

ROLF HUISGEN, RUDOLF GRASHEY, HANS KNUPFER¹⁾,
RENATE KUNZ und MICHAEL SEIDEL²⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, VI³⁾

Anlagerung der Nitrilimine an Azomethine und Isocyanate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. November 1963)

Aus den Cycloadditionen der Nitrilimine an 14 Azomethine gehen 4.5-Dihydro-1.2.4-triazole in guter Ausbeute hervor. Diphenylnitrilimin lagert sich an die CN- und die CO-Doppelbindung der Arylisocyanate an, wobei 1.3-Diphenyl-4-aryl-1.2.4-triazolone-(5) und 2.4-Diphenyl-1.3.4-oxadiazolon-(5)-arylimide entstehen.

Die Thermolyse 2.5-disubstituierter Tetrazole⁴⁾ sowie die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Carbonsäure-hydrazid-halogeniden mittels Basen⁵⁾ eröffnen ergiebige Wege zur Darstellung C.N-disubstituierter Nitrilimine. Die in Substanz nicht isolierbaren 1.3-Dipole lassen sich leicht durch Cycloaddition abfangen. So vereinigt sich Diphenylnitrilimin (III) mit Alkenen und Alkinen⁵⁾ zu Δ^2 -Pyrazolinen bzw. Pyrazolen sowie mit Nitrilen zu Abkömmlingen des 1.2.4-Triazols⁶⁾. Die Freisetzung von III in Gegenwart von Carbonyl- oder Thio-carbonylverbindungen macht 1.3.4-Oxadiazoline und 1.3.4-Thiadiazoline bequem zugänglich⁷⁾. Interessante präparative Möglichkeiten versprach auch die Umsetzung von Nitriliminen mit CN-Doppelbindungen, über die hier berichtet sei.

A. AZOMETHINE (SCHIFFSCHE BASEN)

Überläßt man 2.5-Diphenyl-tetrazol (I) in *Benzalanilin* bei 160–170° dem Zerfall, so kommt es unter Entbindung von 1 Moläquiv. Stickstoff zur Bildung von 48% 1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (IV). Die Freisetzung des Diphenylnitrilimins (III) aus Benz-phenylhydrazid-chlorid (II) mit Triäthylamin in siedender benzolischer Lösung des Benzalanilins führt in 88-proz. Ausbeute zur gleichen Verbindung. IV ist identisch mit einem nach M. BUSCH und R. RUPPENTHAL⁸⁾ aus [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazin und Benzaldehyd bereiteten Präparat.

1) Aus der Dissertat. H. KNUPFER, Univ. München 1963.

2) Aus der Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960.

3) Als IV. und V. Mitteilung sollen gelten: R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 604, 742 [1963]; III. Mittel.: l. c. 7).

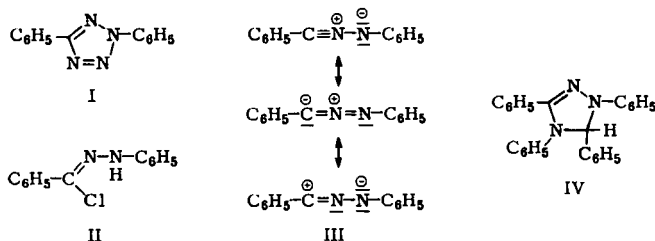
4) R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, *Chem. Ber.* **94**, 2503 [1961].

5) R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILICH und H. KNUPFER, *Tetrahedron* [London] **17**, 3 [1962].

6) R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDEL, G. WALLBILICH, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 105 [1962].

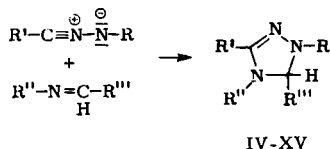
7) R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDEL, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 169 [1962].

8) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **43**, 3001 [1910].



Entsprechende Nitrilimin-Additionen an eine Reihe von *Aldiminen*, die am Stickstoff und Kohlenstoff aliphatische, aromatische oder heterocyclische Reste tragen, zeigen die Allgemeingültigkeit dieses Syntheschemas (Tab. 1). Wie Diphenylnitrilimin reagieren auch dessen kernsubstituierte Abkömmlinge. Das Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid (XVI) dient als Ausgangsmaterial für das *C*-Acetyl-*N*-phenyl-nitrilimin. Die meisten Versuche wurden nur einmal ausgeführt; die Möglichkeit einer Ausbeutesteigerung besteht daher durchaus.

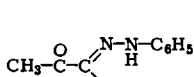
Tab. 1. 4,5-Dihydro-1,2,4-triazole aus Nitriliminen und offenkettigen Azomethinen. Methoden: A = Thermolyse von I bei 160°; B = Umsetzung des Hydrazidchlorids mit Triäthylamin in Benzol



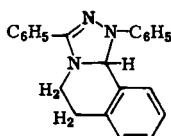
R	R'	R''	R'''	Methode	% Ausb.	Schmp.	Formel
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	48	112–114°	IV
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	88	111–113°	IV
(<i>o</i>)Cl·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	69	132–133°	V
(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	46	176–179°	VI
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	β-Pyridyl	C ₆ H ₅	A	74	62°*)	VII
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	α-Furyl	B	72	113.5–115.5°	VIII
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	B	76	124.5–125.5°	IX
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄	B	83	115–116.5°	X
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	α-Furyl	B	84	91–92°	XI
C ₆ H ₅	CH ₃ ·CO	CH ₃	C ₆ H ₅	B	47	82–84°	XII
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CH ₂	C ₆ H ₅	B	86	111–113°	XIII
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ·CH ₂	α-Furyl	B	83	116.5–117.5°	XIV
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃	B	95**)	flüss.	XV

