

Rolf Huisgen und Volkmar Weberndörfer¹⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXVI²⁾

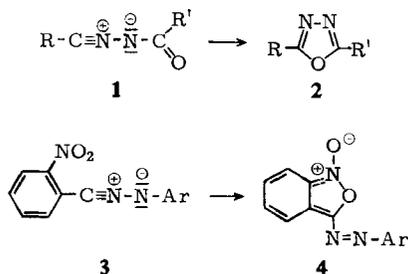
Intramolekulare Stabilisierung bei einem *N*-Trinitrophenyl-nitrilimin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. Juli 1966)

C-[2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-*N*-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitrilimin (**13**) isomerisiert rasch zum 4.6-Dinitro-1-[2.4.6-trimethoxy-benzoyloxy]-benzotriazol (**22**).

Versucht man, substituierte Nitrilimine freizusetzen, treten diese in *inter-* oder *intramolekulare* Ausweichreaktionen ein. Zu den ersteren gehören die Bildung von 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinen³⁾, zu den letzteren die Ringschlüsse von *N*-Acyl-nitrilimin **1**, die quantitativ 1.3.4-Oxadiazole **2** ergeben⁴⁾. Gleichem Typ entsprechen die Cyclisierungen von *N*-Imido-yl⁵⁾ oder *N*-Thioacyl-nitrilimin⁶⁾ zu 1.2.4-Triazol⁷⁾ bzw. 1.3.4-Thiadiazol⁸⁾. Befindet sich der Pyridyl-(2)-^{6,7)}, Chinazolyl-(4)-⁶⁾, Triazinyl-(2)-⁶⁾, 1.2.4-Triazolyl-(3)-⁸⁾ oder Tetrazolyl-(5)-Rest⁹⁾ am Nitrilimin-Stickstoff, dann erfolgt die analoge 1.5-Cyclisierung unter Aufhebung des aromatischen Charakters des *N*-gebundenen Heterocyclus.



Recht amüsant ist auch die „Anlehnung“ des Nitrilimin-Kohlenstoffs an eine Nitrogruppe. Die von *Chattaway* und *Walker*¹⁰⁾ aus den Hydrazid-halogeniden freigesetzten C-[2-Nitrophenyl]-*N*-aryl-nitrilimine (**3**) gehen in Anthranil-1-oxide (**4**) über, wie *Gibson*¹¹⁾ nachwies.

¹⁾ Aus der Dissertat. V. *Weberndörfer*, Univ. München 1964.

²⁾ XXV. Mittel.: *J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen* und *R. Sustmann*, Chem. Ber. **100**, 60 (1967), vorstehend.

³⁾ *R. Huisgen, E. Aufderhaar* und *G. Wallbillich*, Chem. Ber. **98**, 1476 (1965).

⁴⁾ *R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm* und *J. H. Markgraf*, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960).

⁵⁾ *R. Huisgen, J. Sauer* und *M. Seidel*, Chem. Ber. **93**, 2885 (1960).

⁶⁾ *R. Huisgen, H. J. Sturm* und *M. Seidel*, Chem. Ber. **94**, 1555 (1961).

⁷⁾ *M. S. Gibson*, Tetrahedron [London] **19**, 1587 (1963).

⁸⁾ *F. L. Scott* und *J. B. Aylward*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 841.

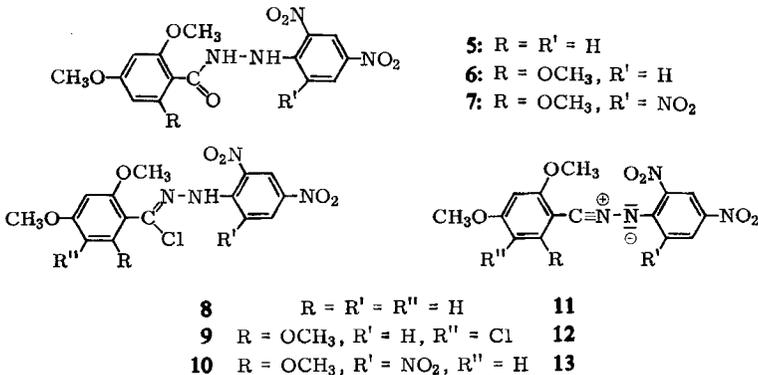
⁹⁾ *F. L. Scott* und *M. Holland*, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 106.

