

Unabhängige Synthese: 2-[*N*-Nitroso-methylamino]-naphthalin<sup>20)</sup> (Schmp. 88–89°) wurde mit Zinkstaub in Äthanol/Eisessig zum Hydrazin reduziert; das krist. Hydrochlorid wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid behandelt: 43% XVII mit Schmp. 171–173° (Äthanol), ohne Depression mit obigem Präparat. Auch die IR-Spektren stimmten überein.

3,5-Diphenyl-4-[*p*-chlor-phenyl]-1,2,4-triazol (XVIII): Bei 2stdg. Erhitzen von 1.0 g 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol in 3.0 g *p*-Chlor-anilin auf 220° entwichen 0.98 Moläquiv. Stickstoff. Der in 2*n* HCl unlösliche Anteil erbrachte beim Umlösen aus Äthanol 0.30 g farbl., verfilzte Nadeln mit Schmp. 258–259°. IR-Spektrum und Misch-Schmp. dienen der Identifizierung mit authent. XVIII (Lit.<sup>4)</sup>: 256–258°).

#### Thermolyse des 2-Phenyl-5-methyl-tetrazols

2-Phenyl-5-methyl-tetrazol (I,  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ): Die Methode von O. DIMROTH und S. MERZBACHER<sup>21)</sup> wurde modifiziert. In der Lösung von 7.5 g Natrium in 230 ccm absol. Äthanol wurden 41 g 2,4,6-Tribrom-phenylazid und 18 g Acetaldehyd-phenylhydrazon 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde vom Tribromanilin abgesaugt, der größte Teil des Äthanol abdestilliert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Zur Entfernung überschüss. Hydrazons wurde die Ätherlösung 75 Min. mit gleichem Volumen halbkonz. Salzsäure geschüttelt. Nach Waschen und Entfernen des Äthers gingen bei 100–110°/0.001 Torr 5.5 g des disubst. Tetrazols (30% d. Th.) über; nach Umlösen aus Petroläther Schmp. 39–41° (Lit.<sup>21)</sup>: 40°).

*N*'-Acetyl-*N,N*-diphenyl-hydrazin (XIX): Nach 90 Min. Erhitzen von I ( $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ) im vierfachen Gewicht Phenol auf 180° wurde der wasserunlösliche Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 89% farbl. Blättchen vom Schmp. 184–185.5°. Der Misch-Schmp. mit authent. XIX (Lit.<sup>22)</sup>: 184°) war ohne Depression.

<sup>20)</sup> R. PSCHORR und W. KARO, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3140 [1906].

<sup>21)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2899 [1910].

<sup>22)</sup> J. TAFEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 413 [1892].

## ROLF HUISGEN und MICHAEL SEIDEL<sup>1)</sup>

### Ringöffnungen der Azole, VII<sup>2)</sup>

### Zur Thermolyse des 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazols

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, München

(Eingegangen am 21. März 1961)

Unter Austritt von Stickstoff liefert 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol in siedendem Biphenyl 30% 2,4,5-Triphenyl-oxazol. Die Ursache der höheren Temperaturbeständigkeit des Triazolabkömmlings, verglichen mit *N*-Acyl-tetrazolen, wird erörtert.

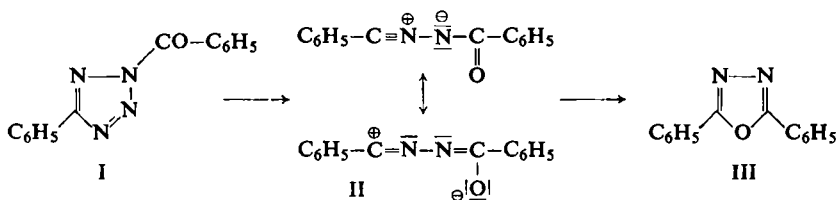
Die Ringöffnung des 2-Benzoyl-5-phenyl-tetrazols (I) erfolgt schon bei 60°, wobei über die hypothet. Zwischenstufe des *C*-Phenyl-*N*-benzoyl-nitrilimins (II) 97% 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxdiazol (III) entstehen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960.

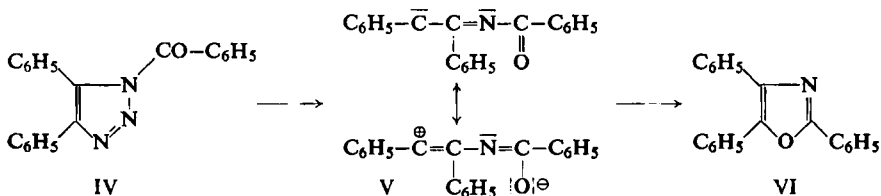
<sup>2)</sup> VI. Mitteil.: R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. 94, 2503 [1961], vorstehend.

<sup>3)</sup> R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. 93, 2106 [1960].

Da N-1 in I unbeteiligt erscheint, sollte sich die Umsetzung auf die *vic.* Triazolreihe übertragen lassen. Wir haben das 1-Benzyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol<sup>4)</sup> mit Natrium in flüss. Ammoniak in das 4.5-Diphenyl-1.2.3-triazol übergeführt, das – wie alle



*vic.* Triazole<sup>5)</sup> – den Benzoylrest in Position 1 zu IV aufnimmt. Als Triazolanalogenes von I weist IV wesentlich größere Temperaturbeständigkeit auf. Erst in siedendem Biphenyl (254°) tritt innerhalb von 3 Stdn. 1 Moläquival. Stickstoff aus. Das zu 30% d. Th. gefärbte 2.4.5-Triphenyl-oxazol (VI) lehrt, daß Ringöffnung und -schließung formal wie in der Tetrazolreihe ablaufen.



