

ROLF HUISGEN, RUDOLF GRASHEY, ERNST AUFDERHAAR und RENATE KUNZ

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XIII¹⁾

Additionen der Nitrilimine an Oxime, Azine und andere CN-Doppelbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

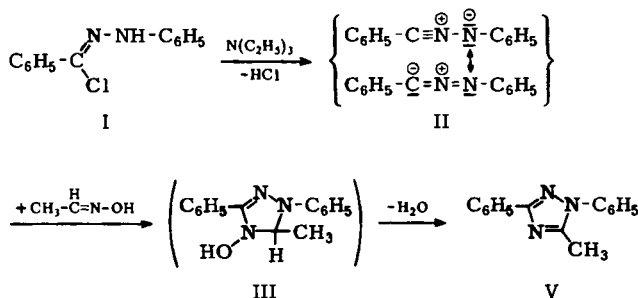
(Eingegangen am 24. August 1964)

Der Anlagerung der Nitrilimine an die CN-Doppelbindung der Aldoxime folgt spontane Wasserabspaltung zu 1.2.4-Triazolen. Azine liefern mit 2 Äquiv. Nitrilimin unter Spaltung der NN-Bindung 1.2.4-Triazole und deren 4.5-Dihydro-Derivate. Auch die Additionen der Nitrilimine an Acetimidssäureester, Benzaldehyd-phenylhydrazon und Formanilid-oxim werden beschrieben.

Dank bequemer Darstellungsmethoden wurden substituierte Nitrilimine in den letzten Jahren zu einer wohluntersuchten Verbindungsklasse²⁾. Obwohl mit Ausnahme des Grundkörpers in Substanz nicht bekannt, lassen sich Nitrilimine durch Thermolyse 2.5-disubstituierter Tetrazole oder durch basenkatalysierte Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Carbonsäurehydrazid-halogeniden gewinnen und in situ Cycloadditionen an geeignete Dipolarophile zuführen. Über die Anlagerung der Nitrilimine an Azomethine und Isocyanate wurde jüngst berichtet³⁾. Im folgenden seien die Cycloadditionen an weitere CN-Doppelbindungen beschrieben.

A. OXIME

Setzt man aus Benz-phenylhydrazid-chlorid (I) mit Triäthylamin bei 80° in Acetaldoxim/Benzol das Diphenylnitrilimin (II) frei, dann tritt Cycloaddition an die CN-Doppelbindung des Acetaldoxims ein. Das 4-Hydroxy- Δ^2 -1.2.4-triazolin III wird



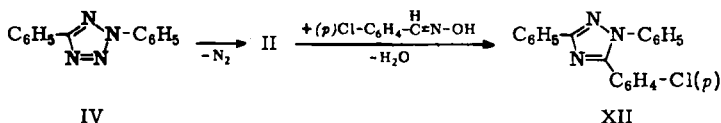
1) XII. Mitteil.: R. GRASHEY, R. HUISGEN, K. K. SUN und R. M. MORIARTY, *J. org. Chemistry*, im Druck.

2) Übersicht: R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 604 [1963], *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 [1963].

3) R. HUISGEN, R. GRASHEY, H. KNUPFER, R. KUNZ und M. SEIDEL, *Chem. Ber.* **97**, 1085 [1964].

spontan mit 72% Ausbeute zum aromatischen 5-Methyl-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol (V) dehydratisiert. Die gleiche Verbindung V geht auch aus der Addition des Diphenylnitrilimins an die CN-Dreifachbindung des Acetonitrils, aber nur in 15-proz. Ausbeute, hervor⁴⁾; dies deutet bereits den Vorteil des Umwegs über das Aldoxim bei der präparativen Darstellung von 1.2.4-Triazolen an.

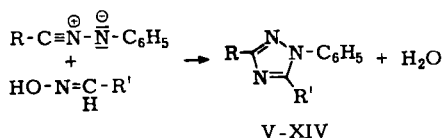
Der Zerfall des 2.5-Diphenyl-tetrazols (IV) in siedendem Anisol in Gegenwart von *p*-Chlor-benz-*syn*-aldoxim führt unter Stickstoffabgabe zu 77% des 1.3-Diphenyl-5-[*p*-chlor-phenyl]-1.2.4-triazols (XII). Auch hier tritt das Diphenylnitrilimin als Zwischenstufe auf.



