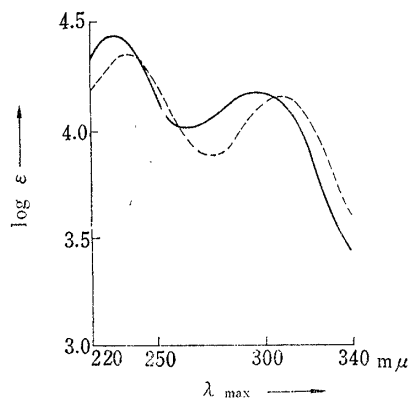


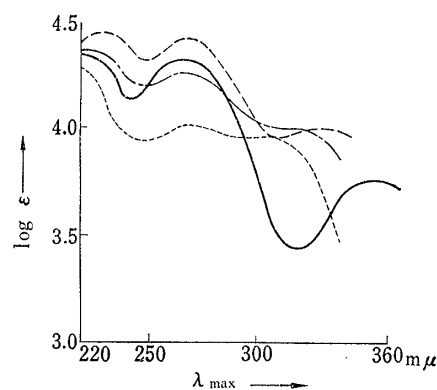
150. Tadashi Sasaki und Katsumaro Minamoto : *as*-Triazin-Chemie.II.*¹ Über die Strukturen der Oxydationsprodukten von
3-Amino-5,6-diphenyl-*as*-triazin und 5,6-Diphenyl-
as-triazin-3(2*H*)-on durch Persäure.(Institut der organischen Chemie, Fakultät der Technik, Universität Nagoya*²)

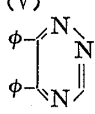
In der ersten Mitteilung*¹ dieser Reihe haben wir gezeigt durch Spektroskopie und Dipolmoment-messungen, daß bei Peressigsäure-Oxydierung von 3-Amino-5,6-dimethyl-*as*-triazin die N-Oxyd-Bindung in ihrer 2-Stellung eintritt. Dieser Befund veranlaßte uns 3-Amino-5,6-diphenyl-*as*-triazin (I)¹⁾ gleicher Bedingungen zu unterwerfen, um die Effektdifferenz, die die von der Methylgruppe unterschiedliche elektronische Verhaltenen der Phenylgruppierung auf der Basizität der Kernstickstoffen ausüben, kennenzulernen.

Bei der üblichen Behandlung von I mit Hydroperoxyd in Eisessig entstand ein gelb fluoreszierende Reaktionsprodukt, das mit Ferrichloridlösung negativ reagiert und, überraschenderweise, durch Solvatation mit polarer bzw. non-polarer Lösungsmitteln Gelatine bildete, was seine Verreinigung durch Umkrystallisieren äußerst erschwerte. So wurde es in einen mono-acetylierten Körper übergeführt, infolge dessen Analysenwerte ein Monoxyd von I erwartet wurde. Die unten beschriebenen spektroskopischen Befunde und Resultate der Dipolmoment-messung gaben dieser Substanz die Formel von 1-N-Oxyd (II). Bei 30-minutenlangem Erhitzen von II mit durch Aceton verdünntem Essigsäureanhydrid bei Rückflusstemperatur ergab sich der Monoacetylkörper von Schmp. 160~161° (III), der, gleicherweise wie II, stark fluoreszierend ist. Zuerst nur auf Grund der Übereinstimmung der Ultraviolett Spektren von II und III (Abb. 1) mußten vier mögliche π -Strukturen (Schema 2, (1)~(4)) in Betracht gezogen werden, davon der Endo-Typ (1) infrarotspektropisch und dipolmomentmetrisch der Verbindung (II) entsprach, welche den gleichen Aufbau (3) dem Monoacetylkörper gab. III wurd

Abb. 1. λ_{\max} in Äthylalkohol

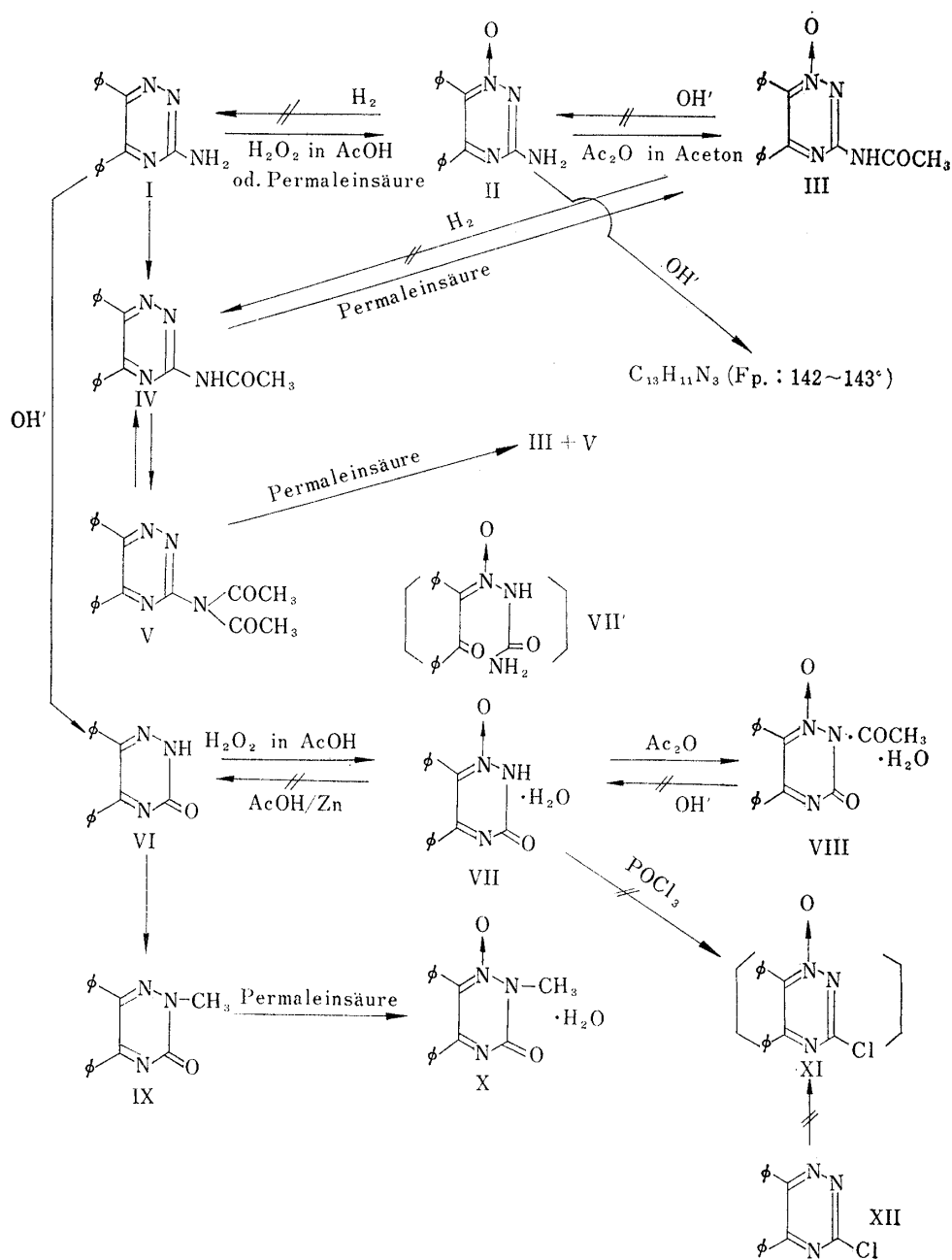
— (II)
- - - (III)