¹⁰⁾ *F. D. Chattaway* und *A. J. Walker*, J. chem. Soc. [London] **1925**, 2407; **1927**, 323.

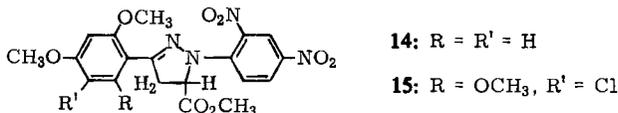
¹¹⁾ *M. S. Gibson*, Tetrahedron [London] **18**, 1377 (1962).

Die kürzlich von *Barnish* und *Gibson*¹²⁾ als vorläuf. Mitteil. beschriebene Stabilisierung des *C*-Phenyl-*N*-[4-brom-2-nitro-phenyl]-nitrilimins veranlaßt uns, Resultate des Jahres 1962 bekanntzugeben.

Unser Plan war ursprünglich, ein Diarylnitrilimin dadurch isolierbar zu machen, daß man *C*- und *N*-Arylreste wählte, die eine positive bzw. negative Ladung zu stabilisieren vermögen. Wir überführten daher die Carbonsäure-hydrazide 5–7 in die Hydrazid-chloride 8–10. Die Umsetzung von 6 mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol war von Kernchlorierung zu 9 begleitet. Diese ließ sich beim Übergang von 7 in 10 vermeiden, wenn man in eiskaltem Methylchlorid arbeitete.



Behandelte man 8 und 9, gelöst in Acrylsäure-methylester, mit Triäthylamin bei Raumtemperatur, so wurden die Cycloaddukte 14 und 15 in Ausbeuten von 74 bzw. 50% gewonnen. Trotz der starken Blockierung durch Kernsubstituenten wird also die Fähigkeit der Nitrilimine 11 und 12 zur 1.3-Cycloaddition an Acrylsäureester nicht unterdrückt.



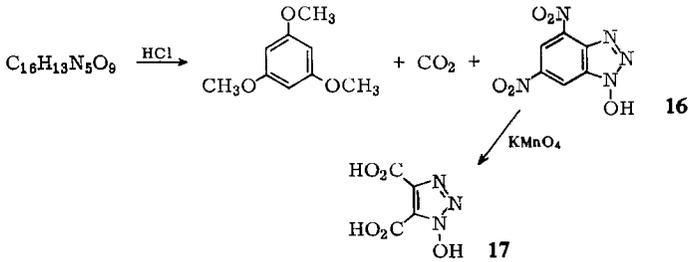
Es ließ sich leicht zeigen, daß den Nitriliminen 11 und 12 nur geringe Lebensdauer zukommt. Versetzte man die Suspension von 8 in Benzol mit Triäthylamin und erst nach 15 Min. mit Methylacrylat, dann trat das Cycloaddukt 14 nicht mehr auf. Beim Versuch in Acetonitril war schon 90 Sek. nach Triäthylamin-Zugabe das Nitrilimin 11 verschwunden; die in situ-Freisetzung von 11 in Gegenwart des Dipolarophils erbrachte dagegen in diesem Solvens 75% 14. Analoge Versuche zur Dehydrochlorierung von 8 mit Silberoxid in Acetonitril unterstrichen die mangelnde Stabilität des Nitrilimins 11.

