

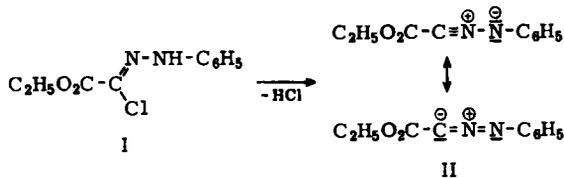
ROLF HUISGEN und ERNST AUFDERHAAR <sup>1)</sup>1.3-Dipolare Cycloadditionen, XVIII <sup>2)</sup>**Die Umsetzung des Phenyl-cyanamids  
mit C-Äthoxycarbonyl-N-phenyl-nitrilimin**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

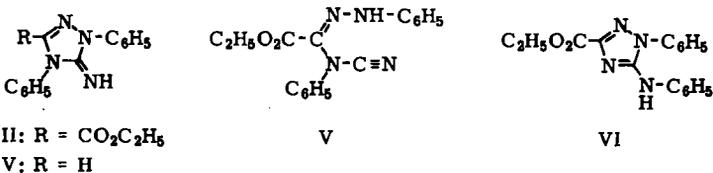
(Eingegangen am 28. Januar 1965)

*N*-Phenyl-cyanamid tritt mit dem genannten Nitrilimin zum 1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imin-carbonsäure-(3)-äthylester zusammen. Die Anlagerung eines weiteren Äquiv. Nitrilimin führt zu 2 isomeren Bisaddukten; Abbau und spektrale Befunde lehren, daß diese nur *einen* Ring enthalten. Ein labiles Bis-triazolin-spiran wird als Vorstufe beider Isomeren postuliert.

Behandelt man Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid (I)<sup>3)</sup> in Gegenwart von 2.5 Äquiv. *N*-Phenyl-cyanamid in siedendem Benzol mit Triäthylamin, so erhält man bis zu 11 % einer Base C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> und bis zu 37% an zwei isomeren, nicht in 2*n* HCl löslichen Verbindungen C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. In der Base liegt ein 1:1-Addukt des C-Äthoxycarbonyl-*N*-phenyl-nitrilimins (II) und des Phenyl-cyanamids vor, während die Isomeren C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 2:1-Addukte sind.



Die Hydrolyse des 1:1-Addukts in starker Salzsäure ist von Decarboxylierung begleitet und ergibt 1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imin (IV). Diese Verbindung wurde erstmals von F. KROLLPFEIFFER und E. BRAUN<sup>4)</sup> aus einem 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-Abkömmling mit Natriumalkoholat erhalten, aber nicht erkannt. Der Konstitutionsbeweis der Base IV findet sich in der Mittelteil. XVI<sup>5)</sup> beschrieben.



1) Versuche 1963/64.

2) XVII. Mittelteil.: R. HUISGEN, R. GRASHEY, R. KUNZ, G. WALLBILICH und E. AUFDERHAAR, Chem. Ber. 98, 2174 [1965], vorstehend.

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

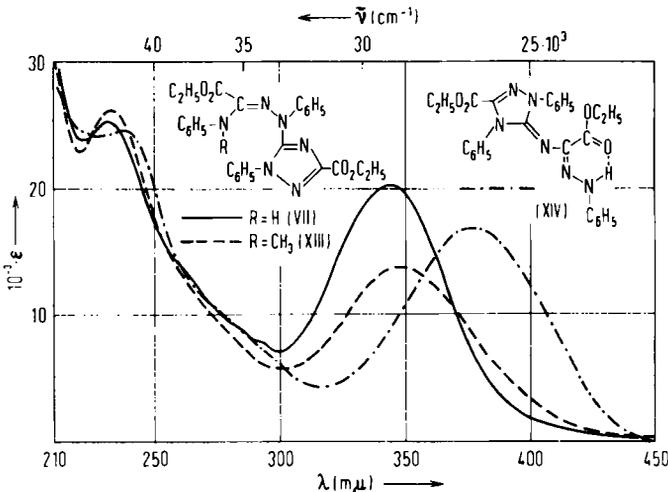
4) Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 89 [1937].

5) R. HUISGEN, E. AUFDERHAAR und G. WALLBILICH, Chem. Ber. 98, 1476 [1965].

