

ROLF HUISGEN, RUDOLF GRASHEY, RENATE KUNZ,
GÜNTER WALLBILICH¹⁾ und ERNST AUFDERHAAR²⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XVII³⁾

Bisaddukte aus Nitriliminin und Carbodiimiden

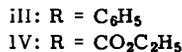
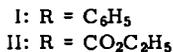
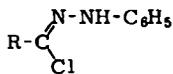
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Januar 1965)

Carbodiimide vereinigen sich mit 2 Äquiv. Nitrilimin zu Bis-[4.5-dihydro-1.2.4-triazol]-spiranen-(5.5'); die NMR-Spektren zeigen die Gleichheit der beiden beteiligten Ringe. Aus 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil und Diphenylnitrilimin läßt sich das 1:2-Addukt aus Diphenyl-carbodiimid und Diphenylnitrilimin unabhängig synthetisieren. Die UV-Absorption der Bis-triazolin-spirane ist anomal kurzweilig, verglichen mit einkernigen Δ^2 -Triazolinen.

A. DIPHENYL-CARBODIIMID

Kumulierte Doppelbindungssysteme mit Heteroatomen zeichnen sich durch hohe dipolarophile Aktivität aus. Isocyanate⁴⁾ und Isothiocyanate⁵⁾ nehmen Diphenylnitrilimin (III) nebeneinander an der CN- und an der CO- bzw. CS-Doppelbindung auf. Mit Schwefelkohlenstoff tritt III zum spirocyclischen Bisaddukt zusammen⁵⁾.



Läßt man Triäthylamin auf die benzolische Lösung des Benz-phenylhydrazidchlorids (I) in Gegenwart von überschüssigem Diphenyl-carbodiimid einwirken, gelangt man in 69-proz. Ausbeute zum Bisaddukt VII des intermediären Diphenylnitrilimins (III). Die vergebliche Suche nach dem 1:1-Addukt legt nahe, daß dieses eine höhere dipolarophile Aktivität entfaltet als das Diphenyl-carbodiimid selbst, m. a. Worten, Diphenylnitrilimin lagert sich rascher an das Monoaddukt an als an das kumulierte Carbodiimid-System.

Diphenylnitrilimin addiert sich an die CN-Doppelbindung der Azomethine⁶⁾ und Isocyanate unter Bildung von Δ^2 -1.2.4-Triazolin-Derivaten⁴⁾. Unter Annahme der gleichen Additionsrichtung sollte dem Monoaddukt von III an Diphenyl-carbodiimid

¹⁾ Aus der Dissertat. G. WALLBILICH, Univ. München 1961.

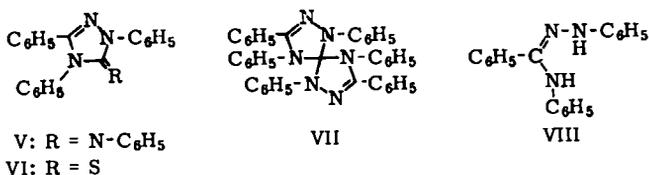
²⁾ Versuche 1963/64.

³⁾ XVI. Mitteil.: R. HUISGEN, E. AUFDERHAAR und G. WALLBILICH, Chem. Ber. **98**, 1476 [1965].

⁴⁾ R. HUISGEN, R. GRASHEY, H. KNUPFER, R. KUNZ und M. SEIDEL, Chem. Ber. **97**, 1085 [1964].

⁵⁾ R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDEL, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 [1962].

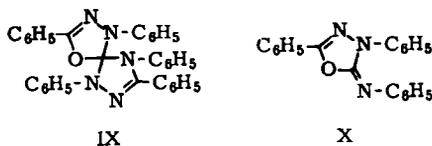
Formel V zukommen. Wir haben das 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil (V) unabhängig synthetisiert. Bei der Umsetzung von Phenylsenföhl mit [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazin (VIII) in siedendem Pyridin erhält man unter H_2S -Entwicklung 46%



V neben 17% des Thions VI. Im IR-Spektrum findet sich die endocyclische CN-Doppelbindung als Schulter bei 1563/cm, während die exocyclische erwartungsgemäß als starke Bande bei 1662/cm erscheint.

Das formale Monoaddukt V vereinigt sich mit Diphenylnitrilimin in Benzol zu 94% des Bisaddukts VII. Schon in der Kälte scheidet sich dabei aus dem Hydrazidchlorid I und Triäthylamin das Triäthylammoniumchlorid ab, was nur bei hochaktiven Dipolarophilen beobachtet wird⁶⁾. Dieser Syntheseweg führt zwangsläufig zur Annahme einer Spiranverknüpfung zweier konstitutionell gleicher Ringe in VII. Im Einklang damit zeigt VII nur *eine* infrarote C=N-Bande bei 1560/cm. Es sei daran erinnert, daß alle Cycloadditionen der Nitrilimine an CN-Doppelbindungen von der Bildung zweier neuer CN-Einfachbindungen begleitet sind; der Additionssinn ist der vom „Prinzip des maximalen σ -Bindungsgewinns“⁷⁾ vorgezeichnete.