Noch rascher vollzog sich die HCl-Abspaltung aus 9 mit Triäthylamin oder Silberoxid/Natriumsulfat in Benzol bzw. Acetonitril. Setzte man 90 Sek. später Acrylsäure-methylester zu, war das Addukt 15 nicht mehr isolierbar.

Bei dem hexasubstituierten Diarylnitrilimin 13 gelang die Cycloaddition an Methylacrylat nicht mehr. Statt dessen führte die Einwirkung von Triäthylamin auf das

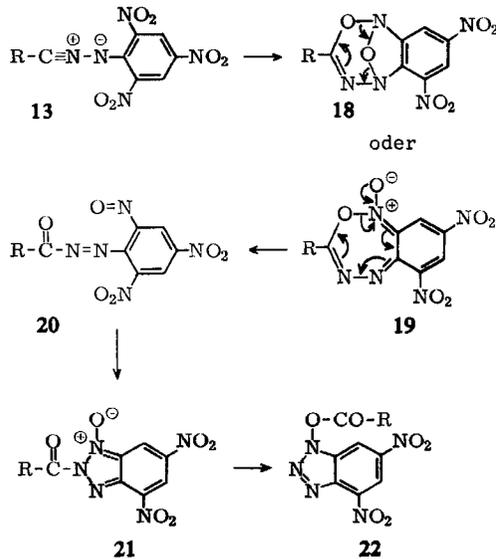
12) I. T. Barnish und M. S. Gibson, Chem. and Ind. 1965, 1699.

Hydrazidchlorid **10** in Benzol zu 71% $C_{16}H_{13}N_5O_9$, also einer Verbindung mit der Summenformel von **13**. Schon die recht kurzweilige Carbonylschwingung bei 1820/cm wies auf ein Isomerisierungsprodukt des Nitrilimins.



Die saure Hydrolyse der gelben Verbindung $C_{16}H_{13}N_5O_9$ ergab neben 1.3.5-Trimethoxy-benzol eine Säure $C_6H_3N_5O_5$, die sich mit Permanganat zur bekannten 1-Hydroxy-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (**17**)¹³ abbauen ließ. Es handelt sich um 4.6-Dinitro-1-hydroxy-benzotriazol (**16**), dessen Synthese nach mehreren vergeblichen Versuchen aus 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin mit Natriumacetat in siedender 0.8 *m* Essigsäure gelang; dabei gingen Hydrazin- und Nitrogruppe eine intramolekulare Redoxreaktion zu **16** ein.

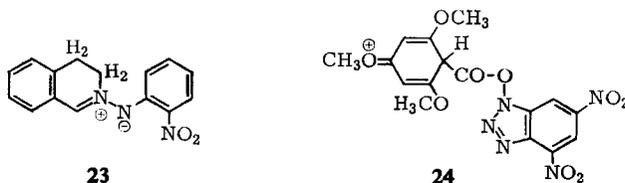
Die Einwirkung von 2.4.6-Trimethoxy-benzoylchlorid auf **16** erbrachte 87% obiger Verbindung $C_{16}H_{13}N_5O_9$ (**22**). Wie hat man sich nun die Isomerisierung des C-[2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitrilimins (**13**) zu 4.6-Dinitro-1-[2.4.6-trimethoxy-benzoyloxy]-benzotriazol (**22**) vorzustellen?



R = 2.4.6-Trimethoxy-phenyl

¹³⁾ Th. Curtius und M. Mayer, J. prakt. Chem. (2) 76, 369, 394 (1907).