Die mit weiteren aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldoximen erhaltenen 1.2.4-Triazole finden sich in der Tabelle. In einem Additionsversuch mit *C*-Äthoxycarbonyl-*N*-phenyl-nitrilimin diente das Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid als Ausgangsmaterial; Benzaloxim erwies sich hier dem Benzonitril als Dipolarophil überlegen. Da viele Additionen nur einmal durchgeführt wurden, läßt sich wohl in vielen Fällen eine Steigerung der Ausbeute erzielen. Das Pyridin-2-aldoxim ist als weiteres Beispiel geeignet, den präparativen Wert dieser neuen Variante der Synthese von 1.2.4-Triazolen zu unterstreichen: Eine 88-proz. Ausbeute an XIV steht hier einer nur 14-proz. bei Verwendung des 2-Cyan-pyridins⁴⁾ als Dipolarophil gegenüber.

1.2.4-Triazole aus Nitrilimin und Aldoximen.

Methoden: A = Reaktion des Hydrazidchlorids mit Triäthylamin; B = Thermolyse von IV.
Die mit * gekennzeichneten Schmelzpunkte beziehen sich auf Triazol-pikrate



Verbindung	R	R'	Methode	% Ausb.	Schmp.
V	C ₆ H ₅	CH ₃	A	72	187–188°*
VI	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	A	71	166–167°*
VII	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	A	43	163.5–164°*
VIII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	41	103.5–105°
IX	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	A	44	169.5–170.5°
X	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄	A	75	107–108°
XI	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)(CH ₃) ₂ N·C ₆ H ₄	A	68	133–134°
XII	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	A	36	139–140°
XII	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	B	77	137.5–139°
XIII	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)O ₂ N·C ₆ H ₄	A	30	199–200°
XIV	C ₆ H ₅	Pyridyl-(2)-	A	88	111–112°

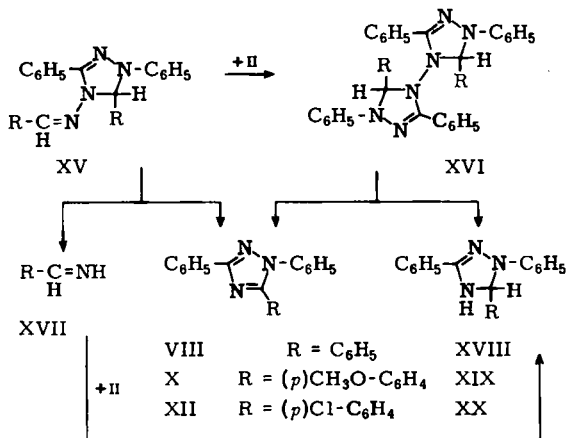
⁴⁾ R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDEL, G. WALLBILICH, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 653, 105 [1962].

Die Richtung der Cycloaddition der Nitrilimine an Aldoxime ist wie diejenige an Nitrile eindeutig und entspricht dem maximalen Gewinn an σ -Bindungsenergie. Versuche, bei denen Dipolarophilen-Paare um Diphenylnitrilimin konkurrieren, erhalten die hohe dipolarophile Aktivität der CN-Doppelbindung. Bezogen auf die relative Geschwindigkeitskonstante 1.0 für Benzonitril, gelangt man für Benzaldoxim zu 16.2 und für Benzyliden-methylamin gar zu 840⁵⁾.

Die Addition der Nitrilimine an Ketoxime sollte auf der Stufe des Δ^2 -1.2.4-Triazolins stehenbleiben. Jedoch lieferten die Umsetzungen des Acetophenon-oxims und des Cyclohexanon-oxims mit Diphenylnitrilimin keine kristallinen Produkte.

B. AZINE, IMIDSÄUREESTER, HYDRAZONE, AMIDOXIME

Bei der Thermolyse des 2.5-Diphenyl-tetrazols (IV) in Gegenwart von *Benzaldazin* werden unter Freisetzung von einem Moläquiv. Stickstoff nur 0.5 Moläquiv. des Azins verbraucht. Als Produkte lassen sich 39% 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (VIII) und 18% seines 4.5-Dihydro-Abkömmlings (XVIII) fassen. Zwei Reaktionswege stehen zur Diskussion. Das Primäraddukt XV, R = C₆H₅, nimmt eine zweite Molekel des 1.3-Dipols auf. Das Bisaddukt XVI, R = C₆H₅, erleidet eine Eliminierung, die auf eine Disproportionierung zu Triazol und Δ^2 -Triazolins hinausläuft. In der Abspaltung des Benzaldimins (XVII, R = C₆H₅) aus XV, R = C₆H₅, liegt eine mechanistische Alternative. Das sehr unbeständige Aldimin vereinigt sich dabei mit Diphenylnitrilimin zu XVIII.



