

Jürgen Sauer und Barbara Schröder¹⁾

Eine Studie der Diels-Alder-Reaktion, VIII²⁾

4-Phenyl-1.2.4-triazolin-dion-(3.5) als Dienophil

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

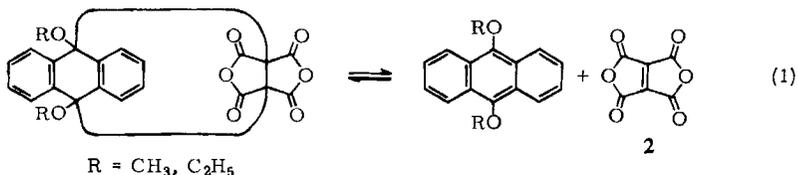
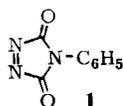
(Eingegangen am 26. Juli 1966)



4-Phenyl-1.2.4-triazolin-dion-(3.5) (**1**) erweist sich bei kinetischen Messungen als hochaktives Dienophil, das Tetracyanäthylen in der Aktivität teilweise übertrifft. Seine Diels-Alder-Addukte mit 9.10-Dialkoxy-anthracenen sind extrem säurelabil und unterliegen Umlagerungen zu Anthrachinon-Derivaten.



In vorausgehenden Mitteilungen^{2,3)} wurde die Existenz des Moleküls C_6O_6 (**2**) in Lösung bewiesen. Versuche, diese Verbindung in Substanz zu fassen, waren fehlgeschlagen. Die cyclische Azoverbindung **1** besitzt nach Cookson, Gilani und Stevens⁴⁾ aufgrund präparativer Versuche hohe Dienophilaktivität. **1** sollte sich daher eventuell dazu eignen, 9.10-Dialkoxy-anthracene aus dem Zerfallsgleichgewicht (**1**) herauszufangen und in stabilen Addukten festzulegen, so daß man zu reinen Lösungen des freien **2** gelangen würde.



Um mit dem sehr reaktiven **2** konkurrieren zu können, bedarf es einer zumindest äquivalent aktiven Dienophil-Komponente. Kinetische Messungen sollten Einblick gewähren, ob **1** diesen Anforderungen genügt.

A. Die dienophile Qualität des 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-dions-(3.5) (**1**)

1 wurde durch Oxydation von 4-Phenyl-urazol mit Brom in etwa 50-proz. Ausbeute gewonnen; die langen roten Nadeln der Azoverbindung sind im Tiefkühlfach mehrere Monate haltbar und durch Sublimation leicht zu reinigen.

¹⁾ Aus der Dissertat. B. Schröder, Univ. München 1965.

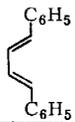
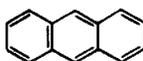
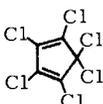
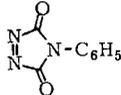
²⁾ VII. Mittel.: J. Sauer, B. Schröder und A. Mielert, Chem. Ber. 100, 315 (1967).

³⁾ VI. Mittel.: J. Sauer, B. Schröder und R. Wiemer, Chem. Ber. 100, 306 (1967).

⁴⁾ R. C. Cookson, S. S. H. Gilani und J. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters [London] 14, 615 (1962).

In präparativen Versuchen vereinigte sich **1** in 62–98-proz. Reinausbeute (s. Tab. 2) mit 1,4-Diphenyl-butadien, 2-Chlor-butadien, 9,10-Dimethyl-, 9,10-Dimethoxy- und -Diäthoxy-anthracen sowie mit Hexachlorcyclopentadien zu analytisch gesicherten 1:1-Addukten, deren UV-Spektren die typischen Absorptionsbanden der Diene vermissen lassen. Der Befund, daß auch, allerdings recht langsam, das perchlorierte Cyclopentadien sich mit **1** vereinigt, überrascht; Hexachlorcyclopentadien, das sich dem Schema der Diels-Alder-Reaktionen mit „inversem“ Elektronenbedarf⁵⁾ einordnet, reagiert beispielsweise nicht mit dem elektronenarmen Tetracyanäthylen (TCNE), welches **1** als Dienophil teilweise unterlegen ist (Tab. 1).