Das zentrale Spiran-Kohlenstoffatom ist mit vier Stickstoff-Funktionen verknüpft; von einem Derivat der Orthokohlensäure sollte man leichte saure Hydrolyse erwarten. Für die Stabilität von VII gegenüber Bromwasserstoff in siedendem wäßrigem Dioxan oder gegenüber Polyphosphorsäure bei 100° ist offensichtlich die von 6 Phenylresten ausgeübte sterische Abschirmung verantwortlich. Erst die Einwirkung von wäbr. Bromwasserstoffsäure in Diglykoldimethyläther führt zu 69% des Hydrobromids einer schwachen Base C₃₃H₂₅N₅O. Das Fehlen infraroter Carbonyl- und NH-Banden läßt das 1.3.1'.3'.4'.4'-Pentaphenyl-4-oxa-4'-aza-{bis- $[\Delta^2$ -pyrazolin]-spiran-(5.5')} (IX) erwarten. Die intensitätsschwachen, aber scharfen C=N-Banden bei 1565 und 1632/cm stimmen damit überein; die CN-Valenzschwingung analog substituierter einkerniger Δ^2 -1.2.4-Triazoline wurde früher bei 1550–1568/cm⁴⁾, diejenige einkerniger Δ^2 -1.3.4-Oxadiazoline bei 1620–1652/cm⁵⁾ gefunden.



⁶⁾ Die baseninduzierte HCl-Abspaltung aus Hydrazidchloriden ist reversibel; der Dipolarophil fängt also das Nitrilimin aus einem Dehydrochlorierungs-Gleichgewicht heraus. Diesbezügliche kinetische Untersuchungen von A. ECKELL werden demnächst veröffentlicht.

⁷⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 742, und zwar 750 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633, und zwar 641 [1963].

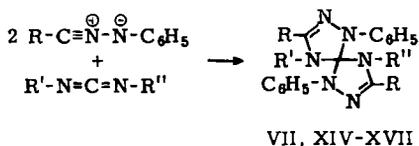
Beweiskräftig im Sinne von IX ist die unabhängige Synthese aus 2.4-Diphenyl-1.3.4-oxadiazolon-(5)-anil (X) und Diphenylnitrilimin, die 44% des gemischten Spirans IX ergibt. Bei der Hydrolyse von VII zu IX dürfte sich der Anilin-Verlust wohl auf der Stufe des Kations XI ereignen; auf die Protonierung von VII in der 2-Stellung folgt die Ringöffnung zwischen N-4 und C-5. Im Anschluß an die Amidin-Hydrolyse tritt über den Carbonhydrazid-Sauerstoff Recyclisierung zu IX ein.



Das bei der VII-Hydrolyse zunächst isolierte Hydrobromid liefert mit Base die Spiroverbindung IX, die wiederum mit kalter Bromwasserstoffsäure in Diglykoldimethyläther das Salz zurückgibt. Dennoch leitet sich vermutlich das Hydrobromid nicht von IX ab, wie das IR-Spektrum nahelegt. Die kräftige scharfe Bande bei 1688/cm scheint uns besser der C=N-Bindung der Hydrazidsäureester-Gruppe im Triazoliumsalz XIII zu entsprechen als einem Hydrazid-Carbonyl in XII.

B. ANDERE CARBODIIMID-ADDUKTE

Neben Diphenylnitrilimin haben wir auch das aus II⁸⁾ mit Base hervorgehende C-Äthoxycarbonyl-N-phenyl-nitrilimin (IV) mit Carbodiimiden umgesetzt. Dicyclohexyl-, Diisopropyl- und Methyl-phenyl-carbodiimid dienten als weitere Komponenten. Trotz Carbodiimid-Überschuß lassen sich in allen Fällen dem Spiran VII analoge Nitrilimin-Bisaddukte fassen (Tab.). Die Ausbeuten an XV–XVII dürften verbesserungsfähig sein.



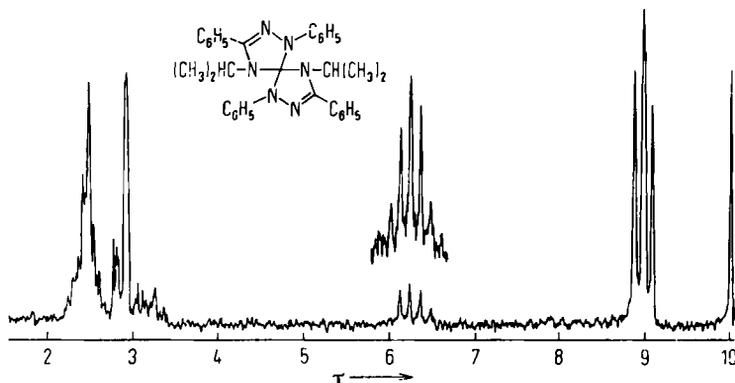
Formel	R	R'	R''	% Ausb.	Schmp.	IR: C=N (cm ⁻¹)
VII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	69	174–175°	1560
XIV	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	74	253.5–254°	1565
XV	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	31	221–223°	1564
XVI	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	19	175–176°	1563
XVII	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	24	169–170°	1558

