

154. Neue Heterocyklen: Über Tetrazinodi(heteroarene). Synthese und Struktur

von Thomas Eichenberger und Heinz Balli*

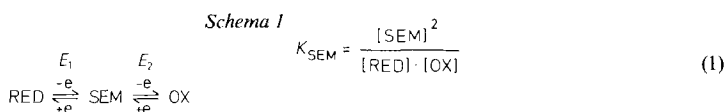
Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johans-Vorstadt 10, CH-4056 Basel

(7.VII.86)

Novel Heterocycles: Tetrazinodi(heteroarenes), Synthesis and Structure

A series of 7 new symmetric tetrazinodi(heteroarenes) is obtained in a two-step synthesis by *N*-aminating heterocyclic compounds substituted with a leaving group and by treating the latter with an organic or inorganic base. The new compounds are characterized, and the postulated structures are confirmed by X-ray analysis of a representative example.

1. Einleitung. – Im Arbeitskreis von *Huenig* wurde systematisch das Redoxverhalten zahlreicher organischer Verbindungen untersucht, welche in der Lage sind, ein Elektronenpaar in zwei getrennten Einelektronenschritten aufzunehmen oder abzugeben [1]. Zwischen der reduzierten Form RED und der oxydierten Form OX liegt die ‘Semichinon-Form’ SEM, welche ein ungepaartes Elektron besitzt, also radikalischen Charakter aufweist. Die thermodynamische Stabilität dieser Radikale wird mit *Gleichung 1* und *2* beschrieben (*Schema 1*). Die Radikalbildungskonstante K_{SEM} ist um so grösser, je weiter die beiden elektrochemischen Halbstufenpotentiale E_1 und E_2 der beiden Einelektronenschritte auseinanderliegen. Die Messung von E_1 und E_2 mittels elektrochemischer Methoden (Polarographie, cyclische Voltammetrie) ermöglicht also bedingt eine Aussage über die Stabilität eines Radikals (die kinetische Stabilität kann nicht vorausgesehen werden).



$$E_2 - E_1 = 0.059 \cdot \log K_{SEM}
 \qquad (2)$$

(V, 25°C)

Die 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine lassen sich in zwei Schritten zur Tetrazin-Stufe oxidieren. Seit bald 20 Jahren ist bekannt, dass durch milde Oxidation von 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen und substituierten Derivaten stabile, isolierbare Radikal-Kationen erzeugt werden können [2–6]; es wurden auch ESR-Spektren dieser Radikal-Kationen aufgenommen [2] [3] [6]. Cyclovoltammetrische Messungen des Oxidationsverhaltens einiger symmetrisch substituierter 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine **1** [5] [7] ergaben Differenzen von *ca.* 1 V zwischen E_1 und E_2 (*Gl. 2*); dies bedeutet eine ungewöhnlich hohe

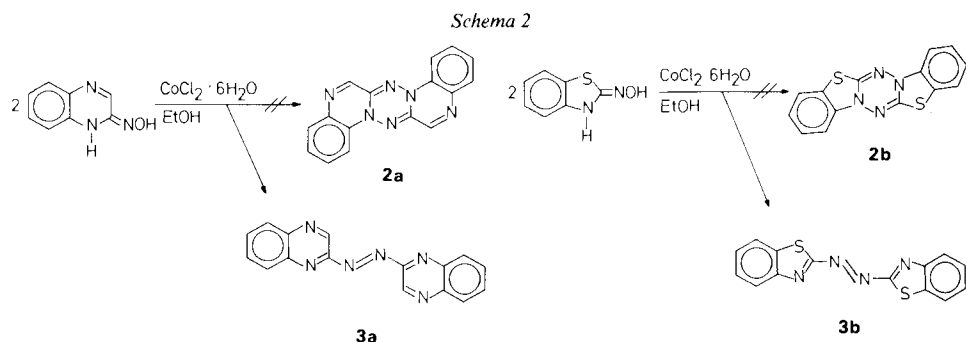
thermodynamische Stabilität der Radikal-Ionen, welche bei anderen Redoxsystemen kaum annähernd erreicht wird.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse, welche ebenso bemerkenswerte Redox-eigenschaften wie die 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine aufweisen dürfte, bilden analoge Tetrazine **2**, welche statt einzelner, symmetrisch angeordneter Substituenten zwei symmetrisch anellierte Heterocyclen tragen und somit über ein ausgedehntes konjugiertes π -System verfügen. Über deren Existenz und Redox-eigenschaften ist unseres Wissens bis heute nichts bekannt.



Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun die Synthese einiger symmetrischer Tetrazinodi(heteroarene) **2**. In weiteren Untersuchungen sollen die Redox-eigenschaften dieser Verbindungen abgeklärt werden. Darüber wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

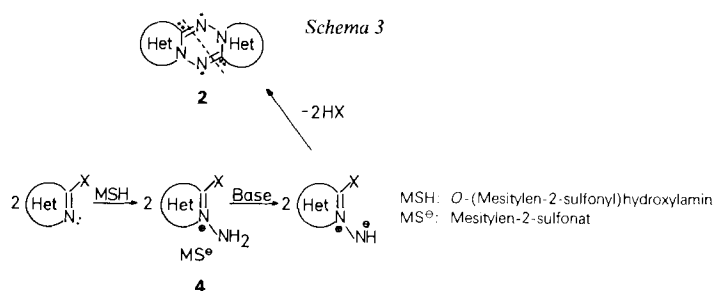
2. Synthesen. – Ein denkbarer Weg zur Herstellung der Zielverbindungen verläuft über heterocyclische Oxime. Unter H_2O -Abspaltung könnten 2 dieser Oxime miteinander reagieren und das gewünschte symmetrische Tetrazinodi(heteroarene) ergeben. In einer ersten Mitteilung beschrieben *Koçak* und *Bekârôđlu* [8] die Synthese des Tetrazinodichinoxalins **2a** durch Selbstkondensation von 1*H*-Chinoxalin-2-on-oxim in EtOH in Gegenwart von Co(II)- oder Ni(II)-Ionen, so dass von einer Templat-Reaktion gesprochen werden kann (*Schema 2*). Die Struktur von **2a** wurde aufgrund der Elementaranalyse,