*) Methanoladdukt; **) Rohdestillat

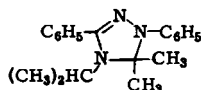
Auch *cyclische Azomethine* sind der Addition zugänglich, wie die Bildung von XVII aus 3,4-Dihydro-isochinolin und III lehrt. Selbst von aliphatischen *Ketonen* abgeleitete Imine nehmen leicht Nitrilimine auf. Während Aceton nicht mit III reagiert, gehen aus dessen 1,3-Dipolarer Addition an Isopropyliden-isopropylamin 84% des 1,2,4-Triazolins XVIII hervor.



XVI



XVII



XVIII

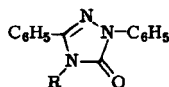
Die bislang nur wenig bearbeiteten⁸⁻¹⁰⁾ Δ^2 -1.2.4-Triazolone werden mit der neuen Synthese zu einer leicht zugänglichen Verbindungsklasse. Als cyclische Aminale erleiden sie in saurem Medium rasche Hydrolyse, wobei die Position 5 des Δ^2 -1.2.4-Triazolins aus dem Ringgerüst als Aldehyd bzw. Keton herausgeschält wird.

Die IR-Spektren der von uns bereiteten Δ^2 -1.2.4-Triazolone weisen bei 1550–1568/cm eine meist scharfe, mittelstarke Bande auf, die wir der C=N-Valenzschwingung zuordnen. Das α -Diphenylamino-benzal-phenylhydrazin⁴⁾ als offenkettiges, nicht tautomeriefähiges Analogon, absorbiert bei 1554/cm, also im gleichen Bereich. Die Triazolone IV–XV, XVII und XVIII sind gelb bis rot, absorbieren also noch im Sichtbaren. Das langwellige Absorptionsmaximum von IV liegt bei 359 μ (Abbild.).

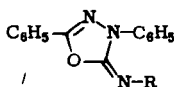
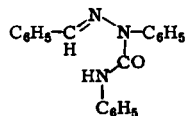
Aus der Anlagerung der Nitrilimine an die CN-Doppelbindung der Azomethine gehen ausschließlich die Hydroabkömmlinge des 1.2.4-Triazolins hervor. Wie bei den Reaktionen mit Nitrilen⁶⁾, Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen⁷⁾ dürfte das „Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie“¹¹⁾ die Orientierung bei der Cycloaddition diktieren. Bei der Schließung des isomeren 1.2.3-Triazolins würde die Knüpfung der neuen CC- und NN-Einfachbindungen einen um 24 kcal geringeren Zuwachs an σ -Bindungsenergie bedeuten. Um einen Bruchteil dieses Betrages dürften sich wohl schon die Übergangszustände der beiden Cycloadditionen unterscheiden.

B. ISOCYANATE

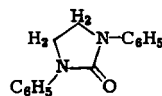
Kumulierte Systeme vom Typ der Isocyanate und Senföle sind recht aktive Dipolarophile. Während die CN- und die CS-Doppelbindung der Aryl- und Acyl-isothiocyanate manchen 1.3-Dipolen gegenüber vergleichbare dipolarophile Aktivität entfalten⁷⁾, hat man bei Isocyanaten bislang lediglich Addition an die CN-Doppelbindung beobachtet.

XIX: R = C₆H₅XX: R = (p)NO₂-C₆H₄XXI: R = α -NaphthylXXII: R = (p)C₂H₅O-C₆H₄

XXIII: R = H

XXIV: R = C₆H₅XXV: R = (p)NO₂-C₆H₄XXVI: R = α -Naphthyl

XXVII



XXVIII

Überraschenderweise treten im Produkt des 2.5-Diphenyltetrazol-Zerfalls in siedendem Phenylisocyanat neben 72% 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (XIX) noch 14%

⁹⁾ M. BUSCH und H. HOLZMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 320 [1901]; M. BUSCH und K. SCHULZ, J. prakt. Chem. [2] 150, 173 [1938].

¹⁰⁾ A. MUSTAFA, J. chem. Soc. [London] 1949, 234.

¹¹⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 742, 750 [1963].

des isomeren 2,4-Diphenyl-5-phenylimino- Δ^2 -1.3.4-oxadiazolins (XXIV) auf. Die Addukte lassen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Die Trimerisation der Arylisocyanate während der Thermolyse von I läßt sich durch Zusatz von saurem Aluminiumoxyd weitgehend unterbinden.

Das Triazolon XIX wurde bereits von M. BUSCH und A. WALTER¹²⁾ aus dem Benzaldehyd-semicarbazon XXVII durch Eisen(III)-chlorid-Oxydation dargestellt. Die Umsetzung des [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazins mit Phosgen bietet einen noch durchsichtigeren Weg zu XIX⁸⁾. Das Imino-oxadiazolin XXIV haben wir mit einem nach M. FREUND und E. KÖNIG¹³⁾ aus β -Benzoyl-phenylhydrazin und Phenylisocyaniddichlorid bereiteten Präparat identifiziert.