Der Konstitutionsbeweis der weiteren Vertreter dieser neuartigen Bis-[Δ²-1.2.4-triazolin]-spirane gründet sich neben Analyse und Molekulargewicht auf die spektralen

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

Eigenschaften. Stets findet sich die scharfe mittelstarke C=N-Valenzschwingungsbande bei 1558–1565/cm wie bei den monocyclischen Δ^2 -1.2.4-Triazolinen⁴⁾. Die Spiroverbindung XVI besitzt *eine* scharfe Carbonylbande bei 1725/cm, wie es die Carbonestergruppen in einem aus gleichen Hälften zusammengesetzten Molekül erwarten lassen. Dagegen findet sich bei der infraroten Carbonylschwingung in XVII – hier tragen die beiden Molekülhälften unterschiedliche Reste – eine Aufspaltung angedeutet.

Aufschlußreicher noch sind die Protonenresonanzspektren. Abbild. 1 lehrt, daß in XV die beiden Isopropylreste *gleichartig* gebunden vorliegen. Für die beiden tertiären Protonen erscheint bei 6.25 τ ein symm. Septett ($J = 7.0$ Hz), den 6 benachbarten Wasserstoffatomen entsprechend. Dagegen treten für die Methylgruppen zwei Dubletts bei 8.94 und 9.05 τ auf, die sich in einem Signal überlappen. Die Inspektion des Modells mit seinen senkrecht aufeinanderstehenden Ringebenen überzeugt davon, daß die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes nicht gleichwertig im Sinne der chemischen Verschiebung sind.

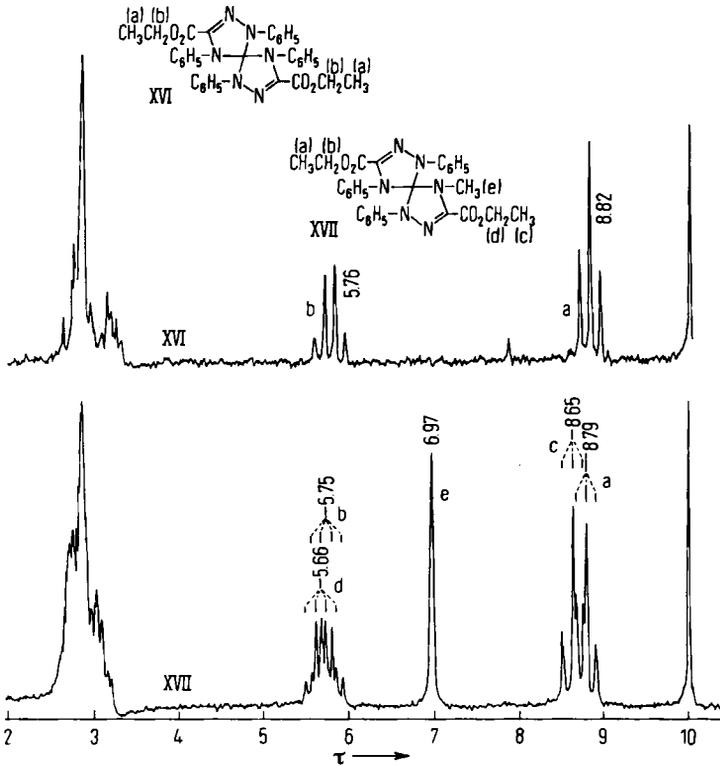


Abbild. 1. NMR-Spektrum des 4,4'-Diisopropyl-1.3.1'.3'-tetraphenyl-{bis-[Δ^2 -1.2.4-triazolin]-spirans-(5.5') } (XV) bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Nicht minder klar geht das *identische Bindungssystem* der beiden Carbonestergruppen in XVI aus dem scharfen Triplet und Quadruplett der Äthylreste bei 8.82 bzw. 5.76 τ hervor (Abbild. 2). Mit dem Austausch eines *N*-Phenyls gegen eine *N*-Methylgruppe wird die Bindungsweise der beiden Estergruppen im Spiran XVII *verschiedenartig*. Das Protonenresonanzspektrum läßt unterschiedliche Äthylsignale klar erkennen, wobei der Vergleich mit XVI eine Zuordnung ermöglicht.