Eine Addition des 2-Nitro-Sauerstoffs an den Nitrilimin-Kohlenstoff zu **19** oder eine intramolekulare 3+3-Cycloaddition zu **18** dürfte den einleitenden Schritt bilden. Cyclische Elektronenverschiebung führt unter Ringöffnung zur Nitroso-acylazo-Verbindung **20**. Die Wechselwirkung der Nitroso- mit der Azogruppe unter Bildung des Benzotriazol-1-oxid-Derivats **21** folgt bekannten Vorbildern¹⁴⁾. Die Wanderung des Trimethoxybenzoyl-Restes vom 2-Stickstoff zum Oxidsauerstoff besitzt in der Umlagerung der Nitrosoacylamine zu Diazoestern¹⁵⁾ ein wohluntersuchtes Modell. In den ersten drei Stufen folgt der Isomerisierungsablauf demjenigen des Azomethin-imins **23**, der in unserem Arbeitskreis beobachtet und geklärt wurde¹⁶⁾. Die englischen Autoren¹²⁾ kamen bei ihrer Modellverbindung zu den gleichen Schlußfolgerungen.



Kurzer Erörterung bedarf der Verlauf der Hydrolyse von **22**. Obwohl sich 2.4.6-Trimethoxybenzoesäure unter den sauren Hydrolysebedingungen als stabil erwies, trat lediglich Phloroglucin-trimethyläther auf. Wir vermuten, daß eine Protonierung des Trimethoxyphenyl-Restes zu **24** der Wasseraddition an die Carbonylgruppe vorausgeht. Die geringe Geschwindigkeit der direkten sauren Esterhydrolyse von **22** findet im Verhalten der relativ säurestabilen *N*-Acyloxy-ammonium-Ionen¹⁷⁾ eine Parallele.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für Sachbeihilfen gedankt.

Beschreibung der Versuche

Carbonsäurehydrazide und -hydrazid-chloride

2.4-Dimethoxy-benzoesäure-[2.4-dinitro-phenylhydrazid] (**5**): 1.00 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (5.05 mMol) in 15 ccm trockenem Pyridin wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 1.15 g 2.4-Dimethoxy-benzoylchlorid (5.74 mMol) versetzt. Nachdem völlige Lösung eingetreten und die dunkelrote Farbe nach Orange umgeschlagen war, erhitzte man noch 10 Min. auf 100°. Das hellbraune Harz, das sich beim Verdünnen mit 150 ccm Wasser abschied, kristallisierte aus Äthanol: 1.72 g (94%) mit Zers.-P. 195–198°; aus Xylol farblos mit Zers.-P. 199–200°.

IR (KBr): C=O 1650, NH 3390/cm.

2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-[2.4-dinitro-phenylhydrazid] (**6**): Wir ließen überschüss. reines Thionylchlorid auf 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure 40 Min. bei 20° einwirken. Aus dem 20°-Bad entfernte man das Thionylchlorid i. Vak., nahm den Rückstand 2mal in trockenem Benzol auf und engte wieder ein; das kristalline Säurechlorid ist empfindlich und wurde nicht weiter gereinigt. In die Suspension von 25.0 mMol 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 30 ccm

¹⁴⁾ E. Bamberger und R. Hübner, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3822 (1903).

¹⁵⁾ R. Huisgen und G. Horeld, Liebigs Ann. Chem. **562**, 137 (1949); R. Huisgen, ebenda **573**, 163 (1951); R. Huisgen und L. Krause, ebenda **574**, 157 (1951).

¹⁶⁾ R. Grashey, Angew. Chem. **74**, 155 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 158 (1962).

¹⁷⁾ R. Huisgen und W. Kolbeck, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 783.

Pyridin rührte man bei 20° in 1 Stde. 30 mMol rohes 2.4.6-Trimethoxy-benzoylchlorid ein. Die klare Lösung wurde noch 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und nach Erkalten mit 40 ccm Methanol verdünnt; über Nacht schieden sich 4.21 g des dottergelben *Hydrazids* 6 mit Zers.-P. 258—260° aus. Aus dem Filtrat fällten 500 ccm Wasser einen braunen Kristallbrei, der mit Aceton ausgekocht, in 20 ccm Dimethylformamid gelöst und mit 20 ccm Äthanol versetzt wurde: weitere 3.00 g (zusammen 74%) 6. Aus viel Aceton gelbe Nadelchen mit Zers.-P. 260°.

