

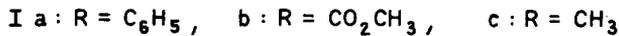
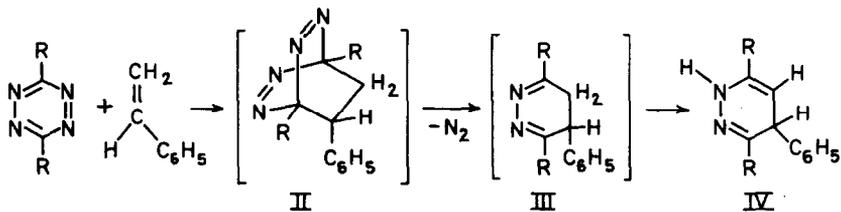
KINETIK UND UMSETZUNGEN VON 1.2.4.5-TETRAZINEN MIT WINKELGE-
 SPANNTEN UND ELEKTRONENREICHEN DOPPELBINDUNGEN

J. Sauer und G. Heinrichs

Institut für Organische Chemie der Universität München

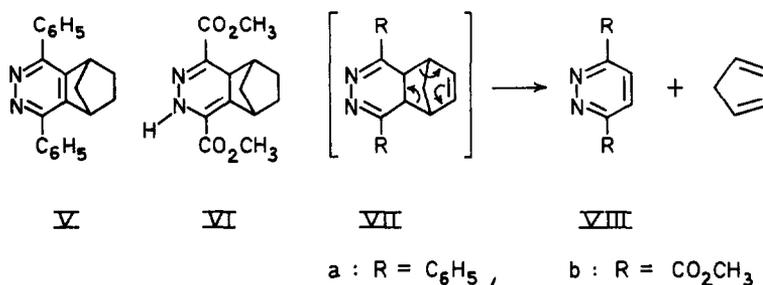
(Received 25 July 1966)

Symmetrische Tetrazine I reagieren mit einfachen Olefinen (z.B. Styrol) zu 1.4-Dihydropyridazinen IV, vermutlich über die Zwischenstufen II und III (1-3). Kinetische Messungen an Ia (4) zeigten, daß es sich dabei um Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf (5) handelt. Die Umkehr der



Dienophil-Aktivität wird besonders beim Vergleich der Systeme 3,4 und 6, 2,7 und 9 bzw. 1 und 8 der Tab. deutlich.

Norbornen setzt sich mit Ia beim Erwärmen, mit Ib bereits bei Raumtemperatur um, man isoliert ein Pyridazin-Derivat V (Schmp. 232-233°, farbl. Nadeln) bzw. das erwartete 1.4-Dihydropyridazin VI (Schmp. 120-121°, hellgelbe Nadeln, NMR: NH bei 1.33τ) zu 94 bzw. 85 % (6); hier bietet sich ein einfacher Zugang zu Diazabenzobicyclohepten-Abkömmlingen. Norbornadien-Überschuß liefert, vermutlich über den Retro-Diels-



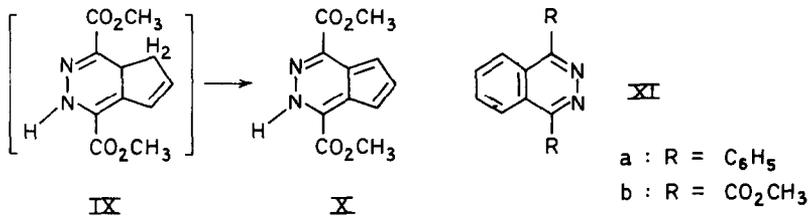
Alder-Zerfall von VII, die Pyridazine VIIIa und VIIIb (3) zu 95 und 85 %. Setzt man Norbornadien in äquimolaren Mengen ein, so lassen sich neben 65 % VIIIb auch 65 % Cyclopentadien gaschromatographisch nachweisen.

TABELLE

Reaktion von 3.6-Bismethoxycarbonyl-1.2.4.5-tetrazin (Ib) mit Dienophilen. Werte für $10^5 \cdot k_2$ bei 30° (1/Mol Sek, Dioxan).

Nr.	Dienophil	$10^5 \cdot k_2$
1	N- α -Morpholinostyrol	470 000
2	Äthylen	36 300
3	p-Methoxystyrol	25 400
4	Styrol	6 550
5	1.2.3-Triphenyl-cyclopropen	3 400
6	p-Nitrostyrol	872
7	Acrylsäuremethylester	117
8	1.1-Diphenyläthylen	~ 3
9	Acrylsäurenitril	~ 1

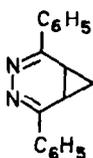
Cyclopentadien reagiert über ein im NMR-Spektrum nachweisbares Dihydropyridazin IX unter Autoxydation zu X (43 %) (Schmp. 151-152°, rotbraune Nadeln). Das NH-Proton erscheint im NMR-Spektrum bei -1.75 τ , die Lage der olefinischen Protonen des Fünfrings zwischen 2.06-2.57 τ zeugt vom Ringstrom im 10. π -System von X. Das UV-Spektrum von X gleicht entsprechenden Modellverbindungen (7) im Habitus weitgehend ($\epsilon_{216} = 22\ 300$,



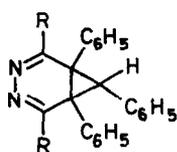
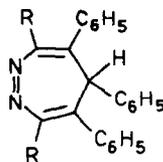
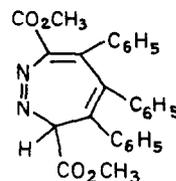
$\epsilon_{291} = 21\ 600$, $\epsilon_{303} = 17\ 300$ -Schulter-, $\epsilon_{339} = 2\ 400$, $\epsilon_{505} = 474$).