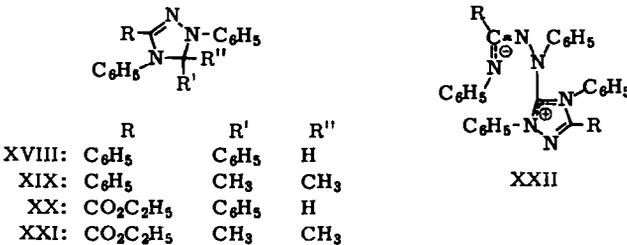
C. DIE LICHTABSORPTION DER BIS-[Δ^2 -1.2.4-TRIAZOLIN]-SPIRANE

In den Bis-[Δ^2 -1.2.4-triazolin]-spiranen-(5.5') sind die beiden Ringe über ein gemeinsames tetraedrisches Zentrum verbunden. Diese Spirane beherbergen also zweimal das chromophore System des Δ^2 -1.2.4-Triazolins. Die Erwartung, daß die Lichtabsorption der Spirane, mit halber molarer Extinktion aufgetragen, derjenigen entsprechend substituierter einkerniger Δ^2 -1.2.4-Triazoline gleichkommt, erfüllt sich nicht (Abbild. 3 und 4).

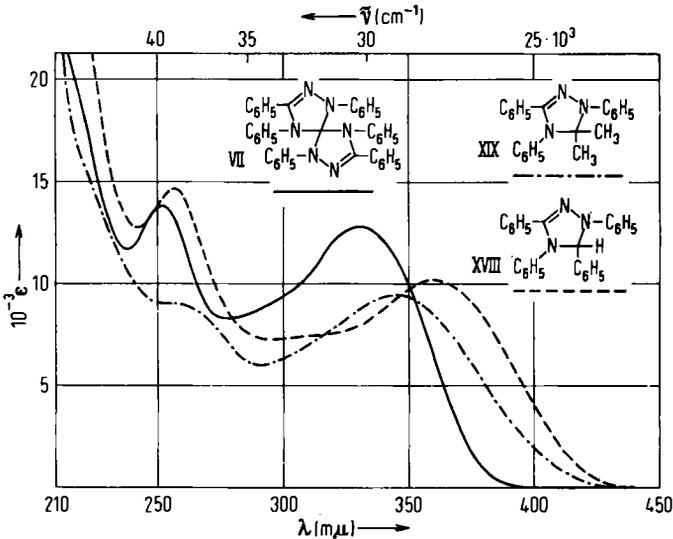


Abbild. 2. NMR-Spektren der Bis-triazolin-spirane XVI und XVII bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard

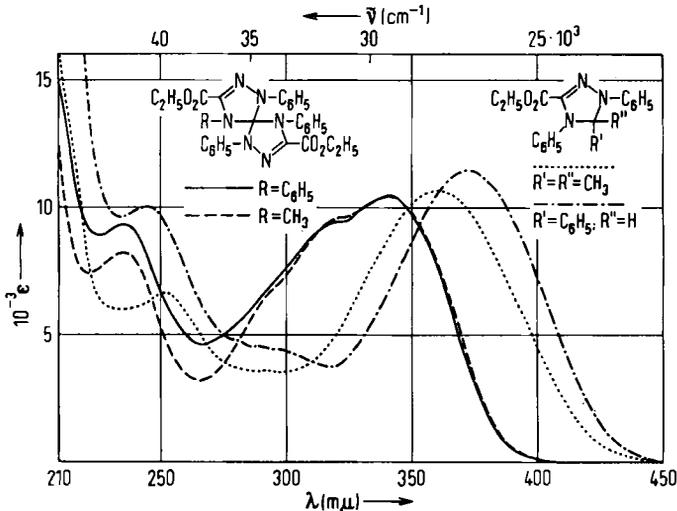
Vielmehr findet sich die langwellige Absorptionsbande der Bis-triazolin-spirane, die Phenyl oder Äthoxycarbonyl in 3.3'-Stellung tragen, um 16 bzw. 20 μ hypsochrom verschoben, wenn man jeweils mit dem monocyclischen 5.5-Dimethyl-triazolin (XIX bzw. XXI) vergleicht. Insbesondere die durch Doppelbande charakterisierte Absorptionskurve von XVI und XVII ist von ganz anderem Habitus. Die Lichtabsorption ist so verschieden, daß man ohne die oben vorgetragenen soliden Beweise an der Konstitution der 2:1-Addukte zweifeln würde.



Da nur die Bis-triazolin-spirane, nicht aber die Triazolone XVIII–XXI, Abkömmlinge der Orthokohlensäure sind, ist auch die zwitterionische Formel XXII diskussions-



Abbild. 3. Lichtabsorption des 3,3'-phenyl-substituierten Bis-[Δ^2 -1.2.4-triazolin]-spirans VII (halbe molare Extinktion aufgetragen) und der monocyclischen Vergleichsverbindungen XVIII und XIX in Äthanol



Abbild. 4. Lichtabsorption der 3,3'-äthoxycarbonyl-substituierten Bis-[Δ^2 -1.2.4-triazolin]-spirane XVI und XVII (halbe molare Extinktion aufgetragen) und der monocyclischen Triazoline XX und XXI in Äthanol

wert. Ein mobiles Gleichgewicht solcher Betainformeln würde dabei die Gleichheit der Reste R im Kernresonanzspektrum garantieren. Die geringe Basizität scheint uns gegen diese Formulierung der 2:1-Addukte zu sprechen; mit wässrigen Säuren findet keine Salzbildung statt. Außerdem schließen sich die IR-Spektren der Spirane denen der Δ^2 -Triazoline eng an.