Das IR-Spektrum von IV zeigt neben der NH-Absorption eine starke Bande bei 1632/cm und eine mittelstarke bei 1564/cm, die wir im Einklang mit früheren Erfahrungen der exo- und endocyclischen CN-Doppelbindung zuschreiben. Daß sich diese IR-Absorptionen auch beim 1:1-Addukt selbst (1619 und 1552/cm), begleitet von der Estercarbonyl-Bande bei 1720/cm, finden, spricht gegen eine Änderung des Ringgerüsts im Zuge der sauren Hydrolyse. Im Monoaddukt muß somit der Carbonester III vorliegen.

Die Base III erscheint formal als Nitrilimin-Addukt der tautomeren Carbodiimid-Form des Phenyl-cyanamids. Über diese Tautomerie ist wenig bekannt. Angeblich soll in organischen Solventien neben dem Cyanamid eine merkliche Gleichgewichtskonzentration von  $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$  auftreten<sup>6)</sup>. Neben einer Cycloaddition an die  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung des Phenyl-carbodiimids könnte III auch über die offenkettige Verbindung V entstehen. NH-Additionen an Nitrilimine sind bekannt<sup>7)</sup>; gewöhnlich sind solche XH-Anlagerungen an 1.3-Dipole allerdings langsamer als 1.3-Cycloadditionen an Mehrfachbindungen. Daß das Addukt von II an die CN-Dreifachbindung des Phenyl-cyanamids, nämlich das Triazol VI, nicht auftritt, ist kein Widerspruch. Die dipolarophile Aktivität der CN-Dreifach- steht hinter der der CN-Doppelbindung erheblich zurück.

Das 1:1-Addukt III liefert bei erneuter Einwirkung des Nitrilimins II in Benzol in 74-proz. Ausbeute die oben erwähnten nichtbasischen 2:1-Addukte; III ist also wohl Primärprodukt. Die bevorzugte Bildung solcher 2:1-Addukte auch in Gegenwart überschüssigen Phenyl-cyanamids lehrt, daß das Monoaddukt III über ein besonders aktives dipolarophiles Strukturelement verfügt, vermutlich die exocyclische CN-Doppelbindung. Über eine solche werden ja auch die Nitrilimin-Bisaddukte der Carbodiimide<sup>2)</sup> gebildet.



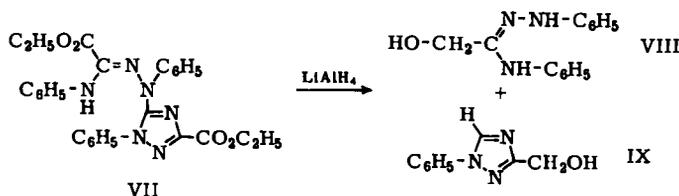
UV-Absorption der isomeren Addukte  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$  (VII und XIV) und des Methylierungsprodukts XIII in Äthanol

<sup>6)</sup> A. FRANSSEN, Bull. Soc. chim. France **43**, 177 [1928].

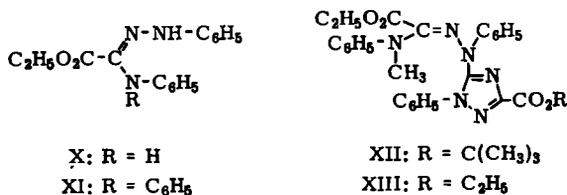
<sup>7)</sup> R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. **94**, 2503 [1961].

Die Lichtabsorption der isomeren 2:1-Addukte (Abbild.) weicht von derjenigen der Bis- $[\Delta^2\text{-}1.2.4\text{-triazolin}]$ -spirane (S. 2179) zu stark ab, um eine strukturelle Analogie nahezulegen. Die Spektren der beiden Bisaddukte unterscheiden sich vor allem in der langwelligen Bande. Das gelbe Isomere weist bei  $378\text{ m}\mu$ , das farblose bei  $345\text{ m}\mu$  ein Absorptionsmaximum auf. Laut IR- und NMR-Spektren sind die Carbonesterfunktionen in den beiden Isomeren verschiedenartig gebunden; beide enthalten eine NH-Gruppe.

Das mengenmäßig vorherrschende farblose Isomere mit Schmp.  $153\text{--}154^\circ$  liefert bei der sauren Hydrolyse Anilin. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid sichert die Konstitution im Sinne des Triazol-Derivats VII. Als Ergebnis einer hydrierenden Spaltung werden *N,N'*-Diphenyl-glykolsäure-amidrazon (VIII) und 3-Hydroxymethyl-1-phenyl-1.2.4-triazol (IX) gefaßt.