Warum vollzieht sich die Öffnung des Triazolringes erst bei einer um fast 200° höheren Temperatur als die von I? Während II als Nitrilimin mit All-oktett-Grenzformeln beschrieben werden kann, leiden alle Grenzformeln der analogen Zwischenstufe V unter einem *Elektronensextett am Kohlenstoff*. Da der Übergangszustand der Ringöffnung schon dem Bindungssystem der Zwischenstufe nahesteht, bietet das höhere Energieniveau von V im Vergleich zu II eine plausible Erklärung für die größere thermische Stabilität des *vic.* Triazolringes in IV.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung des Arbeitsprogramms.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1-Benzyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol*<sup>4)</sup>: Energischere Bedingungen führten zu guter Ausbeute. 18 g *Tolan* (0.10 Mol) und 30 g *Benzylazid* (0.23 Mol) wurden 30 Min. auf 150° erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Azids i. Vak. wurde der Rückstand aus Äthanol zu 29.6 g großen farbl. Prismen mit Schmp. 110–112° (Lit.<sup>4)</sup>: 111°) umgelöst (95% d. Th.).

*4.5-Diphenyl-1.2.3-triazol*: 29.6 g der Benzylverbindung wurden in 250 ccm flüss. Ammoniak eingetragen und bei –78° portionsweise innerhalb von 30 Min. unter Rühren mit 8.8 g Natrium behandelt<sup>6)</sup>. Nach weiterem halbstg. Rühren wurde festes Ammoniumchlorid zugesetzt und nach Abdampfen des Ammoniaks mit Methylenchlorid/Wasser aufgearbeitet.

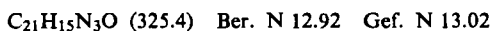
4) TH. CURTIUS und K. RASCHIG, J. prakt. Chem. [2] **125**, 466, 496 [1930].

5) F. R. BENSON und W. L. SAVELL, Chem. Reviews **46**, 1 [1950].

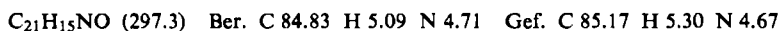
6) Vgl. R. H. WILEY, K. F. HUSSUNG und J. MOFFAT, J. org. Chemistry **21**, 190 [1956].

Die amphotere Verbindung wurde durch Ansäuern der Lösung in 2*n* NaOH mit Essigsäure isoliert: 8.6 g (41 % d. Th.) mit Rohschmp. 133–135° (Lit.<sup>7)</sup>: 138°).

*1-Benzoyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (IV)* wurde mit Benzoylchlorid in sied. Pyridin erhalten. Aus Äthanol kamen farbl. Nadeln mit Schmp. 162–164°. Die UV-Absorption mit Maxima bei 210 und 247 m $\mu$  ist derjenigen des 1-Benzyl-4.5-diphenyl-vic-triazols (210 und 250 m $\mu$ ) sehr ähnlich. Im Schmelzpunktröhrchen ist bis 235° keine Gasentwicklung erkennbar.



*2.4.5-Triphenyl-oxazol (VI)*: 1.0 g *IV* wurden in 4.0 g reinem Biphenyl am Steigrohr zum Sieden erhitzt, wobei in 3 Stdn. 63 ccm N<sub>2</sub> freigesetzt wurden. Nach Entfernen des Biphenyls durch Sublimation bei 90°/12 Torr kristallisierte der Rückstand aus Methanol: 0.28 g farbl. Blättchen (30 % d. Th.), die nach zweimaligem Umlösen bei 111–112° schmolzen. Der Mischschmp. mit einem aus Benzil und Ammoniak bereiteten, bei 111–113° schmelzenden Präparat<sup>8)</sup> war ohne Depression.



Der Zerfall von *IV* in siedendem Nitrobenzol lieferte nur teerige Produkte. In siedendem 1-Methyl-naphthalin wurden in 6 Stdn. aus *IV* 0.86 Moläquiv. N<sub>2</sub> entbunden; die Ausbeute an *VI* betrug 13%.

<sup>7)</sup> R. STOLLÉ, W. MÜNCH und W. KIND, J. prakt. Chem. [2] 70, 433 [1904].

<sup>8)</sup> A. SCHÖNBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 242 [1921].

## OTTO NEUNHOEFFER und PETER HEITMANN

### Eine neue Methode zur Darstellung von Triarylaminen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 20. März 1961)

Triarylamine entstehen in guter Ausbeute, wenn man *N*-Diarylamin-lithium mit Aryljodiden in Gegenwart katalytischer Mengen Kupferjodid umsetzt. Die milden Reaktionsbedingungen erlauben auch die Einführung von Dimethylamino-phenyl- und Hydroxy-phenyl-Gruppen.

Zur Arylierung aromatischer Amine bediente man sich bisher meist des auf F. ULLMANN<sup>1)</sup> zurückgehenden Verfahrens der Umsetzung von Mono- oder Diarylaminen mit Aryljodiden in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer oder Kupferverbindungen. Man muß hierbei hochsiedende Lösungsmittel oder Druck und lange Erhitzungsdauer anwenden. Empfindlichere Reaktionskomponenten scheiden dadurch aus. Eigene Versuche, das Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin auf diesem Wege aus Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin und *p*-Dimethylamino-jodbenzol darzustellen<sup>2)</sup>, führten daher zu keinem Ergebnis. Eine andere Darstellungsmethode für Triarylamine, ebenfalls mit sehr energischen Reaktionsbedingungen, haben V. MERZ

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2382 [1903].

<sup>2)</sup> O. NEUNHOEFFER und P. HEITMANN, Chem. Ber. 92, 245 [1959].