Verschiebung von Absorptionsbanden nach kürzeren Wellen beobachtet man häufig bei sterischer Mesomeriehemmung. Das Molekülmodell der hochsubstituierten Bis-triazolin-spirane läßt zwar eine geringe Rotationseinschränkung der 1.4.1'.4'-ständigen Phenyle, aber keine Planaritätsbehinderung innerhalb der beiden Ringebenen des Spirans erkennen. Die 3- und 4-ständigen Substituenten behindern sich gegenseitig, aber nicht nur in den Spiranen, sondern auch in den einkernigen Modellverbindungen XVIII—XXI. Beim Übergang von XVI zu XVII wirkt sich der Ersatz der 4-Phenyl- gegen die 4-Methylgruppe in der langwelligen Absorptionsbande gar nicht aus (Abbild. 4).

Eine induktive Wechselwirkung von isolierten π -Bindungssystemen innerhalb des gleichen Moleküls führt erfahrungsgemäß stets zu *bathochromer* Verschiebung der Absorption. Eine Illustration bietet möglicherweise der Vergleich der 5-Phenyl-triazoline XVIII und XX mit den 5.5-Dimethyl-Derivaten XIX und XXI; die langwellige Absorptionsbande der 5-Phenylverbindungen ist bei unverändertem Kurvenhabitus um 14 bzw. 12 $m\mu$ bathochrom verschoben. Die Frage, ob *eine* Phenyl- oder *zwei* Methylgruppen in 5-Position die Einstellung der 1- und 4-ständigen Phenyle in die Triazolin-Ringebene stärker behindern, bleibt allerdings offen.

Die Modellbetrachtungen werden durch zwei Faktoren erschwert; a) Die Kovalenzradien der Stuart-Briegleb-Modelle bleiben hinter den van der Waals-Radien zurück; b) die Stützeffekte („buttressing effect“) benachbarter Substituenten sind in hochsubstituierten Verbindungen schwer abzuschätzen. Wir halten es immerhin für möglich, daß in den Bis-triazolin-spiranen ein neues Phänomen intramolekularer Beeinflussung chromophorer Systeme vorliegt.

Unser Dank gilt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung des Arbeitsprogramms. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren verdanken wir Herrn H. HUBER, die der UV-Spektren Fräulein H. WOLETZ, die Mikroanalysen Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diphenylnitrilimin und Diphenyl-carbodiimid

1.3.4.1'.3'.4'-Hexaphenyl-{bis- $[\Delta^2$ -1.2.4-triazolin]-spiran-(5.5')} (VII): 4.614 g *Benz-phenylhydrazid-chlorid* (I, 20.0 mMol) wurden mit 17.5 g frisch vorbereitetem und durch Destillation gereinigtem *Diphenyl-carbodiimid*⁹⁾ (90 mMol) und 8 ccm Triäthylamin (57.5 mMol) in 35 ccm wasserfreiem Benzol unter Stickstoff 82 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt; 92% Triäthylammoniumchlorid hatten sich abgeschieden. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck, zuletzt i. Hochvak. von Solvens und überschüssigem Dipolarophil befreit. Beim Digerieren mit Äther/Methanol kristallisierte der Rückstand langsam: 4.05 g VII (69%) mit Schmp. 164 bis 168° nach Sintern gegen 148°. Eine geringfügige, hartnäckige Verunreinigung, die nicht einmal die Analysenwerte beeinträchtigte, ließ sich an einer Säule aus neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) beseitigen, wobei mit Methylenchlorid eluiert wurde. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol erreichten die farblosen mikrokristallinen Drusen den Schmp. 174 bis 175°. IR (KBr): Mittelstarke, scharfe C=N-Bande bei 1560/cm; starke Aromatenbanden bei 1493 und 1595/cm; nur arom. CH bei 3030/cm, arom. CH-Wagging bei 695, 747, 753 (Schulter) und 764/cm.

C₃₉H₃₀N₆ (582.7) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42

Gef. C 80.76 H 5.36 N 14.61 Mol.-Gew. 595 (osmometr. in Benzol)

⁹⁾ R. ROTTER, Mh. Chem. 47, 353 [1926].

Ein weiterer Versuch mit 10 mMol *I*, 15 mMol *Diphenyl-carbodiimid* und 29 mMol Triäthylamin, in 25 ccm Benzol 3 Stdn. rückfließend gekocht und 20 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, gab 57% *VII*.

Bei der Suche nach evtl. 1:1-Addukt wurden aus der Mutterlauge des Hauptversuchs 0.66 g isoliert, die aus Acetonitril in farblosen, bei 164–165° schmelzenden Blöckchen kamen. Die Verbindung ist zwar isomer mit dem Monoaddukt *V*; es handelt sich aber wahrscheinlich um ein *Diphenyl-carbodiimid-Dimeres* unbekannter Konstitution. IR (KBr): Starke Doppelbanden bei 1678 und 1703/cm.

