation.

1,4-Dicyclohexyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin (13b). 266 mg (1 mmol) *N*-Oxid **2b** wurden in Benzol gelöst und 1 Woche unter Lichtausschluss bei RT. mit einem 10proz. Überschuss Trimethylphosphit reduziert. Das Lösungsmittel und überschüssiges Phosphit wurden entfernt und der Rückstand über Al₂O₃-basisch, Aktivitätsstufe III, CHCl₃ chromatographiert; farblose Kristalle vom Smp. 92-94° Zers. (**13b** kann durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther gereinigt werden [8], Smp. 99-100°); Ausbeute 240 mg (95%). - UV. (CH₃OH): 273 (3,66) und 225 (3,45). - IR. (KI): 2930, 2850, 1450, 1370, 1255, 1205, 1050, 1000, 940, 890, 860, 625, 560. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,00-2,20 (m, 20 H, Cyclohexan-CH₂); 3,16 (s, 4 H, 2 N-CH₂); 3,00-3,40 (m, 2 H, 2 CH).

C₁₄H₂₆N₄ (250,38) Ber. N 22,38 Gef. N 22,08% (vgl. [8])

1,4-Diäthyl-5,6-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin (13c). 200 mg (1,1 mmol) *N*-Oxid **2c** wurden in 20 ml THF gelöst und unter Erwärmen mit 100 mg LAH versetzt. Es wurde 2 Std. gerührt, mit Wasser hydrolysiert und, wie unter **13a** beschrieben, aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (15 g, Säulendurchmesser 1,5 cm, Äther) chromatographiert; 150 mg (88%) farbloses Öl. - UV. (CH₃OH): 272 (4,1) und 228 (3,65). - IR. (Film): 2850-3000, 1480, 1420, 1380, 1320, 1220, 1100, 1070, 1000, 950, 880, 800. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,07 (d, 6 H, N-CH-CH₃); 1,22 (t, 6 H, 2 N-CH₂-CH₃); 2,90-3,70 (m, 6 H, 2 N-CH und 2 N-CH₂).

C₈H₁₈N₄ (170,26) Ber. C 56,43 H 10,66 N 32,91% Gef. C 56,89 H 10,92 N 32,45%

1,2,3,4-Tetraaza-tricyclo[8.4.0.0^{4,9}]-tetradecan (13e). 515 mg (2,5 mmol) *N*-Oxid **2e** wurden in 20 ml abs. Benzol gelöst und mit überschüssigem Trimethylphosphit versetzt. Es wurde 4 Std. bei 50° gerührt und dann das Benzol und überschüssiges Phosphit i.R.V. abgezogen. Der Rückstand wurde aus Äther/Pentan umkristallisiert; farblose Kristalle vom Smp. 66,5-67°; Ausbeute 412 mg (85%). - UV. (CH₃OH): 280 (3,74) und 227 (3,36). - IR. (KI): 2920, 2830, 1590, 1450-1440, 1355, 1280, 1265, 1250, 1070, 1040, 960, 850, 730. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,80-1,90 (m, 12 H); 2,30-2,90 (m, 4 H, 4 H_{ax}-C-N); 3,59 (d, J = 11,5 Hz, 2 H, 2 H_{äq}-C-N).

C₁₀H₁₈N₄ (194,28) Ber. C 61,82 H 9,34 N 28,84% Gef. C 61,20 H 9,27 N 28,49%

7,12-Dimethyl-1,2,3,4,7,12-hexaaza-tricyclo[8.4.0.0^{4,9}]-tetradecan (13f). 960 mg (4 mmol) *N*-Oxid **2f** wurden in 20 ml abs. Benzol gelöst, mit einem Überschuss von Trimethylphosphit versetzt und 24 Std. bei 40° gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges Phosphit wurden i.R.V. entfernt und der Rückstand aus Äther/Chloroform umkristallisiert; würfelförmige, farblose Kristalle vom Smp. 126°; Ausbeute 900 mg (94%). - UV. (CH₃OH): 216 (3,65) und 274 (3,52). - IR. (KI): 3000, 2760, 1450, 1360, 1300, 1150, 1000, 910, 575. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,80-3,20 (m, 18 H); 3,70 (d, J = 11 Hz, 2 H).