Abb. 2. Ultraviolett Absorptionen
in Äthanol

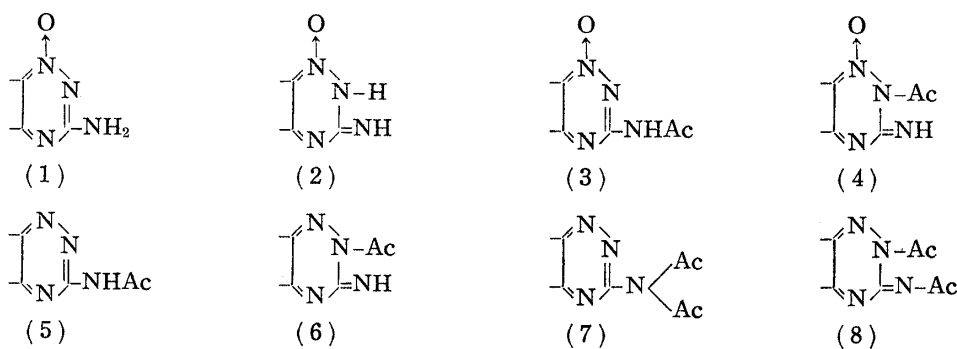
— (I) - - - (V)
- - - (IV) ······


*¹ I. Mitteil, T. Sasaki, *et al.* : Dieses Bulletin, 12, 1329 (1964).*² Furo-cho, Chigusa-ku, Nagoya (佐々木 正, 源 勝麿).

1) Thiele & Bihan : Ann., 302, 299 (1898).



Schema 1.



Schema 2.

auch bei milder Einwirkung von Permalleinsäure²⁾ auf IV erlangt, neben Bildung einer undefinierten Substanz von Schmp. 194~196°. Andererseits gelang uns es nicht, III durch Einwirkung von 10 proz. Natriumhydroxyd oder 2N äthanolischem Natriumhydroxyd zu II zu deacetylieren. Bezüglich der Verbindung (IV) gaben Thiele, *et al.*³⁾ eine Substanz von Schmp. 151° an, dennoch wir stehe erhaltenen einen Monoacetylkörper von Schmp. 198~200° auf der analogen Weise. Indessen das bei mehrstündigem Einwirkenlassen von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf I erhaltene Produkt gab, aus non-polarer Lösungsmitteln umgefällt, homogene Krystallen von Schmp. 151~153°, deren Analysenwerte einem diacetylierten Körper entsprachen. So ist es stark denkbar, daß Thiele, *et al.* auf die durch Umkrystallisieren aus Äthanol verursachte Deacetylierung nicht bemerkt hatten. Auch für dieser acetylierten Körpern müssen beide *endo*- und *exo*-Strukturen (Schema 2, (5)~(8)) berücksichtigt werden. Aus der Abb. 2. ist es ersichtlich, daß die Verbindung (IV) und (V) ultravioletspektroskopisch in enger Verwandtschaft stehen und die Kurve von V mit derjenigen von 5,6-Diphenyl-*as*-triazin näherliegt. Diese Tatsache eindeutig bestätigte die *endo*-zyklische Strukturen dieser Verbindungen, da das einsame Elektronenpaar am Stickstoff der 3-Diacetylaminogruppierung infolge einer räumlichen Behinderung mit π -Elektronen sehr schwer konjugieren kann und also V sich ultravioletspektroskopisch mit 5,6-Diphenyl-*as*-triazin ähnlichst verhalten soll.

Mann kann weiter beobachten, daß mit Vermehrung der Möglichkeit der Konjugation des einsamen Elektronenpaares an der Amino-gruppe das langwelligste Absorptionsmaximum stufenweise bathochromisch verschoben ist (Abb. 2, (V)→(IV)→(I)). Bei gleichem Behandeln von V mit Permalleinsäure konnte wenig III isoliert werden unter Regenerierung von über 50% des Ausgangsstoffs.

Soger in Erwägung irgendeines Verlust durch Chromatographierung und Nacharbeitungen, sei eine Tendenz absehbar, daß e großer die Elektronegativität der Substituenten in 3-Stellung, umso geringer wird die

Bildung von N-Oxyd, welche auch durch eine nachfolgende Erfahrung gestützt wird, daß alle Oxydationsversuche von 3-chloro-Analog mit Permalleinsäure in fast völlige Zurückziehung des Ausgangsstoffs resultierten. Andererseits gelang uns nicht, II bzw. III unter Gegenwart von Palladiumkohle oder Raney Nickel bei Raumtemperatur zu deoxygenieren. Ein katalytischer Reduktionsversuch mit Palladiumkohle in verd. Salzsäure-Lösung führte lediglich zu einem undefinierten verharzten Produktgemisch nach einer tage-langen Einwirkung. Diese Reihe Misserfolge katalytischer Deoxygenierungen, die häufig von vieler Arbeitern als allgemeine Anhalte für der Entscheidung Heteroaromatischer N-Oxyden benützt worden sind, natürlich ließen uns bezweifeln, ob II bzw. III in der Tat im Begriff gewöhnlicher heteroaromatischer N-Oxyden erfassen werden kann. Also untersuchten wir die