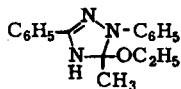
Analoge Paare von 1.2.4-Triazolen und 4.5-Dihydro-1.2.4-triazolen gehen aus der Umsetzung des Diphenylnitrilimins mit *Anisaldazin* (31% X und 44% XIX) oder mit *4-Chlor-benzaldazin* (75% XII + XX) hervor. Aus dem mit *Pyridin-2-aldazin* erhaltenen Produkt läßt sich nur die Triazol-Komponente, nämlich 45% XIV, isolieren.

Die Vereinigung des Benz-phenylhydrazid-chlorids mit *Benzamidin* zum 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (VIII) wurde von R. FUSCO und C. MUSANTE⁶⁾ zu einem Zeitpunkt beschrieben, als das Auftreten des Nitrilimins noch nicht bekannt war. Entsprechend

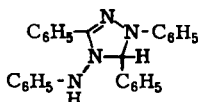
⁵⁾ Versuche von G. WALLBILICH, A. ECKELL, E. SPINDLER und D. PETER, Univ. München 1963/64.

⁶⁾ Gazz. chim. ital. 68, 147 [1938]; vgl. T. BACCETTI, ebenda 91, 866 [1961].

reagiert nach unseren Erfahrungen *Acetimidsäure-äthylester* mit I und Triäthylamin, wobei sich das Addukt XXI unter Äthanol-Abspaltung zu V aromatisiert. Auch bei der Thermolyse von IV in Gegenwart von Benzaldehyd-phenylhydrazon läßt sich das Primäraddukt XXII nicht fassen; das Triazol VIII und Anilin treten als Folgeprodukte auf.

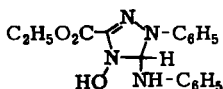


XXI

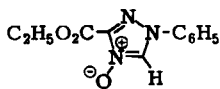


XXII

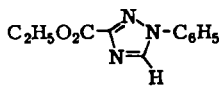
Überraschenderweise stabilisierte sich das Addukt XXIII aus *C*-Äthoxycarbonyl-*N*-phenyl-nitrilimin und *Formanilid-oxim* nicht durch Dehydratisierung zum Anilino-triazol, sondern unter Abgabe von Anilin zum 1-Phenyl-3-äthoxycarbonyl-1.2.4-triazol-4-oxid (XXIV). Die katalytische Hydrierung ist mit Desoxydation zu XXV verbunden.



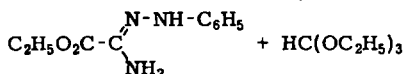
XXIII



XXIV



XXV



bunden. Eine unabhängige Synthese sichert die Konstitution des 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylesters (XXV). Das Produkt XXIII lehrt, daß der Dipolarophil als α -Anilino-formaldoxim, nicht als das tautomere Hydroxylaminomethylenanilin, in die Cycloaddition eingetreten ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Förderung des Forschungsvorhabens aufrichtig gedankt. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Oxime als Dipolarophile

5-Methyl-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol (V): Einer Lösung von 1.84 g *Benz-phenylhydrazidchlorid* (I, 7.98 mMol) in 15 ccm *Acetaldoxim* ließ man bei 80° unter Stickstoff 4.0 ccm Triäthylamin (29 mMol) in 7 ccm Benzol innerhalb von 2.5 Stdn. zufließen. Nach weiteren 6 Stdn. bei 80° wurde i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Äther digeriert. Wir saugten von 1.00 g Triäthylammoniumchlorid (91%) ab, verdampften das Lösungsmittel und destillierten im SCHMITT-COUTELLE-Kolben⁷⁾. Das bei 170–200°/0.005 Torr übergehende gelbe Öl wurde in Methylchlorid/Methanol aufgenommen und mit 1.85 g *Pikrinsäure* versetzt. Das Rohpikrat lieferte beim Umlösen aus Aceton/Methanol 2.67 g (72%) *V-Pikrat* in glänzenden gelben, bei 184–187° schmelzenden Nadeln. Die Analysenprobe schmolz bei 187–188° und war mit einem authent. Präparat⁴⁾ in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

$C_{15}H_{14}N_3$ (464.4) Ber. C 54.31 H 3.47 N 18.10 Gef. C 54.42 H 3.51 N 18.38

⁷⁾ W. SCHMITT und G. COUTELLE, Chem. Fabrik 14, 200 [1941].