Aus dem Produkt des analogen Zerfalls von I in *p*-Nitro-phenylisocyanat bei 165° lassen sich ca. 57% XX und ca. 32% XXV isolieren, während man aus I und α -Naphthylisocyanat 17% XXI und 32% XXVI gewinnt. Bei der Thermolyse von I in *p*-Äthoxyphenylisocyanat fällt zu 78% das Triazolon XXII an. Der Zerfall von I in Äthylurethan bei 170° führt zu 19% 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (XXIII), identisch mit einem aus II und Kaliumcyanat bereiteten Präparat¹⁴⁾. Vermutlich nimmt dabei die aus dem Urethan durch Äthanol-Eliminierung entstehende Cyansäure den 1.3-Dipol III auf.

Bei der konstitutionellen Zuordnung leisten die IR-Spektren wertvolle Hilfe. Die 1.2.4-Triazolone-(5) (XIX–XXIII) teilen mit den 1.2.4-Triazolinen IV–XV, XVII und XVIII den Besitz einer mittelstarken Bande bei 1541–1559/cm, die folgerichtig der cyclischen CN-Doppelbindung zugeschrieben wird (Tab. 2). Die Carbonylschwingung liegt bei deutlich höherer Wellenzahl als die des *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-äthylen-harnstoffs (XXVIII), der 1688/cm zeigt.

Tab. 2. Wellenzahlen charakteristischer Infrarotbanden einiger 1.2.4-Triazolone-(5) und 5-Arylimino-1.3.4-oxadiazoline (KBr-Preßlinge)

Addukt-Formel	C=O	C=N cyclisch	C=N semicyclisch
XIX	1702	1557	—
XX	1720	1555	—
XXI	1708	1541	—
XXII	1701	1549	—
XXIII	1705	1559	—
XXIV	—	1617	1694
XXV	—	1623	1689
XXVI	—	1625	1674

Die Absorption der semicyclischen C=N-Valenzschwingung der 5-Arylimino-1.3.4-oxadiazoline (XXIV–XXVI) entspricht in der Intensität einer Carbonylbande. Die vergleichsweise schwachen Banden der endocyclischen CN-Doppelbindung treten bei 1617–1625/cm auf; die entsprechende C=N-Bande bei 2.3-Dihydro-1.3.4-oxadiazolen fanden wir früher bei 1620–1652/cm⁷⁾.

Auch in der UV-Absorption unterscheiden sich die beiden Addukt-Typen charakteristisch. Das 1.3.4-Oxadiazolon-(5)-anil XXIV absorbiert langwelliger als das 1.2.4-Triazolon XIX, wird darin aber vom Δ^2 -1.2.4-Triazolin IV noch übertroffen.

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1357 [1903].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2869 [1893].

¹⁴⁾ R. FUSCO und C. MUSANTE, Gazz. chim. ital. 68, 147 [1938].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung der Hydrazidchloride**Benz-phenylhydrazid-chlorid (II)*⁵⁾

Benz-[o-chlor-phenylhydrazid]-chlorid: a) Die Reduktion des diazotierten *o*-Chlor-anilins mit Natriumhydrogensulfid wurde wie die der *p*-Chlorverbindung¹⁶⁾ vorgenommen und ergab 59% *o*-Chlor-phenylhydrazin mit Schmp. 44–46° (Lit.¹⁷⁾: 48°).

b) Einer gerührten und eisgekühlten Lösung von 15.0 g *o*-Chlor-phenylhydrazin (105 mMol) in 75 ccm trockenem Pyridin ließ man 15.0 g Benzoylchlorid (107 mMol) zufließen. Nach eintägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur fällte man das Produkt mit 250 ccm Eiswasser und kristallisierte aus Methanol um: 18.7 g (72%) *N'*-Benzoyl-*N*-[*o*-chlor-phenyl]-hydrazin mit Schmp. 153–154° (Lit.¹⁷⁾: 152°).

c) 6.0 g davon (24.3 mMol) wurden mit 6.0 g Phosphorpentachlorid (28.9 mMol) in 15 ccm wasserfreiem Äther vermischt. Die exotherme Reaktion wurde durch 1 stdg. Rückflußkochen abgeschlossen. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur setzten wir langsam 10 g Phenol in 5 ccm Äther zu und verdünnten nach 10 Min. mit 30 ccm Methanol. Man engte auf dem Dampfbad ein, bis die Innentemperatur 65° erreichte; beim Erkalten kristallisierte das *Benz-[o-chlor-phenylhydrazid]-chlorid* in blaßroten Tafeln, die nach Umlösen aus Acetonitril farblos waren und bei 85–86° schmolzen. Ausb. 4.6 g (71%).

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2$ (265.1) Ber. C 58.90 H 3.80 N 10.57 Gef. C 59.21 H 3.92 N 10.58

Benz-[p-nitro-phenylhydrazid]-chlorid: a) 15.5 g Benzoylchlorid (110 mMol) wurden in die Lösung von 15.3 g *p*-Nitro-phenylhydrazin (100 mMol) und 8.7 g Pyridin (110 mMol) in 400 ccm äthanolfreiem Äthylacetat eingerührt. Nach 1 stdg. Rückflußkochen schüttelten wir mit Wasser aus und engten die organische Phase ein. Aus Äthanol kristallisierten 15.0 g (60%) *N'*-Benzoyl-*N*-[*p*-nitro-phenyl]-hydrazin mit Schmp. 193–194° (Lit.¹⁸⁾: 193°).

b) Die Umsetzung von 22.0 mMol des Hydrazids mit 28.8 mMol Phosphorpentachlorid wurde wie oben vorgenommen. Schon nach dem Zusatz des Methanols schied sich das *Benz-[p-nitro-phenylhydrazid]-chlorid* ab. Unter Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 5.0 g (85%) erhalten, die nach Umlösen aus Aceton bei 189–191° schmolzen.