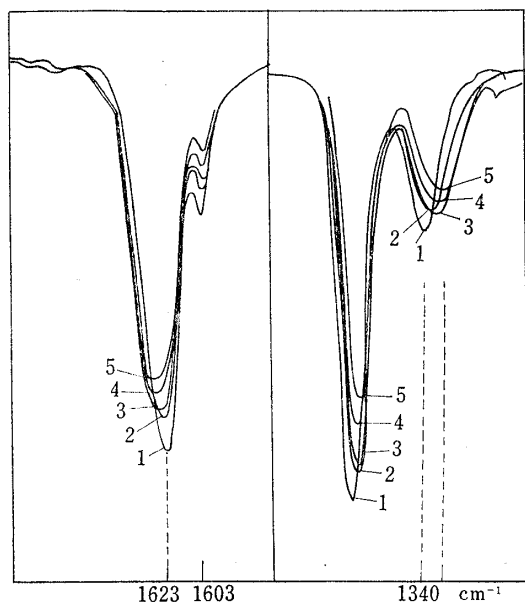


Abb. 3. Infrarot Spektrum von II

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 in CHCl_3 | 4 in 6% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ |
| 2 in 2% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ | 5 in 8% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ |
| 3 in 4% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ | |

2) R. W. White, *et al.*: *Tetrahedron*, 17, 31 (1962).

3) Siehe Lit. 1).

Veränderungen der Infrarotabsorptionsbande von II mit der Polarisationszunahme des Lösungsmittels (Abb. 3) nach Shindo,⁴⁾ wobei sich ergab, daß der mittelstarke Band bei 1340 cm^{-1} mit Konzentrationszunahme von Methanol sich zum niedrigeren Frequenzbereich erheblichst verschob, d.h. ein Frequenzverschiebung von ungefähr 10 cm^{-1} erfolgte zwischen in Chloroform und in 8 proz. Methanol-Chloroform (Abb. 3; 1, 5).

Diese Tatsache weist auf das Vorhandensein einer $\text{N}\rightarrow\text{O}$ Bindung, die gewöhnlich als beträchtlich polar angesehen ist. Dagegen muß der zur höheren Wellenzahlen geringfügig verschobene Absorptionsband bei 1623 cm^{-1} zu einer Beugungsschwingung der Aminogruppe ($\delta_{\text{N-H}}$) zurückgeführt werden. Die umfassende Infrarotspektren dieser Verbindungen sind in Abb. 4 wiedergegeben.

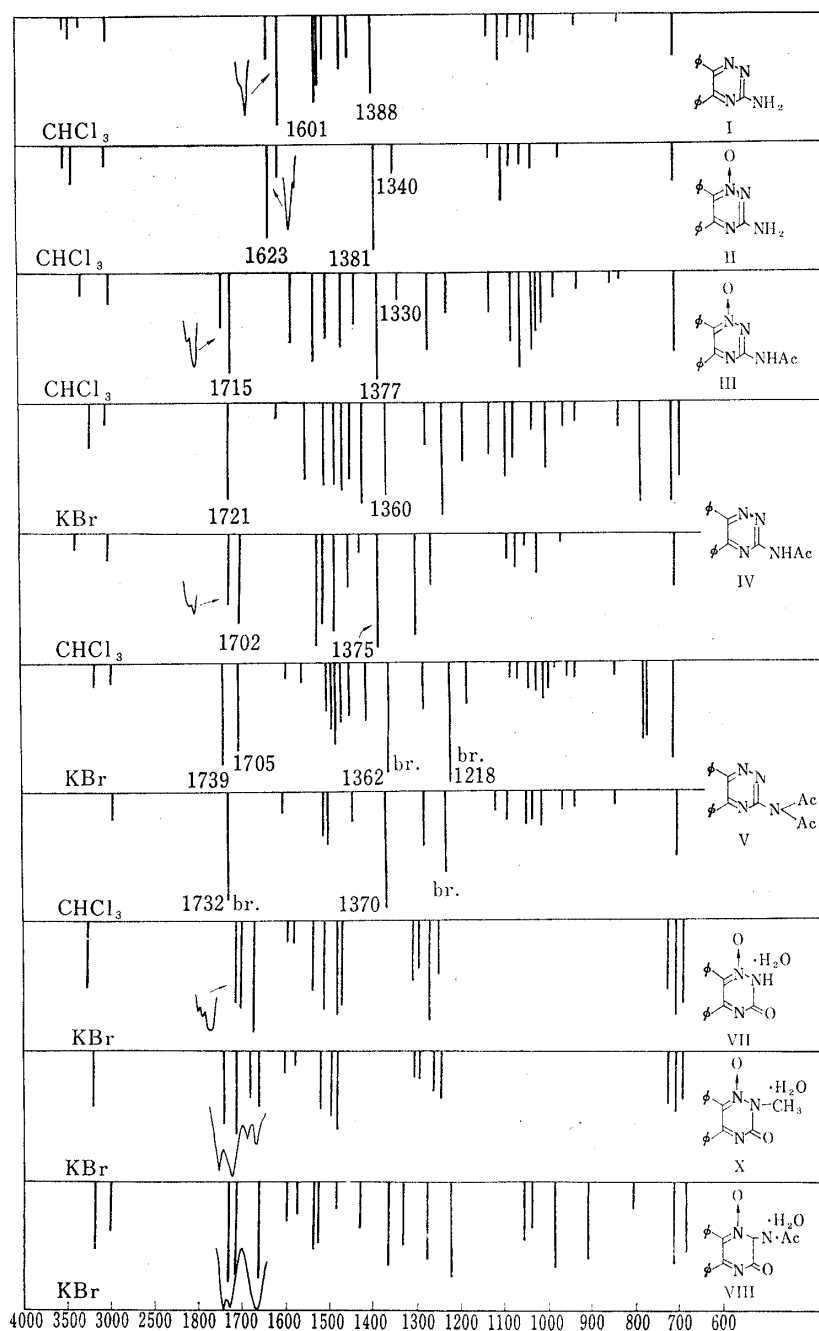


Abb. 4.

4) H. Shindo: Dieses Bulletin, 4, 460 (1956).