5-Äthyl-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol (VI): Die analoge Umsetzung mit *Propionaldoxim* war nach 9 Stdn. abgeschlossen. Aus der methanol. Lösung des Hochvak.-Destillats ließen sich 2.73 g *VI-Pikrat* (71%) mit Schmp. 159–162° fällen. Aus Aceton/Äthanol kurze gelbe Stäbchen mit Schmp. 166–167°.

$C_{16}H_{18}N_3C_6H_5N_3O_7$ (478.4) Ber. C 55.23 H 3.79 N 17.57 Gef. C 55.21 H 3.86 N 17.76

5-Isopropyl-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol (VII): 2.09 g *Isobutyraldoxim* (24 mMol) wurden mit 1.85 g *I* (8.0 mMol) und 29 mMol Triäthylamin in 32 ccm Benzol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur saugte man von 91% Triäthylammoniumsalz ab und schüttelte die benzolische Lösung mit 2*n* NaOH und Wasser durch. Die getrocknete Lösung wurde konzentriert und an Aluminiumoxid (WOELM, neutral, Akt.-Stufe II) chromatographiert. Mit Benzol wurde ein öliges Anteil eluiert, der in methanol. Lösung mit 8 mMol *Pikrinsäure* versetzt wurde: 1.71 g *VII-Pikrat* (43%) mit Schmp. 163–163.5°. Aus Methanol gelbe, bei 163.5–164° schmelzende Blättchen.

$C_{17}H_{18}N_3C_6H_5N_3O_7$ (492.4) Ber. C 56.10 H 4.09 N 17.07 Gef. C 56.62 H 4.17 N 16.83

1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (VIII): Wie vorstehend beschrieben, wurden 8.0 mMol *I* mit 24.0 mMol *Benz-syn-aldoxim* und Triäthylamin in Benzol 8 Stdn. gekocht. Man saugte von 74% Triäthylammoniumchlorid ab und isolierte aus Petroläther 0.98 g *VIII* (41%) mit Schmp. 103.5–105° (Lit.⁴⁾: 104.5–106°).

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester (IX)

a) 1.81 g *Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid*⁸⁾ (8.0 mMol) wurden mit 24 mMol *Benz-syn-aldoxim* und 29 mMol Triäthylamin in 32 ccm Benzol 5 Stdn. rückfließend gekocht. Neben 95% Triäthylammoniumchlorid isolierten wir 1.03 g farblose Nadeln (44%) mit Schmp. 169.5–170.5°. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt das Estercarbonyl bei 1738/cm und eine schwache Gerüstschwingung der Triazole bei 1522/cm; C–O 1165 und 1214/cm, arom. CH-Wagging 725 und 766/cm.

$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293.3) Ber. C 69.61 H 5.15 N 14.33 Gef. C 70.13 H 5.33 N 13.47

b) Der siedenden Lösung von 5.0 mMol obigen *Hydrazidchlorids* und von 2.57 g *Benzonitril* (25 mMol) in 15 ccm Benzol ließen wir innerhalb von 1 Stde. 2.5 ccm Triäthylamin in 5 ccm Benzol zufließen. Nach 24stdg. Kochen wurde von 78% Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und der Lösungsrückstand i. Hochvak. destilliert. Das bei 190–230° (Bad)/0.002 Torr übergelende rote Öl kristallisierte teilweise. Aus Benzol/Petroläther kamen 55 mg *IX* (2.3%) mit Schmp. 162–164°; das IR-Spektrum stimmte mit demjenigen obigen Präparats überein.

1.3-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol (X): Die Darstellung aus *Anis-anti-aldoxim* (Schmp. 129–130° (Lit.⁹⁾: 130–130.5°)) folgte der für VIII beschriebenen. Nach Absaugen von 95% Triäthylammoniumsalz wurde überschüss. Oxim mit 2*n* NaOH ausgezogen. Aus kleinem Volumen Benzol kristallisierten 0.60 g *X* mit Schmp. 106.5–108°. Aus der Mutterlauge wurden nach Aufziehen an Aluminiumoxid weitere 1.35 g erhalten (zusammen 75%). Farblose Nadeln mit Schmp. 107–108° (Benzol/Petroläther). IR (KBr): C=N bei 1576/cm, arom. CH-Wagging 691, 698, 746, 763 und 844/cm.