$C_{26}H_{20}N_4$ (388.5) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42

Gef. C 80.44 H 5.33 N 14.44 Mol.-Gew. 386 (osmometr. in Chloroform)

1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil (V): 1.44 g [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazin¹⁰⁾ (VIII, 5.0 mMol) wurden mit 1.00 ccm Phenylsenföhl (8.4 mMol) in 20 ccm absol. Pyridin 5 Stdn. gekocht, wobei Schwefelwasserstoff entwich. Der Rückstand nach Einengen i. Vak. kristallisierte aus Acetonitril: 604 mg farbloses *V*. Die Mutterlauge lieferte mit Methanol 1.01 g eines Kristallgemisches, das aus Methylenchlorid an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert wurde. Aus den ersten Eluaten isolierten wir 275 mg (17%) *1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolthion-(5)* (VI) in farblosen, bei 187–189° schmelzenden Nadeln; diese stimmten in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einem Präparat aus Diphenylnitrilimin und Phenylsenföhl⁵⁾ überein. Weiteres Eluieren mit Methylenchlorid/Essigester (1:1) erbrachte noch 290 mg *V*, dessen Ausbeute damit auf 46% stieg.

Das aus Methylenchlorid/Methanol umgelöste und getrocknete *V* zeigte eine Phasenumwandlung bei 130–131°, um bei 134–135° zu schmelzen; das wiedererstartete Material schmolz sogleich scharf bei 134–135°. IR (KBr): Starke Aromatenbande bei 1595/cm und ebenso intensive C=N-Bande bei 1662/cm; arom. CH-Wagging bei 692, 753 und 762/cm.

$C_{26}H_{20}N_4$ (388.5) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42 Gef. C 80.60 H 5.40 N 14.40

Erfolglos waren Versuche, das *Anil V* aus VIII und Phenylisocyanid-dichlorid thermisch oder unter Basenkatalyse zu erhalten. Ein Austausch des Schwefels in VI gegen den Phenylimino-Rest gelang auch bei 5stdg. Kochen mit Anilin und Anilin-hydrochlorid nicht; das *Thion VI* wurde zurückisoliert. Die Umsetzung von VIII mit Phenylsenföhl in Dimethylformamid oder in Dimethylsulfoxid erbrachte das *Thion VI* in hoher Ausbeute. Aus [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazin (VIII) und Phenylisocyanat in siedendem Acetonitril erhielt man nicht *V*, sondern lediglich 92% *1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5)* mit Schmp. 217–219° (Lit.⁴⁾: 223–224°); die IR-Spektren sind identisch.

Unabhängige Synthese des Spirans VII: 339 mg *I* (1.47 mMol) und 544 mg *V* (1.40 mMol) wurden mit 1.0 ccm Triäthylamin (7.2 mMol) in 8 ccm Benzol unter Stickstoff 2 Tage gerührt, wobei rasche Salzabscheidung erfolgte. Nach Absaugen von 189 mg Triäthylammoniumchlorid (98%) brachten wir i. Vak. zur Trockne. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 745 mg fast farblosere Kristalle mit Schmp. 171–173°; die Identität mit dem *Bisaddukt VII* wurde durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich gesichert. Weitere 20 mg aus der Mutterlauge steigerten die Ausbeute auf 94%.

Hydrolyse des Bisaddukts VII: 1.166 g VII (2.00 mMol) wurden mit 15 ccm Diglykoldimethyläther und 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 8 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Erkalten erhielt man durch Absaugen, Waschen mit Diglykoldimethyläther und anschließend mit Äther 815 mg hellbrauner Kristalle, die nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol in Gegenwart von etwas HBr farblos waren und bei 231–232° unter Zers. schmolzen. Vermutlich

¹⁰⁾ R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. 94, 2503 [1961].

handelt es sich um das in 69-proz. Ausbeute gebildete *Bromid XII* oder *XIII*. IR (KBr): Kräftige Banden bei 1688 und 1564/cm; starke Aromatenschwingungen bei 1504 und 1603/cm; Banden im Wagginggebiet bei 687, 724, 745 und 758/cm. In der Chloroformlösung findet man die 1564-Bande in ein Dublett bei 1554 und 1573/cm aufgespalten.

$C_{33}H_{26}N_5O]Br$ (588.5) Ber. C 67.34 H 4.45 N 11.90 Gef. C 67.23 H 4.48 N 11.83

300 mg *Bromid* wurden in warmem Äthanol gelöst und in 2*n* NaOH — schon Wasser genügt zur Hydrolyse — eingegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt (im wäßrigen Filtrat ließen sich nach Ansäuern mit Salpetersäure Bromionen mit Silbernitrat nachweisen), getrocknet und aus Methylenchlorid/Acetonitril umkristallisiert. Unter Aufarbeitung der Mutterlauge gelangte man zu 245 mg (96%) des 1.3.1'.3'.4'-*Pentaphenyl-4-oxa-4'-aza*-{*bis*-[Δ^2 -*pyrazolin*]-*spirans*-(5.5')} (IX) mit Schmp. 160—162° (Zers.); nach weiterem Umlösen aus Acetonitril zersetzte sich das farblose Kristallpulver bei 164—164.5°. IR (KBr): Die beiden schwachen C=N-Banden bei 1565 und 1632/cm flankieren die Aromatenbande bei 1597/cm; der CH-Waggingbereich ist dem von VII ähnlich.

