

Manfred Regitz und Dieter Stadler

Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden, XX¹⁾

Synthese und Ringschluß-Reaktionen von 4,4'-Dinitro- α -amino- α' -cyan-benzaldazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 23. Januar 1968)

4-Nitro-benzylcyanid reagiert mit *p*-Tosylazid in Pyridin in Gegenwart von Ammoniak, prim. und sek. Aminen unter Einbau der Basen zu 4,4'-Dinitro- α -amino- α' -cyan-benzaldazinen (**4a–k**). Sieht man von der thermischen Isomerisierung von **4a** zum Triazin **6a** ab, so erfolgt im sauren Medium Ringschluß von **4a–d** zu den 5-Oxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazinen **7a–d** unter gleichzeitiger Verseifung der Iminogruppe. Dagegen gehen die Azine **4e–g** einmal unter Abspaltung des *N*-Alkylrestes in 5-Imino-3,6-bis-[4-nitro-phenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazin (**6a**) über, zum anderen erfolgt unter Abspaltung von Cyanwasserstoff Ringschluß zu den 1,2,4-Triazolen **9e–g**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Diazogruppen-Übertragungen²⁾ interessierte die Frage, ob cyan-substituierte Diazoverbindungen nach dieser Methode zugänglich sind. Hierbei ergaben sich einige bei diesem Reaktionstyp bisher noch nicht aufgefundene Umsetzungen. So addiert z. B. Malonsäure-dinitril das als N₂-Überträger eingesetzte Azid in Gegenwart von Alkalibasen zu einem stabilen 1:1-Addukt³⁾, während in Äther/Triäthylamin offensichtlich zunächst Diazomalonsäure-dinitril entsteht, das dann mit weiterem Malonsäure-dinitril zu einem Hydrazon kuppelt⁴⁾. Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit dem Verhalten von 4-Nitro-benzylcyanid (**1**) gegenüber *p*-Tosylazid, vorzugsweise in Gegenwart organischer Amine.

Synthese von 4,4'-Dinitro- α -amino- α' -cyan-benzaldazinen

Die Anionbildung des 4-Nitro-benzylcyanids (**1**) erfolgt bereits in Pyridin mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen⁵⁾. Die Reaktion der rotviolettten Lösung mit dem Sulfonylazid bei 0° liefert aber nicht das 4-Nitro-diazo-benzylcyanid (**2**); die N₂-Entwicklung während der Umsetzung weist vielmehr schon auf dessen weitere Umwandlung hin.

Die analytischen Daten der gelben bis orangeroten Reaktionsprodukte zeigen den Einbau des jeweils verwendetenamins unter Bildung von 4,4'-Dinitro- α -amino- α' -cyan-benzaldazinen (**4a–k**).

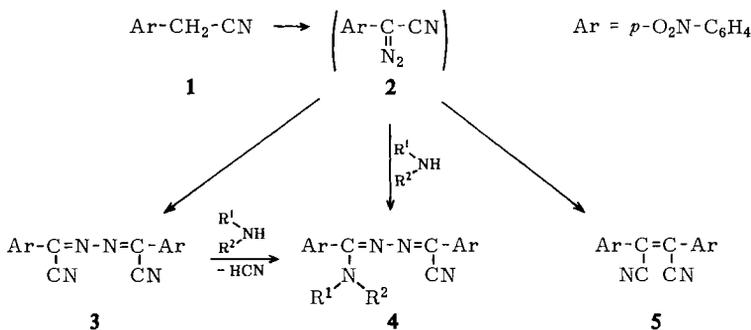
¹⁾ XIX. Mittel.: M. Regitz und H. J. Geelhaar, Chem. Ber. 101, 1473 (1968).

²⁾ M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).

³⁾ J. P. Fleury, D. van Asche und A. Bader, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1399; W. Anschütz, Diplomarb., Univ. Saarbrücken 1966; s. a. l. c.²⁾, und zwar S. 799.

⁴⁾ J. P. Fleury und R. Mertz, Bull. Soc. chim. France, im Druck.

⁵⁾ F. Nerdel, D. Klamann und W. Ebing, Liebigs Ann. Chem. 632, 55 (1960).