des IR-Spektrums (wenig Banden, hochsymmetrische Verbindung), des MS sowie des 1H -NMR-Spektrums postuliert. In einer späteren Mitteilung [9] wurde die Tetrazin-Struktur **2a** widerrufen und das Produkt aus der Kondensation von 1*H*-Chinoxalin-2-on-oxim als Azoverbindung der Struktur **3a** beschrieben; die Struktur **3a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

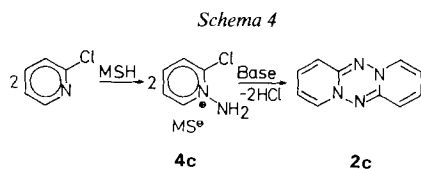
In einem Vorversuch unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde 3*H*-Benzthiazol-2-on-oxim zur Reaktion gebracht. Auch in diesem Falle resultierte nur die entsprechende bekannte Azoverbindung **3b** (*Schema 2*).

Eine weitere Variante zum Aufbau symmetrischer Tetrazinodi(heteroarene) wird in *Schema 3* aufgezeigt. Die Bildung des Tetrazin-Rings erfolgt dabei durch gegenseitige

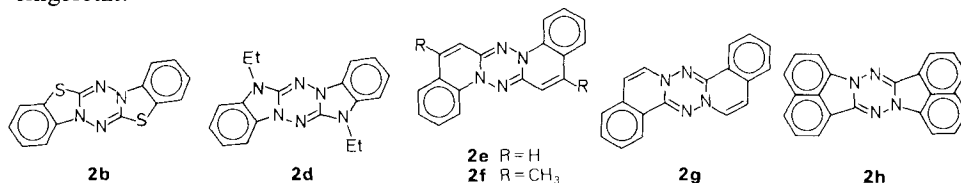


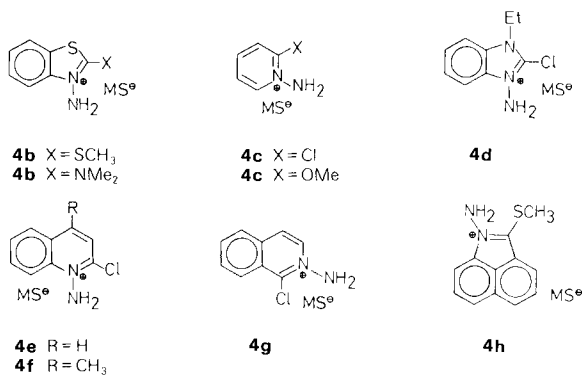
Reaktion der im Produkt **2** mit * bezeichneten N-Atome mit den C-Zentren ** des jeweils anderen Heterocyclus. Da die reaktiven N-Atome nukleophilen Charakter haben, muss sich in α -Stellung zum Ring-N-Atom des Heterocyclus eine nukleofuge Gruppe X befinden, die beim nukleophilen Angriff des N-Atoms als Abgangsgruppe dient. Zu so funktionalisierten Verbindungen gelangt man am einfachsten durch elektrophile *N*-Aminierung der in *ortho*-Stellung zum Ring-N-Atom entsprechend substituierten Heterocyclen und anschliessende Behandlung des Zwischenprodukts **4** mit einer geeigneten Base.

Während die elektrophile *N*-Aminierung von unsubstituierten Heterocyclen eine häufig verwendete Methode ist, sind nur wenige Beispiele bekannt, wo ein in *ortho*-Stellung zum Ring-N-Atom mit einer Abgangsgruppe versehener Heterocyclus *N*-aminiert wird. Als einfachstes Beispiel wurde das bekannte 1-Amino-2-chlorpyridinium-(mesitylen-2-sulfonat) (**4c**) ausgewählt, welches durch *N*-Aminierung von 2-Chlorpyridin leicht herzustellen ist [10] (Schema 4). Der Umsatz mit Et(*i*-Pr)₂N in MeCN führte tatsächlich zur Verbindung **2c**, deren Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde.



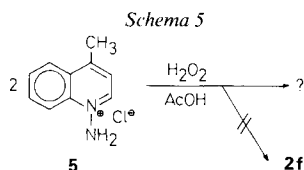
Über diesen Syntheseweg wurden auch die Tetrazinodi(heteroarene) **2b** und **2d–h** hergestellt. Als Vorstufen für diese Tetrazinodi(heteroarene) dienen die *N*-Amino-Quartärsalze **4b–h**, von denen die meisten nur ungenügend charakterisiert werden konnten; nur von **4b** (X = SCH₃), bedingt auch von **4d**, existieren Elementaranalysen mit tolerablen Abweichungen. Die *N*-Amino-Quartärsalze wurden *in situ* mit einer geeigneten Base zum Tetrazinodi(heteroarene) umgesetzt. Als Lösungsmittel eignete sich CH₂Cl₂, Dichloroethan und MeCN, als organische Basen wurden Et(*i*-Pr)₂N und Et₃N mit gleichem Erfolg eingesetzt.