$C_{13}H_{10}ClN_3O_2$ (275.7) Ber. C 56.63 H 3.66 N 15.24 Gef. C 56.82 H 3.85 N 15.03

*Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid (XVI)*¹⁹⁾*Additionen an Azomethine*

1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (IV): a) 2.00 g (9.00 mMol) *2.5-Diphenyl-tetrazol (I)*^{4,20)} wurden in 5.0 g Benzalanilin (27.6 mMol) 200 Min. auf 160–170° erhitzt, wobei 0.98 Moläquiv. Stickstoff austraten. Nach Abdestillieren des überschüss. Benzalanilins i. Vak. kristallisierte der Rückstand aus Methanol: 1.61 g gelbe Prismen (48%) mit Schmp. 112–114° (Lit.⁸⁾: 119–120°). Die infrarote C=N-Schwingung (KBr-Preßling) findet sich bei 1562/cm. Die Aromatenbanden bei 1597/cm und die aufgespaltene bei 1503 und 1491/cm sind sehr stark und erreichen die Intensität der arom. CH-Waggingbanden.

$C_{26}H_{21}N_3$ (375.5) Ber. C 83.16 H 5.64 N 11.19 Gef. C 82.84 H 5.70 N 11.11

¹⁶⁾ H. WIELAND, E. POPPER und H. SEEFRIED, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1816 [1922].

¹⁷⁾ A. HANTZSCH und M. SINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 319 [1897].

¹⁸⁾ E. HYDE, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1810 [1899].

¹⁹⁾ P. W. NEBER und H. WÖRNER, Liebigs Ann. Chem. **526**, 173 [1936].

²⁰⁾ O. DIMROTH und S. MERZBACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2402 [1907].

Zur Darstellung eines *Vergleichspräparats* erhitzen wir [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazin in 5 ccm siedendem Benzaldehyd; Kochen der Komponenten in siedendem Äthanol⁸⁾ genügt nicht. Das bei 111–112° schmelzende IV war mit dem Produkt der Dipolaren Cycloaddition nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

b) Die Lösung von 920 mg Benz-phenylhydrazid-chlorid (II, 3.99 mMol) und 1.81 g Benzalanilin (10.0 mMol) in 10 ccm siedendem Benzol wurde mit 1.5 ccm Triäthylamin (11 mMol) versetzt und 3 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten saugte man von 546 mg Triäthylammoniumchlorid (99%) ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Überschüss. Benzalanilin wurde i. Hochvak. bei 120° (Badtemperatur) abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umgelöst: 1.32 g IV (88%) mit Schmp. 109–111°. Umkristallisieren aus Äthanol steigerte den Schmp. auf 111–113°.

c) *Hydrolyse*: Nach 30 Min. Kochen von IV mit äthanolisch-wäßrig-schwefelsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kristallisierten beim Erkalten 94% Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] mit Schmp. 238–240°; die Mischprobe mit einem authent. Präparat war ohne Depression. Nach 2stdg. Kochen von IV mit Dioxan/Wasser (80:20 Vol-%) wurde noch keine Hydrolyse beobachtet; IV ließ sich quantitativ zurücksolieren.

3.4.5-Triphenyl-1-[*o*-chlor-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (V): 1.06 g Benz-[*o*-chlor-phenylhydrazid]-chlorid (4.00 mMol) wurden mit 10 mMol Benzalanilin und 11 mMol Triäthylamin in siedendem Benzol wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Methanol kamen 1.13 g (69%) V mit Schmp. 131–133°. Die aus Methanol umgelösten blaßgrüngelben Blättchen schmolzen bei 132–133°. IR-Spektrum (KBr): C=N 1562/cm.

C₂₆H₂₀ClN₃ (409.9) Ber. C 76.18 H 4.92 N 10.25 Gef. C 76.28 H 4.92 N 10.62

3.4.5-Triphenyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (VI): Wir ließen 5.0 mMol Triäthylamin in die siedende Lösung von 0.50 g Benz-[*p*-nitro-phenylhydrazid]-chlorid (1.81 mMol) und 0.80 g Benzalanilin (4.35 mMol) in 10 ccm Benzol einfließen. Nach 45 Min. Kochen und 15 Stdn. bei 20° wurde abgesaugt; Digerieren mit Wasser löste 247 mg Triäthylammoniumchlorid (100%). Bei den zurückbleibenden 81 mg tieferer Kristalle handelt es sich vermutlich um den Tetrazin-Abkömmling, der aus der Dimerisation des 1.3-Dipols hervorgeht. Die Aufarbeitung des benzolischen Filtrats erbrachte 349 mg rote Kristalle (46%), die nach Umlösen aus Methylenchlorid/Äthanol bei 176–179° u. Zers. schmolzen. IR-Spektrum (KBr): C=N 1558/cm, NO₂ 1578 und 1305/cm.