$C_{21}H_{17}N_3O$ (327.4) Ber. C 77.04 H 5.23 N 12.84 Gef. C 77.24 H 5.16 N 12.74

1.3-Diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-1.2.4-triazol (XI): Der siedenden Lösung von 8.00 mMol *I* und 3.93 g (24.0 mMol) *4-Dimethylamino-benzaldoxim* (Schmp. 145–146°;

⁸⁾ D. A. BOWACK und A. LAPWORTH, J. chem. Soc. [London] **87**, 1854 [1905].

⁹⁾ E. BECKMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1689 [1890].

Lit.¹⁰⁾: 144°) in 24 ccm Benzol setzten wir innerhalb von 1.5 Stdn. 29 mMol Triäthylamin in 8 ccm Benzol zu. Nach 5stdg. Kochen und 3 täg. Aufbewahren bei Raumtemperatur saugten wir von 100% Triäthylammoniumchlorid ab und arbeiteten wie üblich auf. Aus Benzol/Petroläther kristallisierten 1.84 g *XI* (68%) in Spießen, die nach Umlösen nahezu farblos waren und bei 133–134° schmolzen. IR (KBr): Starke Aromatenschwingung bei 1600/cm, Triazolgerüst 1537/cm, aromat. CH-Wagging bei 694, 717, 745 und 820/cm.

$C_{22}H_{20}N_4$ (340.4) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46 Gef. C 77.58 H 5.84 N 16.63

1.3-Diphenyl-5-[4-chlor-phenyl]-1.2.4-triazol (*XII*)

a) Wie oben setzten wir 4-Chlor-benz-syn-aldoxim mit *I* und Triäthylamin um. Das an Aluminiumoxid aufgezogene Rohprodukt wurde mit Benzol/Petroläther (1:1) eluiert und erbrachte 0.95 g (36%) noch etwas rötliches Material. Umlösen aus Äthanol unter Kohlezusatz führte zu farblosen Spießen mit Schmp. 139–140° (Lit.⁴⁾: 138–140°).

b) Die Lösung von 2.00 g 2.5-Diphenyl-tetrazol (*IV*) (9.0 mMol) und 4.21 g 4-Chlor-benz-syn-aldoxim (27 mMol) in 30 ccm Anisol wurde 10 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Entfernung des Solvens und überschüss. Oxims ging das Triazol bei 220–240° (Bad)/0.005 Torr als gelbes Öl über. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 2.30 g *XII* (77%) in farblosen Nadeln mit Schmp. 137.5–139°, ohne Depression in der Mischprobe mit authent. Material.

1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (*XIII*): 4.0 mMol *I* wurden mit 2.0 g (12 mMol) 4-Nitro-benz-syn-aldoxim (Schmp. 129–130.5°; Lit.¹¹⁾: 128.5°) und 2 ccm Triäthylamin in 16 ccm Benzol 8 Stdn. gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Aus Methanol kristallisierten 0.41 g *XIII* (30%) in ockerfarbenen, verfilzten, bei 199–200° (Lit.⁴⁾: 200.5–201° schmelzenden Nadeln. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe. IR (KBr): NO_2 1334 und 1517/cm, aromat. CH-Wagging der Phenylreste bei 690, 724 und 772/cm sowie des disubst. Benzolkerns bei 853/cm.

1.3-Diphenyl-5-[pyridyl-(2)]-1.2.4-triazol (*XIV*): In 8.00 mMol *I* und 5.86 g Pyridin-2-aldoxim¹²⁾ (48.0 mMol) in 15 ccm siedendem Benzol ließen wir innerhalb von 2.5 Stdn. 4.0 ccm Triäthylamin einfließen und kochten weitere 5 Stdn. Nach Abdestillieren des Oxim-Überschusses wurde das Triazol bei 140–170° (Bad)/0.001 Torr übergetrieben. Anreiben mit Cyclohexan führte zu 2.09 g (88%) mit Schmp. 108–110°. Eine aus Acetonitril umgelöste Probe schmolz bei 111–112° und war in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authent. *XIV* (Lit.⁴⁾: Schmp. 112–113°) identisch.