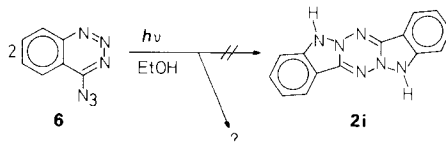
Die höchste Ausbeute bei der Synthese von **2c** wurde erzielt, wenn das *N*-Amino-Quartärsalz **4c** (X = Cl) in H₂O gelöst und mit wässriger NaOH-Lösung zur Reaktion gebracht wurde; wider Erwarten trat keine Hydrolyse ein. Wurde statt Cl- die MeO-Gruppe als Abgangsgruppe gewählt (**4c**, X = OMe), so lief die Tetrazin-Bildung nur in wässrigem Medium mit NaOH-Lösung ab; in organischen Lösungsmitteln trat keine Reaktion ein. Auch die Vorstufen **4b** (X = SCH₃) und **4f** liessen sich in H₂O mit NaOH-Lösung umsetzen, doch wurden auf diese Weise kleinere Ausbeuten erzielt als bei der Reaktion in organischen Medien.

Tetrazinodilepidin **2f** wurde bereits in der Literatur beschrieben [11]: *Itokawa* und Mitarbeiter versuchten, **2f** über eine oxidative Desaminierung des *N*-Amino-Quartärsalzes **5** mit H₂O₂ in AcOH herzustellen (*Schema 5*). Als unerwartetes Produkt wurde eine Verbindung mit dem Molekulargewicht 312 (aus dem MS) erhalten, der die Autoren die Struktur **2f** zuordneten. Die dort angegebenen UV/VIS- und IR-Daten stimmen jedoch nicht mit den von uns für **2f** gefundenen Daten überein. Da *Itokawa* keinen Strukturbe-
 weis lieferte und unsere Synthese von **2f** aus **4f** zu keinem anderen dimeren Produkt führen kann (die Struktur der analogen Verbindung **2c** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse abgesichert), muss Struktur **2f** der aus **4f** erhaltenen Verbindung zugeordnet werden und das von *Itokawa* aus **5** erhaltene Produkt eine andere Struktur aufweisen.



Ein weiteres Tetrazinodi(heteroaren), Tetrazinodiindazol **2i**, ist ebenfalls schon in der Literatur aufgeführt. *Stanovnik* und *Tišler* [12] wollen eine Verbindung dieser Struktur durch Photolyse des Azido-benzotriazins **6** erhalten haben (*Schema 6*). Ob dem Photolyse-Produkt tatsächlich die Struktur **2i** zukommt, darf allerdings angezweifelt werden. Das fragliche Produkt wurde mittels präp. DC (Kieselgel) scheinbar problemlos gereinigt. Tetrazinodi(benzimidazol) **2d**, welches ähnliche Eigenschaften aufweisen dürfte wie die Verbindung der Struktur **2i**, ist so oxidationsempfindlich, dass keine präparative Chromatographie auf Kieselgel durchgeführt werden konnte; es trat sofort die auffällige intensive Violett-färbung des Radikal-Kations auf. Das dürfte analog auch bei **2i** der Fall sein. Ausserdem wurde das besagte Photolyse-Produkt als farblos bezeichnet; aus einer PPP-Rechnung [13] an der Verbindung **2i** ergaben sich aber Absorptionen bei 755 nm

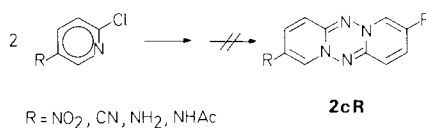
Schema 6



($f = 0$; Übergang durch unsymmetrische Schwingung schwach erlaubt), 488 nm ($f = 0,15$) und 424 nm ($f = 0,23$), sodass eine gelb-grüne bis grüne Färbung erwartet wird. Da die Rechnung für solche Spekulationen als hinreichend genau angesehen werden darf, was aus PPP-Rechnungen an anderen Tetrazinodi(heteroarenen) geschlossen wird, muss angenommen werden, dass das Photolyse-Produkt nicht die Struktur **2i** besitzt.

Der Weg über die *N*-Amino-Quartärsalze **4** scheint vorerst die einzige erfolgversprechende Möglichkeit zur Synthese der Tetrazinodi(heteroarene) zu sein. Die Methode versagt allerdings in zahlreichen Fällen, sei es, dass sich der mit einer Abgangsgruppe versehene Heteroaromat nicht *N*-aminieren lässt, sei es, dass sich das *N*-Amino-Quartärsalz mit Base nicht zum entsprechenden Tetrazinodi(heteroarene) kondensieren lässt. So konnten keine substituierten Dipyridotetrazine **2cR** hergestellt werden (Schema 7). Des weiteren scheiterten Versuche mit anderen heterocyclischen Systemen wie Benzoxazol, Pyrimidin, Thiazol, Indazol, Pyrazol und Chinoxalin.

Schema 7



3. Charakterisierung und Eigenschaften. – Das hervorstechendste Merkmal der neuen Tetrazinodi(heteroarene) ist ihre leichte Oxidierbarkeit unter Bildung äusserst stabiler, intensiv farbiger Radikal-Kationen. Das Molekulargewicht der neuen Verbindungen wurde anhand der MS bestätigt.

Die UV/VIS-Spektren der Tetrazinodi(heteroarene) **2b–i** sind in Fig. 1–4 zusammengefasst. Ebenfalls eingezeichnet sind die 2 langwelligsten, aus PPP-Rechnungen [13] ermittelten Absorptionen. Für alle Verbindungen wurde ein charakteristischer langwelliger Übergang mit $f = 0$ berechnet. Ein solcher Übergang ist im Prinzip symmetrie-verbotten, wird aber durch unsymmetrische Schwingungen, die das Inversionszentrum aufheben, schwach erlaubt. Bei den Verbindungen **2c** und **2e–g** liegt diese schwache Bande weit abgetrennt im langwelligeren Bereich und besitzt eine deutliche Schwingungsfeinstruktur, wie aus der Überhöhung der Spektren deutlich wird. Bei **2b**, **2d** und **2h** ist diese Bande ebenfalls vorhanden, wird jedoch zumindest teilweise von anderen Absorptionsbanden überlagert.