	R ¹	R ²
4a	H	H
b	H	CH ₃
c	H	C ₂ H ₅
d	H	CH ₂ CH ₂ OH
e	H	CH(CH ₃) ₂
f	H	CH(CH ₃)C ₂ H ₅

	R ¹	R ²
g	H	c-C ₆ H ₁₁
h	CH ₃	CH ₃
i	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
j	-[CH ₂] ₆ -	
k	-[CH ₂] ₂ -O-[CH ₂] ₂ -	

Die Verbindungen **4** zeigen im IR-Spektrum Nitril-Banden bei 2217–2222/cm und NH-Banden (Tab.), soweit Ammoniak oder primäre Amine eingesetzt waren. Im Doppelbindungsbereich treten mehrere intensive Banden auf (Tab.), die durch die aromatischen Reste (kürzestwellige Absorption), die beiden ungleichen Azomethin-Bindungen und die asymm. Valenzfrequenz der Nitro-Gruppe hervorgerufen werden; letztere liegt in **1** bei 1522/cm. Im UV-Bereich zeigen die Azine neben einem kurzwelligen Maximum (um 260 m μ) noch eines um 390 m μ , dessen auslaufende Absorption für die Farbe von **4** verantwortlich ist (Tab.).

Das Entstehen der Azine **4a–k** läßt sich zwanglos so deuten, daß zunächst durch Diazogruppen-Übertragung auf **1** entstandenes **2** einer basenkatalysierten Zersetzung zu 4,4'-Dinitro- α,α' -dicyan-benzaldazin (**3**) unterliegt⁶). Nucleophile Verdrängung einer CN-Gruppe durch das jeweilige Amin führt zu **4a–k**. Um den letzten Schritt zu prüfen, haben wir aus **1** mit *p*-Tosylazid in Äthanol/Kaliumäthylat **3** synthetisiert⁶) (IR-Spektrum (KBr): C≡N 2232, C=C arom. 1608, C=N 1575, NO₂ asym. 1524/cm) und nachträglich unter authentischen Bedingungen (Pyridin, Amin, 0°) in **4a–k** umgewandelt. Eine CN-Gruppe in **3** zeigt somit in ihrer Reaktivität eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Halogen in Imidchloriden, während die zweite nicht mehr ausgetauscht wird.

Nur im Falle von Diisopropylamin in Äthanol versagt diese Reaktionsfolge; statt dessen entsteht auf ungeklärtem Wege 4,4'-Dinitro- α,α' -dicyan-stilben (**5**) in 59proz. Ausbeute. (IR-Spektrum (KBr): CN 2222, C=C arom. 1605, NO₂ asym. 1531, NO₂ sym. 1355/cm.) Daneben wird noch 4,4'-Dinitro- α -äthoxy- α' -cyan-benzaldazin

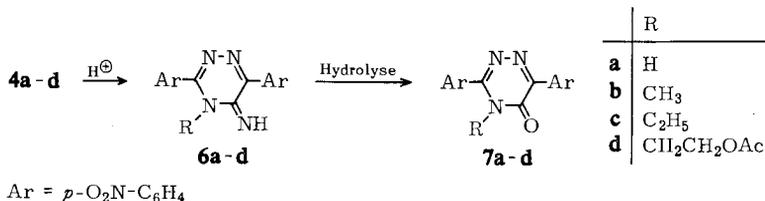
⁶) Zum Auftreten von Azinen bei Diazogruppen-Übertragungen s. *M. Regitz*, Chem. Ber. **97**, 2742 (1964); **98**, 1210 (1965).

(4, OC₂H₅ statt NR¹R²) erhalten. Als dessen Vorstufe kann 3 angesehen werden, da dieses mit Äthanol/Diisopropylamin zum α -Äthoxy-azin und offensichtlich aus sterischen Gründen nicht etwa zu 4, R¹ = R² = *i*-C₃H₇, reagiert.