Der zu II bzw. III gehörige milde Band bei 1340 bzw. 1330 cm^{-1} fehlt in der Spektren der anderen Verbindungen dieser Reihe und also, an Hand des obigen Befund, als eine seltsame Streckungsschwingung einer N \rightarrow O Gruppierung, die durch reiche Neigung zur Doppelbindung charakterisiert ist, gedacht werden könnte, welche wohl auch mit der folgende Betrachtungsweise parallel ist. Nämlich wie gezeigt durch die ultraviolett-spektroskopisch übereinstimmenden Verhaltenen von II und III, kann II, entgegen des Ausgangsmaterial (I) (Abb. 2), in fast vollkommenem Amino-Typ gebildet angesehen werden, welche sogleich erkennen läßt, daß der in 1-Stellung eingeführte Sauerstoff zum Kern stark Elektronen-liefernd fungiert, weshalb die Konjugation zwischen dem Kern und Aminogruppe im angeregten Zustand zum Minimum unterdrückt wird. Jede Carbonyl-Absorption ($\nu_{\text{C=O}}$) von III, IV und V liegt am Frequenzbereich über 1700 cm^{-1} , was noch einmal für der 3-acetamido-Strukturen dieser Verbindungen spricht,⁵⁾ während die zwei Carbonyl-Bande von V in Kaliumbromid-Pressen sich in Chloroform-Lösung in einen breiten Band vereinigen, welche deutlich sagt, daß die zwei Acetylgruppen in der Zustände freier Gruppenschwingungen äquivalent sind.

Nächstens nahmen wir einen anderen Analog der betreffenden Ringsystem auf, die von Bilz, *et al.*⁶⁾ als 5,6-Diphenyl-oxytriazin genannt worden ist. Die von uns nach seiner Methode dargestellte Substanz von Schmp. 227~229° und ihr Dihydrokörper⁷⁾ von Schmp. 275~276° zeigt im Infrarot-Spektrum (KBr) eine starke Carbonyl-Streckung beziehungsweise bei 1688 und 1700 cm^{-1} , welche der 3-oxo-Strukturen dieser Verbindungen im festen Zustand zugrunde liegt. So erwarteten wir die Oxydationsprodukten des obigen 3-amino- (II) und 3-oxo-Analog (VI) synthetisch miteinander in Zusammenhang bringen zu können, weil wir nach dem gewöhnlichen Erkenntnis der Basizitätsabwesenheit von Laktam-Stickstoffen eine gleiche 1-N-Oxydierung von VI voraussah. Bei üblichem Oxydieren von VI mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig entstanden weiße homogene Schuppen in guter Ausbeute, deren Analysenwerte, die auf eine bei 100~120°*³ stundenlang über Phosphorpenntaoxyd vakuumgetrocknete Probe beruht, auf das Monohydrat (VII) oder irgendein hydrolytisch ring-geöffnetes Produkt, z.B. wie VII', hinwiesen. In einem verstärkten Protonenrezonanzspektrum in Dimethylsulfoxyd erscheint ein gut aufgelöstes ($J=25$ c.p.s.) Triplet bei $-1.08 \sim -0.28 \tau$ (Abb. 5, (1)), das beim Behandeln mit Schweres Wasser mit Zeitverlauf stufenweise verschwindet (Abb. 5, (2) \rightarrow (3) \rightarrow (4)), welche stark erwarten läßt, daß diese Signal vom Quadrupolmoment von ^{14}N herrührt.⁸⁾ Damit nahmen wir das Vorhandensein einer Imino- oder Aminogruppierung an, die durch den Anisotropie-Effekt der Carbonylgruppe oder besser durch die ganze π -Systeme außerordentlich wenig abgeschirmt sein möchte. Im NMR-Spektrum des Monoacetylkörpers von VII in Chloroform erscheint keine Signal außer einem Singulett Methylsignal von Acetyl bei 7.58τ und einer Signalgruppe bei $2.41 \sim 2.44 \tau$, die von der Diphenylgruppe herrührt, welche auf das Vorkommen nur eines ersetzbaren Proton hindeutet. Die Ursache der Abwesenheit der dem Kristallwasser entsprechenden Signalen sind jedoch nicht aufgeklärt worden. Trotzdem stellt sich die Auslegung der gesamten spektroskopischen Befunden und der Tatsache, daß diese Verbindungen unter üblicher Bedingungen der Oxim-Bildung widerstanden, mehr auf der Seite von VII als VII'.

*³ Im IR-Spektrum von VII und VIII, das, beziehungsweise, von neuem bei 160~170° 3-Tage lang und bei 120~125° 2-Tage lang vakuumgetrocknet worden war, wurde unbegreiflich beobachtet, daß der Absorptionsband im Gebiet von 3000 cm^{-1} etwas geringer aber bemerkenswert bei ursprünglicher Frequenzstelle blieb.

5) T. Sasaki, *et al.*: Dieses Bulletin, **12**, 1333 (1964) und die dort angeführte Literaturen.

6) H. Bilz, *et al.*: Ann., **339**, 252, 279 (1905).

7) *Idem*: *Ibid.*, **339**, 281 (1905).

8) J. D. Roberts: J. Am. Chem. Soc., **78**, 4495 (1956).

Andererseits versuchten wir den 2-Methyl-Analog von VII zu bekommen, um diesen in den spektroskopischen Vergleich mit VII zu bringen. Bei der Permalleinsäure-Oxydierung von 2-Methyl-5,6-diphenyl-*as*-triazin-3(2*H*)-on (X),⁹⁾ das aus VI durch Einwirkung von Dimethylsulfat in Natriumalkoholat zugänglich ist, wurde eine kleine Menge von zwischen 160 und 170° langsam schmelzenden Kristallen erhalten, die elementanalytisch dem Monohydrat (X) entsprachen und deren Ultraviolett-Kurve derjenigen

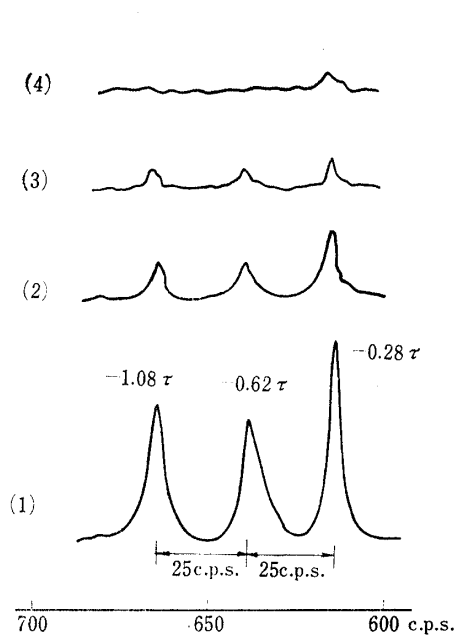


Abb. 5. NMR-Spektrum von VII in $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ bei 60 Mc.

