

Karlheinz Bunge¹⁾, Rolf Huisgen, Rainer Raab²⁾ und Hans Jürgen Sturm³⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, 64⁴⁾

Weitere Umsetzungen von Nitril-yliden mit Hetero-Mehrfachbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D 8 München 2, Karlstr. 23

(Eingegangen am 23. November 1971)

Die Cycloaddukte des Benzonitril-[4-nitro-benzylids] (**2**) an die CN-Dreifachbindung (Cyanameisensäureester, Aryl-cyanat), die CN-Doppelbindung (*N*-Benzyliden-methylamin) und die CS-Doppelbindung (Dithiobenzoensäureester, Thionbenzoensäureester, Trithiokohlensäureester, Thionkohlensäureester) werden strukturell gesichert. Der Anlagerung an Nitrosobenzol folgt eine Cycloreversion zu Nitron + Nitril. Die bei den Nitril-ylid-Cycloadditionen beobachteten Orientierungen werden mit denen des Diphenylnitrilimins und der Diazoalkane verglichen.

1.3-Dipolar Cycloadditions, 64⁴⁾

Further Reactions of Nitrile Ylides with Hetero-multiple Bonds

The products from cycloaddition of benzonitrile 4-nitrobenzylide (**2**) to the CN triple bond (ethyl cyanofornate, aryl cyanate), the CN double bond (benzylidenemethylamine) and the CS double bond (methyl dithiobenzoate and thionbenzoate, trithiocarbonic and thioncarbonic ester) were structurally elucidated. The addition to nitrosobenzene is followed by a cycloreversion to give nitron + nitrile. Nitrile ylides, nitrile imines and diazoalkanes are compared in their directions of cycloaddition.

Nitril-ylide besitzen C-Atome als endständige Zentren des 1.3-Dipols. Auch bei der Anlagerung an *Hetero*-Mehrfachbindungen sind die neuen σ -Bindungen stets energetisch günstige Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen. Wie erwartet, lassen sich Nitril-ylide an ein breites Spektrum solcher Mehrfachbindungen addieren. Meist wählten wir nur einen oder zwei Vertreter jedes Mehrfachbindungs-Typs. Über Cycloadditionen an Carbonylverbindungen wurde schon berichtet⁴⁾.

A. Nitrile

Benzonitril und Acetonitril nahmen das Benzonitril-[4-nitro-benzylid] (**2**) nicht auf; es bedarf elektronen-anziehender Reste an der Nitrilgruppe. Als man die Lösung des Imidochlors **1** in *Cyanameisensäure-äthylester* bei 0° mit 1.1 Äquivalenten Triäthyl-

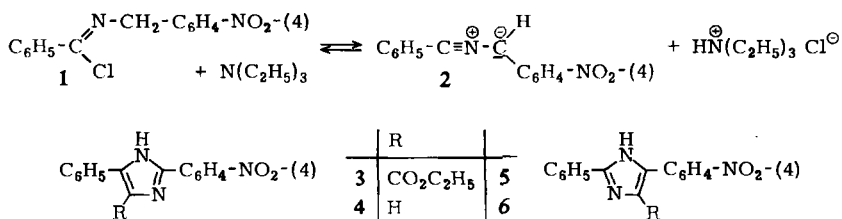
¹⁾ Aus der Dissertation *K. Bunge*, Univ. München 1969.

²⁾ Aus der Dissertation *R. Raab*, Univ. München 1966.

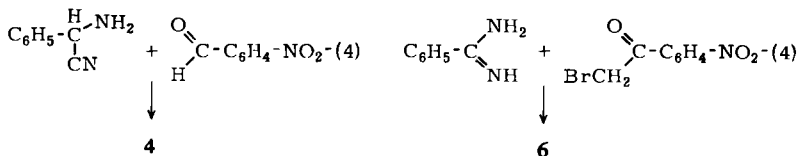
³⁾ Versuche *H. J. Sturm*, München 1960/61.

⁴⁾ 63. Mittel.: *K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl*, Chem. Ber. 105, 1279 (1972).

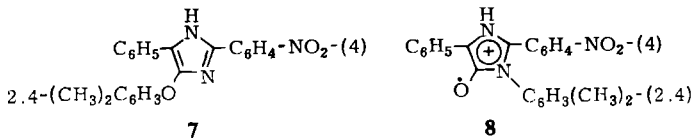
amin behandelte, gelangte man zu einem Gemisch zweier Cycloaddukte, die sich erwartungsgemäß zu den aromatischen Imidazolen tautomerisiert hatten. Die Trennung erfolgte durch Dickschichtchromatographie oder durch fraktionierte Kristallisation; 21% **3** und 6% **5** wurden isoliert. Damit kommen beide Additionsrichtungen zum Zug.