Tab. 1. RG -Konstanten ($10^3 k_2$ in //Mol·sec) für die Umsetzung von **1** und TCNE mit verschiedenen Dienen in Dioxan bei 20°

Dien \ Dienophil				
	1150	236	71	0.276
	8.4	0.0102	276	reagiert nicht

Für die kinetischen Untersuchungen eigneten sich *trans.trans*-1,4-Diphenylbutadien, 2-Chlor-butadien, Anthracen und Hexachlorcyclopentadien. Die k_2 -Werte (Tab. 1) zeigen, daß **1** dem Dienophil TCNE teilweise beachtlich überlegen ist. Die geringere Reaktivität gegenüber Anthracen dürfte sterische Gründe haben. Für einen Reaktionserfolg muß das Dienophilsystem einplanariert sein, d. h. die Rotationen um die N–C₆H₅-Bindung müssen zugunsten einer koplanaren Anordnung eingefroren werden; Tetracyanäthylen ist dagegen sterisch anspruchsloser.

Die uns besonders interessierende Umsetzung von **1** mit den Dialkoxyanthracenen entzog sich einer kinetischen Messung. Sie verlief selbst in $10^{-5}m$ Lösung zu rasch. Zudem erwies sich das Diels-Alder-Addukt in diesem Konzentrationsbereich als instabil; in $1.6 \cdot 10^{-5}m$ Dioxan-Lösung waren bei 20° etwa 16% des Adduktes in die Komponenten gespalten. Dieser Befund machte **1** für die Abfangreaktion der 9,10-Dialkoxy-anthracene aus Gleichgewicht (1) ungeeignet.

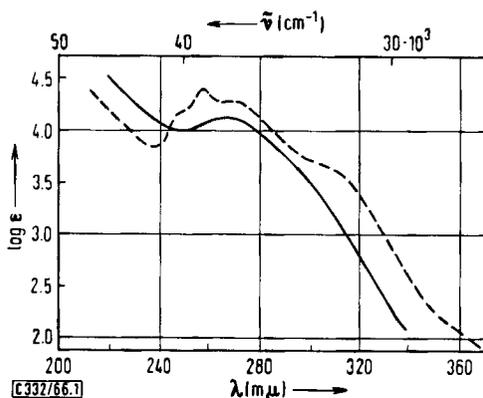
B. Umlagerung der Diels-Alder-Addukte aus 9,10-Dialkoxy-anthracenen und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-(3,5) (1)

Vereinigte man äquimolare Mengen der 9,10-Dialkoxy-anthracene und **1** in wasserfreiem Dioxan bei Raumtemperatur, so wurde die rote Reaktionslösung sehr rasch

⁵⁾ J. Sauer und H. Wiest, Angew. Chem. **74**, 353 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 269 (1962).

entfärbt; die Addukte **3** waren zu 79 bzw. 98% isolierbar. Im IR-Spektrum von **3a** findet man die Carbonylbande des Imidrings aufgespalten (1725 und 1770/cm), das UV-Spektrum gleicht, wenn man die geringfügige Rückspaltung in die Komponenten berücksichtigt, dem des 9.10-Dihydro-anthracens.