$C_{16}H_{16}N_4O_8$ (392.3) Ber. C 48.98 H 4.11 N 14.28 Gef. C 49.12 H 4.17 N 14.45

2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazid] (7): In die grüne Lösung von 6.70 g 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin (27.6 mMol) in 25 ccm Pyridin rührten wir in 10 Min. 31.5 mMol rohes 2.4.6-Trimethoxy-benzoylchlorid in 10 ccm Benzol ein. Nach weiteren 15 Min. Rühren verdünnte man mit 150 ccm Methanol. Nach 2 Stdn. wurde von 5.33 g leuchtend gelben Nadeln abgesaugt; aus der Mutterlauge weitere 0.83 g (zus. 51%) 7. Nach Umlösen aus Eisessig und aus Aceton Zers.-P. 227°.

IR (KBr): NH 3290, C=O 1680; starke aufgespaltene Aromatenschwingung bei 1592 und 1612; NO₂ 1337 und 1526/cm.

$C_{16}H_{15}N_5O_{10}$ (437.3) Ber. C 43.94 H 3.46 N 16.02 Gef. C 43.84 H 3.73 N 16.25

2.4-Dimethoxy-benzoesäure-[2.4-dinitro-phenylhydrazid]-chlorid (8): 3.30 g 5 (9.10 mMol) wurden in 50 ccm Chloroform (an Al₂O₃-Säule von Wasser, Äthanol und HCl befreit) gelöst und mit 24 mMol Phosphorpentachlorid 5 Min. zum Sieden erhitzt. Vorsichtiges Verdünnen der erkalteten Lösung mit gleichem Vol. Methanol gab 1.83 g (53%) orangefarbene verfilzte Nadeln mit Zers.-P. 184—186°, der sich beim Umlösen aus Benzol und aus Acetonitril nicht änderte.

IR (KBr): schwache NH-Bande 3230; C=N unter breiter 1605-Aromatenbande; NO₂ 1345 und 1504; arom. CH-Wagging 826/cm.

$C_{15}H_{13}ClN_4O_6$ (380.7) Ber. C 47.31 H 3.44 N 14.72 Gef. C 47.83 H 3.32 N 14.95

3-Chlor-2.4.6-trimethoxy-benzoesäure-[2.4-dinitro-phenylhydrazid]-chlorid (9): Die Suspension von 800 mg gepulv. 6 (2.04 mMol) in 10 ccm absol. Benzol wurde mit 3.9 mMol PCl₅ 3 Min. auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung erhitzt und in 40 ccm Methanol eingegossen: 610 mg (67%) orangefarbene Nadeln mit Zers.-P. 184—186° (Acetonitril).

$C_{16}H_{14}Cl_2N_4O_7$ (445.2) Ber. C 43.16 H 3.17 N 12.59 Gef. C 43.69 H 3.30 N 12.82

2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazid]-chlorid (10): 12.0 mMol PCl₅ in 40 ccm Methylenchlorid (an Al₂O₃ gereinigt) wurden in die eisgekühlte Suspension von 4.00 g 7 (9.15 mMol) in 100 ccm Methylenchlorid in 40 Min. eingerührt. Nach weiteren 15 Min. ließ man in 300 ccm Methanol einfließen und saugte nach 13 Stdn. von 2.75 g (66%) orangefarbenen Prismen ab; aus der Mutterlauge fiel ein schwer trennbares Gemisch aus 10 und chlorierten Produkten an. Nach 3maligem Umlösen aus Aceton zeigte 10 den Zers.-P. 194—196°.

IR (KBr): NH 3250 schwach; NO₂ aufgespalten bei 1302, 1332 und 1526, 1544/cm.