$C_{33}H_{25}N_5O$ (507.6) Ber. C 78.08 H 4.96 N 13.80

Gef. C 78.00 H 4.92 N 13.73 Mol.-Gew. 504, 512 (osmometr. in Benzol)

Die Spiroverbindung IX löste sich nicht in wäßr. HBr; versetzte man aber die Lösung von IX in Diglykoldimethyläther in der Kälte mit einigen Tropfen 48-proz. *Bromwasserstoffsäure*, so kristallisierten 86% des bei 231—233° (Zers.) schmelzenden *Hydrobromids XII* (*XIII*) aus.

Unabhängige Synthese des Spirans IX: 1.88 g 2.4-*Diphenyl-1.3.4-oxadiazolon*-(5)-*anil*^{4,11)} (X, 6.00 mMol) und 1.61 g I (6.98 mMol) wurden mit 3 ccm Triäthylamin in 15 ccm Benzol 12 Stdn. unter Rühren gekocht. Man filtrierte vom Triäthylammoniumchlorid (100%) und engte i. Vak. ein. Die Methanollösung des Rückstandes erbrachte mit Pikrinsäure 305 mg des bei 140—142° (Zers.) schmelzenden *X-Pikrats*. Der Rückstand der von Pikrinsäure befreiten Mutterlauge lieferte aus Methylenchlorid/Methanol in mehreren Anteilen 1.22 g *Cycloaddukt IX* (44%, bez. auf umgesetztes X) mit Schmp. 161—163° (Zers.); Misch-Schmp. und IR-Vergleich bewiesen die Identität.

Andere Carbodiimid-Addukte

4.4'-*Dicyclohexyl-1.3.1'.3'-tetraphenyl*-{*bis*-[Δ^2 -1.2.4-*triazolin*]-*spiran*-(5.5')} (XIV): 1.154 g I (5.00 mMol) und 5.15 g *Dicyclohexyl-carbodiimid* (25 mMol) wurden in 10 ccm trockenem Benzol mit 2.0 ccm Triäthylamin (14.5 mMol) 3 Tage unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Man saugte von 570 mg Triäthylammoniumchlorid (83%) ab und befreite i. Hochvak. von überschüssigem Carbodiimid. Der kristalline Rückstand kam aus Methylenchlorid/Methanol in blaßgelben Nadeln (1.11 g, 74%), die nach Umlösen aus Cyclohexan farblos waren und bei 253.5—255° schmolzen. IR (KBr): Aromatenbande bei 1603/cm stark, C=N 1565/cm, CH-Wagging der Phenylreste bei 691, 703, 743 und 751/cm.

$C_{39}H_{42}N_6$ (594.8) Ber. C 78.75 H 7.12 N 14.13 Gef. C 78.64 H 7.26 N 14.05

In einem weiteren Versuch wurden 5.0 mMol I mit 9.7 mMol *Dicyclohexyl-carbodiimid* und 18 mMol Triäthylamin in 12 ccm Benzol 4 Stdn. gekocht und 2 Tage bei 20° aufbewahrt; die Aufarbeitung erbrachte 46% XIV.

4.4'-*Diisopropyl-1.3.1'.3'-tetraphenyl*-{*bis*-[Δ^2 -1.2.4-*triazolin*]-*spiran*-(5.5')} (XV): *Diisopropyl-carbodiimid* wurde, wie für die Dicyclohexylverbindung beschrieben, mit I und Triäthylamin in siedendem Benzol umgesetzt. Aus Äthanol kamen 31% XV in elfenbeinfarbenen

¹¹⁾ M. FREUND und E. KÖNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2869 [1893].

Kristallen mit Schmp. 221–223°. IR (KBr): CH₃ 2860 und 2940/cm, arom. Kern 1603/cm (stark), C=N 1564/cm, arom. CH-Wagging bei 691, 700, 744 und 749 (Schulter)/cm.

C₃₃H₃₄N₆ (514.7) Ber. C 77.01 H 6.66 N 16.33

Gef. C 76.89 H 6.94 N 16.49 Mol.-Gew. 513, 511 (kryoskop. in Exalton)

1.4.1'.4'-Tetraphenyl-3.3'-bis-äthoxycarbonyl-{bis-[Δ²-1.2.4-triazolin]-spiran-(5.5')} (XVI): 2.26 g (9.97 mMol) Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid (II)⁸⁾ und 2.45 g frisch bereitetes Diphenyl-carbodiimid (12.6 mMol) wurden mit 4.7 ccm Triäthylamin in 75 ccm Benzol 19 Stdn. rückflußgekocht, wobei sich 1.09 g Triäthylammoniumchlorid (80%) abschieden. Die eingeengte benzolische Lösung wurde an einer Aluminiumoxid-Säule (Woelm, neutral, Akt.-Stufe II) aufgezogen und mit Benzol/Petroläther eluiert. Aus Benzol/Petroläther kristallisierten 550 mg XVI (19%) in farblosen Drusen vom Schmp. 175–176°. IR (KBr): Scharfes Estercarbonyl bei 1725/cm, C=N 1563/cm (stark), C–O 1135 und 1191/cm, arom. CH-Wagging 688, 699, 736, 747 und 764/cm.