C₁₀H₂₀N₆ (224,31) Ber. C 53,54 H 8,98 N 37,49% Gef. C 52,94 H 8,31 N 37,75%

N,N'-Dimethyl-1,2-diamino-äthan (14a) aus 2a. 0,6 g (4,6 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden in 40 ml THF gelöst und mit 100 mg aktiviertem Raney-Nickel [52] unter H₂-Überdruck (ca. 100 Torr) 3 Tage

gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert, mehrmals mit THF ausgewaschen und die vereinigten THF-Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels i.RV. lieferte 0,3 g (76%) eines farblosen Öls, dessen IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe (*E. Merck*) übereinstimmen.

d,1-N,N'-Diäthyl-2,3-diamino-butan (**14c**). 1 g (5,5 mmol) *N*-Oxid **2a** wurde in 40 ml THF gelöst und, wie für **14a** beschrieben, mit Raney-Nickel reduziert; 0,5 g (66%) eines farblosen Öls. - IR. (Film): 3300, 2750-3000, 1430-1480, 1375, 1260, 1140, 1120, 1075, 800, 725. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0 (*d*, 6 H, 2 $\text{NCH}-\text{CH}_3$); 1,1 (*t*, 6 H, 2 NCH_2-CH_3); 1,7 (*s*, 2 H, NH); 2,3-2,9 (*m*, 6 H, 2 NCH_2 und 2 NCH). - MS.: 144 (72). Die Verbindung wurde durch Reaktion mit Formaldehyd in **7b** übergeführt.

d,1-2,2'-Dipiperidyl (**14e**). 150 mg (0,7 mmol) *N*-Oxid **2e** wurden in 20 ml THF gelöst und mit 100 mg aktiviertem Raney-Nickel [52] unter H_2 -Gas 2 Tage gerührt. Die Aufarbeitung, wie für **14a** beschrieben, lieferte 95 mg (80%) eines farblosen Öls. Die Verbindung wurde in **15** übergeführt.

Perhydro-dipyrido[1,2-c,2',1'-e]imidazol (**15**). 85 mg (0,5 mmol) **14e** wurden mit 60 mg einer 40proz. Formaldehyd-Lösung 15 Min. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit Äther und Trocknen über Na_2SO_4 lieferte ein farbloses Öl, dessen IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten mit denen der Literatur [39] übereinstimmen.

1,4-Dimethyl-1,4-bis(N-methyl-N-nitroso-2-aminoäthyl) Δ^2 -tetrazen (**18**). 650 mg (5 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst, mit 500 mg (5 mmol) Kupfer(I)chlorid versetzt und 5 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml NH_3 -Lösung wurde mit Methylenchlorid aufgearbeitet, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.RV. abgezogen. Der zurückbleibende hellgelbe Feststoff wurde aus Äther umkristallisiert; 600 mg (92%), Smp. 75° . - UV. (CH_3OH): 234 (4,23) und 278 (4,08). - IR. (KI): 2850-3000, 1400-1480 (N,N,O und Tetrazen), 1260-1370, 1210, 1130, 1100, 1000-1050 (N,N), 830, 770, 660, 580. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 2,65 (*s*, 6 H, Tetrazen- CH_3); 2,90 (*s*, Nitrosamin- CH_3 (*E*)); 3,45 (*t*, 4 H, 2 CH_2); 3,70 (*s*, Nitrosamin- CH_3 (*Z*)); 4,25 (*t*, 4 H, 2 CH_2). - MS.: 260.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2$ Ber. C 36,91 H 7,74 N 43,05 O 12,30%
(260,3) Gef. „ 37,01 „ 7,57 „ 42,98 „ 12,44%

Oxydation von **2a** mit Wasserstoffperoxid zu **6a**. 500 mg (3,8 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden bei RT. in 5 ml einer 30proz. H_2O_2 -Lösung gelöst und 1 Tag gerührt. Aufarbeitung mit NaCl-Lösung/Methylenchlorid, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels lieferte 370 mg (74%) **6a** als hellgelber Feststoff.