Die Lösungen von **3** zeigten beim Erhitzen (Benzol oder Dioxan) die rote Farbe von **1**, die beim Abkühlen wieder verschwand. Setzte man dagegen dem Solvens auch nur spurenweise Säure zu, so resultierte eine gelbe Lösung, aus der sich im Falle von **3a** eine farblose Verbindung isolieren ließ, deren Analysendaten nur wenig von denen von **3a** verschieden waren. Im IR-Spektrum erscheint neben den Carbonylbanden des Imidrings (1715 und 1770/cm) noch eine langwellige Carbonylabsorption bei 1665/cm. Die scharfe Bande bei 3220/cm kann einer NH-Gruppierung zugeordnet werden. Das NMR-Spektrum (Deuterodimethylsulfoxid, Tetramethylsilan als innerer Standard) enthält drei Protonensorten bei -1.22τ (1 H, Singulett), zwischen 1.65 und 3.10 τ (13 H, Multipllett) und 7.08 τ (3 H, Singulett); die Absorption bei tiefem Feld kann einem sehr aciden NH-Proton zugeordnet werden, das Singulett-Signal bei 7.08 τ einer Methylgruppe an einem Heteroatom. Das UV-Spektrum von **3a** ähnelt dem des Anthrons (Abbild.).

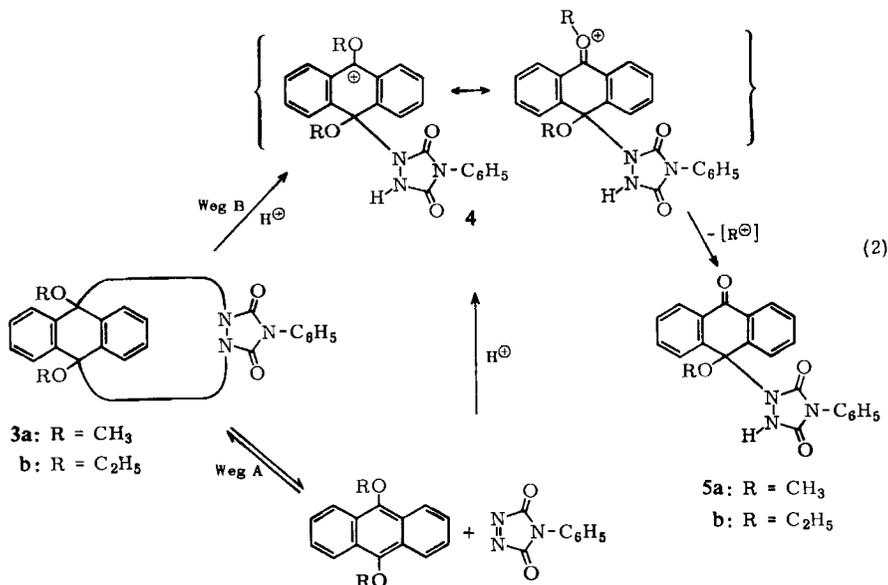


UV-Spektrum von **3a** in Dioxan (—) und Anthron⁶⁾ in Äthanol (---)

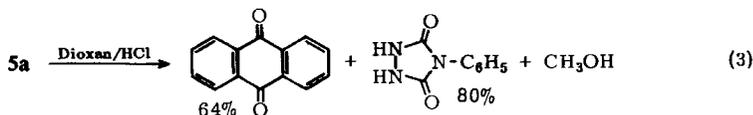
Den spektralen Daten wird Formelvorschlag **5a** bzw. **5b** (für das Umlagerungsprodukt aus **3b**) im Schema (2) gerecht, das zwei mögliche Bildungswege für **5a** bzw. **5b** enthält. Ob Weg A, eine Rückspaltung und elektrophiler Angriff der protonierten Azoverbindung **1** auf das 9.10-Dialkoxy-anthracen, oder Weg B, der nur der Lösung einer C—N-Bindung im protonierten **3** bedarf, beschriftet wird, ist noch nicht zu entscheiden. Die Abspaltung von R aus **4**, formal im Schema kationisch dargestellt, erfolgt vermutlich unter Mitwirkung des Solvens (Dioxan, Benzol).