Das kristalline Amidrazon VIII läßt sich aus I über das Anilid-phenylhydrazon X mit Lithiumaluminiumhydrid unabhängig darstellen. Die Reduktion des 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylesters<sup>8)</sup>, ebenfalls mit komplexem Hydrid ausgeführt, bietet einen eindeutigen Weg zu IX. Obwohl uns für die Hydrogenolyse von VII keine unmittelbare Analogie bekannt ist, trägt Formel VII für das farblose 2:1-Addukt den Spaltstücken plausible Rechnung.



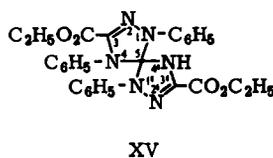
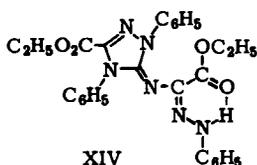
Die Konstitution des gelben Isomeren mit Schmp.  $138.5\text{--}140^\circ$  ist weniger klar. Mit Triäthylamin oder auch an basischem Aluminiumoxid stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem farblosen und dem gelben 2:1-Addukt ein; das farblose herrscht vor. Die Isomerisierung erfolgt über die tiefgelben Anionen, deren Lichtabsorption deutlich verschieden ist.

Die Methylierung beider Isomeren mit Methyljodid und Natrium-tert.-butylat führt zum gleichen Gemisch zweier Methylierungsprodukte, die identische UV-Absorption besitzen, das langwellige Maximum bei  $350\text{ m}\mu$  aufweisen (Abbild.) und sich beide vom farblosen Isomeren VII ableiten. Das Absinken der Extinktion der langwelligen Bande (und nur dieser), verglichen mit VII, geht vermutlich auf sterische Mesomeriehinderung zurück. Im

<sup>8)</sup> R. HUISGEN, R. GRASHEY, E. AUFDERHAAR und R. KUNZ, Chem. Ber. **98**, 642 [1965].

Hauptprodukt liegt der tert.-Butylester XII, im Nebenprodukt der Äthylester XIII vor. Das Kernresonanzspektrum von XIII zeigt die Signale der beiden Esteräthylgruppen bei ähnlichen  $\tau$ -Werten wie VII. Der Vergleich mit dem Äthylsignal des Amidrazons XI läßt keinen Zweifel daran, daß in XII die Carbonestergruppe des Triazolokerns von der Umesterung mit tert.-Butylalkohol betroffen ist. Die NMR-Spektren von XII und XIII weisen die *N*-Methylgruppe bei 6.63 bzw. 6.61  $\tau$  auf. Als Methylierungsort kommt außer der Anilingrouppe (XII und XIII) auch der Hydrazinstickstoff in Frage.

Ist das gelbe Isomere mit Schmp. 138.5–140° ein Stereoisomeres von VII bezüglich der CN-Doppelbindung? Unseres Wissens sind bei Amidrazonen keine *syn-anti*-Isomeren bekannt; die mobile Tautomerie vertauscht die Funktionen von Einfach- und Doppelbindung, womit die Rotationschwellen der CN-Bindungen stets niedrig bleiben. Wir bevorzugen daher als Arbeitshypothese für das gelbe 2:1-Addukt die Konstitution XIV eines isomeren Amidrazons, das enge Beziehungen zum primären 1:1-Addukt III besitzt. Gegen eine Stereoisomerie spricht auch das Fehlen des Anilins unter den Produkten der sauren Hydrolyse des gelben Isomeren.



Die wirksamere Konjugation des Amidrazonsystems mit dem Imino-triazolin-Kern könnte für die bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande verantwortlich sein. Unter dem Einfluß der intramolekularen Wasserstoffbrücke wird die Schwingungsfrequenz des Ester-carbonyls (Chloroformlösung) auf 1690/cm vermindert. Die Protonensignale des NH finden sich im farblosen und gelben Isomeren bei +1.92 bzw. -0.95  $\tau$ ; auch dies spricht für die Chelatierung in XIV.