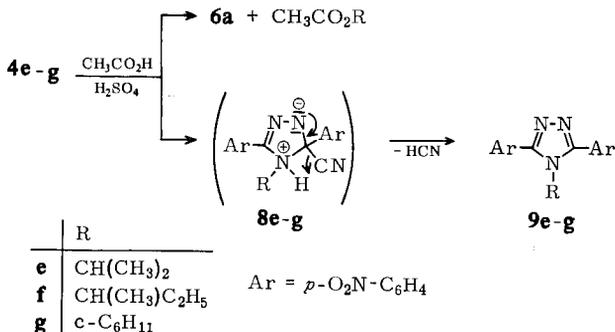
Der Cyan-Äthoxy-Austausch wirft die Frage auf, ob bei der Umsetzung von 1 mit *p*-Tosylazid und Äthanolamin nicht doch das zu 4d isomere 4,4'-Dinitro- α -[2-amino-äthoxy]- α' -cyan-benzaldazin entstanden ist. Neben dem Auftreten von drei Absorptionsbanden im OH/NH-Bereich des IR-Spektrum (s. Tab.), die für 4d sprechen, ist noch der später behandelte Ringschluß 4d \rightarrow 7d zu erwähnen. Schließlich zeigt die Umsetzung von 3 mit Äthylamin und Äthanol als bei der Verdrängung konkurrierenden Nucleophilen, die *ausschließlich* zu 4c führt, daß das N-Atom verständlicherweise dem Sauerstoff keine Chance zum Eingreifen gibt⁷⁾.

Ringschlußreaktionen zu 4,5-Dihydro-1,2,4-triazinen und 1,2,4-Triazolen

4a cyclisiert bei der Schmelzpunktsbestimmung bei 240–245° unter Farbumschlag von Orange nach Gelb zu 5-Imino-3,6-bis-[4-nitro-phenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazin (6a), wobei die CN-Bande im IR-Spektrum verschwindet; Hydrolyse der Imino-Gruppe ergibt die 5-Oxo-Verbindung 7a. Ringschluß und Hydrolyse erfolgen im Einstufenverfahren, wenn man 4a–d in saurem Medium erhitzt (im Falle von 4d setzt man noch Acetanhydrid zu). 7a scheint im festen Zustand weitgehend als Imidol vorzuliegen, da das IR-Spektrum (KBr) eine breite OH-Absorptionsbande (Schwerpunkt bei 2933/cm) und keine Carbonylabsorption zeigt; in den *N*-substituierten Triazinen 7b–d ist diese bei etwa 1695/cm vorhanden.



Die Azine 4e–g, denen ein tertiäres H-Atom in Nachbarstellung zum Amino-Stickstoff gemeinsam ist, weichen bei der Cyclisierung in Eisessig/Schwefelsäure teilweise vom obigen Reaktionsschema ab.



⁷⁾ Der Wert dieses Argumentes wird auch nicht dadurch vermindert, daß noch Wasser als möglicher Reaktionspartner vorhanden ist (wäbr. Äthylamin!), da die Reaktion im Sinne einer Ausschließlichkeit abläuft.

4,4'-Dinitro-benzaldazine (4a–k) aus 4-Nitro-benzylcyanid (1)