Umsetzungen mit Azinen

Benzaldazin: 2.00 g (9.0 mMol) 2.5-Diphenyl-tetrazol (*IV*) und 2.08 g Benzaldazin (10.0 mMol) wurden in 20 ccm Anisol 6 Stdn. rückflußgekocht. Bei einer Badtemperatur bis 150°/0.005 Torr wurde Benzaldazin abdestilliert; bei 160–210° (Bad)/0.005 Torr folgte das Adduktgemisch. Beim Behandeln mit Petroläther kristallisierten 479 mg (18%) 1.3.5-Triphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (*XVIII*). Aus Methylenchlorid/Cyclohexan, dann aus Methanol kamen farblose verfilzte, in Lösung grün fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 141–142°.

$C_{20}H_{17}N_3$ (299.4) Ber. C 80.24 H 5.72 N 14.04

Gef. C 80.41 H 5.60 N 14.07 Mol.-Gew. 305 (osmometr. in Benzol)

Im IR-Spektrum zeigt *XVIII* die NH-Bande bei 3370/cm (CCl_4 -Lösung) und die C=N-Valenzschwingung bei 1565/cm (KBr). Die Behandlung mit äthanolisch-schwefelsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin ergab Benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon, durch IR-Vergleich identifiziert.

¹⁰⁾ O. KNÖFLER und P. BOESSNECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3193 [1887].

¹¹⁾ S. GABRIEL und M. HERZBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2000 [1883].

¹²⁾ P. GRAMMATICAKIS, Bull. Soc. chim. France 1956, 109.

Die Petroläther-Mutterlauge lieferte beim Einengen in mehreren Fraktionen 1.03 g VIII (39%) mit Schmp. 103–104°; Misch-Schmp. und IR-Spektrum dienen der Identifizierung.

Anisaldazin: Nach 8stdg. Rückflußkochen von 3.33 g IV (15.0 mMol) und 4.03 g *Anisaldazin* (15.0 mMol) in 30 ccm Anisol war die Stickstoffentwicklung abgeschlossen. Man ließ erkalten, saugte von 1.25 g Anisaldazin ab, engte i. Vak. ein und trennte weitere 0.58 g des Azins (zus. 6.8 mMol) ab. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 2.15 g grünlichgelbe Nadeln (44%) des *1.3-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazols* (XIX), das nach mehrfachem Umlösen bei 146–147° schmolz; grüne Fluoreszenz in Lösung. IR-Spektrum (KBr): N–H 3195, C=N 1564/cm.

$C_{21}H_{19}N_3O$ (329.4) Ber. C 76.57 H 5.81 N 12.76 Gef. C 76.83 H 6.05 N 12.48

Der Rückstand der Mutterlauge wurde bei 220–255° (Bad)/0.005 Torr destilliert und aus Methylenchlorid/Acetonitril kristallisiert: 1.54 g des zugehörigen aromatischen Triazols X (31%), das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 108–108.5° schmolz.

4-Chlor-benzaldazin: Beim 8.5stdg. Kochen von 8.0 mMol IV und 2.49 g *4-Chlor-benzaldazin* (9.0 mMol) in 20 ccm Anisol wurden 7.9 mMol Stickstoff freigesetzt. 1.28 g des überschüss. Azins (4.6 mMol) kristallisierten aus. Aus dem bei 220–230° (Bad)/0.01 Torr übergehenden goldgelben Öl kristallisierten mit Methylenchlorid/Methanol 2.01 g eines Gemischs von XII und XX. Wiederholtes Umlösen aus Acetonitril führte zu dem bei 138 bis 138.5° schmelzenden *1.3-Diphenyl-5-[4-chlor-phenyl]-1.2.4-triazol*, identisch mit dem oben beschriebenen XII. Beim Umkristallisieren des Mutterlaugen-Rückstandes aus Methanol resultierten die gelblichgrünen Nadeln des *1.3-Diphenyl-5-[4-chlor-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazols* (XX) mit Schmp. 155–156°. IR (KBr): N–H 3320, C=N 1570/cm.