Formel XIV für das gelbe Isomere gestattet es, beide 2:1-Addukte von einem gemeinsamen Primäraddukt XV abzuleiten, das den Nitrilimin-Bisaddukten der Carbodiimide<sup>2)</sup> entspricht. Wie jene ist auch XV ein Derivat der Orthokohlensäure bzw. des Tetraaminomethans. Solche Verbindungen sind nicht stabil, wenn sie NH-Gruppen enthalten. Mehrere Möglichkeiten der Spaltung *einer* CN-Bindung führen formal zu Guanidin-Derivaten. VII resultiert aus der Öffnung der 4.5-Bindung in XV, während das gelbe Isomere XIV aus der Spaltung der 1'.5-Bindung hervorgeht. Die dritte Möglichkeit, die 1.5-Öffnung, ist außer Betracht geblieben, da keines der isolierten Bisaddukte UV-spektrale Ähnlichkeit mit dem Amidrazon XI besitzt.

Die Förderung unserer Arbeiten über 1.3-Dipolare Cycloadditionen seitens der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei mit Dank vermerkt. Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen. Die NMR-Spektren wurden von Herrn H. HUBER mit dem Varian A-60 aufgenommen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Phenyl-cyanamid- und C-Äthoxycarbonyl-N-phenyl-nitrilimin*

Die siedende Lösung von 4.53 g I (20.0 mMol) in 75 ccm Benzol versetzten wir in 80 Min. portionsweise mit dem zweiphasigen, daher vor jedem Zusatz geschüttelten System aus 5.90 g *N*-Phenyl-cyanamid (50 mMol) und 4.75 ccm Triäthylamin (34 mMol) in 50 ccm Benzol; 4 Stdn. später wurden weitere 35 mMol Triäthylamin zugegeben. Nach insgesamt 5 Stdg. Kochen und 12 Stdn. bei 20° filtrierte man 2.40 g Triäthylammoniumchlorid (87%) ab. Die i. Vak. auf 50 ccm eingeeengte gelbrote benzolische Lösung wurde mit 4mal 20 ccm 2*n* HCl von Basen befreit; deren weiter unten angegebene Aufarbeitung ergab 90 mg III (1.5%) mit Schmp. 133°.

Die gewaschene und getrocknete Benzollösung des Neutralprodukts wurde der Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, sauer, Akt.-Stufe I) unterworfen. Elution mit Petroläther/Benzol, Benzol und schließlich Benzol/Äther führte zu XIV und VII in aufeinanderfolgenden, mangelhaft getrennten Zonen. Mehrfaches fraktioniertes Kristallisieren ergab 0.45 g XIV (aus Äthanol) und 1.30 g VII (aus Benzol/Petroläther). Erneute Chromatographie der Mutterlaugen lieferte weitere 0.10 g VII, so daß sich die Ausbeuten auf 28% VII und 9% XIV beliefen.

Das Oxalsäure-äthylester-anilid- $\{N^2$ -phenyl- $N^2$ -[1-phenyl-3-äthoxycarbonyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-hydrazon} (VII) kam aus Benzol in fast farblosen, beige-getönten Blättchen mit Schmp. 153–154°. IR (KBr): NH 3210/cm, C=O 1695 und 1733/cm, C=N 1571/cm (gleich stark wie 1602/cm-Aromatenbande); die breite Doppelbande bei 1207 und 1233/cm enthält neben C–O wohl auch C–N; arom. CH-Wagging bei 697, 754 und 763/cm. In Chloroform treten die NH-Bande bei 3360/cm und die Carbonylschwingungen bei 1712 und 1733/cm auf. Im NMR-Spektrum, in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen, überlappen sich die Signale zweier verschiedener Estergruppen: Methyl-Tripletts bei 8.60 und 8.72  $\tau$ , Methylen-Quartetts bei 5.56 und 5.78  $\tau$ . Das NH verursacht Singulett bei 1.92  $\tau$ .

