

Heinrich Wamhoff und Pál Sohár¹⁾

Heterocyclische β -Enamino-ester, IV²⁾

Zur Reaktion von 2-Amino-3-äthoxycarbonyl-4.5-dihydrofuranen mit Phenylazid und Benz-phenylhydrazid-chlorid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 10. August 1971)

Die heterocyclischen β -Enamino-ester vom Typ der Dihydrofurane **1a, b** reagieren mit Phenylazid unter Ringöffnung und Wanderung der Estergruppe zu 5-Amino-4-[2-äthoxycarbonyloxy-alkyl]-1-phenyl-1.2.3-triazolen (**4a, b**). Benz-phenylhydrazid-chlorid acyliert zunächst die 2-ständige Aminogruppe. Nach Ringöffnung und Umlagerung bilden sich α -Triazolyl- γ -butyrolactone **7a, b**, die mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Diphenyl-triazolyl-butandiol-(1.4) **8a, b** hydriert werden. **1a, b** werden in ihrer Reaktivität mit offenkettigen β -Enamino-estern verglichen. IR- und NMR-Spektren werden beschrieben.

Heterocyclic β -Enamino Esters, IV²⁾

The Reaction of 2-Amino-3-ethoxycarbonyl-4.5-dihydrofuranes with Phenyl Azide and Benzphenylhydrazide Chloride

Heterocyclic β -enamino esters of the dihydrofurane type (**1a, b**) react with phenyl azide to give the 5-amino-4-[2-(ethoxycarbonyloxy)alkyl]-1-phenyl-1.2.3-triazoles (**4a, b**) under ring cleavage and migration of the ester group. Benzphenylhydrazide chloride at first acylates the 2-amino group. After ring cleavage and rearrangement, α -triazolyl- γ -butyrolactones **7a, b** are formed, which can be hydrogenated to the diphenyl-triazolyl-1.4-butanedioles **8a, b** by the aid of lithiumaluminiumhydride. **1a, b** are compared with open chain β -enamino esters with regard to reactivity. I.r. and n.m.r. spectra are described.

Heterocyclische β -Enamino-ester haben sich in einer Reihe von Kondensationsreaktionen^{3,4)} zur Synthese anellierter heterocyclischer Systeme bewährt. Wir haben die Bereitschaft dieser Verbindungsklasse zu Cycloadditionen untersucht. Cycloadditionen an Enamine sind in neuerer Zeit beschrieben worden⁵⁾.

Nach Huisgen und Mitarbb.⁶⁾ ist die Feststellung, ob zwischen einem Mehrfachbindungssystem und einem 1.3-Dipol Cycloaddition⁷⁾ des Schemas $3 + 2 \rightarrow 5$ oder Dimerisation

¹⁾ Forschungs-Stipendiat der Heinrich-Hertz-Stiftung Aug./Sept. 1970.

²⁾ III. Mitteil.: H. Wamhoff, Tetrahedron [London] **26**, 3849 (1970).

³⁾ H. Wamhoff, Chem. Ber. **101**, 3377 (1968).

⁴⁾ H. Wamhoff, Chem. Ber. **102**, 2739 (1969).

⁵⁾ Siehe A. Cook, Enamines, Synthesis, Structure and Reactions, S. 211 ff. und dort zit. Lit., Marcel Dekker, New York 1969.

⁶⁾ R. Huisgen, E. Aufderhaar und G. Wallbillich, Chem. Ber. **98**, 1476 (1965).

⁷⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 618 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).

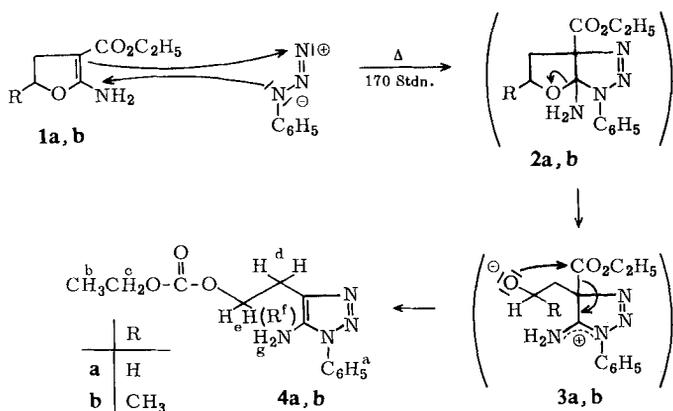
des 1.3-dipolaren Agens gemäß $3 + 3 \rightarrow 6$ eintritt, ein deutliches Indiz für die Aktivität des „Dipolarophils“. Orientierende Umsetzungen der 2-Amino-3-äthoxycarbonyl-4,5-dihydrofuran **1a, b** mit dem reaktiven 1.3-Dipol Benzonitriloxid⁸⁾ führen nur zum Dimerisationsprodukt, dem Furoxan⁹⁾.