C₂₆H₂₀N₄O₂ (420.5) Ber. C 74.26 H 4.80 N 13.33 Gef. C 74.51 H 5.16 N 13.46

1.3.5-Triphenyl-4-[β -pyridyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (VII): Aus 2.00 g 2.5-Diphenyl-tetrazol (9.00 mMol) und 7.30 g 3-Benzylidenamino-pyridin²¹⁾ (40.0 mMol) wurden in 15 ccm siedendem Anisol innerhalb von 4.5 Stdn. 0.98 Moläquiv. Stickstoff freigesetzt. Nach Entfernung des überschüss. Azomethins i. Hochvak. kristallisierten aus Methylenchlorid/Methanol 2.62 g gelbes, Kristallmethanol enthaltendes VII vom Schmp. 62°; Ausb. 74%. Die infrarote C=N-Bande des Triazolringes ist nur als Schulter gegen 1550/cm neben der C=N-Absorption des Pyridinkerns und der 1600/cm-Aromatenbande zu erkennen.

C₂₅H₂₀N₄·1/2 CH₃OH (392.5) Ber. C 78.04 H 5.65 N 14.28 Gef. C 78.08 H 5.53 N 14.29

Das bei 80° getrocknete Addukt war ein gelbbraunes Harz.

C₂₅H₂₀N₄ (376.4) Ber. C 79.77 H 5.36 N 14.88 Gef. C 80.08 H 5.43 N 14.72

1.3.4-Triphenyl-5-[α -furyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (VIII): 7.98 mMol II ließen wir mit Triäthylamin und 16.0 mMol Furfurylidenanilin²²⁾ in Benzol wie üblich reagieren: 2.10 g

²¹⁾ A. KIRPAL und E. REITER, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 664 [1927].

²²⁾ G. DE CHALMOT, Liebigs Ann. Chem. 271, 11 [1892].

gelbe Prismen (72%), die nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol bei 113.5–115.5° u. Zers. schmolzen; blaugrüne Fluoreszenz in Lösung. Mittelstarke C=N-Bande bei 1563/cm (KBr-Preßling).

$C_{24}H_{19}N_3O$ (365.4) Ber. C 78.88 H 5.24 N 11.50 Gef. C 78.67 H 5.27 N 11.28

4-Methyl-1.3.5-triphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (IX): Die Umsetzung von 3.99 mMol *II* und 1.20 g *Benzyliden-methylamin* (10.0 mMol) mit 11 mMol *Triäthylamin* in Benzol bei 20° ergab nach der üblichen Aufarbeitung 947 mg blaßgelber Kristalle; die aus Äthanol umgelöste Probe schmolz bei 124.5–125.5°. Die C=N-Bande tritt bei 1563/cm auf (KBr).

$C_{21}H_{19}N_3$ (313.4) Ber. C 80.48 H 6.11 N 13.41 Gef. C 80.54 H 6.13 N 13.13

4-Methyl-1.3-diphenyl-5-[p-methoxy-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (X): 1.84 g *II* (7.98 mMol) und 2.39 g [*p*-Methoxy-benzyliden]-methylamin²³⁾ wurden in 20 ccm siedendem Benzol unter Stickstoff mit 29 mMol *Triäthylamin* versetzt. Nach 2stdg. Rückflußkochen und 15 Stdn. bei Raumtemperatur lieferte die Aufarbeitung 2.30 g gelbgrüne, in Lösung grün fluoreszierende Drusen, deren Schmp. nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol bei 115–116.5° lag. Der KBr-Preßling zeigt die C=N-Bande bei 1562/cm.

$C_{22}H_{21}N_3O$ (343.4) Ber. C 76.94 H 6.16 N 12.24 Gef. C 77.10 H 6.12 N 12.04

4-Methyl-1.3-diphenyl-5-[α -furyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XI): 7.98 mMol *II* wurden mit 24 mMol *Furfuryliden-methylamin* und 29 mMol *Triäthylamin* in 20 ccm siedendem Benzol unter Stickstoff umgesetzt. Nach Abtrennung von 98% *Triäthylammoniumchlorid* isolierten wir 2.03 g *XI* (84%). Aus Methylenchlorid/Methanol kamen blaßgelbe, grün fluoreszierende Kristalle mit Schmp. 91–92°. IR (KBr): C=N 1568/cm.

$C_{19}H_{17}N_3O$ (303.4) Ber. C 75.21 H 5.65 N 13.85 Gef. C 75.30 H 5.85 N 13.66

4-Methyl-1.5-diphenyl-3-acetyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XII): Die Umsetzung von 786 mg *Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid* (XVI, 4.00 mMol) mit 1.95 g *Benzyliden-methylamin* (16.4 mMol) und 11 mMol *Triäthylamin* in 10 ccm absol. Benzol vollzog sich bei Raumtemperatur. Nach 24 Stdn. wurde von 99% *Triäthylammoniumchlorid* abgesaugt und wie üblich aufgearbeitet: 527 mg blaßgelbes *XII* mit Schmp. 84°, nach Sintern bei 70°. Der KBr-Preßling zeigt die C=O-Absorption bei 1668/cm und die hier ungewöhnlich starke C=N-Schwingung bei 1558/cm.