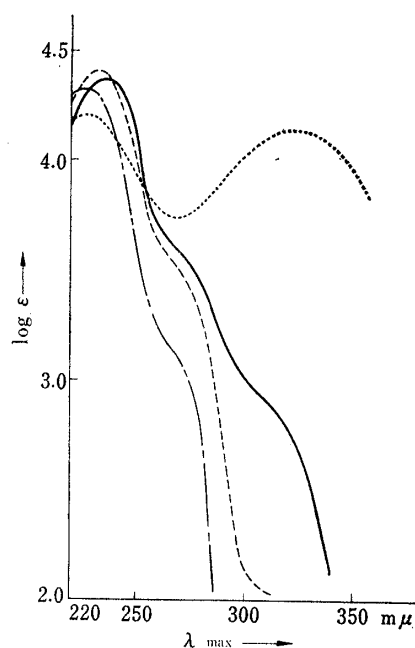


Abb. 6.

— VII } in EtOH
 - - - X }
 ····· VII } in 0.1*N* EtONa

von VII bezw. VIII ähnelt (Abb. 6). Der im Spektrum von VII neu auftretende Schulter über 300 $\text{m}\mu$ stellt eine durch Monoanionen bedingte Rotverschiebung dar, wie dies auf Grund der in alkalischem Medium vermessenen Kurve deutlicher wird.

Diese Tatsache spricht für dem Vorhandensein eines beweglichen Proton und daher auch hier stützt die obengenannte ungewöhnliche Verschiebung des Laktam-Signal nach niedrigeren Feldstärken (Abb. 5). Die infrarotspektroskopische Verhaltenen von VII, VIII und X sind sehr eigentümlich und an sich verwirrend für der Konstitutionsermittlung: a) Die Absorptionen im Frequenzbereich von 3000 cm^{-1} sollten auf der Streckungsschwingung der Hydroxylgruppe von Kristallwasser beruhen. b) Die verzweigten Absorptionen im Frequenzbereich von 1700 cm^{-1} sollten von "einzigem" spannungsvollen Ring-Amid und diejenigen im Gebiet von 1600 cm^{-1} von der Amido- oder C=N-Gruppierung herrühren. Die folgende Mißerfolge einiger gewöhnlichen Reaktionen lassen auch stark vermuten, daß die oxydierten *as*-Triazin-Gerüste spannungs- und polaritätsvoll seien. Einige Reduktionsversuche von VII mit Zink und Eisessig, zum Beispiel, resultierten in der Zurückziehung des Ausgangsstoffs oder Entstehung unidentifizierbares Produktgemisches nach ihrer Reaktionsdauer. Eine minutenlange Erhitzung von VIII mit 2*N* Natriumhydroxyd-Lösung unter Zusatz von Methanol lieferte nicht den erwarteten deacetylierten Körper (VII), sondern nur gemengte Produkten, die auch nach Aufarbeitungen nicht getrennt werden konnten. Während um II und VII synthetisch

9) H. Bilz, *et al.*: *Ann.*, **339**, 254 (1905).

im Zusammenhang stehen zu lassen, versuchten wir VII mit Phosphoroxychlorid zu chlorieren nach der Methode von Laakso,¹⁰⁾ der aus VI 3-Chloro-5,6-diphenyl-*as*-triazin (XII) abgeleitet hatte.

Das Infrarotspektrum des entstandenen rohen Produkt zeigte starke Carbonylbande ungefähr bei 1700 sowie 1765 cm^{-1} an, die sich von derjenigen des Ausgangsmaterials (VII) deutlich unterschieden. Dessen einheitliche Trennung gelang uns aber nicht.

Einige Versuche (XII) mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder mit Permalleinsäure zu oxydieren nur hatten wenig Verseifungsprodukt (VI) zur Folge unter Regenerierung des Ausgangschlorids. So wendeten wir uns an der umgekehrten Konversion (II)→(VII). II wurde zu der alkalischen Verseifung nach Thiele¹¹⁾ herangezogen, da II infolge ungenügender Löslichkeit in Mineralsäuren der Diazotierungsreaktionen schwer zu unterwerfen war. Nämlich das beim Erhitzen von II mit konz. Kaliumhydroxyd entstandene Produkt wurde an Silicagel wiederholt chromatographiert, wobei sich ein schwach gelbes Pulver von Schmp. 142~143° in recht guter Ausbeute ergab, das, infolge dessen Analysenwerte nicht Sauerstoff enthielte und begründet auf der Rastschen Methode der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3$ entsprach. Eingehendere Untersuchungen über diesen Triazakörper dürfte auf einer anderen Stelle diskutiert werden.

Dipolmoment des Monoxyds von 3-Amino-5,6-diphenyl-*as*-triazin

Da das Monoxyd (II), wie oben erwähnt, aus Lösungsmitteln schwer umzukristallisieren war, wurde es hier dadurch möglichst verreinigt, daß es an Alumina mit Chloroform eluiert und das gewählte Fraktionseluat nach einmaligem Behandeln mit aktiver Kohle dem Vakuumabdampfen unterworfen wurde. Die nachbleibende Probe zeigte einen Schmp. von 189~190°.

a) **Messmethodik und Resultate**—Die Messung der Dielektrizitätskonstante wurde mit einem Kamuraschen Dipolmeter¹²⁾ bei 20° durchgeführt. Das spez. Gewicht der ungefähr 0,5% Lösung in reinstes Dioxan ($\epsilon_{20^\circ} = 2,2238$) wurde mit 5 ml Volumen Piknometer ebenfalls bei 20° vermessen. Aus der gemessenen Dielektrizitätskonstanten und spez. Volumen wurde die molare Polarization nach dem Halverstadt-Kummlerschen Verfahren¹³⁾ berechnet. Hier wurde als elektrinische Polarization die Summe der Bindungsrefraktionen benützt und die atomische Polarization außer Acht gelassen.

Die betreffenden Zahlen sind folgendermaßen zusammenzufassen :

α	β	P	MR_D	μ (D)
11.75	-1.997	427.98	58.39	4.12

Hier stellt α und β , beziehungsweise, die Veränderung der Dielektrizitätskonstante und des spez. Volumens mit dem Gewichtsbruch dar.

b) **Diskussion**—Für den vektoranalysen des Oxyds wurde zuerst vorausgesetzt, daß das Moment des Phenyl-Rests unwesentlich und das *as*-Triazin-Gerüst fast sechseckig konstruiert ist.