Mehrmonatiges Stehenlassen von **1a, b** in der Ätherlösung überschüssigen Diazomethans¹⁰⁾ führt nicht zu heterokondensierten Pyrazolinen; die Ausgangsverbindungen werden zurück-erhalten.

A. Phenylazid

Huisgen und Mitarbb.¹¹⁾ haben durch Cycloaddition von Phenylazid an 2.3-Dihydrofuran 3a.5.6.6a-Tetrahydro-furo[2.3-d]-1.2.3-triazol dargestellt.

170stündige Einwirkung von Phenylazid auf **1a, b** führt wohl gleichfalls zum Triazol-Gerüst **2a, b**, das sich alsdann spontan unter Ringöffnung und Wanderung der Estergruppe an das Alkoholat-Anion (**2** \rightarrow **3**) zum Triazolsystem **4a, b** stabilisiert. Man erhält 5-Amino-4-[2-äthoxycarbonyloxy-alkyl]-1-phenyl-1.2.3-triazole **4a, b**.



Die Strukturen **4a, b** werden durch spektroskopische Daten und durch chemische Reaktionen belegt.

Im IR-Spektrum (s. Tab. 1) findet man die für offenkettige Carbonate¹²⁾ charakteristische Carbonylbande bei 1740–1745/cm. Die NH_2 -Schwingungen werden durch Schütteln mit D_2O ausgetauscht.

Im UV-Spektrum besteht große Ähnlichkeit mit 1.2.3-Triazolen ähnlichen Strukturtyps. Für 5-Amino-1-phenyl-4-äthoxycarbonyl-1.2.3-triazol findet man λ_{max} 257, 222.5 nm ($\log \epsilon$ 4.01, 4.22)¹³⁾, für **4a** λ_{max} 259 sh, 218 nm ($\log \epsilon$ 3.66, 4.12); **4b** λ_{max} 260 sh, 221 nm ($\log \epsilon$ 3.65, 4.11).

8) 8a) C. Grundmann, Fortschr. chem. Forsch. 7, 62 (1966); in C. Rapoport, The Chemistry of the Cyanogroup, Interscience, London 1970; Synthesis 1970, 344; 8b) A. Covoico Coda, P. Grünanger und G. Veronesi, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2911.

9) A. Werner und H. Buss, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2193 (1894); H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1667 (1907).

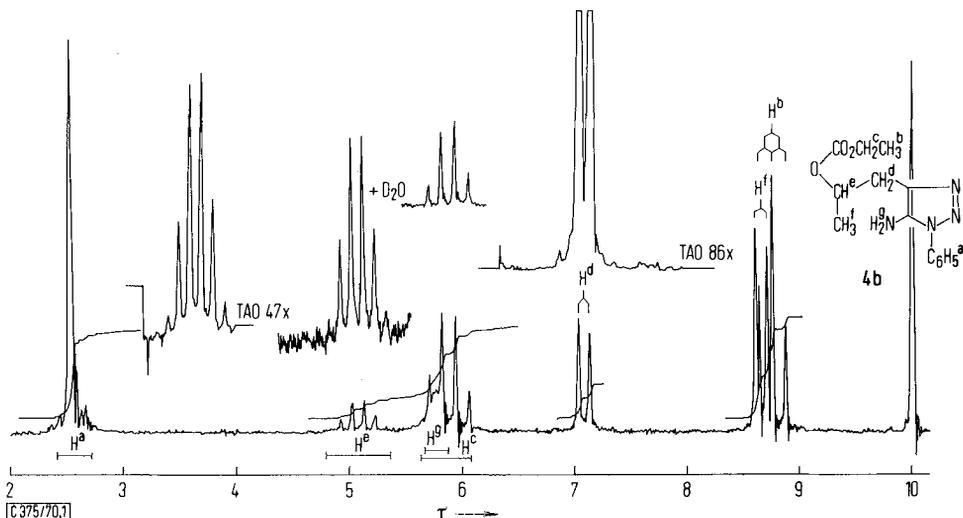
10) G. W. Cowell und A. Ledwith, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 24, 119 (1970).

11) R. Huisgen, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. 98, 1138 (1965).

12) C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 234, Academic Press, New York 1963.