α -Cyan- benzaldazin	Ausb. [%]	Aussehen (Umkristallisiert aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	Charakteristische IR-Banden (K.Br.) [cm ⁻¹]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ_{max} [m μ] ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)
						NH C \equiv N	
4,4'-Dinitro- α -amino- (4a)	50–55	orangefote Nadeln (DMF/Äthanol 2:1)	326–327° a)	C ₁₇ H ₁₀ N ₆ O ₄ (338.3)	Ber. 53.25 2.98 24.85 Gef. 53.2 3.00 24.9	3484 3378	266 (20.9) 380 (25.2)
4,4'-Dinitro- α -methylamino- (4b)	75–80	gelbe, verfilzte Nadeln (Acetonitril)	257–258°	C ₁₈ H ₁₂ N ₆ O ₄ (352.3)	Ber. 54.54 3.43 23.86 Gef. 54.1 3.30 23.4	3367	262 (21.1) 379 (23.4)
4,4'-Dinitro- α -äthylamino- (4c)	80	gelbe, verfilzte Nadelchen (DMF/Äthanol 2:1)	231–232°	C ₁₉ H ₁₄ N ₆ O ₄ (366.3)	Ber. 55.73 3.85 22.94 Gef. 55.7 3.79 22.7	3378 3356	262 (21.0) 382 (24.0)
4,4'-Dinitro- α -[2-hydroxy-äthylamino]- (4d)	74	gelbe, verfilzte Nadeln (DMF/Äthanol 1:1 oder Acetonitril)	195° b)	C ₁₉ H ₁₄ N ₆ O ₅ (382.3)	Ber. 53.40 3.69 21.98 Gef. 53.2 3.59 21.9	3497 3367 3322 c)	261 (18.6) 385 (26.0)
4,4'-Dinitro- α -isopropylamino- (4e)	55	gelborangefarbene Nadelchen (Acetonitril)	217°	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ O ₄ (380.4)	Ber. 56.84 4.24 22.10 Gef. 56.7 4.28 21.8	3333	259 (17.3) 381 (25.3)
4,4'-Dinitro- α -sek.-Butylamino- (4f)	60	gelborangefarbene Kristalle (Benzol/ Petroläther) ^{d)}	183–184°	C ₁₉ H ₁₈ N ₆ O ₄ (394.4)	Ber. 57.86 4.60 21.31 Gef. 57.8 4.58 21.0	3356	260 (17.2) 377 (25.7) 1603 1567 1522 1468

4,4'-Dinitro- α -cyclohexylamino- (4g)	78	gelbe Nadelchen (Acetontrifil)	217–218°	$C_{21}H_{30}N_6O_4$ (420.4)	Ber. 59.99 4.80 19.99 Gef. 59.7 4.76 19.6	3356	2217	1605 1560 1520 1493 1445	261 (17.2) 381 (23.9)
4,4'-Dinitro- α -dimethylamino- (4h)	80	orangefarbene Nadeln (DMF/Äthanol 2 : 1)	278°	$C_{17}H_{14}N_6O_4$ (366.3)	Ber. 55.73 3.85 22.94 Gef. 55.5 3.80 22.8	—	2217	1603, 1570 1524, 1493 1484, 1445	256 (19.4) 388 (31.4)
4,4'-Dinitro- α -diäthylamino- (4i)	70	orange Nadelchen (DMF/Äthanol 1 : 1)	213–215°	$C_{19}H_{16}N_6O_4$ (394.4)	Ber. 57.86 4.60 21.13 Gef. 57.9 4.57 21.4	—	2217	1605 1565 1529 1497 1443	258 (20.0) 392 (30.0)
4,4'-Dinitro- α -piperidino- (4j)	90	gelborangefarbene Kriställchen (Eisessig)	227°	$C_{20}H_{18}N_6O_4$ (406.4)	Ber. 59.10 4.46 20.68 Gef. 58.8 4.42 20.8	—	2217	1600 1588 1524 1481 1449	258 (20.0) 409 (33.0)
4,4'-Dinitro- α -morpholino- (4k)	68	gelbe, verfilzte Nadeln (Eisessig)	225°	$C_{19}H_{16}N_6O_5$ (408.4)	Ber. 55.88 3.95 20.58 Gef. 55.5 3.81 20.5	—	2217	1605 1558 1524 1484 1447	256 (22.9) 385 (31.8)

*) Doppelbindungsbereich von 1667–1429/cm.

a) Bei 240–245° findet unter Farbumschlag nach Gelb die Cyclisierung zum Triazin 6a statt.

b) Das umkristallisierte Produkt wird 5 Stdn. bei 100°/20 Torr zur Entfernung von Dimethylformamid belassen. Trocknet man nur bei 40°/20 Torr (5 Stdn.), so erhält man ein dimethylformamidhaltiges Produkt vom Schmp. 177–178° (ab 145° langsam Sintern und Dunkelcolorung). IR (KBr): CO (Carbonamid) 1672/cm.

$C_{20}H_{21}N_7O_6$ (453.4) Ber. C 52.98 H 4.67 N 21.63 Gef. C 52.7 H 4.57 N 21.5

c) Überlagerung von OH- und NH-Absorption.

d) Man löst in Benzol und setzt nach Kristallisationsbeginn Petroläther (60–95°) zu.