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (498.5) Ber. C 65.05 H 5.26 N 16.86

Gef. C 65.36 H 5.45 N 16.44 Mol.-Gew. 536 (osmometr. in Benzol)

Das Oxalsäure-äthylester-[1.4-diphenyl-3-äthoxycarbonyl- $\Delta^2$ -1.2.4-triazolinyliden-(5)-amid]-phenylhydrazon (XIV) kristallisierte aus Benzol/Petroläther in zitronengelben, grün fluoreszierenden, feinen Nadeln mit Schmp. 138.5–140°; unlöslich in 5*n* HCl. IR (KBr): NH 3270/cm, C=O 1695 und 1732/cm, C=N 1564/cm (stark), C–O und C–N 1170, 1207, 1246/cm, arom. CH-Wagging 693 und 757/cm. Die im KBr intensitätsgleichen Carbonylschwingungen verschmelzen in Chloroform zu einer breiten Bande um 1735/cm mit Schulter bei 1690/cm. Im NMR-Spektrum (Deuteriochloroform) sind die Äthylsignale der Estergruppen weiter auseinandergerückt als bei VII: Methyl-Tripletts bei 8.59 und 9.00  $\tau$ , Methylen-Quartetts bei 5.54 und 5.92  $\tau$ .

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (498.5) Ber. C 65.05 H 5.26 N 16.86

Gef. C 65.25 H 5.51 N 16.89 Mol.-Gew. 505 (osmometr. in Benzol)

Während die oben skizzierten Bedingungen mit langsamem Zugeben des Phenyl-cyanamids die Bildung der Nitrilimin-Bisaddukte begünstigen, gelangte man unter folgenden Bedingungen zu besserer Ausbeute am Monoaddukt. 20.0 mMol I in 100 ccm Benzol wurden mit 50 mMol Phenyl-cyanamid und 25 ccm Triäthylamin 15 Min. bei 20° geschüttelt, 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und 15 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung wie oben erbrachte im Neutralanteil 21% VII + XIV. Die Basen wurden aus dem salzsauren Auszug nach dem Alkalischemachen in Methylenchlorid aufgenommen. Aus Benzol kristallisierten 0.36 g

mit Schmp. 206–207°; vermutlich handelt es sich um *1.3.5-Triphenyl-isomelamin*, das als Trimeres des Phenyl-cyanamids bekannt ist (Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 210°. Die Chromatographie des Filtrats an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe II) lieferte bei der Elution mit Benzol/Petroläther (1 : 1) 0.69 g (11 %) *5-Imino-1.4-diphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester* (III), der aus Petroläther (60–70°) in farblosen, blau fluoreszierenden Nadeln vom Schmp. 133–133.5° kristallisierte. Maximum der UV-Absorption in Äthanol: 316 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 8600). IR (KBr): C=O 1720/cm, C=N 1619 (stark) und 1550/cm (mittel); C–O 1143 und 1210/cm, CH-Wagging der Phenylreste nach fallender Intensität: 755, 699, 715, 733/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (308.3) Ber. C 66.22 H 5.23 N 18.17 Gef. C 66.29 H 5.30 N 18.47

*Saure Hydrolyse von III*: 200 mg III wurden in 10 ccm konstant siedender HCl 90 Min. rückfließend gekocht und i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus der Lösung in 10 ccm Wasser fällte 2n NaOH hellrote Flocken, die nach Trocknen aus Benzol/Petroläther zu 120 mg farblosen Blättchen mit Schmp. 113–114.5° umgelöst wurden; Ausb. 78 %. Die Identifizierung mit *1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imin* (IV)<sup>5)</sup> erfolgte durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

*Anlagerung des C-Äthoxycarbonyl-N-phenyl-nitrilims an III*: Die Lösung von je 1.00 mMol I und III in 10 ccm siedendem Benzol wurde in 30 Min. mit 1.0 ccm Triäthylamin in 5 ccm Benzol versetzt und 4 Stdn. gekocht; Abscheidung von 100 % Triäthylammoniumchlorid. Aus Benzol/Petroläther kristallisierten 0.30 g blaßgelbes *Bisaddukt VII* mit Schmp. 151–153°, in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit oben beschriebenem Präparat identisch. Die eingeengte Mutterlauge lieferte mit Petroläther 70 mg grünlichgelbe Nadeln mit Schmp. 134–137°, ohne Depression in der Mischung mit reinem XIV. Ausb. an Bisaddukten 74 %.