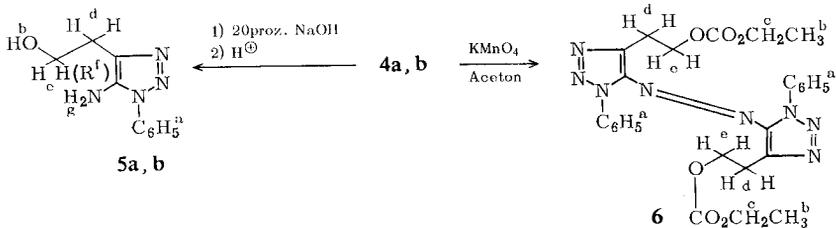
13) H. Wamhoff, H. W. Dürbeck und P. Sohár, Tetrahedron [London], im Druck.

Im NMR-Spektrum bilden bei **4a** die isochronen Methylengruppen CH_2^d und CH_2^e jeweils Triplets, bei **4b** beobachtet man für CH_2^d ein Dublett, während das neben CH_3^f befindliche Proton H^e nach Speicherung ein Resonanzsignal in Form eines symmetrischen Sextetts aufweist (Abbild.). Die Aminprotonen H^g werden von den Signalen der Ester- CH_2 -Gruppe überlagert und sind mit D_2O austauschbar.



Abbild. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4b** in CDCl_3 (TMS τ 10)

4a wird in Aceton mit Kaliumpermanganat an der 5-Aminogruppe oxydiert. Zwei Molekeln treten über eine Azobrücke zum orangefarbenen **6** zusammen.



Alkalische Verseifung spaltet bei **4a,b** die Kohlensäureester-Gruppierung. Man erhält die 5-Amino-4-[2-hydroxy-alkyl]-1-phenyl-1,2,3-triazole **5a,b**.

B. Benz-phenylhydrazid-chlorid

Das aus Benz-phenylhydrazid-chlorid mit Basen in situ freisetzbare Diphenylnitrilimin gehört zu den eingehendst untersuchten 1,3-Dipolen¹⁴. Seine Additionsbereitschaft an Enamine¹⁵ und Vinyläther¹⁶ ist bekannt.

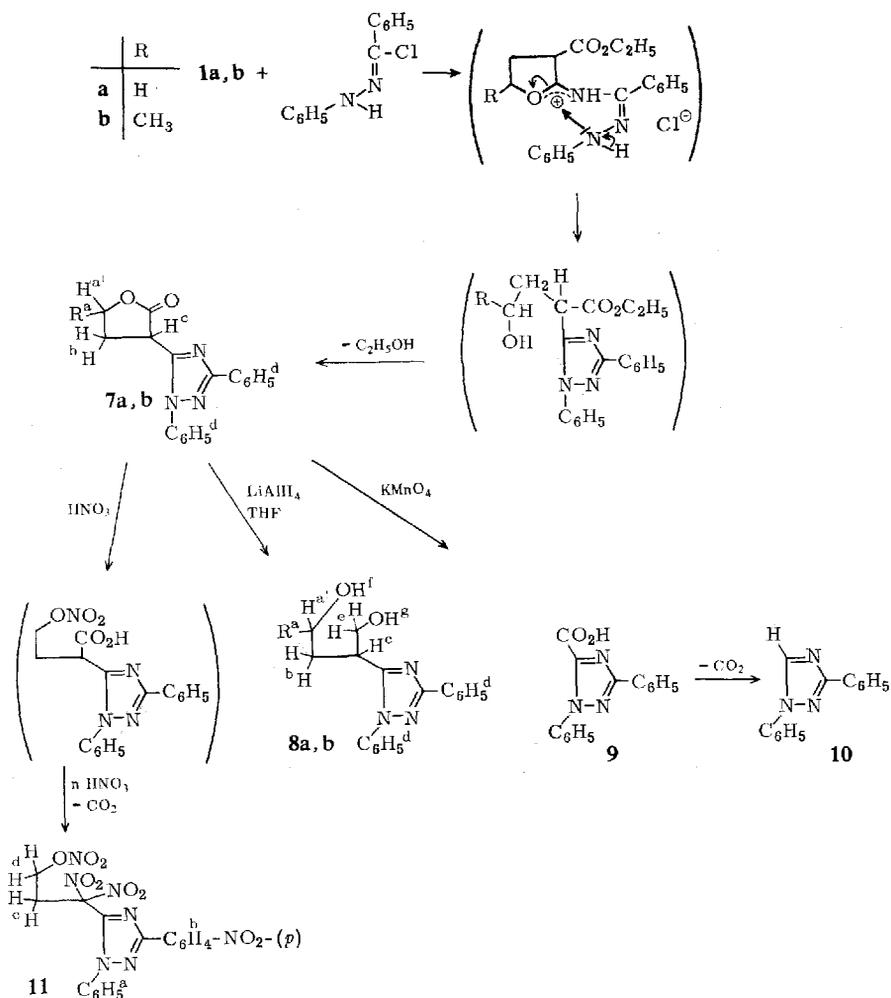
14) 14a) Siehe I. c. 7) und zwar S. 608; 14b) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] **17**, 3 (1962).