Zunächst wird im Falle von **4e** und **4f** das Imino-triazin **6a** zu etwa 50%, im Falle von **4g** fast quantitativ erhalten; der Substituent der Aminogruppe findet sich in dem gleichzeitig entstehenden Essigsäureester wieder (für R = Isopropyl und Cyclohexyl isoliert und identifiziert). Daneben entstehen unter der Abspaltung von Cyanwasserstoff die 4-Alkyl-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazole **9e–g** (**9e**: 35–41%; **9f**: 41–49%; **9g**: Spuren). Als Zwischenstufe ihrer Bildung kommt die Einlagerungsverbindung **8** in Frage. Die Triazole zeigen ein UV-Maximum im 280 m μ -Bereich (s. S. 2359); im IR-Spektrum treten weder NH- noch CN- bzw. CO-Banden auf.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die großzügige Förderung und der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium (D. S.).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4, die UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Beckman DK-1 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von Walisch⁸⁾ durchgeführt. Zur Dünnschichtchromatographie wurde die „DC-Fertigplatte Merck Kieselgel F₂₅₄“ ohne vorhergehende Aktivierung verwendet; Sichtbarmachung der Flecke durch Fluoreszenzlöschung.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 4,4'-Dinitro- α -amino- α' -cyan-benzaldazinen (4a–k) aus 4-Nitro-benzylcyanid (1)

3.25 g (20 mMol) 4-Nitro-benzylcyanid⁹⁾ in 50 ccm Pyridin werden mit 5 ccm des entsprechenden reinen Amins bzw. mit 10 ccm der wäbr. Aminlösung versetzt (*Ammoniak*: konz.; *Methylamin*: 35proz.; *Äthylamin*: 33proz.; *Isopropylamin*: 50proz.; *Dimethylamin*: 40proz.) und die tiefrote, violette Lösung im Eisbad auf 0° gekühlt. Unter Rühren tropft man in 5–10 Min. 4.1 g (4% Überschuß) *p*-Toluolsulfonylazid¹⁰⁾ zu, wobei unter Dunkelfärbung Stickstoffentwicklung und in einigen Fällen bereits die Abscheidung des Azins einsetzt. Man rührt weitere 30 Min. im Eisbad (bei **4a** führt man die Reaktion im Eis/Kochsalzbad aus) und im Falle der Azine **4a**, **d**, **f**, **h** und **k** noch zusätzlich 1 Stde. bei Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°/12 Torr wird in 30 ccm Äthanol aufgenommen und im Eisbad gekühlt. Die Rohprodukte werden auf der Nutsche gut mit Äthanol und Äther gewaschen, ehe man sie bei 50°/60 Torr trocknet. Ausbeute, Aussehen, geeignete Lösungsmittel, Schmelzpunkte und Analysen befinden sich in der Tab.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 4,4'-Dinitro- α -amino- α' -cyan-benzaldazinen (4a–k) aus 4,4'-Dinitro- α , α' -dicyan-benzaldazin (3)

0.35 g (1 mMol) **3** in 10 ccm Pyridin werden bei 0° mit 0.5 ccm (1 ccm im Falle wäbr. Lösungen; s. vorhergeh. Versuch) des betreffenden Amins 30 Min. gerührt. Man entfernt das gesamte Lösungsmittel bei 40°/20 Torr und verreibt den meist kristallinen Rückstand mit 5 ccm Äthanol. Nach Zusatz von 1–2 ccm Wasser wird im Eisbad gekühlt, mit kaltem Äthanol gewaschen und bei 50°/20 Torr getrocknet. Ausb. **4a** 76%; **4b** 92%; **4c** 87%; **4d** 67%; **4e** 82%; **4f** 68%; **4g** 67%; **4h** 80%; **4i** 79%; **4j** 85%; **4k** 93%. Die IR-Spektren (KBr) aller Verbindungen stimmen überein mit denen der in der Tab. beschriebenen Azine.

⁸⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

⁹⁾ G. R. Robertson, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 396 (1932).

¹⁰⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses, im Druck; s. a. W. von E. Doering und C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 (1953).