1,4-Dimethyl-5-oxo-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin-2-N-oxid (**21**). 0,8 g (6,2 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 4 g Mangandioxid versetzt. Es wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht, filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl kristallisierte in der Kälte. Umkristallisation aus Äther lieferte 30 mg (3,4%) farblose Kristalle vom Smp. 109° . - UV. (CH_3OH): 292 (3,7). - IR. (KI): 3780, 3000, 2940, 1700, 1420-1500, 1390, 1335, 1300, 1240, 1170, 1120, 1030, 1000, 870, 740, 640, 610, 490. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,16 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1)$); 3,36 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(4)$); 3,92 (*s*, 2 H, CH_2). - MS.: 144.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (144,14) Ber. C 33,33 H 5,59 N 38,87% Gef. C 33,82 H 5,39 N 38,69%

1,4-Dimethyl-5-oxo-2-tetrazolin-N-oxid (**22**). 0,5 g (3,8 mmol) *N*-Oxid **2a** wurden in 20 ml Wasser gelöst, mit 3,5 g Kaliumpermanganat versetzt und 2 Std. bei 70° gerührt. Nach Abfiltrieren von gebildetem Braunstein wurde mit Methylenchlorid aufgearbeitet und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das über Kieselgel (10 g, Äther) filtriert wurde; 100 mg eines Feststoffs, der aus Äther umkristallisiert wurde; 40 mg (8%) farblose Kristalle vom Smp. 113° . - UV. (CH_3OH): 256 (3,8). - IR. (KI): 3450, 3020, 2960, 1750, 1540, 1420, 1380, 1360, 1275, 1040, 1010, 790, 715, 590. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 3,50 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(4)$); 3,55 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1)$). - MS.: 130,0496 (Ber. 130,0491).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (130,05) Ber. C 27,69 H 4,65 N 43,07% Gef. C 27,84 H 4,58 N 42,92%

Zersetzung von **22** mit Natriumhydroxid. Zu einer 10^{-4} molaren Lösung von **22** in Methanol wurden 2 Tropfen 2N NaOH gegeben und die alkalische Hydrolyse UV.-spektroskopisch verfolgt (siehe Fig. 10). Die Zersetzung war nach ca. 80 Min. beendet.

1,3,5-Trimethyl-hexahydro-s-triazin (**26**). - a) Photolyse: Das Gemisch 2-Methylbutan/Äther/THF 1:2:1 wurde zur Herstellung einer 10^{-3} molaren Lösung von **13a** (eingesetzte Menge 1 mmol) verwendet. Die Lösung wurde auf fünf Quarzrohre (50×1 cm) verteilt und mit einer Gummikappe verschlossen.

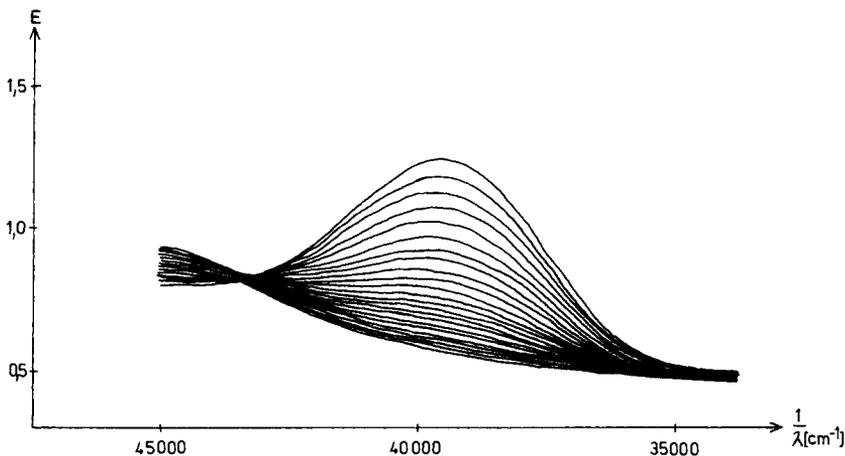


Fig. 10. UV.-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung von **22** mit Natriumhydroxid-Lösung