15) M. E. Kuehne, S. J. Weaver und P. Franz, J. org. Chemistry **29**, 1582 (1964).

16) R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. **100**, 1786 (1967); P. Caramella, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 743.

Die Halogenatome in α -Halogen-hydrazone sind leicht mit Nucleophilen austauschbar¹⁷⁾. In diesem Sinne reagiert hier das Benz-phenylhydrazid-chlorid/Triäthylamin-Gemisch nicht zum 1.3-Dipol, sondern das erstere tritt mit den Dihydrofuranen **1a, b** unmittelbar in Reaktion. Im ersten Schritt wird die 2-Aminogruppe acyliert, gefolgt von einem Angriff des nucleophilen Zentrums auf C-2. Dabei wird der Furanring geöffnet, und unter Umlagerung und Kondensation bilden sich die α -[2.5-Diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]- γ -butyrolactone **7a, b** in 38- bzw. 35proz. Ausbeute.

Eine ähnlich leichte Ringöffnungstendenz von **1a, b** und weiterer Derivate beobachtet man beim Angriff nucleophiler Stickstoff-Basen auf C-2¹⁸⁾.



17) A. F. Hegarty, J. B. Aylward und F. L. Scott, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1259.

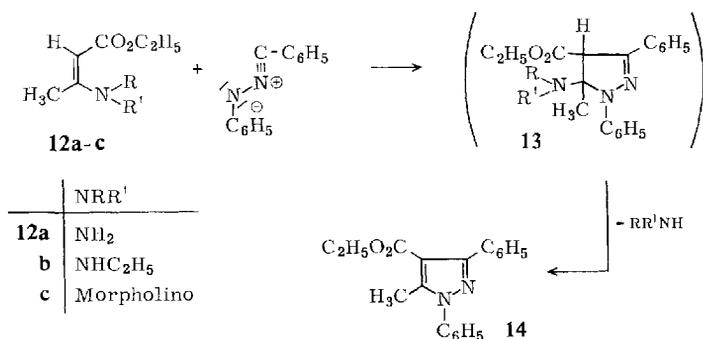
18) H. Wamhoff und C. Materne, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Bei energischer Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran lagern **7a, b** 2 Molekeln Wasserstoff an und bilden unter hydrierender Spaltung des γ -Lactonringes^{18a)} die 2-Triazolyl-butandiole-(1.4) **8a, b**. Oxydation von **7a** in wäßriger Permanganatlösung führt zur 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(5) (**9**). Durch Decarboxylierung entsteht ferner 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol (**10**)¹⁹⁾.

7a wird auch in kalter konz. Salpetersäure unter Nitrierung und Decarboxylierung oxydativ abgebaut. Man isoliert eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_7O_9$. Durch Kombination von UV-, IR-, NMR- und Massenspektroskopie läßt sich die Bildung des Nitroderivates **11** mutmaßen.

Daß die heterocyclischen β -Enamino-ester **1a, b** hinsichtlich ihrer Reaktion mit Benz-phenylhydrazid-chlorid eine Sonderstellung einnehmen, ersieht man daraus, daß offenkettige β -Enamino-ester unter diesen Bedingungen glatt Diphenyl-nitrilimin addieren. So ist die Anlagerung an 3-Dimethylamino-acrylsäure-methylester mit nachfolgender Aromatisierung unter Dimethylamin-Abspaltung bekannt¹⁶⁾.

Analog reagieren β -Amino-, β -Äthylamino- und β -Morpholino-crotonsäure-äthylester (**12a-c**) mit Diphenyl-nitrilimin primär zu den Pyrazolin-Addukten **13**, die sogleich unter Eliminierung^{16, 20)} des 5-ständigen Basenrestes in 5-Methyl-1.3-diphenyl-4-äthoxycarbonyl-pyrazol (**14**)²¹⁾ übergehen:



Die Strukturen **7** und **8a, b** werden durch spektroskopische Daten gestützt (s. Tab. 2 und 3). In Übereinstimmung mit den Lacton-Strukturen findet man für **7a, b** Carbonylschwingungen bei 1778 bzw. 1775/cm sowie C—O- und —O—C(=O)-Deformationsschwingungen. Daneben treten Ringschwingungen der Benzol- und Triazolringe auf. Bei **8a, b** ist die Carbonylbande verschwunden. Man beobachtet statt dessen komplexe, breite Banden im NH- und OH-Bereich, die durch Überlagerung von Amin- und Hydroxylschwingungen zustande kommen.