Bezüglich des Moments der Aminogruppierung fallen uns einige Richtungsprobleme beschwerlich, wie dies in der ersten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ erwähnt worden war. Sodaß benützten wir auch hier das Moment des Anillins 1.52D¹³⁾ als *ortho*-Effektsfreier durchschnittlicher Wert, der in einem Winkel von 30° zur x -Achse gerichtet angenommen wurde. Zweifellos sind diese Behandlung gültigst für den Vektoranalysen der Struktur (a) (Abb. 7). Als das Moment des Pyridins, Pyridin-N-Oxyds sowie Pyrazinmonoxyds, das für den Vektoranalysen des Triazin-Rings notwendig ist, dienten uns

10) P. V. Laakso, *et al.* : Tetrahedron, **1**, 108 (1957).

11) M. Ishidate, Y. Kamura : Yakugaku Zasshi, **77**, 407 (1957).

12) I. F. Halverstadt, W. D. Kummler : J. Am. Chem. Soc., **64**, 2988 (1942).

13) Y. Kurita, *et al.* : Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 364 (1954).

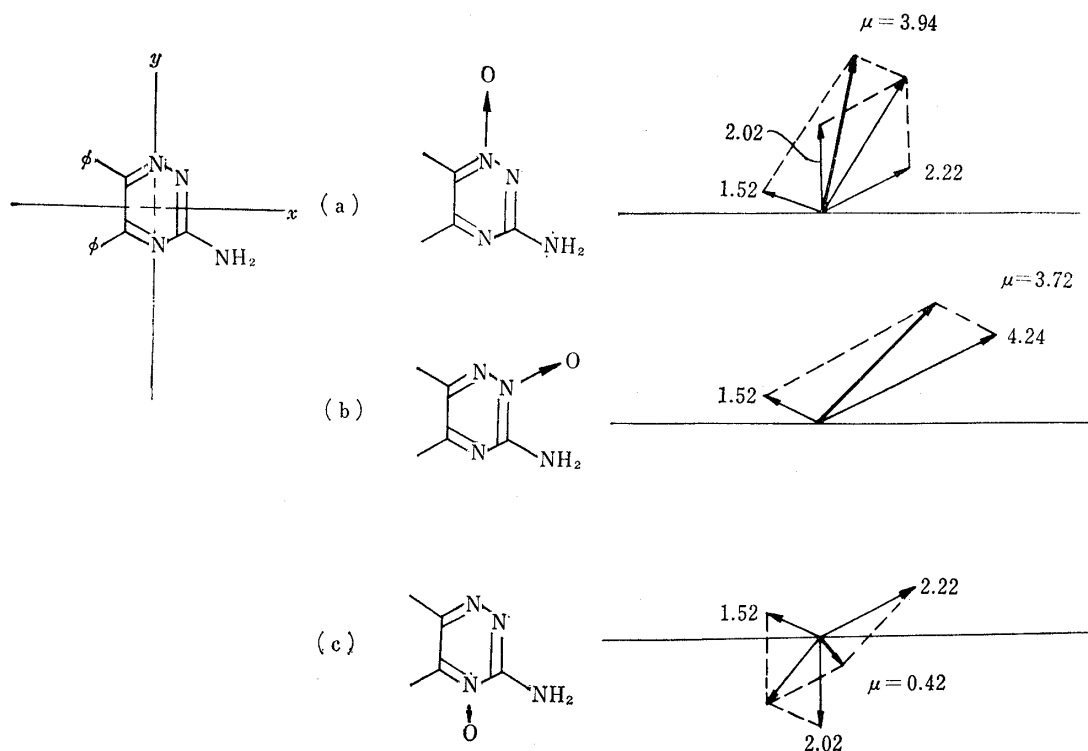


Abb. 7.

die früher beschriebene Werte, 2.22D, 4.24D und 2.02D.¹³ Die verfahren der Vektoranalysen sind in Abb. 7 angegeben, wonach sich unser Meßwert $\mu=4.12D$ nächst dem berechneten $\mu=3.94D$ legt und also auf das 1-N-Oxyd (a) hinweist. Der momentsunterschied 0.18D ist genügend klein und kann vornehmlich dem schwachen Solvatationseffekt des Dioxans zugeschrieben werden.¹⁴ Die Gültigkeit der Behandlung von (II) als echte 3-Amino-Verbindung ist durch die ultraviolett-spektroskopische Übereinstimmung von II und III bewiesen worden (Abb. 1).

Experimentelles*4

3-Amino-5,6-diphenyl-as-triazin-1-N-oxyd (II)—Eine Auflösung von 5 g (I) in 45 ml Eisessig wurde mit 2 ml 30% H_2O_2 versetzt und bei 60° 2.5 Stunden erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 1.65 ml 30% H_2O_2 wurde es noch 9 Stdn. bei gleicher Temperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde dann unter 60° im verminderten Druck eingengt, der Rückstand nach kurzem Rückfluß mit wässrigem Alkohol wieder im Vakuum eingedampft. Bei Umfällen des gelben Nachbleibsel bildete es eine Gelatine sehr leicht mit Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. Eine Gelatine durch Chloroform zufälligerweise lieferte wenig wollen-artige Kristallen, die vorsichtig abgesaugt, im Vakuum getrocknet und ohne weiterem Umkrystallisieren zur Analyse herangezogen wurde. Schmp.: 189~190°. $C_{15}H_{12}ON_4$ —Ber.: C, 68.17; H, 4.58; N, 21.20. Gef.: C, 67.26; H, 3.56; N, 21.86. Die Abweichungen der Analysenwerte wurden durch Analysieren des acetylierten Körper (III) vergütet. IR $cm^{-1}(CHCl_3)$: ν_{N-H}^{as} 3480 (w); ν_{N-H}^i 3370 (m); δ_{N-H} 1623 (s); ν_{C-N} 1381 (s); ν_{N-O} 1340 (m). UV λ_{max}^{EtOH} $m\mu$ ($\log \epsilon$): 231 (4.44), 298 (4.2).

