

Franz Alfred Neugebauer, Walter Otting, Harry Orlando Smith  
und Heinrich Trischmann

Verdazyle, 21<sup>1)</sup>

## Zur thermischen Disproportionierung des 1.3.5-Triphenyl- verdazyls

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Eingegangen am 11. Oktober 1971)

Die Struktur des bei der thermischen Disproportionierung<sup>2)</sup> von 1.3.5-Triphenyl-verdazyl (1) bei 200° neben Anilin und 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol (2) auftretenden 5-Anilino-1.3-diphenyl-1.2.4-triazols (3) wird durch Derivate, <sup>15</sup>N-Markierung und unabhängige Synthese aufgeklärt.

Verdazyls, 21<sup>1)</sup>

### The Thermal Disproportionation of 1.3.5-Triphenylverdazyl

The structure of 5-anilino-1.3-diphenyl-1.2.4-triazole (3), which is formed in addition to aniline and 1.3-diphenyl-1.2.4-triazole (2) in the thermal disproportionation of 1.3.5-triphenylverdazyl (1) at 200°<sup>2)</sup>, is elucidated by preparation of derivatives, <sup>15</sup>N-labelling, and independent synthesis.

Die thermische Zersetzung von 1.3.5-Triphenyl-verdazyl (1) (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>) bei 200° ergibt Anilin (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N), 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol (2) (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>) und eine Base 3 (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>) vom Schmp. 109–110°<sup>2)</sup>. Erhitzt man eine mit 1 gesättigte Benzollösung 4 Tage unter Rückfluß, so werden 3 und 1.3.5-Triphenyl-leukoverdazyl (4) (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>) im Verhältnis 1 : 1 gebildet. Die unbekannte Base 3 entsteht auch bei der Aminoalkylierung<sup>3)</sup> des 1.3.5-Triphenyl-formazans. Diese Beobachtungen und der Wunsch, einen Einblick in die thermische Disproportionierung von 1 zu erhalten, haben uns veranlaßt, die Struktur der Base 3 aufzuklären.

Das IR-Spektrum (KJ) von 3 zeigt deutlich eine νNH-Bande bei 3400/cm und die für Phenyl-Wasserstoff typischen γ-Schwingungsbanden bei 760 und 698/cm. Das UV-Spektrum (Dioxan) besteht aus einer Bande bei 252 nm (lg ε 4.51). Das NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, int. TMS) ergibt ein austauschbares NH-Proton (τ 0.95) und 15 aromatische Protonen (τ 1.8–3.2). Der oxydative Abbau von 3 in einer Wasser-

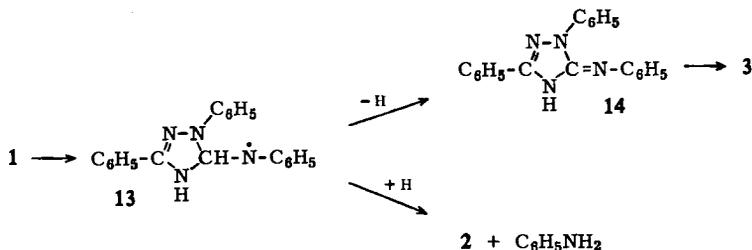
<sup>1)</sup> 20. Mittel.: F. A. Neugebauer, H. Brunner und K. H. Hausser, Tetrahedron [London] 27, 3623 (1971).

<sup>2)</sup> R. Kuhn und H. Trischmann, Mh. Chem. 95, 457 (1964).

<sup>3)</sup> R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Mh. Chem. 97, 846 (1966).



Sowohl das IR-Spektrum mit der  $\nu$ NH-Bande bei 3400/cm als auch das NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ ) mit einem NH-Proton ( $\tau$  0.94, d,  $J_{H,^{15}N} = 2.4$  Hz) und 15 aromatischen Protonen ( $\tau$  1.8–3.1) zeigen klar, daß **3** im Festzustand und in Lösung als 5-Anilino-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol vorliegt.