$C_{17}H_{17}N_3O$ (279.3) Ber. C 73.10 H 6.13 N 15.04 Gef. C 73.15 H 6.33 N 14.96

1.3.5-Triphenyl-4-benzyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XIII): a) Wir ließen 920 mg *II* (3.99 mMol) mit 1.90 g *Benzyliden-benzylamin* (10.1 mMol) und 11 mMol *Triäthylamin* 4 Stdn. in 10 ccm siedendem Benzol reagieren. Die Abscheidung des *Triäthylammoniumsalzes* betrug 98%. Nach Entfernen überschüss. Dipolarophils i. Hochvak. kristallisierte der Rückstand aus Äthanol: 1.34 g leuchtend grünlich-gelbes, bei 108–113° schmelzendes *XIII*. Nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol Schmp. 111–113°. IR: C=N 1563/cm (KBr).

$C_{27}H_{23}N_3$ (389.5) Ber. C 83.26 H 5.95 N 10.79 Gef. C 82.78 H 5.78 N 10.73

b) Nach halbstdg. Rückflußkochen von *XIII* mit schwefelsaurer wäßrig-äthanolischer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung isolierte man 87% *Benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* mit Schmp. 238–240°.

1.3-Diphenyl-4-benzyl-5-[α -furyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XIV): Die 2stdg. Reaktion von 7.98 mMol *II*, 16.0 mMol *Furfuryliden-benzylamin*²²⁾ und 29 mMol *Triäthylamin* in 20 ccm siedendem Benzol nahmen wir unter Stickstoff vor. Die Aufarbeitung erbrachte 92% *Triäthylammoniumchlorid* und 2.51 g *XIV* (83%); die aus Methylenchlorid/Methanol umgelösten blaß-

²³⁾ N. H. CROMWELL und H. HOEKSEMA, J. Amer. chem. Soc. 67, 1658 [1945].

gelben Kristalle schmolzen nach vorausgehender Verfärbung bei 116.5–117.5° u. Zers. Die C=N-Absorption tritt im KBr-Preßling als scharfe, mittelstarke Bande bei 1567/cm auf.

$C_{25}H_{21}N_3O$ (379.4) Ber. C 79.14 H 5.58 N 11.08 Gef. C 78.97 H 5.58 N 11.25

5-Methyl-4-n-butyl-1.3-diphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XV): Die Lösung von 920 mg *II* (3.99 mMol) und 2.0 ccm frisch dargestelltem *Äthyliden-n-butylamin*²⁴) (15.2 mMol) in 10 ccm Benzol versetzten wir bei 60° unter Stickstoff mit 11 mMol *Triäthylamin*, worauf nach wenigen Sek. die Abscheidung des *Triäthylammoniumchlorids* einsetzte. Dessen Menge betrug nach 1 Stde. bei 50–60° und 15 Stdn. bei 20° 94%. Bei der Hochvak.-Destillation folgten auf überschüss. Dipolarophil 1.13 g braunes Öl, dessen Lösung kräftige grüne Fluoreszenz zeigte. Das nach Rektifikation bei 140–150° (Badtemperatur)/0.001 Torr immer noch hellbraune Öl wies n_D^{20} 1.6148 auf. Die mittelstarke C=N-Bande befand sich im Filmspektrum bei 1565/cm.

$C_{19}H_{23}N_3$ (293.4) Ber. 77.78 H 7.90 N 14.32 Gef. C 77.51 H 7.83 N 13.75

1.3-Diphenyl-1.5.6.10b-tetrahydro-1.2.4-triazolo[3.4-a]isochinolin (XVII): Nach 3stdg. Reaktion von 3.99 mMol *II*, 11 mMol *3.4-Dihydro-isochinolin*²⁵) und 11 mMol *Triäthylamin* in siedendem Benzol wurde wie üblich aufgearbeitet: 655 mg blaßgelbes *Triazol* *XVII* (50%), das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 114–116° schmolz. IR: C=N bei 1566/cm (KBr).

$C_{22}H_{19}N_3$ (325.4) Ber. C 81.20 H 5.88 N 12.91 Gef. C 81.06 H 5.89 N 13.14

5.5-Dimethyl-4-isopropyl-1.3-diphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XVIII): a) 3.99 mMol *II* und 1.5 ccm *Isopropyliden-isopropylamin*²⁶) (21 mMol) reagierten mit 11 mMol *Triäthylamin* in 10 ccm Benzol innerhalb von 3 Stdn. bei 60–65°. Nach dem Erkalten saugte man von 595 mg *Triäthylammoniumchlorid* (97%) ab und engte i. Vak. ein. Aus Ligroin (80–110°) kristallisierten 987 mg (84%) gelbe, grün fluoreszierende, bei 108–109.5° schmelzende Blättchen. Nach mehrfachem Umlösen unter Zusatz von neutralem Aluminiumoxyd Schmp. 110 bis 111°. Im KBr-Preßling tritt die C=N-Valenzschwingung bei 1554/cm auf.

$C_{19}H_{23}N_3$ (293.4) Ber. C 77.78 H 7.90 N 14.32 Gef. C 78.02 H 7.90 N 14.39

b) *Hydrolyse*: *XVIII* ließ sich durch halbstdg. Kochen mit saurem *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* spalten; 57% *Aceton-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* mit Schmp. 124–126°, durch Mischprobe mit authent. Material identifiziert, kristallisierten aus.