*Gleichgewichtseinstellung der Bisaddukte*: a) 12stdg. Kochen von reinem VII in Triäthylamin, Abziehen i. Vak. und Kristallisation aus Petroläther ergab neben VII etwas XIV mit Schmp. 138.5–140°. b) Von VII und von XIV aus wurde nach 40stdg. Kochen in Triäthylamin ein und dasselbe Gemisch beider 2 : 1-Addukte erhalten, wie das IR-Spektrum in Chloroform verriet. Nach 15stdg. Reaktion wiesen die Gemisch-Spektren noch Unterschiede auf. c) Beim Passieren einer Aluminiumoxid-Säule (basisch) in Benzol kam es zu Isomerisierung, aber nicht zur Erreichung des Gleichgewichts. d) Die Dioxanlösungen von VII bzw. XIV färben sich auf Zusatz von wenig 30-proz. KOH tiefgelb. Die sofort gemessene Lichtabsorption ergab folgende Anionen-Maxima: für VII 410, (287), 235 m $\mu$ ; für XIV 402, 353, (289), 236 m $\mu$ . Beim längeren Aufbewahren findet Entfärbung statt.

#### Konstitutionsermittlung des Bisaddukts VII

*Saure Hydrolyse*: 0.50 g VII wurden in 10 ccm Dioxan und 10 ccm 2n HCl 10 Stdn. gekocht und mit Methylchlorid von nicht kristallisierten Neutralprodukten befreit. Der mit NaOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitete Basenanteil wurde unter 12 Torr destilliert. Das Öl zeigte den Geruch des Anilins und wurde nach Diazotierung und Azokupplung als *1-Benzolazo-naphthol-(2)* identifiziert.

*Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid*: 700 mg VII (1.4 mMol) wurden mit 5.6 mMol LiAlH<sub>4</sub> in 35 ccm Äther im Eisbad 1 Stde. gerührt. Die Hydrolyse mit n HCl, Abpuffern auf pH 6 und Ausziehen mit 4 mal 25 ccm Essigester ergab als Eindampfrückstand der organischen Phase ein blaßgelbes Kristallgemisch. Aus Benzol schieden sich 115 mg (34 %) *Glykolsäure-anilid-phenylhydrazon* (VIII) in farblosen Nadeln ab, die nach Umlösen bei 147° unter Zers. und Rotfärbung schmolzen. IR (KBr): NH 3260/cm, OH 3360/cm, C=N 1645/cm, arom. CH-Wagging 688, 706, 747, 756/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O (241.3) Ber. C 69.69 H 6.27 N 17.42 Gef. C 70.22 H 6.56 N 17.09

<sup>9)</sup> F. ARNDT, Liebigs Ann. Chem. **384**, 322 [1911].

Die benzolische Mutterlauge von VIII wurde mit 2*n* HCl ausgeschüttelt, der saure Auszug auf pH 3 gebracht. Die im Vergleich mit VIII schwächer basische Verbindung IX ließ sich jetzt in Methylenchlorid einschütteln. Umlösen aus Benzol/Petroläther gab 15 mg (6%) 3-Hydroxymethyl-1-phenyl-1.2.4-triazol (IX) in farblosen, verfilzten Nadeln mit Schmp. 113–114°. IR (KBr): OH 3230/cm (stark), vermutlich Triazolgerüst 1525/cm, arom. CH-Wagging 685, 709, 748, 803/cm.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O (175.2) Ber. C 61.70 H 5.18 N 23.99 Gef. C 62.11 H 5.25 N 24.28

Synthese von VIII: 5.66 g I (25.0 mMol) wurden in 100 ccm Benzol mit 125 mMol Anilin und 15 ccm Triäthylamin 4 Stdn. gekocht. Das Filtrat von 3.20 g (93%) Triäthylammoniumchlorid wurde eingengt. Aus Benzol/Petroläther kristallisierten 6.48 g (91%) Oxalsäure-äthylester-anilid-phenylhydrazon (X) in cremefarbenen Nadeln vom Schmp. 94–95°.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (283.3) Ber. C 67.82 H 6.05 N 14.83 Gef. C 68.08 H 6.18 N 14.58

1.13 g des Amidrazons X (4.0 mMol) wurden in 45 ccm absol. Äther mit 8.0 mMol Lithiumaluminiumhydrid bei 0° 1 Stde. behandelt. Die Aufarbeitung mit 35-proz. NaOH und Essigester ergab 0.47 g VIII (49%) mit Schmp. 146° (Zers.). Die Identifikation mit dem aus VII erhaltenen Präparat erfolgte durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Synthese von IX: 1.09 g 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester<sup>8)</sup> (5.0 mMol) in 30 ccm absol. Äther ließen wir in 10 Min. in die eisgekühlte und gerührte Lösung von 10 mMol LiAlH<sub>4</sub> in 18 ccm Äther einfließen. Nach 45 Min. wurde mit NaOH/Essigester aufgearbeitet. Aus Benzol erhielt man 0.24 g IX (27%) in farblosen Nadeln mit Schmp. 110–112°; IR-Vergleich und Misch-Schmp. dienen der Identifizierung.