Die Quarzrohre wurden in einen Quarzdewar, gefüllt mit flüssigem Stickstoff, getaucht und mit zwei Niederdrucklampen mit Vycor-Filter 2 Std. belichtet. Beim anschliessenden Auftauvorgang setzte eine spontane Gasentwicklung ein. Die Lösungsmittel wurden vorsichtig abdestilliert und der verbleibende Rückstand einer Kurzwegdestillation unterworfen, 40 mg (47%); die IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten stimmten mit denen einer unabhängig hergestellten Probe [**57**] von **26** überein. b) *Thermolyse*: In einem Gas-Chromatographen (*Varian Aerograph*, Series 2700, Injektor 250°, Säule 150°) wurden mehrere Proben **13a** eingespritzt und die Produkte in eine -78° kalten Kühlfalle kondensiert. Der Vergleich mit einer authentischen Probe (siehe unter a) bewies das Vorliegen von **26**; Ausbeute (analytisches GC.) 95%.

1,3-Dimethylimidazolion-2 (28). 110 mg (0,5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden in 15 ml THF gelöst und in einem *Jenaer* Glaskolben mit einer *Hanovia* 450 Watt Mitteldrucklampe belichtet. Die Lösung wurde mittels Kühlfinger gekühlt und gleichzeitig Argon hindurchgeleitet. Nach 1 Std. Belichtung wurden 57 mg (0,5 mmol) Tetrazin **13a** hinzugegeben und unter Luft- und Lichtausschluss 12 Std. gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Rückstand wurde als nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ identifiziert. Das Einengen der Pentan-Lösung lieferte ein farbloses Öl, welches durch Vergleich mit einer authentischen Probe [**58**] als **28** identifiziert wurde. Die spektroskopisch bestimmte Ausbeute betrug 66%.

1,4-Dimethyl-tetrahydro-v-tetrazin/Silbernitrat-Komplex (29a). Eine gesättigte äthanolische AgNO_3 -Lösung wurde unter Lichtausschluss mit 40 mg (0,35 mmol) *v*-Tetrahydro-tetrazin **13a** versetzt. Es wurde kurz umgerührt, nach 10 Min. die entstandenen Kristallnadeln abgesaugt und mit kaltem Äthanol gewaschen. Trocknen i.HV. unter Lichtausschluss lieferte farblose, leicht bräunliche Kristallnadeln vom Smp. 96° (Zers.); Ausbeute 60 mg (60%). - UV. (CH_3OH): 263 (3,9). - IR. (KI): 2800-2950, 2400, 1760, 1330-1500, 1220, 1130, 1070, 1010, 960, 820, 770, 620, 530.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{AgN}_5\text{O}_3$ (284,02) Ber. C 16,90 H 3,52 N 24,64% Gef. C 17,00 H 3,45 N 24,18%

1,4-Dimethyl-tetrahydro-v-tetrazin/Quecksilber(II)chlorid-Komplex (29b). Eine gesättigte äthanolische HgCl_2 -Lösung wurde mit 40 mg (0,35 mmol) *v*-Tetrahydro-tetrazin **13a** versetzt. Nach 15 Min. schieden sich kanariengelbe Kristalle ab. Diese wurden abgesaugt, mit kaltem Äthanol gewaschen und bei -30° i.HV. getrocknet; Smp. 56° (Zers.); Ausbeute 135 mg (57%). - UV. (CH_3OH): 268 (3,08).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_4$ (657,14) Ber. C 7,31 H 1,53 N 8,54% Gef. C 7,27 H 1,36 N 8,38%