Als Halbaminal des Anthrachinons sollte **5a** leicht hydrolytisch spaltbar sein. **5a** ist in verdünnter Natronlauge in der Kälte löslich und läßt sich mit kalter ver-

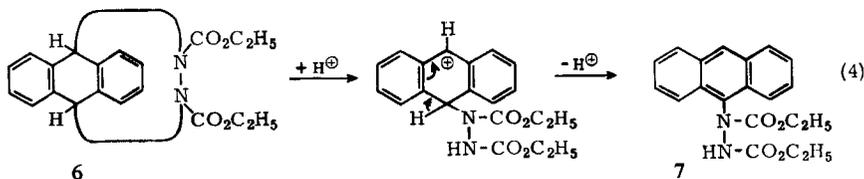
⁶⁾ R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. 67, 2127 (1945).



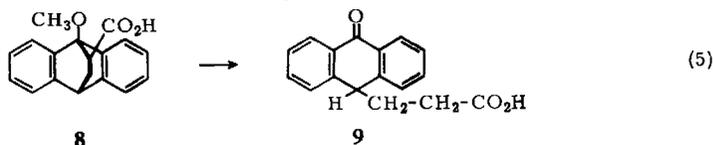
dünnter Säure unverändert wieder ausfallen. In wässrigem Dioxan spaltet **5a** dagegen rasch gemäß Gleichung (3); Methanol konnte qualitativ gaschromatographisch durch seine Retentionszeit identifiziert werden.



Die Labilität des Diels-Alder-Addukts **6** aus Azodicarbonester und Anthracen beobachteten bereits Alder und Niklas⁷⁾, welche auch die Konstitution des Umlagerungsproduktes klären konnten (Gl. 4). In diesem Fall folgt der säureinduzierten C-N-Sprengung die Stabilisierung unter Protonenverlust und Rearomatisierung zu **7**. Allerdings bedarf es für diese Umlagerung



starker siedender Salzsäure in Dioxan. Auch die jüngst beschriebene, der Umwandlung **3** \rightarrow **5** völlig analoge Umlagerung **8** \rightarrow **9**⁸⁾ erfolgt erst unter scharfen Bedingungen (konzentrierte Jodwasserstoffsäure in siedendem Eisessig).



⁷⁾ K. Alder und H. Niklas, Liebigs Ann. Chem. **585**, 81 (1954).

⁸⁾ J. S. Meek, P. A. Monroe und C. J. Bouboulis, J. org. Chemistry **28**, 2572 (1963).

Das Addukt aus 9.10-Dimethyl-anthracen und **1**, für welches weder eine Umlagerung gemäß Gl. (2) oder (4) möglich ist, erweist sich auch unter den Bedingungen der Umlagerung **3** → **5** als stabil.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungstiftung sei aufrichtig für finanzielle Förderung bzw. ein Stipendium gedankt.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-dion-(3.5) (**1**)

Die Lösung von 5.00 g 4-Phenyl-urazol in 500 ccm Wasser wurde im Scheidetrichter mit 200 ccm Phosphatpuffer (je 1 Mol prim. und sek. Natriumphosphat im l Wasser) versetzt und mit 750 ccm Benzol überschichtet. Man fügte 6.0 ccm Brom zu und schüttelte 1 Min. kräftig durch. Die Benzolphase wurde möglichst rasch abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der weitgehend feste, rote Rückstand sublimierte bei 130°/0.01 Torr; eine geringe Menge tränenreizender Flüssigkeit kam als Vorlauf und mußte abgetrennt werden: 2.40 g (49%) **1** wurden in langen roten Nadeln isoliert. Oberhalb 150° tritt unter Farbaufhellung langsam Zersetzung ein.

$C_8H_5N_3O_2$ (175.1) Ber. C 54.86 H 2.88 N 23.99 Gef. C 55.03 H 2.92 N 24.09
UV (in Dioxan): $\epsilon_{530} = 170$, $\epsilon_{220} = 9530$.

2. Darstellung der Diels-Alder-Addukte von **1**

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von **1** in Dioxan versetzte man bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge bzw. einem geringen Überschuß an Dien. Die Farbe der Reaktionslösung schlug mehr oder weniger rasch nach Gelb um. Den durch Abdampfen des Solvens i. Vak. erhaltenen festen Rückstand reinigte man durch Umlösen aus einem geeigneten Lösungsmittel. Tab. 2 bietet Daten für Konzentrationen, Zeiten, Ausbeuten, Schmp. und Werte der Elementaranalyse.