Die IR-Spektren der Tetrazinodi(heteroarene) weisen relativ wenige Banden von eher schwacher Intensität auf, was ebenfalls auf Verbindungen hoher Symmetrie schliessen lässt.

Von den Tetrazinodi(heteroarenen) konnten keine $^1\text{H-NMR}$ -Daten erhalten werden. Die Anwesenheit von Radikal-Ionen, welche sich bei diesen Verbindungen sehr leicht

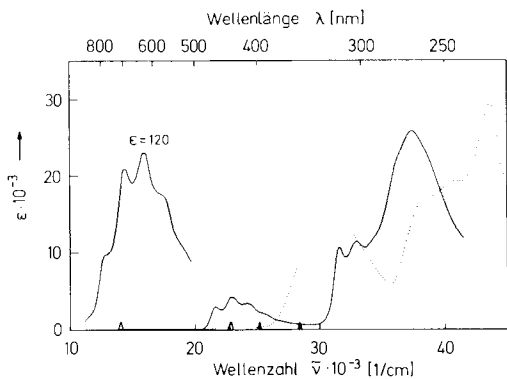


Fig. 1. UV/VIS-Spektren von **2b** (·····) und **2c** (—) in CH_2Cl_2 . Das Spektrum von **2c** ist im langwelligen Bereich (linke Seite) zusätzlich überhöht eingezeichnet. Berechnet [13]: $\lambda = 398 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 352 \text{ nm}/f = 0,82$ für **2b** (\blacktriangle); $\lambda = 352 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 439 \text{ nm}/f = 0,22$ für **2c** (\triangle).

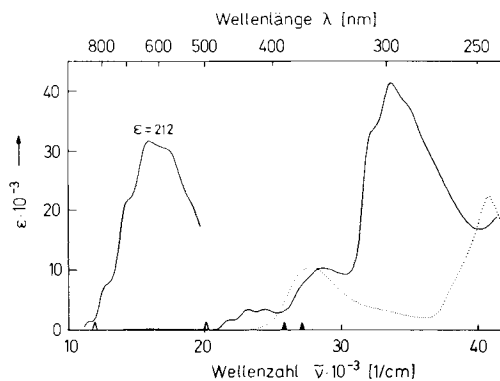


Fig. 2. UV/VIS-Spektren von **2d** (·····) und **2e** (—) in CH_2Cl_2 . Das Spektrum von **2e** ist im langwelligen Bereich (linke Seite) zusätzlich überhöht eingezeichnet. Berechnet [13]: $\lambda = 386 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 368 \text{ nm}/f = 0,76$ für **2d** (\blacktriangle); $\lambda = 840 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 498 \text{ nm}/f = 0,11$ für **2e** (\triangle).

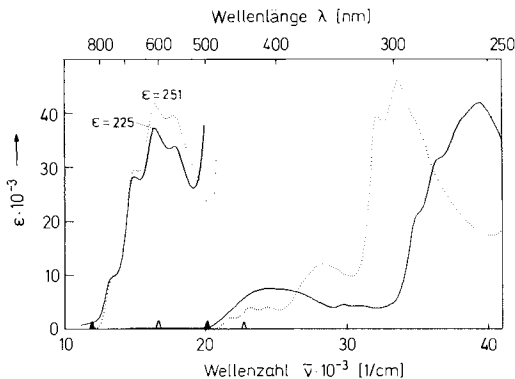


Fig. 3. UV/VIS-Spektren von **2f** (·····) und **2g** (—) in CH_2Cl_2 . Die Spektren sind im langwelligen Bereich (linke Seite) zusätzlich überhöht eingezeichnet. Berechnet [13]: $\lambda = 840 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 498 \text{ nm}/f = 0,11$ für **2f** (\blacktriangle); $\lambda = 600 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 440 \text{ nm}/f = 0,46$ für **2g** (\triangle).

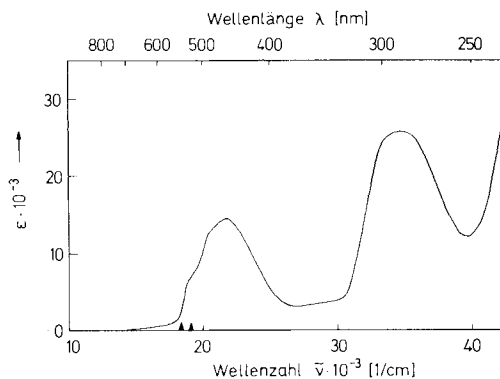


Fig. 4. UV/VIS-Spektren von **2h** in CH_2Cl_2 . Berechnet [13]: $\lambda = 547 \text{ nm}/f = 0$ und $\lambda = 525 \text{ nm}/f = 0,89$ (\blacktriangle).

bilden, bewirkt eine massive Linienverbreiterung, die $^1\text{H-NMR}$ -Peaks sind nicht aufgelöst und deshalb uninterpretierbar, wie das Beispiel der Verbindung **2c** zeigte; sowohl in (D_6)DMSO wie auch in CDCl_3 konnte kein brauchbares Spektrum aufgenommen werden.

Um die Struktur der Tetrazinodi(heteroarene) sicher festzulegen, wurde an Verbindung **2c** eine Röntgenstrukturanalyse¹⁾ durchgeführt (Kristall aus CH_2Cl_2 /Petrolether;

¹⁾ Wir danken Frau PD Dr. Zehnder und Herrn A. Riesen vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel für die Ausführung der Röntgenstrukturanalyse.