1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-v-tetrazin-5,6-dion (30). 250 mg (2,2 mmol) *v*-Tetrahydro-tetrazin **13a** wurden in 50 ml abs. Aceton gelöst und unter Rühren mit 1,6 g (10 mmol) KMnO_4 versetzt. Es wurde 2,5 Std. unter Rückfluss und anschliessend noch weitere 12 Std. bei RT. gerührt. Der gebildete Braunstein wurde abfiltriert. Die Aufarbeitung mit Methylenchlorid lieferte ein kristallines

Rohprodukt, welches aus Äthanol/Äther umkristallisiert wurde; farblose Kristalle vom Smp. 111°; Ausbeute 30 mg (9,5%). - UV. (CH₃OH): 258 (3,9). - IR. (KI): 2960, 1650-1800, 1570, 1505, 1450, 1380, 1280, 1240, 1080, 1000, 825, 680, 600, 530, 500. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,75 (s, 6 H, 2 CH₃). - MS.: 142.

C₄H₆N₄O₂ (142,12) Ber. C 33,80 H 4,26 N 39,43% Gef. C 34,00 H 4,17 N 38,96%

Kristall- und Strukturbeschreibung von 2a. Farblose Einkristalle von **2a** wurden durch Umkristallisierung aus Äther hergestellt. Ein unter dem Polarisationsmikroskop klar auslöschendes Exemplar mit den ungefähren Abmessungen 0,3×0,3×0,5 mm³ wurde für die röntgenographischen Untersuchungen in eine Kapillare aus *Lindemann*-glas eingeschmolzen. Aus Filmaufnahmen wurden Metrik und Symmetrie bestimmt; Guinierdaten (Flächenguinier, CuK_{α1}, Tiefquarz als Standard) führen zu den Gitterkonstanten $a = 14,398(6)\text{Å}$; $b = 8,879(8)\text{Å}$; $c = 10,376(6)\text{Å}$; $\beta = 94,17(2)^\circ$.

Die *Laue*gruppe 2/m sowie das systematische Auftreten der Reflexe hkl nur mit $h+k=2n$ und $h01$ mit $l=2n$ legen C c (Nr. 9) und C 2/c (Nr. 15) als mögliche Raumgruppen fest.

Die Datensammlung erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer [PW 1100/Philips, Graphitmonochromator, MoK_α-Strahlung, $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$, $\omega/2\theta$ -scan, $0,06^\circ\text{s}^{-1}$, 1428 unabhängige Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$]. In Abständen von 90 Min. wurden die Intensitäten von zwei Referenzreflexen gemessen, die während der gesamten Messung keine signifikanten Schwankungen zeigten. Die Daten wurden auf *Lorentz*- und Polarisationsfaktoren korrigiert, jedoch nicht auf Absorption ($\mu = 0,34\text{ cm}^{-1}$). Die E-Wertstatistik liess keine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Raumgruppen zu. Aus diesem Grunde wurden die Versuche, die Struktur mit Hilfe direkter Methoden zu lösen, zunächst unter Annahme der azentrischen Raumgruppe C c begonnen. Aus 234 Reflexen mit $E > 1,2$ wurden zur Festlegung des Ursprungs und des Enantiomorphen die Phasen dreier Reflexe definiert, vier weiteren Reflexen wurden mehrere Phasen zugeordnet, woraus sich insgesamt acht verschiedene Lösungen ergaben. Die «zweitbeste» E-Map liess alle C, N und O Atome der Molekel erkennen. Eine Analyse der Ortskoordinaten zeigte, dass dieses Strukturmodell auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C 2/c beschrieben werden kann. Die Verfeinerung aller Ortskoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren dieser Atome ergab einen R-Wert von 13,4%. Eine anschließende Differenzfouriersynthese liess die Positionen aller H-Atome erkennen. Die Verfeinerung aller Orts- und Temperaturparameter (H isotrop; C, N, O anisotrop; C-H Abstände auf $0,99 \pm 0,03\text{ Å}$ festgehalten) wurden bei Parameterverschiebungen kleiner als $\frac{1}{10}$ der Standardabweichungen als abgeschlossen angesehen. Die R-Werte für

Tabelle 3. Lagekoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (für C, N, O; beide $\times 10^4$, isotrope Temperaturfaktoren für H $\times 10^3$) von **2a**