#### Methylierung der Amidrazone VII und XIV

0.75 g VII in 30 ccm Benzol wurden mit 2.25 mMol Natrium-tert.-butylat in 5 ccm tert.-Butylalkohol und anschließend mit 1.6 g Methyljodid (11.2 mMol) versetzt. Nach 65 Stdn. bei 15–20° schüttelte man mit Wasser aus und befreite i. Vak. vom Solvens. Der Rückstand wurde in wenig Benzol an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe II) aufgezogen. Elution mit Benzol und dann mit Methylenchlorid/Benzol (4 : 1) gab 2 getrennte gelbe Zonen, die isoliert wurden. Die erste lieferte aus Petroläther 0.140 g (17%) blaßgelbe Spieße, die nach Umlösen aus Cyclohexan (gelbe Lösungsfarbe) bei 158–159° schmolzen. Es dürfte sich um Oxalsäure-äthylester-N-methylanilid-{N<sup>2</sup>-phenyl-N<sup>2</sup>-[1-phenyl-3-tert.-butyloxycarbonyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-hydrazon} (XII) handeln. IR (KBr): C=O 1700 und 1729/cm; C=N 1553; arom. CH-Wagging fallender Intensität: 691, 756, 747/cm. Das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform zeigt eine Methylgruppe (Äthoxycarbonyl) als Triplett bei 8.79 τ, drei Methylgruppen (tert.-Butyloxycarbonyl) als Singulett bei 8.36 τ, das Methylen-Quartett (Äthoxycarbonyl) bei 5.73 τ und das N-Methyl als Singulett bei 6.63 τ.

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (540.6) Ber. C 66.65 H 5.97 N 15.55

Gef. C 66.94 H 6.01 N 15.21 Mol.-Gew. 550 (osmometr. in Benzol)

Die zweite gelbe Zone erbrachte 35 mg blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 101–105° (Benzol/Petroläther), in denen wir die N-Methylverbindung XIII vermuten. Starke Verfärbung und Veränderung beim Trocknen vereitelten eine befriedigende Elementaranalyse. Das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform ließ zwei Äthylestergruppen in Triplets bei 8.43 und 8.68 τ und Quartetts bei 5.32 und 5.68 τ erkennen; N-Methyl 6.61 τ. IR (KBr): Kein NH, C=O 1700 und 1738/cm; C=N 1569/cm, arom. CH-Wagging 683, 692, 755/cm.

Die analoge Methylierung des Bisaddukts XIV führte zu den gleichen Produkten, und zwar 17% XII und 13% XIII.

*Modell für Spektralvergleich*

*Oxalsäure-äthylester-diphenylamid-phenylhydrazon (XI)*: 1.00 g I (4.41 mMol) und 1.65 g *Diphenylamin* (9.7 mMol) in 25 ccm siedendem Benzol wurden in 15 Min. mit 4 ccm Triäthylamin versetzt. Nach 3 stdg. Kochen betrug die Abscheidung des Triäthylammoniumchlorids 92%. Bei 170–200° (Bad)/0.001 Torr ging ein rötliches Öl über, das aus Benzol/Petroläther blaßgelbe Tafeln lieferte, die nach Umlösen bei 93–94° schmolzen; Ausb. 52%. Die UV-Absorption in Äthanol zeigte Maxima bei 348.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 16300$ ) und 283 m $\mu$  (19500) sowie eine Schulter bei 230 m $\mu$  (17800). IR (KBr): C=O 1714/cm, C=N 1558/cm, arom. CH-Wagging 690, 751, 759/cm. Im NMR-Spektrum (Deuteriochloroform) verursachte die Estergruppe ein Methyl-Triplett bei 8.90  $\tau$  und ein Methylen-Quartett bei 5.85  $\tau$ .

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (359.4) Ber. C 73.51 H 5.89 N 11.69 Gef. C 73.69 H 6.08 N 11.53

[37/65]