Tab. 1. Raumkoordinaten der Atome ($\times 10^4$) mit Standard-Abweichung (in Klammern)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(1)	6896(10)	6921(5)	5072(6)	C(10a)	4632(8)	5325(4)	7129(5)
C(2)	6443(10)	7580(6)	4107(6)	N(11)	6109(7)	5800(4)	6646(4)
C(3)	4388(10)	7732(6)	3642(6)	N(12)	5418(6)	6401(4)	5603(4)
C(4)	2938(9)	7211(5)	4165(5)	H(1)	8256(118)	6763(64)	5403(64)
C(4a)	3403(8)	6520(4)	5183(5)	H(2)	7735(102)	7954(57)	3799(56)
N(5)	1920(7)	6049(5)	5679(4)	H(3)	4092(95)	8189(56)	2979(55)
N(6)	2612(6)	5385(4)	6685(4)	H(4)	1439(85)	7306(48)	3809(46)
C(7)	1124(9)	4823(5)	7167(6)	H(7)	335(90)	4939(49)	6822(46)
C(8)	1605(10)	4214(6)	8153(6)	H(8)	495(94)	3795(54)	8442(51)
C(9)	3618(11)	4134(7)	8681(7)	H(9)	4073(104)	3802(61)	9392(51)
C(10)	5099(11)	4687(6)	8192(6)	H(10)	6483(108)	4633(58)	8519(57)

Tab. 2. Bindungslängen mit Standard-Abweichung (in Klammern)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
C(1)–N(12)	1,369(7)	C(9)–C(10)	1,361(9)
C(1)–C(2)	1,349(8)	C(10)–C(10a)	1,431(8)
C(2)–C(3)	1,406(9)	C(10a)–N(11)	1,318(7)
C(3)–C(4)	1,350(9)	N(11)–N(12)	1,412(6)
C(4)–C(4a)	1,420(8)	C(1)–H(1)	0,948(76)
C(4a)–N(12)	1,366(6)	C(2)–H(2)	1,066(67)
C(4a)–N(5)	1,327(7)	C(3)–H(3)	0,929(62)
N(5)–N(6)	1,414(6)	C(4)–H(4)	1,029(54)
N(6)–C(10a)	1,370(7)	C(7)–H(7)	1,004(57)
N(6)–C(7)	1,365(7)	C(8)–H(8)	0,979(63)
C(7)–C(8)	1,341(9)	C(9)–H(9)	0,921(69)
C(8)–C(9)	1,393(10)	C(10)–H(10)	0,947(69)

Tab. 3. Bindungswinkel (in Grad) mit Standard-Abweichung (in Klammern)

N(12)–C(1)–C(2)	121,9(6)	N(6)–C(7)–C(8)	119,8(6)
C(1)–C(2)–C(3)	118,5(7)	C(7)–C(8)–C(9)	120,5(7)
C(2)–C(3)–C(4)	119,4(6)	C(8)–C(9)–C(10)	119,5(7)
C(3)–C(4)–C(4a)	122,4(6)	C(9)–C(10)–C(10a)	121,1(6)
C(4)–C(4a)–N(12)	116,0(5)	C(10)–C(10a)–N(6)	115,5(5)
C(4)–C(4a)–N(5)	120,1(5)	C(10)–C(10a)–N(11)	119,7(5)
N(12)–C(4a)–N(5)	123,9(5)	N(6)–C(10a)–N(11)	124,7(5)
C(4a)–N(5)–N(6)	113,8(4)	C(10a)–N(11)–N(12)	113,3(4)
N(5)–N(6)–C(10a)	121,6(4)	N(11)–N(12)–C(4a)	122,4(4)
N(5)–N(6)–C(7)	115,0(5)	N(11)–N(12)–C(1)	115,6(5)
C(10a)–N(6)–N(7)	123,4(5)	C(4a)–N(12)–C(1)	121,8(5)

Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$ monoklin, $a = 6,654(2)$, $b = 11,356(1)$, $c = 11,663(2)$ Å, $\beta = 98,32(2)^\circ$, $Z = 4$, $\lambda = 0,71069$ Å, $R = 0,0920$). Die Resultate sind in *Tab. 1–3* und *Fig. 5* zusammengefasst. Das Molekül ist vollkommen planar und zentralsymmetrisch. Da von der Reaktivität der Edukte her kaum eine andere Reaktion zu einem dimeren Produkt – aus dem MS zu entnehmen – möglich ist, kann die Struktur der übrigen beschriebenen Tetrazinodi(heteroarene) ebenfalls als gesichert gelten.

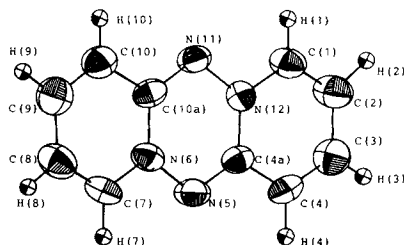


Fig. 5. ORTEP-Zeichnung von Dipyrido[1,2-b:1',2'-e]tetrazin (2c) aus der Röntgenstrukturanalyse