Aus den erhaltenen Ergebnissen sind über Zwischenstufen der thermischen Disproportionierung von **1** keine konkreten Aussagen möglich. Wie die Reaktionsprodukte zeigen, findet ein Einschub des Stickstoffs mit der freien Valenz in die C-6—H-Bindung statt (**13**). Dieser Einschub könnte über eine Wasserstoffverschiebung von C-6 auf N-2 oder über eine Nitren-Zwischenstufe erfolgen. Durch Abgabe eines Wasserstoffs wird **13** zu **14** dehydriert, das zu **3** tautomerisiert. Der Wasserstoff wird unter 100° von **1** unter Bildung von **4** aufgenommen. Bei höheren Temperaturen disproportioniert **13** direkt zu **14** (bzw. **3**), **2** und Anilin. Es ist möglich, daß dabei intermediär 5-Anilino-1.3-diphenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazol auftritt, das in Anilin und **2** zerfällt.

Der Vergleich der IR-Spektren von **3** und **9** ermöglicht es, einige IR-Banden dem 1.2.4-Triazolring zuzuordnen. Durch die  $^{15}N$ -Markierung werden folgende Banden eindeutig langwellig verschoben (**3**  $\rightarrow$  **9**): 1530  $\rightarrow$  1525, 1360  $\rightarrow$  1355, 1139  $\rightarrow$  1128, 1124  $\rightarrow$  1114, 973  $\rightarrow$  951 und 730  $\rightarrow$  725/cm. In den IR-Spektren von **3** und **6–9** beobachtet man im Ringschwingungsbereich zwischen 1650–1450/cm die stärkste Bande um 1550–1530/cm. Diese Lage ist ungewöhnlich für aromatische Ringschwingungsbanden. Da die für aromatische Ringschwingungen typischen Banden um 1600 und 1500/cm vorhanden sind, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Bande um 1540/cm zum polaren Heteroring gehört. Sie wird aber bei der vorgenommenen  $^{15}N$ -Markierung nicht verschoben. Man muß daher annehmen, daß es sich um eine Schwingungsform handelt, an der die Stickstoffatome 2 und 4 nicht wesentlich beteiligt sind.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den Geräten Cary 14, Perkin-Elmer 21 und 621, Varian HA-100 und Varian MAT SM 1 B aufgenommen.

*Thermische Disproportionierung von 1.3.5-Triphenyl-verdazyl (1) bei 80°:* 2.0 g **1** in 80 ccm Benzol wurden 4 Tage unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab beim Anreiben mit Leichtbenzin (40°) eine hellgrüne Kristallmischung. Eine Probe, in Benzol gelöst, färbte sich auf Zusatz von  $PbO_2$  sofort dunkelgrün. Der Rückstand wurde über  $Al_2O_3$  (Brockmann) mit Benzin/Benzol (3:1) chromatographiert. Der

Abdampfrückstand der grünen Fraktionen lieferte aus Aceton/Methanol 870 mg *1.3.5-Triphenyl-verdazyl* (1) vom Zers.-P. 145° (4 reoxydiert während der Aufarbeitung wieder zu 1), der Abdampfrückstand der folgenden Fraktionen aus Benzol/Benzin 760 mg *5-Anilino-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol* (3) vom Schmp. 108°.

*Oxydation von 3*: 500 mg 3 in 50 ccm *Eisessig* + 20 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand, 230 mg gelbes Öl, im Kugelrohr bei 10<sup>-3</sup> Torr destilliert. Um 200° ging ein gelbes Öl über, das aus Methanol/Wasser kristallisierte: 80 mg hellgelbe Prismen von *1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)* (5), Schmp. 223–226°; Misch-Schmp. 224–227°<sup>5</sup>).

*5-[N-Methyl-anilino]-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol* (6): 2.0 g 3 in 100 ccm DMF + 10.0 g BaO + 1.0 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O + 5 ccm *Methyljodid* wurden 3 Stdn. gerührt. Die Mischung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Äthanol 1.98 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–133°.

IR (KJ): νCH(CH<sub>3</sub>) 2920, 2805, γCH(Phenyl) 758, 695/cm.

UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> 257 nm (lg ε 4.48).