$C_{20}H_{16}ClN_3$ (333.8) Ber. C 71.96 H 4.83 N 12.59

Gef. C 72.05 H 4.77 N 12.53 Mol.-Gew. 330 (osmometr. in Benzol)

Pyridin-2-aldazin: Entsprechend überließen wir 13.5 mMol IV in Gegenwart von 15.0 mMol des Azins dem Zerfall in siedendem Anisol. Die Hochvak.-Destillation und anschließende Kristallisation aus Methanol erbrachte 1.82 g XIV mit Schmp. 108–110°, mit dem aus Pyridin-2-aldoxim erhaltenen Präparat in Misch-Schmp. und IR-Spektrum übereinstimmend.

Weitere CN-Doppelbindungen

Acetimidsäure-äthylester: 1.85 g I (8.0 mMol) und 2.96 g des *Imidsäureester-hydrochlorids* (24 mMol) wurden mit 6.0 ccm Triäthylamin (43 mMol) und 32 ccm Benzol 5 Stdn. gekocht. Die mit Wasser gewaschene Lösung wurde eingengt und auf eine Aluminiumoxid-Säule (WOELM, neutral, Akt.-Stufe II) aufgebracht. Elution mit Benzol/Petroläther (1:1) ergab 735 mg farbloses *5-Methyl-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol* (V) mit Schmp. 94–96°, identisch mit authent. Präparat (Lit.⁴⁾: Schmp. 95–96°). Ausb. 39%.

Benzaldehyd-phenylhydrazon: 3.93 g des *Hydrazons* (20 mMol) wurden mit 2.22 g *Diphenyl-tetrazol* (IV) in 25 ccm Anisol unter Stickstoff 6 Stdn. gekocht. Aus dem i. Vak. abdestillierten Solvens ließen sich durch Benzoylierung 450 mg *Benzanilid* mit Schmp. 161 bis 163° fassen, 23% *Anilin* entsprechend. Das bei 190–230° (Bad)/0.01 Torr übergehende braune Öl wurde in Methylenchlorid an einer Aluminiumoxid-Säule von färbenden Verunreinigungen befreit. Aus Cyclohexan kristallisierten 670 mg *1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol* (VIII) mit Schmp. 101–102°; Ausb. 23%.

Formanilid-oxim: Eine Suspension von 2.04 g *Formanilid-oxim*¹³⁾ (15.0 mMol) und 3.40 g *Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid* (15.0 mMol) in 100 ccm wasserfreiem Benzol

¹³⁾ O. ZWINGENBERGER und R. WALTHER, J. prakt. Chem. (2) 57, 209 [1898].

wurde mit 4.0 ccm Triäthylamin versetzt und 20 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Beim Digerieren des kristallinen Niederschlags mit Eiswasser blieben 1.27 g *1-Phenyl-3-äthoxycarbonyl-1.2.4-triazol-4-oxid* (XXIV) zurück. Nach Umlösen aus Äthanol schmolzen die farblosen Nadeln gegen 160° unter Gasentwicklung, erstarrten dann wieder, um bei 168–170° erneut zu schmelzen; Ausb. 36%. IR (KBr): Estercarbonyl bei 1735, scharfe Aromatenbande bei 1599, CH-Wagging des Phenylrestes bei 751/cm. Der Vergleich des Triazol-N-oxids mit dem zugehörigen Triazol legt nahe, die starke Bande bei 1139/cm der N–O-Bindung zuzuschreiben.

$C_{11}H_{11}N_3O_3$ (233.2) Ber. C 56.65 H 4.75 N 18.02 Gef. C 56.97 H 4.95 N 17.68

Katalytische Hydrierung von XXIV: 0.80 g in 50 ccm Äthylacetat nahmen in Gegenwart von 1 g Raney-Nickel *Wasserstoff* auf. Nach Absaugen und Entfernung des Solvens kristallisierten aus Benzol/Cyclohexan 635 mg farblose Nadeln des *1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylesters* (XXV) mit Schmp. 66–67° (Lit.¹⁴⁾: 72°, Ausb. 85%.

Unabhängige Synthese von XXV: 0.88 g *Oxalsäure-äthylester-[ω-phenylamidrazon]*⁸⁾ (4.25 mMol) in 5 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* wurden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 14 Stdn. gekocht. Nach Einengen kamen aus Benzol/Cyclohexan 0.84 g XXV (91%) in farblosen, bei 66.5–68° schmelzenden Nadeln. Misch-Schmp. und IR-Vergleich sicherten die Übereinstimmung.

$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217.2) Ber. C 60.82 H 5.10 N 19.35 Gef. C 61.12 H 5.14 N 19.47

¹⁴⁾ J. A. BLADIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1814 [1890].