Additionen an Isocyanate

Diphenylnitrilmin und Phenylisocyanat: Eine Lösung von 2.00 g *I* (9.00 mMol) in 10 ccm *Phenylisocyanat* wurde in Gegenwart von 0.6 g Aluminiumoxyd (Woelm, sauer) 5 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht. Wir destillierten das überschüss. Isocyanat i. Hochvak. ab, nahmen den Rückstand in Methylenchlorid auf und saugten vom Aluminiumoxyd ab. Beim Einengen unter Zusatz von Methanol erhielt man in zwei Fraktionen 2.02 g farblose Nadeln (72%) mit Schmp. 220–222°. Nach mehrfachem Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol schmolz das *1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5)* (*XIX*) bei 223–224° (Lit.⁸): 223–224°). Die Mischung mit einem authent. Präparat⁸) zeigte keine Schmp.-Depression. IR (KBr): Aromatische CH-Waggingbanden bei 693, 704, 735, 756 und 762/cm.

$C_{20}H_{15}N_3O$ (313.3) Ber. N 13.41 Gef. N 13.43

Der Mutterlaugenrückstand lieferte beim Digerieren mit Äther neben wenig *Triphenylisocyanurat* 0.40 g farbloses *2.4-Diphenyl-1.3.4-oxadiazolon-(5)-anil* (*XXIV*), das nach Umlösen

²⁴) K. N. CAMPBELL, A. H. SOMMERS und B. K. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. 66, 82 [1944].

²⁵) E. SCHMITZ, Chem. Ber. 91, 1133 [1958].

²⁶) D. G. NORTON, V. E. HAURY, F. C. DAVIS, L. J. MITCHELL und S. A. BALLARD, J. org. Chemistry 19, 1054 [1954].

aus Methylenchlorid/Methanol bei 111.5–113° schmolz. (Lit¹³): Erweichen bei 102°, Schmp. 106°). Die CH-Waggingschwingungen der monosubstituierten Benzolkerne liegen bei 792, 747 und 758/cm (KBr-Preßling).

$C_{20}H_{15}N_3O$ (313.3) Ber. C 76.67 H 4.83 N 13.41 Gef. C 76.69 H 4.53 N 13.46

Die Wirkung des sauren Aluminiumoxyds bei der Thermolyse von I beruht wohl auf der Bindung basischer Nebenprodukte, die eine Trimerisation des Phenylisocyanats zu katalysieren vermögen. Das Triphenylisocyanurat trat bei Thermolyseversuchen ohne Aluminiumoxyd, auch solchen in Anisollösung, in größerer Menge auf. Die Trimerisation der Isocyanate verbot auch eine Freisetzung des Diphenylnitrilamins aus II und Triäthylamin.

Unabhängige Synthesen von XXIV: a) Die Methode von M. FREUND und E. KÖNIG¹³) ergab bei folgender Arbeitsweise 93% Ausb.: Eine Suspension von 3.18 g *N'*-Benzoyl-*N*-phenylhydrazin in 30 ccm absol. Toluol lieferte beim 6.5stdg. Kochen mit 3.0 ccm Phenylisocyanid-dichlorid unter HCl-Entbindung eine klare Lösung. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. kristallisierte man aus dem Rückstand mit Methylenchlorid/Methanol 4.36 g nahezu farbloses XXIV mit Schmp. 103–104°. Zweimaliges Umlösen erhöhte den Schmp. auf 110–111°, ohne Depression mit obigem Präparat.

b) 1.38 g Benz-phenylhydrazid-chlorid (II, 5.98 mMol) wurden mit 0.82 ccm Phenylisocyanat (7.5 mMol) 2 Stdn. auf 130–140° erhitzt. Die Schmelze kristallisierte durch und erbrachte aus Methylenchlorid/Acetonitril 1.69 g farbloses XXIV (90%); die Identifikation erfolgte über Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Diphenylnitrilimin und p-Nitro-phenylisocyanat: 1.50 g I wurden in 6.0 g des Isocyanats 4 Stdn. bei 165° thermolysiert. Nach destillativem Entfernen des überschüss. Reagens kristallisierte der Rückstand aus Benzol/Äthanol: 2.13 g Isomerengemisch (88%), das bei 181° sinterte und gegen 193° schmolz. Der Infrarotvergleich mit den reinen Isomeren wies auf ein Verhältnis XX:XXV von etwa 1.8. Beim Auskochen des Gemisches mit Aceton blieb XXV zurück und wurde aus Methylenchlorid/Methanol mehrfach umkristallisiert; das gelbe 2.4-Diphenyl-1.3.4-oxadiazolon-(5)-[*p*-nitro-anil] (XXV) schmolz bei 214–215°. IR (KBr): Aromatische CH-Waggingschwingungen bei 685, 694, 745, 741, 841 und 854/cm; NO₂ 1342 und 1500/cm.

$C_{20}H_{14}N_4O_3$ (358.3) Ber. C 67.04 H 3.94 N 15.64 Gef. C 67.12 H 4.34 N 15.57

Das acetonlösliche Produkt wurde mit wenig siedendem Äthanol behandelt. Aus dem gelösten Anteil ließ sich durch weiteres Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol das gelbe 1.3-Diphenyl-4-[*p*-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) (XX) mit Schmp. 208.5–209.5° rein erhalten. IR (KBr): Aromatische CH-Waggingschwingungen bei 693, 710, 732, 753, 765 und 825 cm; NO₂ 1352 und 1514/cm.