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.441-0.84) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. (nicht korrigiert): Kofler-Mikroheiztisch der Fa. Reichert. IR-Spektren: PE 682 der Fa. Perkin-Elmer. UV/VIS-Spektren: Lambda 5 der Fa. Perkin-Elmer. MS: MAT 212 der Fa. Finnigan und AEI MS 30 der Fa. Kratos.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Amino-quartärsalze 4b–h (in Anlehnung an [14]). – Es werden *a* g (mmol) *O*-(Mesitylen-2-sulfonyl)acetohydroximsäure-ethylester in *b* ml THF bei 0° gelöst (Eiskühlung) und unter Rühren innert 10 min *c* ml 70% HClO₄-Lsg. zugetropft (falls das Reaktionsgemisch bereits erstarrt, wird von Hand mittels Glasstab weiter durchgemischt). Man lässt weitere 15 min bei 0° stehen und vermischt gründlich mit Eis/H₂O (ca. 25 ml pro g Edukt). Man filtriert, wäscht mit H₂O, dann mit wenig kaltem Petrolether und löst in möglichst wenig CH₂Cl₂; Trocknen mit Na₂SO₄. Zu dieser frisch bereiteten Lösung von *O*-(Mesitylen-2-sulfonyl)hydroxylamin wird bei Temp. *d* [°C] eine Lsg. von *e* g bzw. mg Chlor- bzw. (Methylthio)heteroaren gegeben. Man lässt *f* h bei Temp. *d* stehen und arbeitet wie beschrieben auf. Das rohe Quartärsalz wird ohne weitere Reinigung sofort zur Synthese der Tetrazinodi(heteroarene) eingesetzt.

3-Amino-2-(methylthio)benzothiazol-3-ium-(mesitylen-2-sulfonat) (4b, X = SCH₃). *a* = 1 (3,5 mmol), *b* = 0,7, *c* = 0,5, *d* = 4, *e* = 635 mg (3,5 mmol) 2-(Methylthio)benzothiazol, *f* = 18. Man filtriert und wäscht mit Et₂O: 161 mg (12%) feine farblose Kristalle. Schmp. 210–212°. Anal. ber. für C₁₇H₂₀N₂O₃S₃ (396,55): C 51,49, H 5,08, N 7,06, S 24,26, O 12,10; gef.: C 51,2, H 5,1, N 7,2, S 24,0, O 12,3.

3-Amino-2-(dimethylamino)benzothiazol-3-ium-(mesitylen-2-sulfonat) (4b, X = NMe₂). *a* = 1 (3,5 mmol), *b* = 0,7, *c* = 0,5, *d* = 4, *e* = 535 mg (3 mmol) 2-(Dimethylamino)benzothiazol [15], *f* = 63. Man filtriert und wäscht mit Et₂O: 600 mg (51%) weisses Pulver. Schmp. 195–202°.

1-Amino-2-chlorpyridinium-(mesitylen-2-sulfonat) (4c, X = Cl). *a* = 2 (7 mmol), *b* = 1,4, *c* = 1, *d* = 20, *e* = 795 mg (7 mmol) 2-Chlorpyridin, *f* = 21. Man versetzt mit der ca. 5fachen Menge Et₂O, dekantiert die Lsg., löst in wenig CH₂Cl₂ und fällt mit Et₂O: 1,265 g (55%) weisses Pulver. Schmp. 113–117° ([16]: 114–115°).

1,5-Diamino-2-chlorpyridinium-(mesitylen-2-sulfonat). *a* = 1 (3,5 mmol), *b* = 0,7, *c* = 0,5, *d* = 4, *e* = 386 mg (3 mmol) 5-Amino-2-chlorpyridin [17], *f* = 64. Filtrieren und Waschen mit Et₂O: 445 mg (43%) rosa Pulver. Schmp. ca. 125–150°. Anal. ber. für C₁₄H₁₈ClN₃O₃S (343,83): C 48,91, H 5,28, Cl 10,31, O 13,96, S 9,32; gef.: C 48,7, H 5,3, Cl 10,7, N 11,7, O 14,2, S 9,6.

1-Amino-2-methoxypyridinium-(mesitylen-2-sulfonat) (4c, X = OMe). *a* = 1 (3,5 mmol), *b* = 0,7, *c* = 0,5, *d* = 4, *e* = 328 mg (3,5 mmol) 2-Methoxypyridin, *f* = 48. Man versetzt langsam mit der ca. 5fachen Menge Et₂O, filtriert und wäscht mit Et₂O: 718 mg (63%) feine farblose Nadeln. Schmp. ca. 90–125°.

1-Amino-2-chlor-3-ethylbenzimidazol-1-ium-(mesitylen-2-sulfonat) (4d). *a* = 2 (7 mmol), *b* = 1,4, *c* = 1, *d* = 4, *e* = 1,07 g (5,92 mmol) 2-Chlor-1-ethylbenzimidazol [18], *f* = 90. Man versetzt mit der ca. 5fachen Menge Et₂O, dekantiert die rote Lsg., löst in 80 ml warmem MeCN und fällt sorgfältig mit 400 ml Et₂O: 1,061 g (45%) feine farblose Kristalle. Schmp. 126–128°. Anal. ber. für C₈H₂₂ClN₃O₃S (395,81): C 54,61, H 5,60, Cl 8,95, N 10,61, O 12,12, S 8,10; gef.: C 54,0, H 5,6, Cl 9,2, N 10,6, O 12,3, S 8,2.

1-Amino-2-chlorchinolinium-(mesitylen-2-sulfonat) (4e). *a* = 3 (10,5 mmol), *b* = 2,1, *c* = 1,5, *d* = 4, *e* = 1,710 g (10,5 mmol) 2-Chlorchinolin, *f* = 72. Man filtriert und wäscht mit Et₂O: 1,307 g (33%) beiges Pulver. Schmp. ca. 140–210°.

1-Amino-2-chlor-4-methylchinolinium-(mesitylen-2-sulfonat) (**4f**). $a = 2$ (7 mmol), $b = 1,4$, $c = 1$, $d = 4$, $e = 1,10$ g (6,2 mmol) 2-Chlor-4-methylchinolin, $f = 64$. Man filtriert und wäscht mit Et_2O : 1,874 g (77%) feine farblose Kristalle. Schmp. 147–148°.