In den NMR-Spektren findet man bei **7a, b** stark verkoppelte Signalgruppen für die Protonen H^a und CH_2 gemäß einem ABMX-System für **7a** und einem ABMX-System für **7b**. Das Signa des α -Protons wird durch Kopplung mit CH_2^b zu einem Triplett ($J = 9$ bzw. 10 Hz) aufgespalten. Signalgruppen ähnlicher Aufspaltungs-

^{18a)} R. V. Christian, H. D. Brown und R. M. Hixon, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1961 (1947).

¹⁹⁾ M. R. Atkinson und J. B. Polya, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1471 (1953).

²⁰⁾ R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, Gazz. chim. ital. **91**, 1233 (1961).

²¹⁾ **8** wurde ferner durch Erhitzen von Acrylsäure-äthylester mit 2.5-Diphenyl-tetrazol gewonnen. Siehe I. c. ^{14b)}.

schemata und vergleichbarer chemischer Verschiebungen findet man auch bei analogen, in α -Stellung mit $N \equiv C$ -, $N = C = O$ -, $NHCO_2R$ -, $NHCONR_2$ -²²⁾ sowie mit $|N \equiv N - \overset{\oplus}{N} - \overset{\ominus}{N}$ -Resten²³⁾ substituierten γ -Lactonen.

In den NMR-Spektren der hydrierten Derivate **8a**, **b** (s. Tab. 3) sind nach der hydrierenden Spaltung des γ -Lactonringes die Resonanzsignale für H^a , CH_2^b und H^c diamagnetisch verschoben. H^c zeigt durch die zusätzliche Kopplung mit H^e ein Multiplett (zwei Triplets), während man für die letzteren beiden Protonen in $CDCl_3$ ein Dublett beobachtet. In $DMSO-d_6$ ergibt sich für H^e ein Triplett, während man bei **8a** für H^f ein Triplett und bei **8b** ein Dublett findet. Nach Schütteln mit D_2O sind diese Signale verschwunden.

In den Massenspektren von **7a**, **b** und **8a**, **b** ist vor allem das Auftreten der Bruchstücke m/e 194 und 91 (base peak) auffallend, was auf die Bildung eines Diphenylnitrilimin-Fragmentes ($C_{13}H_{10}N_2^+$) und hieraus des Bruchstückes $C_6H_5N^+$ hindeutet.

P. S. dankt der *Heinrich-Hertz-Stiftung* für ein Kurzstipendium. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Landesamt für Forschung von Nordrhein-Westfalen* schulden wir Dank für Sachbeihilfen. Gleichfalls danken wir Herrn Dr. *P. Trška* für einige INDOR-Experimente an 90-MHz-Spektren und Herrn Professor *Korte* für die Förderung des Arbeitsprogramms.

Beschreibung der Versuche

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet: UV: Beckman Spektrophotometer DK-2 und Cary-15-Spektrophotometer; IR: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 237 und 221; NMR: Varian A 60-Spektrometer, Bruker 90 MHz-Spektrometer „Spektrospin“; MS: Atlas- CH_4 mit Ionenquelle TO_4 (70 eV), MS 9 von A.E.I. (70 eV) und LKB-9000-Spektrometer. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium *A. Bernhardt*, Elbach/Engelskirchen.

5-Amino-4-[2-äthoxycarbonyloxy-äthyl]-1-phenyl-1.2.3-triazol (4a): 6,8 g (40 mMol) **1a** und 5,2 g (40 mMol) *Phenylazid* werden 7 Tage auf 70° erwärmt. Beim Kühlen kristallisiert **4a** aus. Ausb. 4,7 g (43%). Aus CCl_4 feine Nadeln vom Schmp. 109—110°.

$C_{13}H_{16}N_4O_3$ (276,3) Ber. C 56,51 H 5,84 N 20,28
Gef. C 56,43 H 5,81 N 20,18 Mol.-Gew. 276 (MS)

5-Amino-4-[2-äthoxycarbonyloxy-propyl]-1-phenyl-1.2.3-triazol (4b): Analog **4a** aus 1,7 g (10 mMol) **1b** und 1,2 g (10 mMol) *Phenylazid*. Ausb. 1,2 g (41%). Aus Äthanol Säulen vom Schmp. 102°.