Atom	x	y	z	U ₁₁ /U	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N (1)	3490 (1)	1424 (2)	1425 (1)	455 (9)	378 (7)	384 (7)	-42 (6)	-10 (6)	-61 (6)
N (2)	3784 (1)	2244 (2)	2535 (1)	403 (7)	451 (9)	301 (7)	24 (7)	2 (5)	-42 (7)
N (3)	3759 (1)	3675 (2)	2538 (1)	496 (9)	420 (8)	342 (7)	-20 (7)	-3 (6)	-38 (7)
N (4)	3456 (1)	4278 (2)	1329 (2)	451 (8)	381 (8)	417 (8)	19 (7)	-36 (6)	5 (6)
O	3999 (1)	1516 (2)	3566 (1)	829(12)	617 (9)	369 (7)	146 (7)	-62 (7)	-48 (7)
C (1)	4007 (2)	3650 (3)	317 (2)	637(14)	557(13)	350 (9)	72 (9)	58 (9)	-38(10)
C (2)	3812 (2)	2008 (2)	203 (2)	520(11)	545(11)	330 (8)	-65 (9)	30 (7)	-18(10)
C (3)	3597 (2)	-198 (3)	1582 (3)	835(18)	401(11)	644(11)	-58(11)	16(13)	-65(11)
C (4)	3540 (2)	5916 (3)	1423 (3)	805(18)	397(11)	694(16)	28(11)	-29(13)	-8(11)
H(11)	3854(17)	4171(25)	-474(22)	66 (4)					
H(12)	4677(14)	3843(25)	595(23)	66 (4)					
H(21)	4360(16)	1460(26)	6(25)	66 (4)					
H(22)	3331(16)	1778(26)	-481(22)	66 (4)					
H(31)	3364(19)	-656(29)	780(23)	83 (3)					
H(32)	3246(18)	-510(29)	2305(25)	83 (3)					
H(33)	4274(15)	-471(29)	1694(27)	83 (3)					
H(41)	3364(20)	6353(30)	592(23)	83 (3)					
H(42)	4183(16)	6194(30)	1602(29)	83 (3)					
H(43)	3167(19)	6228(30)	2102(26)	83 (3)					

Der anisotrope Temperaturfaktor besitzt die Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + \dots + 2H_{12}a^*b^*hk + \dots)]$

1285 Reflexe mit $F_o > 2.5 \sigma(F_o)$ betragen $\bar{R} = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,053$ und $R_w = \sum \sqrt{w} ||F_o| - |F_c|| / \sum \sqrt{w} |F_o| = 0,057$; gewichtet wurde mit $w = 1/[\sigma^2(F_o) + gF_o^2]$; σ wurde aus der Zählstatistik berechnet, g wurde gegen Ende der Verfeinerung freigegeben und konvergierte gegen 0,0014. Tabelle 3 enthält die Orts- und Temperaturparameter aller Atome. Die Strukturklärung und Verfeinerung erfolgte mit dem SHELX Programmsystem.