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 6.6 (CH<sub>3</sub>), 1.8–3.3 (15 arom. H).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (326.4) Ber. C 77.27 H 5.56 N 17.17 Gef. C 77.01 H 5.74 N 17.24

*5-[N-Trideuteriomethyl-anilino]-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol* (7): 1.0 g 3 in 50 ccm DMF + 5 g BaO + 0.5 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O + 2 ccm *Trideuteriomethyljodid* wurden wie bei 6 umgesetzt. Aus Äthanol 900 mg farblose Kristalle vom Schmp. 132–133°.

IR (KJ): νCD(CD<sub>3</sub>) 2210, 2115, 2065; γCH(Phenyl) 758, 695/cm.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>D<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (329.4) Ber. C 76.57 H + D 6.42 N 17.01  
Gef. C 76.57 H + D 6.32 N 16.85

*5-[N-Acetyl-anilino]-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol* (8): 1.0 g 3 in 10 ccm *Acetanhydrid* wurden 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit heißem Benzin (50–60°) aufgenommen, die Lösung mit Kohle behandelt und filtriert. Beim Abkühlen fielen 510 mg farblose Kristalle vom Schmp. 90–91° aus.

IR (KBr): νCO(Amid) 1705; γCH(Phenyl) 760, 692/cm.

UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> 248 nm (lg ε 4.45).

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 7.9 (CH<sub>3</sub>), 1.8–2.8 (15 arom. H).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O (354.4) Ber. C 74.55 H 5.12 N 15.81 Gef. C 74.41 H 5.14 N 16.13

*5-Anilino-1.3-diphenyl-[2.4-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>]-1.2.4-triazol* (9)<sup>3</sup>): 120 mg *1.3.5-Triphenyl-[2.4-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>]formazan*<sup>7)</sup> in 10 ccm DMF + 0.5 ccm 35proz. wäbr. *Formaldehyd* + 0.5 ccm *Piperidin* wurden 48 Stdn. gerührt. Die grüne Lösung wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 4 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10<sup>-3</sup> Torr destilliert. Die Fraktion 160–220° ergab aus Äthanol/Benzin 70 mg farblose Kristalle vom Schmp. 108–109°.

*N-Phenylcarbamoyl-benzamid-phenylhydrazon* (12): 6.8 g *Benzamid-phenylhydrazon*<sup>6)</sup> (10) in 200 ccm Benzol + 3.9 g *Phenylisocyanat* (11) wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Tetrahydrofuran/Methanol umkristallisiert: 8.1 g 12 vom Schmp. 168–169°.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 2.1–3.5 (15 arom. H), 0.43 (1 NH), 0.98 (1 NH), 1.78 (1 NH).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O (330.4) Ber. C 72.70 H 5.49 N 16.96 Gef. C 73.01 H 5.78 N 17.26

*1,3-Diphenyl-1,2,4-triazolon-(5) (5) und 5-Anilino-1,3-diphenyl-1,2,4-triazol (3)*: Die Lösung von 1.0 g *Natrium* in 10 ccm *Äthanol* wurde mit 3.3 g **12** versetzt und 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 5 ccm *Eisessig* fielen in der Kälte farblose Kristalle aus, die abgesaugt und aus *Eisessig* umkristallisiert wurden: 1.9 g **5** (80%) vom Schmp. 233–234°; Misch-Schmp. 232–234°<sup>5</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (237.3) Ber. C 70.87 H 4.67 N 17.71 Gef. C 71.15 H 4.46 N 17.48

Das Filtrat wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 2mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Benzol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) chromatographiert. **3** folgt der gelben Zone. Der Abdampfückstand der Fraktionen, die **3** enthalten (plattenchromatographisch kontrolliert), wurde bei 170°/10<sup>-3</sup> Torr destilliert und das Destillat aus *Äthanol*/Benzin umkristallisiert: 260 mg (8%) **3** vom Schmp. 108–109°; Misch-Schmp. 108–109°.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (312.4) Ber. C 76.90 H 5.16 N 17.94 Gef. C 76.77 H 5.25 N 17.85

[396/71]