2-Amino-1-chlorisochinolinium-(mesitylen-2-sulfonat) (**4g**). $a = 1$ (3,5 mmol), $b = 0,7$, $c = 0,5$, $d = 4$, $e = 508$ mg (3,1 mmol) 2-Chlorisochinolin [19], $f = 48$. Man versetzt mit der ca. 5fachen Menge Et_2O , dekantiert die Lsg. ab und digeriert mehrmals in Et_2O : ca. 300 mg (26%) beiges Pulver, zerfließt nach Stehenlassen an der Luft zu einem braunen Teer.

1-Amino-2-(methylthio)benz[cd]indolium-(mesitylen-2-sulfonat) (**4h**). $a = 1,5$ (5,25 mmol), $b = 1$, $c = 0,7$, $d = 0$, $e = 679$ mg (3,4 mmol) 2-(Methylthio)benz[cd]indol [20], $f = 20$. Man filtriert (das Filtrat wird aufbewahrt; Aufarbeitung bei der Synthese von **2h**) und wäscht mit Et_2O : 482 mg (34%) uneinheitliches Produkt (grünliches Pulver und weisse Kristalle).

Tetrazinodi(heteroarene). – *Bis(benzothiazolo)[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tetrazin* (**2b**). 1) Aus **4b** ($X = \text{SCH}_3$). In 2 ml Dichlorethan werden 105 mg (0,26 mmol) **4b** ($X = \text{SCH}_3$) mit 0,3 ml $\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ 20 min zum Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird mittels präp. DC (Kieselgel, 20×20 cm, Schichtdicke 2 mm; CH_2Cl_2) gereinigt: 7,6 mg (19%) gelborange Nadeln. Sublimation einer Probe: Schmp. 207–208,5°.

2) Aus **4b** ($X = \text{NMe}_2$). In Anlehnung an die vorstehende Vorschrift aus **4b** ($X = \text{SCH}_3$): Aus 150 mg (0,38 mmol) **4b** ($X = \text{NMe}_2$) werden 5,7 mg (10%) reines **2b** erhalten. IR (KBr): 3060w (C–H), 1620s, 1570s, 1470s, 1215m, 730m, 580m. MS: 296 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$ (296,37): C 56,74, H 2,72, N 18,90, S 21,64; gef.: C 57,03, H 3,10, N 18,79, S 21,14.

Dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazin (**2c**). 1) Aus **4c** ($X = \text{Cl}$). Eine frisch bereitete Lsg. von 102 mg (0,31 mmol) **4c** ($X = \text{Cl}$) in 1 ml H_2O wird mit 2 ml 1N wässr. NaOH-Lsg. versetzt und verrührt. Nach 1 min wird mit einigen ml H_2O verdünnt und 3mal mit CH_2Cl_2 extrahiert (Nachwaschen mit H_2O). Das nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen erhaltene Produkt wird mittels präp. DC (Kieselgel, 20×20 cm, 2 mm Schichtdicke; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$) gereinigt: 13,3 mg (47%) gelbgrünes bis dunkelgrünes Pulver. Schmp. 203–203,5° (aus AcOEt).

2) Aus **4c** ($X = \text{OMe}$). Analog der vorstehenden Vorschrift aus **4c** ($X = \text{Cl}$): Aus 150 mg (0,46 mmol) **4c** ($X = \text{OMe}$), umgesetzt mit 3 ml 1N NaOH, werden 5,6 mg (13%) reines **2c** gewonnen. IR (KBr): 3060w (C–H), 1645s, 1550s, 1510m, 1260m, 1150m, 890m, 730m. MS: 184 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4$ (184,20): C 65,20, H 4,38, N 30,42; gef.: C 65,2, H 4,5, N 29,9.

5,12-Diethylbis(benzimidazolo)[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazin (**2d**). Zu einer Lsg. von 500 mg (1,26 mmol) **4d** in 10 ml CH_2Cl_2 wird 1 ml $\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ gegeben und 20 min gerührt. Man wäscht die Lsg. 2mal mit 50 ml H_2O , welches 2 Tropfen Hydrazin-hydrat enthält, versetzt mit 10 ml MeCN und dampft das CH_2Cl_2 i. RV. bei einer Badtemp. von 70–80° ab. Das Rohprodukt wird abfiltriert, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, die Lsg. mit 6 ml MeCN versetzt und das CH_2Cl_2 wie oben beschrieben entfernt. Nach Abkühlen resultieren 116 mg (58%) zitronengelbe Kristalle; die Verbindung ist in trockenem Zustand an der Luft stabil, in Lsg. aber oxidationsempfindlich (die violette Färbung des Radikal-Kations entsteht). Zur Charakterisierung Sublimation einer Probe: Schmp. 215–217°. IR (KBr): 3060w (C–H arom.), 2980m (C–H aliph.), 1660s, 1610s, 1485s, 1465s, 735m, 725m. MS: 318 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6$ (318,38): C 67,90, H 5,70, N 26,40; gef.: C 68,04, H 5,82, N 26,41.

[1,2,4,5]Tetrazino[1,6-a:4,3-a']dichinolin (**2e**). In 8 ml Dichlorethan werden 680 mg (1,79 mmol) **4e** mit 1 ml $\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ 15 min unter Rückfluss erhitzt. Man zieht das Lsgm. ab, löst in wenig CH_2Cl_2 und reinigt über eine Säule mit 25 g Kieselgel (CH_2Cl_2). Das Eluat wird bis auf wenige ml eingengt, mit 6 ml MeCN versetzt und das CH_2Cl_2 eingedampft (s. oben). Köhlen: 6 mg (2%) feine braune Nadeln. Schmp. 271–272°. IR (KBr): 3040w (C–H), 1640s, 1560s, 1450m, 810m, 735s. MS: 284 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (284,32): C 76,04, H 4,25, N 19,71; gef.: C 75,91, H 4,50, N 19,59.