4,4'-Dinitro- α,α' -dicyan-benzaldazin (**3**): Zu der im Eisbad gerührten Lösung von 1.6 g Kalium in 100 ccm Äthanol gibt man 6.4 g fein gepulvertes *4-Nitro-benzylcyanid*⁹⁾ und tropft 8.0 g *Toluolsulfonylazid*¹⁰⁾/10 ccm Äthanol in 30 Min. zur rotvioletten Suspension. Man rührt noch 2 Stdn. im Eisbad, wobei 210–230 ccm Stickstoff entweichen. Nach Zutropfen von 50 ccm 6*n* HCl saugt man ab, verrührt den rotbraunen Rückstand mit 100 ccm 50°-warmem Wasser und wäscht auf der Nutsche noch gut mit Wasser und Äthanol nach, ehe man bei 50°/60 Torr trocknet. Ausb. 4.4 g, Schmp. 215–218°. Dünnschichtchromatographie mit Chloroform als Fließmittel zeigt, daß neben **3** als Hauptprodukt und Spuren Stilben **5** noch 4 weitere Verunreinigungen vorhanden sind¹¹⁾.

Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ameisensäure (verlustreich) liefert goldgelbe Blättchen vom Schmp. 242–243°.

$C_{16}H_8N_6O_4$ (348.3) Ber. C 55.18 H 2.32 N 24.13 Gef. C 55.0 H 2.23 N 24.1

4,4'-Dinitro- α,α' -dicyan-stilben (**5**): Die Suspension von 3.2 g fein gepulv. *4-Nitro-benzylcyanid*⁹⁾ in 50 ccm Äthanol/5 ccm *Diisopropylamin* wird im Eisbad gerührt, in 5 Min. tropfenweise mit 4.0 g *p-Toluolsulfonylazid*¹⁰⁾ versetzt, noch 60 Min. bei Raumtemp. gerührt, nach Kühlen im Eisbad abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und bei 50°/60 Torr getrocknet. Ausb. 1.85 g (59%) blaß weinrotes Produkt vom Schmp. 265° (>240° Sintern). Lösen in Dimethylformamid, Zusatz eines Tropfens 6*n* HCl und von etwas Wasser liefert hellgelbe Kriställchen vom Schmp. 275–276°.

$C_{16}H_8N_4O_4$ (320.3) Ber. C 60.00 H 2.52 N 17.50 Gef. C 60.0 H 2.41 N 17.8

Man entfernt das Lösungsmittel des ursprünglich äthanol. Filtrates i. Vak., nimmt das braun-schwarze Öl in 20 ccm warmem Äthanol auf und kühlt einige Stdn. auf +5°. Man erhält 0.3 g rohes *4,4'*-Dinitro- α -äthoxy- α' -cyan-benzaldazin (**4**, OC₂H₅ statt NR¹R²) vom Schmp. 178–180° (Dünnschichtchromatographie mit Chloroform als Fließmittel zeigt, daß es sich um ein 4-Komponenten-Gemisch handelt). Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom Schmp. 191–192°, identifiziert durch IR-Spektrum.

4,4'-Dinitro- α -äthoxy- α' -cyan-benzaldazin (**4**, OC₂H₅ statt NR¹R²): Die Suspension von 1.0 g **3** in 15 ccm Äthanol wird mit 1.5 ccm *Diisopropylamin* 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen und Trocknen bei 50°/60 Torr verbleiben 0.65 g (60%) Rohprodukt vom Schmp. 175–177°. Aus Eisessig mit Tierkohle gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 191 bis 192°.

IR (KBr): CN 2222/cm. UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} 265 bzw. 334 m μ ($\epsilon = 19100$ bzw. 25700).

$C_{17}H_{13}N_5O_5$ (367.3) Ber. C 55.58 H 3.57 N 19.06 Gef. C 55.5 H 3.41 N 19.2

Umsetzung von *4,4'*-Dinitro- α,α' -dicyan-benzaldazin (**3**) mit Äthylamin/Äthanol: 0.70 g **3** werden in 20 ccm Pyridin mit je 2 ccm 33proz. Äthylamin und Äthanol analog der allg. Vorschrift auf S. 2356 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.65 g (88%) orangebraunes, rohes **4c** vom Schmp. 225°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe überein.

Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand wurde dünn-schichtchromatographisch untersucht (Fließmittel Chloroform). Er besteht, sieht man von einer geringen am Startpunkt sitzenden Verunreinigung ab, aus **4c** (R_F 0.28), enthält also kein *4,4'*-Dinitro- α -äthoxy- α' -cyan-benzaldazin (R_F 0.58).

¹¹⁾ Möglicherweise ist eines dieser Produkte identisch mit einer der Verbindungen, die Nerdel und Mitarbb. bei der Regenerierung von **1** aus dessen Natriumsalz erhielten (l. c.⁵⁾).

Ringschlußreaktionen

5-Imino-3.6-bis-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (6a): In einem Reagenzglas werden 2.0 g **4a** im Ölbad 10 Min. auf 245° erwärmt, wobei sich die orangerote Substanz quantitativ zu einer zitronengelben isomerisiert; aus Dimethylformamid Schmp. 326–327°. IR (KBr): NH 3472 bzw. 3322; C=N 1629; C=C arom. 1603/cm.

$C_{15}H_{10}N_6O_4$ (338.3) Ber. C 53.25 H 2.98 N 24.85 Gef. C 53.2 H 2.89 N 24.7

5-Oxo-3.6-bis-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (7a)

a) Aus **6a**: 0.5 g **6a** werden in 30 ccm Eisessig und 20 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. bis nahe an den Siedepunkt erhitzt. Nach Abkühlen werden die hellgelben Nadeln abgesaugt und mit Wasser, Äthanol und schließlich Äther gewaschen. Ausb. 0.35 g (70%) vom Schmp. 335–340°, aus Eisessig Zers.-P. 340–345°; die Reinigung kann auch durch Lösen in Dimethylformamid und Fällen mit Äthanol erfolgen.

$C_{15}H_9N_5O_5$ (339.3) Ber. C 53.10 H 2.67 N 20.64 Gef. C 53.4 H 2.78 N 20.3

b) Aus **4a**: 2.0 g **4a** werden in 20 ccm Äthanol, 20 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und bei 70°/20 Torr getrocknet. Ausb. 1.8 g (90%) vom Zers.-P. 330°. Identifizierung des gereinigten Produkts durch IR-Vergleich.

5-Oxo-4-methyl-3.6-bis-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (7b): 3.5 g **4b** werden in 25 ccm Äthanol, 25 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird vom körnigen gelben Rückstand dekantiert, in Methanol aufgenommen und abgesaugt. Ausb. 3.0 g (85%) vom Schmp. 259°. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 260°. IR (KBr): CO 1695/cm.

$C_{16}H_{11}N_5O_5$ (353.3) Ber. C 54.39 H 3.14 N 19.83 Gef. C 54.4 H 3.14 N 19.7

5-Oxo-4-äthyl-3.6-bis-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (7c): 1.9 g **4c** werden in 50 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man auf 200 ccm kaltes Wasser, rührt etwa 5 Stdn., saugt ab und trocknet bei 60°/20 Torr. Ausb. 1.45 g (76%) vom Schmp. 268–270°. Aus Eisessig mit etwas Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 274°. IR (KBr): CO 1689/cm.

$C_{17}H_{13}N_5O_5$ (367.3) Ber. C 55.59 H 3.57 N 19.07 Gef. C 55.5 H 3.58 N 18.6

5-Oxo-4-[2-acetoxy-äthyl]-3.6-bis-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (7d): 2.0 g **4d** in 40 ccm Eisessig, 10 ccm Acetanhydrid und 5 ccm konz. Schwefelsäure werden 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, filtriert und in 200 ccm heißes Wasser eingerührt. Nach 4 Stdn. wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60°/20 Torr getrocknet. Ausb. 1.85 g (83%), Schmp. 195°. Aus Dioxan mit etwas Wasser gelbe Kristalle vom Schmp. 200–201°. IR (KBr): CO (Ester) 1751; CO (Carbonamid) 1695/cm.