$C_{16}H_{14}ClN_5O_9$ (455.8) Ber. C 42.16 H 3.10 N 15.71 Gef. C 42.46 H 3.28 N 15.68

Arbeitete man mit geringerem PCl₅-Überschuß, setzte sich 7 nicht vollständig um. In Benzol beobachtete man Kernchlorierung: Nach Zusatz von 2.4 mMol PCl₅ lösten sich 1.03 mMol 7 in 20 ccm siedendem Benzol in ca. 3 Min.; Eingießen in 50 ccm Methanol gab 357 mg (71%) hellgelbe seidige Nadeln mit Schmp. 163—165° (Aceton/Äthanol). Vermutlich liegt 3-Chlor-2.4.6-trimethoxy-benzoesäure-[2.4.6-trinitro-phenylhydrazid]-chlorid vor.

$C_{16}H_{13}Cl_2N_5O_9$ (490.2) Ber. N 14.28 Gef. N 14.16

Abfangen der Nitrilimine mit Acrylsäure-methylester

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-3-[2.4-dimethoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (**14**)

a) 174 mg **8** (0.46 mMol) wurden mit 5 ccm *Acrylsäure-methylester* und 0.20 ccm *Triäthylamin* (1.43 mMol) 15 Min. bei 20° geschüttelt, dann noch 1 Stde. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Absaugen von 71 mg Triäthylammoniumchlorid befreite man i. Vak. vom überschüss. Ester. Aus Äthanol kamen 145 mg (74%) mit Schmp. 165–172°. Nach Umlösen aus Benzol orangefarbene, bei 180–181° schmelzende Prismen. IR (KBr): C=O 1740/cm. Die Additionsrichtung wurde aus Analogiegründen angenommen; Kernsubstituenten beeinflussen die Orientierung bei Additionen des Diphenylnitrilimins nur wenig¹⁾.

C₁₉H₁₈N₄O₈ (430.4) Ber. C 53.02 H 4.22 N 13.02 Gef. C 53.15 H 4.29 N 13.04

b) Man schüttelte 100 mg **8** in 3.0 ccm *Benzol* mit 0.2 ccm *Triäthylamin* 15 Min. bei Raumtemp. unter N₂, zentrifugierte dann vom Triäthylammoniumsalz ab und bewahrte mit 2.0 ccm *Methylacrylat* 15 Stdn. bei 20° auf. Nach Einengen i. Vak. kristallisierte beim Anreiben mit Äthanol kein Addukt. Die Chromatographie aus Benzol an Al₂O₃ (Akt.-St. III) ergab mehrere Zonen, ließ aber nicht die aus Testversuchen bekannte, orangefarbene von **14** erkennen.

c) In einem Parallelversuch zu b) gab man 2.0 ccm *Methylacrylat* vor dem *Triäthylamin* zu. Aus Äthanol kristallisierten 53% **14** mit Schmp. 170–174°; Identifizierung durch Mischprobe und IR-Spektrum.

d) Ersetzte man im Versuch b) das Benzol gegen wasserfreies *Acetonitril*, dann vollzog sich die Reaktion von **8** mit *Triäthylamin* rascher; schon nach 60 Sek. war **8** in Lösung gegangen. Nach 90 Sek. gaben wir 2.0 ccm *Acrylester* zu. Das Addukt **14** ließ sich weder isolieren noch IR-spektroskopisch nachweisen.

e) Dem Parallelversuch zu d) setzte man *Methylacrylat* zu Beginn zu und isolierte 75% **14** mit Schmp. 170–176°.

f) 200 mg **8** schüttelte man mit 500 mg *Silberoxid* in 5 ccm *Acetonitril* 20 Min. bei Raumtemp. unter N₂. Dann ließ man mit 5.0 ccm *Acrylsäure-methylester* 3 Stdn. stehen und engte i. Vak. ein. Wir nahmen in 15 ccm *Methylenchlorid* auf, filtrierten und zogen mit 2*n* Ammoniak aus. Im Rückstand der organ. Phase ließ sich IR-spektroskopisch kein **14** erkennen.

g) Der Parallelversuch zu f) in Gegenwart des *Dipolarophils* erbrachte 65% **14** mit Schmp. 173–179°.