$C_{14}H_{18}N_4O_3$ (290,3) Ber. C 57,92 H 6,25 N 19,30 Gef. C 57,65 H 6,36 N 19,39

4,4'-Bis-[2-äthoxycarbonyloxy-äthyl]-1,1'-diphenyl-[5,5'-azo-(1.2.3-triazol)] (6): 1,00 g (3 mMol) **4a** werden in 50 ccm Aceton gelöst und in kleinen Portionen ein Gemisch aus 6,6 g *Kaliumpermanganat* und 5 g *Calciumnitrat-tetrahydrat* zugefügt. Nach 6 Stdn. Sieden unter Rückfluß ist die violette Farbe von $KMnO_4$ verschwunden. Das ausgefallene MnO_2 wird abfiltriert und die Lösung abgedampft. Es bleiben orangefarbene Kristalle zurück. Ausb.

²²⁾ U. Kraatz, H. Wamhoff und F. Korte, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 33 (1971).

²³⁾ U. Kraatz, W. Hasenbrink, H. Wamhoff und F. Korte, *Chem. Ber.* **104**, 2458 (1971).

250 mg (15%). Aus CCl_4 Schmp. 152–154°. UV (CH_3OH): λ_{max} 375 sh, 359, 347 sh, 214 nm ($\log \epsilon$ 3.98, 4.11, 4.08, 4.18). IR (KBr): Carbonat 1747/cm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_6$ (548.5) Ber. C 56.93 H 5.15 N 20.43

Gef. C 56.80 H 5.09 N 20.27 Mol.-Gew. 528 (Rast), 548 (MS)

Tab. 1. IR- und NMR-Daten von **4a**, **b**, **5a**, **b** und **6** (IR in CHCl_3 ; NMR in CDCl_3 , TMS τ 10, J in Hz)

Subst.	$\nu_{\text{NH}_2(\text{OH})}$	δ_{NH_2}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Ring	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g
4a	3450	1625	1745	1600	2.46	8.73	5.82	7.00	5.60	—	~5.8
	3370			1580		(7.2)	(7.2)	(7.0)	(7.0)		
				1520							
4b	3450	1620	1740	1600	2.54	8.77	5.88	7.08	5.08	8.65	~5.75
	3370			1590		(7.0)	(7.5)	(5.8)	(5.8)	(6.0)	
				1510							
5a	3400—	1635	—	1595	2.50	~6.1		7.12	6.06		s. H ^b
	3000			1580				(6.0)	(6.0)		
				1510							
5b	3450—	1640	—	1600	2.51	~5.9		7.25	5.80	8.78	s. H ^b
	3000			1580							
				1515							
6	—	—	1745	1595	2.47	8.73	5.88	6.90	5.75	—	—
				1535		(7.0)	(7.0)	(7.0)	(7.0)		

Tab. 2. IR-Daten (in cm^{-1}) von **7a**, **b** und **8a**, **b** (in CHCl_3)

Verb.	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Ringschw.	$\nu_{\text{C}-\text{O}-}$ (Ring)	$\nu_{\text{C}-\text{O}(\text{H})}$	$\delta_{\text{O}-\text{C}=\text{O}}$
7a	—	1778	1590	950	—	1215
		(1775) ^{a)}	1500			1165
7b	—	1775	1595	950	—	1200
		(1755) ^{a)}				1185
8a	3560—3200 ^{b)}	—	1600	930	1050	—
			1540			
			1500			
8b	3560—3150 ^{b)}	—	1600	930	1050	—
			1540			
			1500			

^{a)} In KBr.

^{b)} Starke überlagerte, breite Absorption, Maximum bei 3420/cm.

Tab. 3. NMR-Daten von **7a**, **b** und **8a**, **b** (TMS τ 10, J in Hz in CDCl_3)

Verb.	H ^a	H ^{a'}	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g
7a	5.0—5.8		6.8—7.6	6.00	1.7—2.0	—	—	—
				(9)	2.2—2.7			
7b	8.48	5.2—5.7	7.1—7.6	5.95	1.7—2.0	—	—	—
	(6)			(10)	2.2—2.7			
8a	6.41		7.97	6.63	1.8—2.1	6.06	5.55 ^{b)}	5.10 ^{b)}
			(6)		2.2—2.7	(6)	(5)	(5)
8b	8.92	6.2—6.8 ^{a)}	8.13	6.2—6.8 ^{a)}	1.8—2.1	6.17	5.63 ^{b)}	5.11 ^{b)}
	(6)				2.2—2.7	(6)	(5)	(5)

^{a)} Multipletts von H^{a'} und H^c sind überlagert.