3-Acetamido-5,6-diphenyl-as-triazin-1-N-oxyd (III)—1) 0.5 g (II), 3 ml Aceton sowie 2.5 ml Essigsäurehydrid wurden vereint und auf dem Wasserbade 20-minutenlang rückflusst. Darauf wurde es bei Zimmertemperatur im Vakuum eingengt. Bei Stehenlassen im Kühlraum ging das zähflüssige Bleibsel in gelb fluoreszierenden Kristallen, die abgesaugt und aus Aceton umgefällt wurden, wobei sich 0.5 g gelbe Krusten von Schmp. 160~161° erhalten ließen. $C_{17}H_{14}O_2N_4$ —Ber.: C, 66.65; H, 4.61; N, 18.29. Gef.: C, 66.84; H, 4.84; N, 18.02. IR $cm^{-1}(CHCl_3)$: ν_{N-H} 3300 (w); $\nu_{C=O}$ 1715 (s); ν_{C-N} 1377 (s); ν_{N-O} 1330 (m). UV λ_{max}^{EtOH} $m\mu$ ($\log \epsilon$): 236.5 (4.35), 309 (4.15), 390 (4.1).

*4 Die Schmelzpunkt sind nicht korrigiert.

14) C. P. Smyth: "Dielectric Behavior and Structure," S. 342, McGraw-Hill, Book Co., New York (1955).

2) 1.65 g (1.42×10^{-2} mol) 30% H_2O_2 , 7 ml CH_2Cl_2 und 1.67 g (1.71×10^{-2} mol) Maleinsäureanhydrid wurden unter Eiskühlung vereint und 1 Std. umgerührt, wozu eine Auflösung von 2.5 g (N) in 17 ml CH_2Cl_2 ebenfalls unter Eiskühlung getropft wurde. Nach kurzer Weile entwickelte sich geringe Reaktionswärme. Die Umrührung folgte noch 1.5 Stdn. bei Raumtemperatur und dann eine halbe Std. bei 45°. Das Reaktionsgemisch wurde mit doppelter Menge Chloroform versetzt und unter Eiskühlung mit je 20 ml verd. Na_2CO_3 , Wasser und 10% NaHSO_3 gewaschen, das abgetrennte organische Schicht wurde nach Trocken über Na_2SO_4 eingeeengt. Bei der Digerierung mit Benzol abtrennte sich 0.3 g feine Tafeln von Schmp. 194~196°, deren Konstitution unbekannt ist. Analysenwerte: C, 57.8; H, 4.92; N, 5.48. Die von der obigen Kristallen getrennte Mutterlauge wurde eingeeengt, und an Silicagel (0.2~0.5 mm) mit Chloroform eluiert, wobei sich 0.8 g gelbe Kristallen von Schmp. 159~161° ergaben, die eine Ausbeute von 46% der Theorie ausmacht. Ihr IR- bzw. UV-Spektrum stimmt mit demjenigen des nach 1) hergestellte Präparat völlig überein.

3-Acetamido-5,6-diphenyl-as-triazin (IV)—3.5 g (I) wurden mit 20 ml Essigsäureanhydrid bei 135° 4~5 Stdn. erhitzt. Danach wurde es im Vakuum zum Trocken eingedampft. Aus EtOH umgefällt, lieferte der Rückstand 4.2 g schwach gelbe Nadeln von Schmp. 198~201°. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_4$ —Ber.: C, 70.33; H, 4.86. Gef.: C, 70.48; H, 5.11. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{N-H}}$ 3205 (w); $\nu_{\text{C=O}}$ 1721 (s); $\nu_{\text{C-N}}$ 1360 (Heteroarom.); $\nu_{\text{C-N}}$ 1225 (Amid). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 231 (4.45), 267 (4.42), 330 (4.0).

3-Diacetylamino-5,6-diphenyl-as-triazine (V)—5 g (I) wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 10-stundenlang langsam rückfließt.

Nach übermäßigem Stehenlassen wurde die ausgeschiedene Kristallen durch Absaugen gesammelt. Beim Eindampfen des Filtrat im Vakuum bei Zimmertemperatur ergab sich weitere Ernte, die mit der obigen vereint und aus wasserfreiem Benzol oder Chloroform umgelöst wurde, wobei sich 5.8 g schwach gelbe Krusten von Schmp. 151~153° erhalten ließen. Bei einem stundenlangem Erhitzen in Alkohol oder wässrigem Alkohol ging es völlig in N zurück. Weiter bemerkte man, daß es sogar bei langem Aussetzen an der Luft teilweise zu IV deacetyliert werden konnte. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ —Ber.: C, 68.66; H, 4.85; N, 16.86. Gef.: C, 68.34; H, 4.52; N, 16.71. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1739, 1703 (s); $\nu_{\text{C-N}}$ 1362 (s) (Heteroarom.); $\nu_{\text{C-N}}$ 1218 (s) (Amid). IR cm^{-1} (CHCl_3): $\nu_{\text{C-H}}$ (Arom.) 2990 (w); $\nu_{\text{C=O}}$ 1732 (s); $\nu_{\text{C-N}}$ (Heteroarom.) 1370 (s). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 225 (4.36), 268 (4.26), 322 (3.99).

Oxydierung von V mit Permalleinsäure—Zu einem Gemisch von 1.5 ml 30% H_2O_2 und 5 ml CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung 1.84 g Maleinsäureanhydrid addiert. Wenn das Krystallisat des Anhydrids völlig verschwunden war, wurde eine Auflösung von 3.5 g (V) in 20 ml CH_2Cl_2 tropfenweise zugesetzt und bei Raumtemperatur 3 Stdn. lang umgerührt. Der abgefallene Niederschlag wurde durch Absaugen entledigt, die Mutterlauge unter Zusatz von Chloroform mit wenig 10% Na_2CO_3 , Wasser sowie 0% NaHSO_3 in dieser Reihe gewaschen.

Das organische Schicht wurde dann nach Trocken über Na_2SO_4 bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft, der Rückstand aus CHCl_3 fraktioniert umgefällt, wobei ca. 2.0 g Ausgangsmaterial zurückgezogen wurden. Die von der Kristallen getrennte Lösung wurde eingeeengt und an Silicagel mit CHCl_3 chromatographiert, wobei sich ca. 0.1 g gelb fluoreszierende Fraktion abtrennte, die IR-spektroskopisch mit III ganz übereinstimmte.

5,6-Diphenyl-as-triazin-3(2H)-on-1-N-oxyl Hydrat (VIII)—Zur Lösung von 5 g (VI) in 40 ml Eisessig wurden 2.75 ml 30% H_2O_2 (ca. 1.5 mol) zugesetzt und bei 70° 5 Stdn. erwärmt. Nach Zugabe vom weiteren 2 ml 30% H_2O_2 wurde es noch 3 Stdn. bei gleicher Temperatur gehalten. Der bei übermäßigem Stehenlassen abgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, die Mutterlauge nach Einengen mit wenig Wasser versetzt. Die so ausgeschiedene Kristallen wurden mit der obigen vereint und aus MeOH umgefällt, wobei sich 4.0 g weisse Schuppen von schmp. 232~234° ergaben. Für Analyse wurde es bei 100~120° 5 Stdn. im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —Ber.: C, 63.59; H, 4.63; N, 14.83. Gef.: C, 63.81; H, 4.64; N, 14.80. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3290; $\nu_{\text{C=O}}$ 1718, 1707; 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$ od. $\nu_{\text{C=N}}$); 1601, 1583 (Phenyl). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 236 (4.37), 275, 310 (Schulter).