C₃₃H₃₀N₆O₄ (574.6) Ber. C 68.97 H 5.26 N 14.63

Gef. C 69.24 H 5.40 N 14.57 Mol.-Gew. 580 (osmometr. in Benzol)

Nach weiterem Eluieren des Aluminiumoxids mit Äthylacetat/Äthanol (4:1) ließ sich Diphenylharnstoff mit Schmp. 239–240° (Mischprobe) isolieren.

4-Methyl-1.1'.4'-triphenyl-3.3'-bis-äthoxycarbonyl-{bis-[Δ²-1.2.4-triazolin]-spiran-(5.5')} (XVII): Das polymerisationsfreudige¹²⁾ Methyl-phenyl-carbodiimid wurde in situ umgesetzt. Die Lösung von 1.25 g N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff (7.5 mMol) in 45 ccm Benzol wurde mit der gepulverten Mischung von je 5 g Quecksilberoxid und Calciumchlorid 5 Min. unter Schütteln bis fast zum Sieden erhitzt. Man saugte ab, wusch mit Benzol nach und versetzte die Lösung mit 1.13 g II (5.0 mMol) und 4.0 ccm Triäthylamin. Nach 6stdg. Rückflußkochen und 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde von 68% Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, eingeengt und, wie für XVI beschrieben, durch Chromatographie aufgearbeitet: 305 mg XVII (24%) in blaßgelben, bei 169–170° schmelzenden Nadelchen (Benzol/Petroläther). IR (KBr): C=O 1717/cm mit Schulter bei 1727/cm, C=N 1558/cm; arom. CH-Wagging nach fallender Stärke: 752, 745, 700, 690, 762, 736/cm.

C₂₈H₂₈N₆O₄ (512.6) Ber. C 65.61 H 5.51 N 16.40

Gef. C 65.71 H 5.61 N 16.15 Mol.-Gew. 500 (osmometr. in Benzol)

Auch hier erbrachte weiteres Eluieren der Aluminiumoxid-Säule mit Essigester/Äthanol 470 mg N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff in farbl. Blättchen mit Schmp. 151°.

Modelle für Spektralvergleich

1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XVIII)⁴⁾.

5.5-Dimethyl-1.3.4-triphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol (XIX): 2.31 g I (10.0 mMol) wurden mit 5 g Aceton-anil¹³⁾ und 3.5 ccm Triäthylamin in 20 ccm Benzol unter Stickstoff 94 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 1.28 g Triäthylammoniumchlorid und 2.99 g XIX (91%) mit Schmp. 108–111°; nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol schmolzen die lebhaft grün fluoreszierenden Nadelchen bei 112.5–113.5°. IR (KBr): C=N 1568/cm.

C₂₂H₂₁N₃ (327.4) Ber. C 80.70 H 6.47 N 12.84 Gef. C 80.40 H 6.55 N 12.75

1.4.5-Triphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester (XX): 2.27 g II (10.0 mMol) wurden mit 3.62 g Benzalanilin (20 mMol) und 25 mMol Triäthylamin in 25 ccm absol.

¹²⁾ K. HARTKE, Angew. Chem. 74, 214 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 212 [1962].

¹³⁾ J. C. JOCHIMS, Chem. Ber. 96, 990 [1963].

Benzol 69 Stdn. bei 20° gerührt. Neben 1.30 g Triäthylammoniumsalz (95%) isolierten wir 2.42 g (65%) grüngelbe derbe Tafeln, die nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol bei 140.5–141.5° schmolzen. IR (KBr): C=O 1727/cm, C=N 1565/cm.

$C_{23}H_{21}N_3O_2$ (371.4) Ber. C 74.37 H 5.70 N 11.31 Gef. C 74.44 H 5.96 N 11.09

5.5-Dimethyl-1.4-diphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester (XXI): Die analoge Umsetzung von 10 mMol *II* mit 5 g *Aceton-anil* und 25 mMol Triäthylamin in 20 ccm Benzol, 61 Stdn. bei 20° gerührt, erbrachte 2.68 g (83%) des Triazolins in blaßgelben, grünstichigen Nadeln, die in Lösung stark blaugrün fluoreszieren; Schmp. 63.5–64.5° (Cyclohexan/Petroläther). IR (KBr): C=O 1725/cm, C=N 1568/cm.

$C_{19}H_{21}N_3O_2$ (323.4) Ber. C 70.56 H 6.55 N 13.00 Gef. C 70.82 H 6.73 N 13.14

[36/65]