3. Umlagerung der Diels-Alder-Addukte von **1** mit Anthracen-Derivaten

Umwandlung 3a → 5a: Die Lösung von 1.25 g **3a** in 20 ccm Dioxan kochte man nach Zusatz von 2 Tropfen 0.1n HCl 24 Stdn. unter Rückfluß; die in der Siedehitze erhaltene rote Lösung wurde allmählich gelb. Der feste Rückstand der Reaktionslösung ergab, aus Benzol fraktioniert kristallisiert, 460 mg (38%) **5a** in feinen, farblosen Nadeln, Schmp. 208–212°.

$C_{23}H_{17}N_3O_4$ (399.4) Ber. C 69.16 H 4.29 N 10.52
Gef. C 68.93 H 4.44 N 10.65 Mol.-Gew. 399 (in Dioxan)

Hydrolyse von 5a: Aus der Lösung von 282 mg **5a** in 10 ccm Dioxan und 0.5 ccm 2n HCl hatten sich nach zwei Tagen bei Raumtemp. 84.0 mg (57%) Anthrachinon (identisch im IR-Spektrum mit einem reinen Präparat, Schmp. 284–286°) als lange, gelbe Nadeln abgeschieden. Der feste Rückstand der Mutterlauge ergab beim Auskochen mit 8.0 ccm dest. Wasser 100 mg (80%) 4-Phenyl-urazol (IR-Spektrum identisch mit authent. Material). Aus dem ungelösten, gummiartigen Rückstand konnten mit siedendem Methylenchlorid weitere 7% Anthrachinon herausgelöst werden. In der ursprünglichen Reaktionslösung ließ sich das entstandene Methanol gaschromatographisch (3 m Dinonylphthalat, 100°, 1.5 at H₂) an der Retentionszeit erkennen.

Tab. 2. Darstellung der Diels-Alder-Addukte von 1

mMol	Dien	mMol 1	com Dioxan (Rkt.-Zeit in Stdn.)	% Reinausb.; Schmp. (umgelöst aus)	Formel (Mol.-Gew.)	C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	N Ber. Gef.	Mol.-Gew. (Solvens)
0.33	1,4-Diphenyl- butadien	0.34	4 (96)	64; 157–158° (Cyclohexan)	$C_{24}H_{19}N_3O_2$ (381.4)	75.57 76.12	5.02 5.48	11.02 11.11	395 (Benzol)
0.65	2-Chlor-butadien	0.44	3 (96)	62; 157–159° (Cyclohexan)	$C_{12}H_{10}ClN_3O_2$ (263.7)	54.66 55.09	3.82 3.98	15.94 16.01	281 (Benzol)
0.44	Anthracen	0.45	5 (48)	78; 215–217° (Benzol/Cyclohexan)	$C_{22}H_{15}N_3O_2$ (353.4)	74.77 74.87	4.28 4.60	11.89 12.14	360 (Benzol)
0.69	9,10-Dimethyl- anthracen	0.70	3 (24)	87; 221–223° (–) ^{a)}	$C_{24}H_{19}N_3O_2$ (381.4)	75.57 75.36	5.02 5.11	11.02 10.88	– b)
8.91	9,10-Dimethoxy- anthracen	8.91	10 (1)	79; 194–195° (–) ^{a)}	$C_{24}H_{19}N_3O_4$ (413.4)	69.72 69.52	4.63 4.70	10.16 10.31	– b)
1.00	9,10-Diäthoxy- anthracen	1.00	3 (2)	98; 201–203° (–) ^{a)}	$C_{26}H_{23}N_3O_4$ (441.5)	70.73 70.62	5.25 5.35	9.52 9.70	– b)
8.03	Hexachlor- cyclopentadien	5.96	12 (72)	75; 133–136° (CCl_4 /Cyclohexan)	$C_{13}H_5Cl_6N_3O_2$ (447.9)	34.86 35.15	1.13 1.17	9.38 9.35	445 (Benzol)

a) Addukt fiel analysenrein aus der Lösung aus. b) Addukt zerfällt in Lösung.