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-3-[3-chlor-2.4.6-trimethoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (**15**): 200 mg **9** (0.45 mMol) wurden in 5 ccm *Methylacrylat* mit 0.2 ccm *Triäthylamin* umgesetzt, wobei sich 72 mg Triäthylammoniumchlorid sehr rasch abschieden. Der rotbraune Rückstand, der nach Einengen i. Vak. hinterblieb, kristallisierte aus Äthanol: 110 mg (50%) gelbes Addukt **15** mit Schmp. 156–160°. Nach Umlösen aus Aceton/Äthanol Schmp. 163–164°. IR (KBr): C=O 1740/cm.

C₂₀H₁₉ClN₄O₉ (494.8) Ber. C 48.54 H 3.87 N 11.32 Gef. C 48.70 H 3.82 N 11.96

Versuch zur Addition von 13: 200 mg **10** (0.44 mMol) wurden wie vorstehend mit *Acrylsäure-methylester* und *Triäthylamin* zur Reaktion gebracht, wobei die Abscheidung des Triäthylammoniumsalzes augenblicklich einsetzte. Nach 17 Stdn. saugte man von 116 mg ab, aus denen Wasser 66 mg Triäthylammoniumchlorid herauslöste. Nach Waschen mit Methanol blieben 50 mg **22** (27%) mit Zers.-P. 208–212° zurück. Das Filtrat zeigte zwar die Fluoreszenz der Pyrazoline, erlaubte aber die Isolierung eines Addukts nicht.

4.6-Dinitro-1-[2.4.6-trimethoxy-benzoyloxy]-benzotriazol (22)

Isomerisierung des Nitrilimins 13: In die Lösung von 1.00 g **10** (2.19 mMol) in 75 ccm wasserfreiem Benzol rührte man bei Raumtemp. in 30 Min. 2.5 mMol *Triäthylamin* in 25 ccm Benzol ein. Nach 1 Stde. wurde von 982 mg abgesaugt, aus denen man mit Methanol 334 mg Triäthylammoniumchlorid auswusch. 648 mg **22** (71 %) mit Zers.-P. 208–212° blieben zurück. Man löste aus Dimethylformamid bei 80° — oberhalb 100° kam es zu rascher Zersetzung — um zu gelben Nadeln, die sich bei 208–212° stürmisch zersetzten.

$C_6H_{13}N_5O_9$ (419.3) Ber. C 45.83 H 3.13 N 16.70 Gef. C 46.32 H 3.36 N 16.79

IR (KBr): C=O 1820, 2 Aromatenbanden bei 1590 und 1606, NO₂ bei 1345 und 1539/cm. Eine Analogie für die hohe Carbonyl-Schwingungszahl bieten die *N*-Acyloxy-chinuclidiniumsalze mit 1765–1800/cm¹⁷⁾. Nach *Brady* und *Day*¹⁸⁾ hergestelltes 6-Nitro-1-benzoyloxy-benzotriazol zeigte C=O 1790/cm.

Saure Hydrolyse von 22: 200 mg **22** (0.48 mMol) wurden in 3 ccm Aceton suspendiert und mit 0.5 ccm wäbr. konz. *Salzsäure* versetzt. Beim gelinden Erwärmen trat exotherme Reaktion ein, nach deren Abklingen unter 100 Torr eingeengt wurde. Man nahm in Methanol auf und filtrierte. Der Rückstand der methanol. Lösung kristallisierte beim Anreiben mit Benzol: 106 mg (99 %) leuchtend gelbe Nadeln des 4.6-Dinitro-1-hydroxy-benzotriazols (**16**), die bei 185–188° explodierten. Zur Analyse löste man aus Wasser, dann 2mal aus Acetonitril um. Die wäbr. Lösung zeigte pH 3–4; mit Silber-Ionen ziegelrote Fällung, die beim Erhitzen explodierte.