$C_{20}H_{14}N_4O_3$ (358.3) Ber. C 67.04 H 3.94 N 15.64 Gef. C 67.42 H 3.86 N 15.79

Unabhängige Synthese von XXV: a) 0.69 g Benz-phenylhydrazid-chlorid (II, 3.0 mMol) und 0.50 g *p*-Nitro-phenylisocyanat (3.1 mMol) wurden 1 Stde. auf 150–160° erhitzt, wobei die anfangs klare Schmelze rasch wieder erstarrte. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 0.91 g XXV (85%) mit Schmp. 210–212°. Die Mischprobe gab keine Depression.

b) Beim 4stdg. Erhitzen von 0.64 g *N'*-Benzoyl-*N*-phenylhydrazin (3.0 mMol) und 0.54 g *p*-Nitro-phenylsenföhl (3.0 mMol) auf 130–160° entwich Schwefelwasserstoff. Nach Umlösen erhielt man 0.50 g (47%) XXV mit Schmp. 211–212.5°.

c) Nach 3stdg. Kochen von molaren Mengen *N'*-Benzoyl-*N*-phenylhydrazin und *p*-Nitro-phenylisocyanid-dichlorid²⁷⁾ in absol. Xylol wurde i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Aceton unter Kohlezusatz aufgeköcht. Aus Aceton/Methanol gelbe Kristalle mit Schmp. 206 bis 207°; Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität mit XXV.

²⁷⁾ G. M. DYSON und T. HARRINGTON, J. chem. Soc. [London] 1940, 191.

Diphenylnitrilimin und α -Naphthylisocyanat: Nach 2stdg. Erhitzen von 2.00 g I (9.00 mMol) und 0.60 g saurem Aluminiumoxyd in 10 ccm *α -Naphthylisocyanat* auf 175–180° (Bad) unter Rühren war die Stickstoffentwicklung abgeschlossen. Der Überschuß des Isocyanats wurde i. Hochvak. entfernt. Wir nahmen in Acetonitril auf, filtrierten und erzielten beim Einengen ein Rohkristallisat. Dieses lieferte beim Umlösen aus Methylenechlorid/Methanol 0.42 g hellbraunes XXVI mit Schmp. 121–123°. Den Mutterlaugenrückstand digerierten wir mit siedendem Cyclohexan, aus dem sich beim Erkalten 0.56 g fast farbloses XXI mit Schmp. 150–152° abschieden. Aus dem mit Aluminiumoxyd geklärten Filtrat wurden weitere 0.63 g XXVI mit Schmp. 118–120° gewonnen.

Das *1.3-Diphenyl-4-[α -naphthyl]-1.2.4-triazolon-(5)* (XXI) kam aus Methylenechlorid/Methanol in farblosen, bei 156.5–157.5° schmelzenden Nadelbüscheln.

$C_{24}H_{17}N_3O$ (363.4) Ber. C 79.32 H 4.72 N 11.57 Gef. C 79.24 H 4.72 N 11.75

Die blaßgelben Prismen des *2.4-Diphenyl-1.3.4-oxadiazolon-(5)-[α -naphthylimids]* (XXVI) zeigten nach Reinigung Schmp. 132.5–133.5° und waren nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem Präparat unabhängiger Synthese.

$C_{24}H_{17}N_3O$ (363.4) Ber. C 79.32 H 4.72 N 11.57 Gef. C 79.27 H 4.88 N 11.42

Synthese von XXVI: Beim 1.5stdg. Erhitzen von 1.38 g II (5.98 mMol) und 1.35 g *α -Naphthylisocyanat* (8.0 mMol) auf 150° wurde Chlorwasserstoff abgespalten. Man erhielt aus Methylenechlorid/Methanol 1.73 g XXVI (80%), das nach Reinigung an Aluminiumoxyd und Umlösen aus Äther/Äthanol bei 133–134° schmolz.

*Diphenylnitrilimin und *p*-Äthoxy-phenylisocyanat*: Umsetzung und Aufarbeitung erfolgten wie für *α -Naphthylisocyanat* oben beschrieben. Das *1.3-Diphenyl-4-[*p*-äthoxy-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5)* (XXII) kam aus Methylenechlorid/Methanol in farblosen verfilzten Nadeln mit Schmp. 198.5–199.5°. Ausb. 78%. IR (KBr): Aromatische CH-Waggingbanden bei 688, 696, 741, 755 und 808/cm. C–O der Äthergruppe bei 1256/cm.

$C_{22}H_{19}N_3O_2$ (357.4) Ber. C 73.93 H 5.36 N 11.76 Gef. C 73.87 H 5.61 N 11.83

1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (XXIII): Nach 2.5stdg. Erhitzen von 2.00 g I (9.00 mMol) und 4.0 g Äthylurethan (34 mMol) auf 160–170° waren 1.08 Moläquivv. Gas entbunden. Überschüss. Urethan wurde durch Digerieren mit Wasser entfernt, der ölige Rückstand mit Methanol kristallisiert: 0.41 g (19%) farblose Nadeln mit Schmp. 230–231° (Lit.¹⁴): 229°.

$C_{14}H_{11}N_3O$ (237.3) Ber. C 70.86 H 4.67 N 17.71 Gef. C 70.61 H 4.73 N 17.73