Zusammenfassung der Kristalldaten

Summenformel:	$C_4H_{10}N_4O$	$CuK_{\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$	$a = 14,398(6) \text{ \AA}$
Raumgruppe:	C 2/c (Nr. 15)	$F_{000} = 560,00$	$b = 8,879(8) \text{ \AA}$
		MG. = 130,15	$c = 10,376(5) \text{ \AA}$
		Z = 8	$\beta = 94,17(2)^\circ$
		$D_x = 1,45$	$V = 1322,84 \text{ \AA}^3$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seebach, D. Enders, B. Renger & W. Brügel, *Angew. Chem.* 85, 504 (1973); *ibid.* *Internat. Engl. Ed.* 12, 495 (1973).
- [2] D. Seebach & D. Enders, *Angew. Chem.* 87, 1 (1975); *ibid.* *Internat. Engl. Ed.* 14, 15 (1975).
- [3] H. von Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2751 (1888).
- [4] A. Maccoll, *J. chem. Soc.* 1946, 670.
- [5] G. W. Pukanic, D. R. Forshey, J. D. Wegener & J. B. Greenshields, *Theoret. chim. Acta* 10, 240 (1968).
- [6] V. P. Wystrach, *Heterocyclic Compounds* 8, 107 (1967), und dort zit. Lit.
- [7] S. F. Nelsen & R. Fibinger, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8497 (1972).
- [8] R. Kreher & H. Wissmann, *Chem. Ber.* 106, 3097 (1973).
- [9] D. Seebach & D. Enders, *Chem. Ber.* 108, 1293 (1975).
- [10] D. Seebach, D. Enders & B. Renger, *Chem. Ber.* 110, 1852 (1977).
- [11] G. R. Stevenson & C. J. Colón, *J. phys. Chemistry* 75, 2704 (1971); G. R. Stevenson, J. G. Concepción & J. Castillo, *ibid.*, 77, 611 (1973); M. T. Rahman & A. F. M. Salahuddin, *Tetrahedron Letters* 1976, 1235; vergl. auch S. P. Mishra & M. C. R. Symons, *J. chem. Soc. Perkin II* 1977, 1449.
- [12] R. R. Fraser & Y. Y. Wigfield, *Tetrahedron Letters* 1971, 2515; R. R. Fraser, G. Boussard, I. D. Postescu, J. J. Whiting & Y. Y. Wigfield, *Canad. J. Chemistry* 51, 1109 (1973); R. R. Fraser, T. B. Grindley & S. Passannanti, *ibid.* 53, 2473 (1975); R. R. Fraser & L. K. Ng, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 5895 (1976).
- [13] B. Renger, H.-O. Kalinowski & D. Seebach, *Chem. Ber.* 110, 1866 (1977).
- [14] R. E. Lyle, J. E. Saavedra, G. G. Lyle, H. M. Fribush & J. L. Marshall, *Tetrahedron Letters* 1976, 4431.
- [15] B. Renger, H. Hügel, W. Wykypiel & D. Seebach, *Chem. Ber.* 111, (1978), im Druck.
- [16] W. Kirmse & L. Horner, *Chem. Ber.* 89, 1674 (1956).
- [17] H. U. Daeniker, *Helv.* 47, 33 (1964).
- [18] J. E. Baldwin, D. H. R. Barton, N. J. A. Gutteridge & R. J. Martin, *J. chem. Soc. C* 1971, 2184.
- [19] K. Eiter, K.-F. Hebenbrock & H.-J. Kabbe, *Liebigs Ann. Chem.* 765, 55 (1972).
- [20] K. Sakane, K. Terayama, E. Haruki, Y. Otsuji & E. Imoto, *Bull. chem. Soc. Japan* 47, 1297 (1974).
- [21] a) V. W. Day, D. H. Campbell & C. J. Michejda, *Chem. Commun.* 1975, 118; b) V. W. Day, R. O. Day & C. J. Michejda, *J. org. Chemistry* 43 (1978), im Druck; c) R. Allmann, *Angew. Chem.* 78, 147 (1966); *Internat. Engl. Ed.* 5, 133 (1966); d) S. F. Nelson, R. T. Landis II & J. C. Calabrese, *J. org. Chemistry* 42, 4192 (1977).
- [22] N. Wiberg, H. Bayer & H. Bachhuber, *Angew. Chem.* 87, 202 (1975); *ibid.* *Internat. Engl. Ed.* 14, 177 (1975); J. Kroner, N. Wiberg & H. Bayer, *ibid.* 87, 203 (1975); *ibid.* *Internat. Engl. Ed.* 14, 178 (1975); N. Wiberg, *Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie*, 25 Jahre Fonds, Frankfurt 1975, S. 151.
- [23] P. Bischof, R. Gleiter, R. Dach, D. Enders & D. Seebach, *Tetrahedron* 31, 1415 (1975).