$C_6H_3N_5O_5$ (225.1) Ber. C 32.01 H 1.34 N 31.11 Gef. C 31.99 H 1.30 N 30.75

Das benzolische Filtrat hinterließ einen dunklen Rückstand, aus dem bei 100–110°/10 Torr 48.3 mg (60 %) 1.3.5-Trimethoxy-benzol als farbloses, kristallin erstarrendes Öl übergingen. Aus Petroläther derbe Prismen mit Schmp. 50–52°, ohne Depression in der Mischung mit einem authent. Präparat.

Oxydation von 16: In die rote Lösung von 1.00 g **16** und 1 g Kaliumcarbonat in 30 ccm Wasser ließ man bei Raumtemp. 7 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser einfließen. Nach 2 Stdn. bei 20° und 4 Stdn. bei 90–100° saugte man vom Mangandioxid ab, säuerte mit Salpetersäure an und setzte 4 g Silbernitrat zu. Am nächsten Tag wurden 926 mg (54 %) Disilbersalz der 1-Hydroxy-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (**17**) abgesaugt, IR-identisch (KBr) mit einer authent. Probe¹⁹⁾. Die daraus mit konz. *Salzsäure* freigesetzte Dicarbonsäure **17** schmolz bei 90–94° im Kristallwasser, erstarrte wieder und zeigte dann den Zers.-P. 151° (Lit.¹³⁾: Schmp. 92–93°, Zers.-P. 152–153°); Mischprobe und IR-Spektrum bewiesen die Identität.

Synthese des 4.6-Dinitro-1-hydroxy-benzotriazols (16): *Curtius* und *Mayer*¹³⁾ überführten 2.4-Dinitro-phenylhydrazin mit Alkali oder Hydrazinhydrat in 6-Nitro-1-hydroxy-benzotriazol; die Autoren konnten diese Reaktion jedoch nicht auf 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin übertragen. Wir glauben, daß für den Erfolg der nachstehenden Methode vor allem das Arbeiten in Verdünnung maßgebend ist; es löst sich nur sehr wenig Trinitro-phenylhydrazin in wäbr. Essigsäure.

10.0 g 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin (41.1 mMol) wurden mit 10.0 g Natriumacetat-trihydrat (74 mMol) in 5.0 g Essigsäure und 100 ccm Wasser 3 Stdn. unter N₂ rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde die wäbr. Phase von den mit Kristallen durchsetzten braunen Schmierer dekantiert. Dieser Rückstand lieferte aus Äthanol nach Entfärbung mit Aktiv-

¹⁸⁾ O. L. Brady und J. N. E. Day, J. chem. Soc. [London] **123**, 2258 (1923).

¹⁹⁾ Th. Zincke und P. Schwarz, Liebigs Ann. Chem. **337**, 329 (1900).

kohle 738 mg (8%) 1.3.5-Trinitro-benzol mit Schmp. 120–121°. Die mit Kohlepulver geklärte, weinrote wäßr. Lösung schied beim Ansäuern 4.24 g (43%) **16** in gelborangefarbenen Nadeln mit Zers.-P. 185–190° ab, IR-identisch mit dem aus **22** erhaltenen Präparat.

Synthese von 22: 500 mg **16** (2.22 mMol) wurden in 20 ccm wasserfreiem Acetonitril und 2 ccm reinem *Pyridin* gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren mit 600 mg rohem 2.4.6-Tri-methoxy-benzoylchlorid (2.6 mMol) versetzt. Der Farbumschlag von Rot nach Gelb verriet den Abschluß der *O*-Acylierung. Man saugte ab und wusch mit Acetonitril: 810 mg (87%) feine gelbe Nadeln, die Zers.-P. 208–210° zeigten und sich in Mischprobe und IR-Spektrum mit dem Präparat aus **10** identisch erwiesen.

[284/66]