Umwandlung 3b → *5b*: 350 mg *3b*, in 10 ccm Benzol gelöst, wurden nach Zusatz von 1 Tropfen 0.1*n* HCl 20 Min. unter Rückfluß gekocht, anschließend noch zwei Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Der feste Rückstand der Reaktionslösung ergab, mit wenig Benzol aufgeschlämmt, 260 mg (80%) rohes *5b*; aus Benzol Schmp. 205–206°.

C₂₄H₁₉N₃O₄ (413.4) Ber. C 69.72 H 4.63 N 10.16

Gef. C 69.39 H 4.90 N 10.32 Mol.-Gew. 420 (in Aceton)

IR (KBr): Carbonylbanden bei 1765 und 1705/cm (Imidring) sowie 1668/cm.

Versuch der Umlagerung des Diels-Alder-Addukts aus 1 und 9.10-Dimethyl-anthracen: 288 mg der 1:1-Additionsverbindung (s. Tab. 2) wurden in 10 ccm Dioxan mit 3 Tropfen 0.1*n* HCl 7.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen hatten sich über Nacht 150 mg des unveränderten Addukts ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde nochmals 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und hinterließ 100 mg eines blaßgelben Festkörpers, dessen IR-Spektrum mit dem des eingesetzten Addukts übereinstimmte; eine quantitat. Messung der langwelligen Absorptionsbanden des *9.10-Dimethyl-anthracens* zeigte einen Gehalt von 2% an diesem Anthracen-Abkömmling an.

4. Ausführung der kinetischen Messungen

Die Methodik der kinetischen Messungen wurde früher⁹⁾ beschrieben. Für die Geschwindigkeitsmessungen mit *1* wurden jeweils Doppelversuche durchgeführt. Tab. 3 bietet die Daten der Anfangskonzentrationen, den gemessenen Umsatzbereich sowie die Molextinktionen der Reaktionspartner bei der Meßwellenlänge.

Die kinetischen Messungen mit TCNE (Tab. 1)^{10,11)} werden im Zusammenhang mit weiteren kinetischen Untersuchungen über die Dienreaktivität gegenüber TCNE veröffentlicht. Die Reaktionen wurden in der Regel zwischen 10 und 85% Umsatz verfolgt und gaben gut reproduzierbare *k*₂-Werte.

Tab. 3. Kinetik der Umsetzung von *1* mit Dienen bei 20° in Dioxan

Anfangskonzentration Dien Dienophil 10 ³ · (Mol/l)		<i>k</i> ₂ (l/Mol·sec)	Gemessen von bis % Umsatz	ε Dien [ε Dienophil] (Meßwellen- länge in mμ)
1. <i>trans.trans-1.4-Diphenyl-butadien</i>				
0.186	0.187	1.09	10–72	57 800
5.90	5.94	1.21	14–85 ^{a)}	— (330)
2. <i>2-Chlor-butadien</i>				
48.7	4.74	0.241	25–94	—
48.7	4.74	0.231	15–93	[170] (530)
3. <i>Anthracen</i>				
0.931	4.94	0.0692	4–74	8180
55.3	6.14	0.0728	24–86 ^{a)}	[430] (378)
4. <i>Hexachlorcyclopentadien</i>				
161	5.94	0.000246	0–63	—
260	5.76	0.000306	0–65	[170] (530)

^{a)} Meßwellenlänge 530 mμ, ε Dienophil = 170, ε Dien = 0.

⁹⁾ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).

¹⁰⁾ Dissertat. D. Lang, Univ. München 1963.

¹¹⁾ Diplomarbeit R. Wiemer, Univ. München 1963.