- [24] K. Siegbahn, ESCA, 'Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy', Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal., Ser. IV, 20 (1967).
- [25] C. Nordling, *Angew. Chem.* 84, 144 (1972); *ibid.* *Internat. Engl. Ed.* 11, 83 (1972).
- [26] W. Bremser, *Fortschr. chem. Forsch.* 36, 1 (1973).
- [27] R. H. Pierson, A. N. Fletcher & E. St. Clair Gantz, *Analyt. Chemistry* 28, 1218 (1956).
- [28] W. R. McBride & H. W. Kruse, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 575 (1957).
- [29] W. R. McBride & W. E. Thun, *Inorg. Chemistry* 5, 1846 (1966).
- [30] H. K. Hall, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2570 (1956); H. K. Hall, *ibid.* 76, 5441 (1957); T. S. Britton & N. G. Williams, *J. chem. Soc.* 1935, 796.
- [31] T. S. Cameron, R. J. Cummings & A. C. Knipe, *J. chem. Soc. Perkin Trans. II* 1976, 802.
- [32] C. H. Carlisle & C. H. Smith, *Acta crystallogr. B* 27, 1068 (1971); L. Hoesch & H. P. Weber, *Helv.* 60, 3015 (1977).
- [33] T. Ottersen, *Acta chem. Scand. Ser. A* 30, 351 (1976).
- [34] S. F. Nelsen, W. C. Hollinsed & J. C. Calabrese, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 4461 (1977), und dort zit. frühere Arbeiten dieser Arbeitsgruppe.
- [35] P. Rademacher & H. Koopman, *Chem. Ber.* 108, 1557 (1975).
- [36] A. Eschenmoser, ETH Zürich, Privatmitteilung, 1977.
- [37] K. Pfrode & G. Leuschner, *Liebigs Ann. Chem.* 696, 25 (1961).
- [38] G. A. Swan, P. S. Timmons & D. Wright, *J. chem. Soc.* 1959, 9; G. A. Swan & L. T. Allan, *ibid.* 1965, 4822.
- [39] P. J. Chivers, T. A. Crabb & R. O. Williams, *Tetrahedron* 24, 4411 (1968).
- [40] W. S. Wadsworth, *J. org. Chemistry* 34, 2994 (1969).
- [41] J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *idem.* *Internat. Engl. Ed.* 5, 211 (1966); *ibid.* 79, 76 (1967); *ibid.* *Internat. Engl. Ed.* 6, 16 (1967).
- [42] F. Effenberger & P. Fischer, *Tetrahedron* 26, 3029 (1970).
- [43] M. Makosza, *Tetrahedron Letters* 1964, 4659.
- [44] *Chem. Abstr.* 60, 15874g; D. Horvitz, *U.S.* 3,129,215 (Cl. 260-239), Apr. 14, 1964.
- [45] M. Herberhold & W. Golla, *Chem. Ber.* 107, 3199 (1974).
- [46] M. Herberhold, W. Golla & K. Leonhard, *Chem. Ber.* 107, 3209 (1974).
- [47] M. Herberhold & C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 107, 3222 (1974).
- [48] J. J. Porter & J. L. Murray, *J. heterocycl. Chemistry* 10, 43 (1973).
- [49] V. W. Day, D. H. Campbell & C. J. Michejda, *Chem. Commun.* 1975, 118; C. J. Michejda & D. H. Campbell, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 929 (1974), und dort zit. frühere Arbeiten über 2-Tetrazen-Metallkomplexe.
- [50] W. E. Thun & W. R. McBride, *J. org. Chemistry* 40, 1409 (1975).
- [51] P. Schneider, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 3076 (1895).
- [52] *Organikum*, VEB Dtsch. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, S. 359.
- [53] D. Seebach & D. Enders, *J. med. Chemistry* 17, 1225 (1974).
- [54] D. Seebach, K.-H. Geiss, A. K. Beck, B. Graf & H. Daum, *Chem. Ber.* 105, 3280 (1972).
- [55] H. F. Morley, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 1794 (1879).
- [56] W. van Rijn, *Chem. Zbl.* I, 381 (1898).
- [57] J. Graymore, *J. chem. Soc.* 125, 2284 (1924).
- [58] W. R. Boon, *J. chem. Soc.* 1947, 307.