2-Acetyl-5,6-diphenyl-as-triazin-3(2H)-on-1-N-oxyl Hydrat (VIII)—1.5 g (VII) wurden mit 12 ml Essigsäureanhydrid auf dem Ölbad von 135~140° 2,5-stundenlang erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum möglichst völlig abdestilliert. Aus MeOH umgefällt, gab der Rückstand 0.7 g feine Tafeln von Schmp. 149~151°, die schwach hygroskopisch war und so deren Analysenwerte geringe Schwankungen anzeigten. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3200; $\nu_{\text{C-H}}$ 3008 (Acetyl); $\nu_{\text{C=O}}$ 1733 (Acetyl); $\nu_{\text{C=O}}$ 1716, 1665 (Laktam). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 227 (4.32); 274 (3.53) (Schulter). NMR(CHCl_3): Singulett bei 7.58 τ (Acetyl).

2-Methyl-5,6-diphenyl-as-triazin-3(2H)-on-1-N-oxyl Hydrat (X)—0.52 ml 30% H_2O_2 , 3 ml CH_2Cl_2 und 0.69 g Maleinsäureanhydrid wurden unter Eiskühlung vereint und halbstündig umgerührt.

Nach Zusetzen von 0.5 g (K) in 2 ml CH_2Cl_2 erfolgte weitere 1-stdg. Umrührung bei gewöhnlicher Temperatur. Der abgefallene Niederschlag wurde durch Absaugen entfernt. Die Mutterlauge, auf die übliche Weise wie oben aufgearbeitet, gab weisse feine Krusten (aus MeOH), die gegen 150° sinterten und zwischen 160~170° langsam schmolzen. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —Ber.: C, 64.63; H, 5.09; N, 14.14. Gef.: C, 64.88; H, 5.33; N, 14.63. IR cm^{-1} (KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3243; $\nu_{\text{C=O}}$ 1747, 1720; 1685, 1665 ($\nu_{\text{C=O}}$ od. $\nu_{\text{C=N}}$); 1603, 1580 (Phenyl). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 232 (4.41); 272 (3.44) (Schulter).

Alkalische Verseifung von II—2.0 g (II) wurden mit 20 ml 30% KOH 15-minutenlang auf dem Wasserbade stark erhitzt, wobei der Solid in ein bei Erkalten fest werdendes Öl überging.

Nach Abkühlung wurde es abgesaugt, in Wasser gelöst und mit AcOH neutralisiert. Das dabei abgeschiedene Präzipitat wurde getrennt, an 100 Mesch Silicagel mit Chloroform zweimal chromatographiert. Die hauptsächlichliche homogene Fraktion wurde aus wenig Äther umgefällt, wobei sich schwach gelben sandartigen Kristallen von Schmp. 142~143° erhalten ließen.

Auf Grund der Molekulargewichtsmessung nach der Rastschen Methode für $C_{13}H_{11}N_3$ analysiert: Gef.: C, 74.77; H, 5.05; N, 19.63. Ber.: C, 74.62; H, 5.30; N, 20.08.

Herrn Prof. Dr. Kamura und seiner Assistenten danken wir für die Leitung der Dipolmomentmessungen.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen der Synthesemöglichkeit von *as*-Triazin-N-oxyden, oxydierten wir 3-Amino-5,6-diphenyl-*as*-triazin, 5,6-Diphenyl-*as*-triazin-3(2*H*)-on und ihre einfache Derivate durch Persäure, wobei sich einige entsprechenden 1-N-Oxyde erhalten ließen, deren Konstitutionen spektroskopisch sowie dipolmomentmetrisch diskutiert wurden.

(Eingegangen am 15, Februar 1965)

[Chem. Pharm. Bull.,
13(10)1177~1182(1965)]

UDC 547.722.5.07

151. Akio Fujita, Jun-ichi Matsumoto, Shinsaku Minami, and Hideji Takamatsu: Studies on Nitrofurane Derivatives.

III.*¹ Novel Self-condensations of 5-Nitro-2-furaldehyde and 5-Nitro-2-thenaldehyde.*²

(Research Laboratory, Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.*³)

During the course of synthetic studies of 2-(5-nitro-2-furyl)vinyl heterocyclic compounds it has been observed*¹ that 5-nitro-2-furaldehyde, when treated with the equimolar amount of 3-pyridineacetonitrile, 3-pyridineacetamide, ethyl 3-pyridineacetate, or 4-picoline N-oxide in acetic anhydride, always gave unexpectedly the same neutral compound (I), decomposing at 253~255° without melt, as a major product. The present study was undertaken to elucidate the structure of the compound (I), which consequently was established to be 1,2-diacetoxy-1,2-bis(5-nitro-2-furyl)ethene (I'), and to test the generality of this condensation reaction for other aromatic aldehydes.

It was subsequently found that the reaction was also catalysed by 4-picoline, 3-acetylpyridine,*⁴ and 3-methylpyridazine¹⁾ and that it was conveniently effected only by mixing equimolar amounts of 5-nitro-2-furaldehyde and pyridine in acetic anhydride at room temperature to afford the compound (I) in a 60% yield along with a small amount of 5-nitro-2-furfurylidene diacetate²⁾ (Table I).

*¹ Part II. A. Fujita, T. Yamamoto, J. Matsumoto, S. Minami, H. Takamatsu: Yakugaku Zasshi, 85, 565 (1965).

*² This work was presented at Kinki branch meeting of Pharmaceutical Society of Japan, held on May, 1964.

*³ Ebie, Fukushima-ku, Osaka (藤田昭夫, 松本純一, 南 新作, 高松秀二).

*⁴ The commercially available material (Cilag Chemie Co., Switzerland) was used.

1) W.G. Overend, L.M. Turton, L.F. Wiggins: J. Chem. Soc., 1950, 3500.

2) H. Gilman, G.F. Wright: J. Am. Chem. Soc., 52, 2550 (1930).