$C_{19}H_{15}N_5O_7$ (425.3) Ber. C 53.65 H 3.55 N 16.47 Gef. C 53.4 H 3.45 N 16.6

4-Isopropyl-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (9e): 3.8 g **4e** werden in 50 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf etwa 40° wird ein geringer Niederschlag abfiltriert. Die bei weiterem Kühlen und Anreiben ausfallenden hellgelben Kristalle werden abgesaugt; man rührt noch 5 Stdn. in 100 ccm Wasser und trocknet nach dem Absaugen bei 80°/20 Torr. Ausb. 1.8–1.9 g (53–56%) rohes **6a**. Die Identität mit dem aus **4a** erhaltenen Triazin **6a** wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen.

Das Eisessig-Filtrat wird unter Rühren zu ca. 80 g Natriumhydrogencarbonat in 1100 ccm Wasser getropft, der Niederschlag abgesaugt und bei 80°/20 Torr getrocknet. Ausb. 1.2–1.4 g (35 bis

41%) **9e** vom Schmp. 250° (zuvor Sintern). Aus Dioxan leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 251–252°. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 288 mμ (ε = 18600).

C₁₇H₁₅N₅O₄ (343.3) Ber. C 57.78 H 4.28 N 19.82 Gef. C 58.0 H 4.34 N 19.4

Essigsäure-isopropylester: Die wäbr. neutrale Phase eines 5-fachen Ansatzes wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der über Natriumsulfat getrocknete Äther über eine Füllkörperkolonne bis auf 20 ccm abdestilliert, die man in einer Mikroapparatur fraktioniert destilliert. Bei Sdp. 81–84° geht *Essigsäure-isopropylester* über, durch IR-Vergleich¹²⁾ mit authent. Probe identifiziert.

4-sek.-Butyl-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (9f): 3.9 g **4f** werden in 50 ccm *Eisessig* und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei der Umsetzung von **4e** wird bei 60°/20 Torr getrocknet. Ausb. 1.6–2.0 g (47–59%) rohes **6a**. Die Identität mit dem aus **4a** erhaltenen Triazin wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen.

Aus dem Eisessig-Filtrat wird wie bei **9e** rohes **9f** isoliert und bei 60°/20 Torr getrocknet; Ausb. 1.5–1.8 g (41–49%) vom Schmp. 200°. Aus Dioxan gelbe Kristalle vom Schmp. 210°. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 285 mμ (ε = 19300).

C₁₈H₁₇N₅O₄ (367.4) Ber. C 58.85 H 4.66 N 19.07 Gef. C 58.4 H 4.57 N 19.2

4-Cyclohexyl-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (9g): 11.2 g **4g** werden in 150 ccm *Eisessig*, 10 ccm *Acetanhydrid* und 2 ccm konz. *Schwefelsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gießt man langsam unter Rühren zur Lösung von 240 g *Natriumhydrogencarbonat* in 3.5 l Wasser, saugt den gelborangefarbenen Niederschlag ab und trocknet bei 50°/20 Torr. Ausb. 8.7–8.9 g (97–99%) rohes **6a** vom Schmp. 321–322°. Auskochen mit 100 ccm *Eisessig* liefert beim Abkühlen ca. 0.1 g **9g**, gelbe Kristalle vom Schmp. 243–244°; aus Dioxan hellgelbe Nadeln vom Schmp. 246–248°. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 288 mμ (ε = 19900).

C₂₀H₁₉N₅O₄ (393.4) Ber. C 61.06 H 4.87 N 17.80 Gef. C 60.7 H 4.78 N 17.8

Der in *Eisessig* unlösliche Rückstand besteht nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. aus **6a**.

Essigsäure-cyclohexylester: Die ursprüngliche wäbr. neutrale Phase wird portionsweise mit insgesamt 1.5 l Äther ausgeschüttelt, der über Natriumsulfat getrocknete Äther über eine Füllkörperkolonne bis auf etwa 5 ccm abdestilliert und der Rückstand in einer Mikroapparatur rektifiziert. Bei Sdp. 170–172° (Lit.¹³⁾: 172–173° geht *Essigsäure-cyclohexylester* über, dessen IR-Spektrum mit dem einer authent. Probe¹³⁾ übereinstimmte.

¹²⁾ Sadtler Standard Spectra 3, Nr. 1473–B (1956).

¹³⁾ O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 278, 99 (1893).