5,13-Dimethyl[1,2,4,5]tetrazino[1,6-a:4,3-a']dichinolin (**2f**). Eine Aufschlammung von 700 mg (1,78 mmol) **4f** in 10 ml Dichlorethan wird mit 1 ml $\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ 10 min zum Rückfluss erhitzt. Man lässt 2 h bei RT. stehen und filtriert von einer 1. Portion Rohprodukt ab. Das Filtrat wird bis auf ca. 5 ml eingengt, mit 20 ml MeCN versetzt und einige h bei ca. 4° stehengelassen. Filtrieren ergibt eine 2. Portion stärker verunreinigtes Produkt, welches über eine Säule (20 g Kieselgel, CH_2Cl_2) vorgereinigt wird. Die vereinigten Rohprodukte werden in 50 ml warmem CH_2Cl_2 gelöst und auf ca. $\frac{1}{2}$ Volumen eingengt. Man versetzt mit 8 ml MeCN, entfernt das CH_2Cl_2 (s. oben) und lässt abkühlen: 24 mg (9%) braune Plättchen. Sublimation einer Probe zur Charakterisierung: Schmp. 281–282°. IR (KBr): 3060w (C–H arom.), 2980w und 2920w (C–H aliph.), 1650s, 1570s, 1560s, 1455s, 1335m, 840m, 770s, 740s. MS: 312 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (312,38): C 76,90, H 5,16, N 17,94; gef.: C 76,81, H 5,17, N 17,86.

[1,2,4,5]Tetrazino[1,6-a:4,3-a']disochinolin (**2g**). Man löst 300 mg (0,79 mmol) **4g** in 3 ml CH_2Cl_2 , vermischt mit 0,7 ml $\text{Et}(\text{i-Pr})_2\text{N}$ und lässt 10 min stehen. Man filtriert, löst den Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 , gibt 5 ml CH_3CN

zu und dampft das CH_2Cl_2 ab (s. oben). Nach Stehenlassen resultieren 32 mg (28%) braune verfilzte Kristalle. Schmp. 263–265°. IR (KBr): 3100_w und 3060_w (C–H), 1630_s, 1615_m, 1580_s, 1335_s, 785_m, 765_m. MS: 284 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (284,32): C 76,04, H 4,25, N 19,71; gef.: C 75,9, H 4,6, N 19,6.

[1,2,4,5]Tetrazino[1,6-a:4,3-a']bis[1]azaacenaphthylen (**2h**). Eine Aufschlammung von 482 mg (1,16 mmol) **4h** in 8 ml CH_2Cl_2 wird mit 1 ml Et(i-Pr)₂N 10 min zum Rückfluss erhitzt. Man versetzt mit 5 ml MeCN, dampft das CH_2Cl_2 ein (s. oben), lässt wenige h stehen und filtriert das Rohprodukt ab. Weiteres Rohprodukt wird aus dem Filtrat gewonnen, welches bei der Synthese des Quartärsalzes **4h** anfällt: Man versetzt es mit der ca. 4fachen Menge Et_2O , filtriert von einer schwarzen, klumpigen Masse ab und entfernt das Lsgm. Man löst den Rückstand in möglichst wenig CH_2Cl_2 und reinigt über eine Säule mit 15 g Kieselgel vor. Die vereinigten Rohprodukte werden in 400 ml warmem CH_2Cl_2 gelöst, etwas eingengt, mit 20 ml CH_3CN versetzt und vom CH_2Cl_2 befreit (s. oben). Nach Stehenlassen resultieren 17 mg metallisch glänzende dunkle Kristalle. Schmp. ab 312° (Zers.). Ausbeute: 3% bezüglich 2-(Methylthio)benz[cd]indol. IR (KBr): 3060_w (C–H), 1620_m, 1590_s, 1490_m, 1470_s, 1065_m. MS: 332 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (341,37): C 77,41, H 3,84, N 16,41; gef.: C 77,33, H 4,00, N 16,29.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Deichert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927.
- [2] W. M. Tolles, W. R. McBride, W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2443.
- [3] W. Skorianetz, E. Sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1404.
- [4] B. I. Buzykin, A. Sh. Mukhtarov, A. V. Il'yasov, Yu. P. Kitaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 2167.
- [5] V. Kh. Ivanova, B. I. Buzykin, L. P. Sysoeva, Yu. P. Kitaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 2499.
- [6] F. A. Neugebauer, C. Krieger, H. Fischer, R. Siegel, *Chem. Ber.* **1983**, *111*, 2261.
- [7] W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1633.
- [8] A. Koçak, Ö. Bekároğlu, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1503.
- [9] C. Krieger, A. Koçak, Ö. Bekároğlu, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 581.
- [10] Y. Tamura, J. Minamikawa, Y. Miki, S. Matsugashita, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *40*, 4133.
- [11] H. Itokawa, S. Kameyana, T. Inaba, T. Tazaki, R. Haruta, Y. Kawazoe, M. Maeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 1015.
- [12] B. Stanovnik, M. Tišler, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 785.
- [13] SCF-CI-Rechnungen nach einem Programm von R. Naef, Basel.
- [14] Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii, M. Ikeda, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1239.
- [15] R. E. Hunter, E. R. Styles, *J. Chem. Soc.* **1927**, 1211.
- [16] T. Kiguchi, J. L. Schuppiser, J. C. Schwaller, J. Streith, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5098.
- [17] P. Tomasik, *Rocz. Chem.* **1970**, *44*, 510.
- [18] H. Balli, F. Kersting, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *647*, 7.
- [19] N. I. Fischer, F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1905.
- [20] G. E. Ficken, J. D. Kendall, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1537.