Tetrazine erwiesen sich auch als gute Benz-in-Fänger; die in-situ-Freisetzung aus dem Diazoniumbetain der Anthranilsäure in Methylenechlorid ergab in 67 bzw. 73 % die Phthalazine XIa und XIb (Schmp. 197.5-198.5°, gelbe Blättchen; Lit (8): Schmp. 192°; bzw. Schmp. 176-177°, hellbraune Nadeln). Die Anwendungsbreite dieser neuen Phthalazinsynthese wird zur Zeit studiert.

Cyclopropen setzt sich in Dioxan bei Raumtemperatur mit Ia zu 62 % XII (9) um, Mit 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen liefert Ia in siedendem CHCl₃ zu mehr als 90 % eine gelbe Verbindung C₃₅H₂₆N₂ (Schmp. 234-235°, NMR : 25 H, aromatisches Multiplett zwischen 2-3.4 τ ; 1 H, Singulett, bei 4.98 τ), deren UV-Spektrum ($\epsilon_{313} = 17\ 400$) im langwelligen Bereich praktisch mit dem von XII übereinstimmt. Wir ordnen dieser Verbindung Struktur XIIIa zu. In siedendem Dioxan isoliert man neben XIIIa ein farbloses Isomeres (Schmp. 243°), das auch quantitativ aus XIIIa in Dioxan bei 100° erhalten werden kann (NMR : 25 H zwischen 2.4-3.1 τ ; 1 H, Singulett, bei 4.15 τ). Da das UV-Spektrum ($\epsilon_{260} = 29\ 000$, $\epsilon_{310} = 15\ 100$, Schulter) weitgehend dem des Heptaphenyl-cycloheptatriens (10) gleicht, schlagen wir für das farblose Isomere C₃₅H₂₆N₂ Struktur XIV a oder die eines H-Verschiebungsproduktes (IR-Spektrum zeigt keine NH-Absorption an) vor.



XII

XIII a: R = C₆H₅
b: R = CO₂CH₃XIV a: R = C₆H₅
b: R = CH₃

XV

1,2,3-Triphenyl-cyclopropen reagiert mit Ib bei 20° in Dioxan zu 93 % einer gelben Verbindung C₂₇H₂₂N₂O₄ (Schmp. 197-198°, NMR: 15 H zwischen 2,3-2,9 τ; 6 H, Singulett bei 6,35 τ; 1 H, Singulett, bei 5,15 τ), der die Diazanorcara-dien-Struktur XIIIb zukommen dürfte. In siedendem Dioxan erhält man aus XIIIb ein fahlgelbes Isomeres (Schmp. 194-195°, NMR: 15 H um 2,73 τ; 1 H, Singulett, bei 3,87 τ; je 3 H, Singulett, bei 6,16 und 6,63 τ). Die Nichtäquivalenz der Methoxylprotonen schließt eine symmetrische Struktur aus; wir ordnen diesem Isomeren Konstitution XV zu.

Mit Ic erhält man bei der Umsetzung mit dem Cyclopropen-Derivat unabhängig von der Reaktionstemperatur (20-100°, Dioxan) zu etwa 75 % eine farblose Verbindung C₂₅H₂₂N₂ (Schmp. 211-212°, farblose Säulen; NMR: 15 H zwischen 2,5-3,15 τ; 1 H Singulett, bei 5,83 τ; 6 H, Singulett, bei 7,88 τ. UV-Spektrum: ε₂₅₃ = 6 000, ε₂₁₂ = 29 000). Die Äquivalenz der Methylgruppen im NMR verbunden mit dem UV-Spektrum machen Struktur XIVb wahrscheinlich.

Versuche zur völligen strukturellen Sicherung der Verbindungen XIII-XV durch chemischen Abbau sind in Arbeit. Desgleichen werden weitere thermische sowie die photochemischen Umwandlungen zur Zeit untersucht.

LITERATUR

- (1) R.A. Carboni und R.V. Lindsey, J. Amer. chem. Soc. 81, 4342 (1959).
- (2) M. Avram, I.G. Dinulescu, E. Marica und C.D. Nenitzescu, Chem. Ber. 95, 2248 (1962).
- (3) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. 98, 1435 (1965).
- (4) Dissertation D. Lang, Universität München, 1963; J. Sauer und D. Lang, Angew. Chem. 76, 603 (1964).
- (5) Dissertation H. Wiest, Universität München, 1963; J. Sauer und H. Wiest, Angew. Chem. 74, 353 (1962).
- (6) Sämtliche Verbindungen zeigten den Formeln entsprechende Analysenwerte und Molekulargewichte. IR-, UV-Spektren (in Dioxan) und NMR-Spektren (in CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard) sind mit den Konstitutionsvorschlägen vereinbar.
- (7) Privatmitteilung K. Hafner. Dissertation K. Wagner, Universität München, 1965.
- (8) A. Guyot und J. Catel, C.R. hebd. Seances Acad. Sci. 140, 1348 (1905).
- (9) G. Maier, Chem. Ber. 98, 2438, 2446 (1965).
- (10) M.A. Battiste, Chem. and Ind. 1961, 550.