^{b)} In DMSO-d_6 .

5-Amino-4-[2-hydroxy-äthyl]-1-phenyl-1.2.3-triazol (**5a**): 1.00 g (3 mMol) **4a** wird in 60 ccm 20proz. Natronlauge 3 Stdn. zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen säuert man an, extrahiert mit CHCl_3 die Nebenprodukte und gewinnt **5a** aus der mit Na_2CO_3 auf pH 7 gebrachten Lösung durch Ausschütteln mit CHCl_3 . Ausb. 250 mg (41%). Schmp. 83–84°. UV (CH_3OH): λ_{max} 262, 222 nm ($\log \epsilon$ 3.69, 4.12).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (204.2) Ber. C 58.81 H 5.92 N 27.44 Gef. C 58.66 H 6.02 N 27.37

5-Amino-4-[2-hydroxy-propyl]-1-phenyl-1.2.3-triazol (**5b**): Analog **5a** gewinnt man aus 0.9 g (2.9 mMol) **4b** 0.5 g (76%) an **5b**. Schmp. 107–108°. UV (CH_3OH): λ_{max} 258, 222 nm ($\log \epsilon$ 3.64, 4.03).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (218.3) Ber. C 60.53 H 6.47 N 25.67 Gef. C 60.35 H 6.61 N 25.63

α -[2.5-Diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]- γ -butyrolacton (**7a**): 6.4 g (40 mMol) **1a** und 9.2 g (40 mMol) feinst gepulvertes Benz-phenylhydrazid-chlorid^{14b,24,25} werden in einem Gemisch von 40 ccm Äther und 20 ccm Methylenchlorid gerührt. Zu dieser Suspension gibt man 6 g Triäthylamin und rührt 3 Tage bei Raumtemperatur. Man filtriert und verdampft das Lösungsmittel. Der ölige Rückstand wird in Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol gewinnt man zunächst unumgesetztes Benz-phenylhydrazid-chlorid zurück. Mit dem stärker polaren System Benzol/Aceton (9 : 1) erhält man **7a** als braunes Öl, das alsbald kristallisiert. Ausb. 4.6 g (38%). Aus Äthanol glänzende Nadeln, Schmp. 169 bis 171°. UV (CH_3OH): λ_{max} 249, 208 nm ($\log \epsilon$ 4.32, 4.35).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (305.3) Ber. C 70.80 H 4.95 N 13.76

Gef. C 70.82 H 4.84 N 13.96 Mol.-Gew. 305 (MS)

γ -Methyl- α -[2.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]- γ -butyrolacton (**7b**): Entsprechend **7a** erhält man aus 6.8 g (40 mMol) **1b**, 9.2 g (40 mMol) Benz-phenylhydrazid-chlorid in 40 ccm Äther und 20 ccm Methylenchlorid nach Zusatz von 6 g Triäthylamin 4.5 g (35%) **7b**. Aus Äthanol feine verfilzte Nadelchen, Schmp. 150°. UV (CH_3OH): λ_{max} 248, 208 nm ($\log \epsilon$ 4.29, 4.35).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (319.4) Ber. C 71.45 H 5.37 N 13.16

Gef. C 71.70 H 5.10 N 13.38 Mol.-Gew. 319 (MS)

2-[2.5-Diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-butandiol-(1.4) (**8a**): Zu 0.61 g (2 mMol) **7a** in 30 ccm THF werden in kleinen Portionen 38 mg (1 mMol) Lithiumaluminiumhydrid gegeben, wobei leicht Erwärmung auftritt. Es wird 2 Stdn. zum Sieden erwärmt, nach einigem Stehenlassen überschüssiges LiAlH_4 durch vorsichtige Zugabe von Wasser zersetzt, die Äther-Phase getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Ausb. 0.5 g (81%). Aus CCl_4 Blättchen vom Schmp. 122–124° (Umwandlung bei 70°).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (309.4) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58

Gef. C 70.06 H 6.34 N 13.66 Mol.-Gew. 309 (MS)

2-[2.5-Diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-pentandiol-(1.4) (**8b**): Wie **8a** aus 0.64 g (2 mMol) **7b** in 25 ccm THF mit 38 mg (1 mMol) Lithiumaluminiumhydrid. Ausb. 0.59 g (91%). Aus CCl_4 Prismen vom Schmp. 126–127°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (323.4) Ber. C 70.56 H 6.55 N 13.00

Gef. C 70.37 H 6.43 N 12.96 Mol.-Gew. 323 (MS)

1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(5) (**9**): Zur Suspension von 0.7 g (2.3 mMol) **7a** in 50 ccm Wasser gibt man 8 g (60 mMol) KMnO_4 . Nach 10 Stdn. Sieden unter Rückfluß ist die Lösung entfärbt. Das ausgefallene MnO_2 wird abfiltriert und das Filtrat angesäuert.

²⁴ H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 320 (1894).

²⁵ H. v. Pechmann und L. Seeberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2121 (1894).

Durch Extraktion mit Chloroform und anschließende Sublimation i. Wasserstrahlvak. gewinnt man 0,1 g (17%) **9**. Aus CCl_4 Schmp. 116–118°. IR (KBr): OH 3200–2500, Carbonyl 1700, Ringschw. 1605, 1585/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 Gef. C 68.02 H 4.38

1,3-Diphenyl-1,2,4-triazol (10): 0,7 g (2,3 mMol) **7a** werden in *verd. Schwefelsäure* (5 g H_2SO_4 in 70 ccm Wasser) gelöst. In kleinen Portionen fügt man 5 g (32 mMol) feingepulvertes *Kaliumpermanganat*. Nach 2 Stdn. Sieden unter Rückfluß hat sich alles KMnO_4 umgesetzt. Man filtriert vom ausgefallenen MnO_2 ab, neutralisiert mit NaHCO_3 und extrahiert mit Chloroform. Das nach dem Abdampfen hinterbleibende Harz wird i. Wasserstrahlvak. sublimiert. Man gewinnt 200 mg (39%) **10** vom Schmp. 78–80° (Lit.¹⁹⁾: 79–81°). UV (CH_3OH): λ_{max} 263*, 204 nm (log ϵ 4.27, 4.43). – IR (KBr): Ringschw. 1605, 1532, 1512, 1500/cm. – NMR (CDCl_3): H_{Ring} τ 1.49, $\text{H}_{\text{arom.}}$ 1.75–2.0, 2.25–2.8.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (221.3) Ber. C 75.99 H 5.01 N 18.99

Gef. C 75.90 H 5.09 N 18.96 Mol.-Gew. 221 (MS)

5-[1,1-Dinitro-3-nitroxy-propyl]-1-phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-1,2,4-triazol (11): 1,0 g (3 mMol) **7a** wird langsam in 5 g *konz. Salpetersäure* eingetragen. Nach 5 täg. Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein Niederschlag, der nach weiterem 3 täg. Stehenlassen abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Aus Methanol 0,2 g (13%) vom Schmp. 146–147° (Zers.). UV (CH_3OH): λ_{max} 288 nm (log ϵ 4.28). – IR (KBr): ν_{as} (O–)NO₂ 1645, ν_{s} (O–)NO₂ 1285, ν_{as} NO₂ 1590, 1580, ν_{s} NO₂ 1348, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ und Ringschw. 1520, 1500, $\nu_{\text{C}-\text{N}}(\text{C}-\text{NO}_2) + \nu_{\text{O}-\text{N}}(\text{O}-\text{NO}_2)$ 870, 865/cm. – NMR (CDCl_3): $\text{H}_{\text{arom.}}^{\text{a}}$ (5) 2.5 m, $\text{H}_{\text{arom.}}^{\text{b}}$ (4) 1.70 s, H^{c} 3.54 t ($J = 7$), H^{d} 4.99 t ($J = 7$). – MS ($\text{CH}_4 - 70$ eV): M^+ 459, m/e 368 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), m/e 337 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$), m/e 291 (337 – 46 (NO₂)), m/e 245 (291 – 46 (NO₂)).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_9$ (459.4) Ber. C 44.44 H 2.85 N 21.34

Gef. C 44.99 H 2.95 N 21.38 Mol.-Gew. 459 (MS)

5-Methyl-1,3-diphenyl-4-äthoxycarbonyl-pyrazol (14): Analog **7a** durch Umsetzung von 20 mMol β -Amino-, β -Äthylamino- bzw. β -Morpholino-crotonsäure-äthylester (**12a**, **b** bzw. **c**) und 4,6 g (20 mMol) *Benz-phenylhydrazid-chlorid* in 25 ccm Äther und 10 ccm Methylenchlorid nach Zusatz von 4 g *Triäthylamin*. **14** wird als bräunliches Öl gewonnen, das alsbald kristallisiert. Aus Äthanol Schmp. 102° (Lit.: 102–104^{14b}), 105²⁶). Ausb. **12a**: 26%, **12b**: 25%, **12c**: 5%.

* Zahlreiche Bandenschultern.

²⁶ G. Minnuni und G. Lazzarini, *Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend.* (5) **15** I, 19 (1906).

[375/70]