Die Addukte **3** und **5** zeigen die NH-Valenzschwingung; die Ester-carbonyl-Frequenzen von 1652 und 1665/cm verraten die N-Konjugation. Erhitzen mit Salzsäure auf 190° hatte Ersatz der Esterfunktion gegen Wasserstoff zur Folge; zu 91 bzw. 100% isolierte man die isomeren Diaryl-imidazole **4** und **6**. Zur unabhängigen Synthese des 4(5)-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazols (**4**) wurde 4-Nitro-benzaldehyd mit α -Amino-phenylacetonitril in HCl/Äther nach der Methode von *Minovici*⁵⁾ kondensiert. Die Synthese des Isomeren **6** erfolgte aus Benzamidin und ω -Brom-4-nitro-acetophenon in Anlehnung an *Kunckell*⁶⁾.



Auch das 2,4-Dimethyl-phenylcyanat ist ein aktiviertes Nitril. *Martin* und *Weise*⁷⁾ untersuchten bereits Cycloadditionen von Nitrilium-betainen an Arylcyanate, allerdings gelang die Anlagerung des Nitril-ylids **2** nicht. In unseren Händen vollzog sich die Umsetzung von **1** in überschüssigem Dipolarophil mit Triäthylamin normal und erbrachte 22% des olivgrünen Addukts **7**. Die NH-Bande zeigt das aromatische Imidazol an.



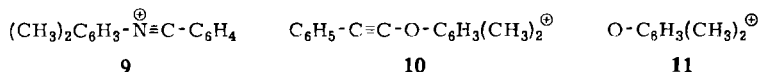
Das Massenspektrum von **7** bietet einen Hinweis auf die Additionsrichtung, allerdings nur, wenn man im Zuge der Stoßionisation eine Wanderung des Arylrestes vom Sauerstoff an den Stickstoff zu **8** postuliert. Nur so werden Fragmente mit CO-Abspaltung verständlich, z. B. $m/e = 356.139 = \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2 = 7 - (\text{CO} + \text{H})$ und $310 = 7 - (\text{CO} + \text{H} + \text{NO}_2)$. Dem Fragment $207.103 = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$ könnte die Kon-

5) S. S. *Minovici*, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2097 (1896).

6) F. *Kunckell*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 637 (1901).

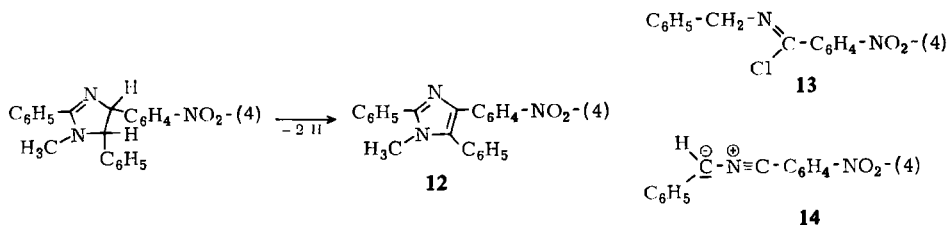
7) D. *Martin* und A. *Weise*, Chem. Ber. **99**, 317 (1966).

stitution **9** zukommen; der C_6H_4 -Rest zeugt vom Verlust der Nitrogruppe. Die $O \rightarrow N$ -Arylwanderung muß nicht vollständig ablaufen; ein schwacher Peak bei 222 und ein starker bei 121.065 sind mit **10** bzw. **11** vereinbar.

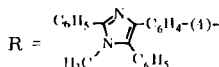
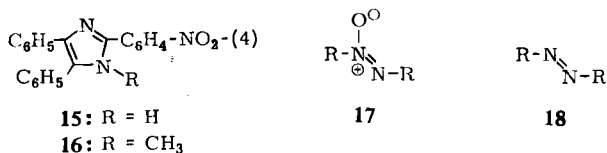


B. *N*-Benzyliden-methylamin

Als Beispiel einer CN-Doppelbindung wurde Benzyliden-methylamin unter den üblichen Bedingungen mit **2** umgesetzt, wobei die Geschwindigkeit der Triäthylammoniumchlorid-Abscheidung hohe Aktivität des Dipolarophils anzeigte. Elementaranalyse und UV-Spektrum der zu 50% isolierten Verbindung legten nahe, daß das primäre Δ^2 -Imidazolin sich unter Wasserstoffabgabe zu **12** aromatisiert hat. Das gleiche Imidazol **12** ging auch aus Benzyliden-methylamin und dem mit **1** isomeren Imidoylchlorid **13** und Triäthylamin in 30proz. Ausbeute hervor. Vermutlich trat nicht das isomere Nitril-ylid **14** in Reaktion, sondern wie in früher studierten Fällen⁸⁾ das im Tautomeriegleichgewicht der Imidoylchloride⁹⁾ vorhandene Nitril-ylid **2**.



In der Annahme, daß Benzyliden-methylamin den 1.3-Dipol **2** in der gleichen Additionsrichtung aufnimmt wie Benzaldehyd, kondensierte man nach *Cook und Jones*¹⁰⁾ Benzil und 4-Nitro-benzaldehyd mit Ammoniumacetat in Eisessig und methylierte das eindeutig strukturierte Imidazol **15** mit Methyljodid und Kalium-tert.-butylat in DMF zu **16**. Verbindung **16** war isomer mit dem Nitril-ylid-Addukt, wie auch die UV-Spektren unterstrichen. Damit ergibt sich für das Produkt der Azomethin-Cycloaddition *per exclusionem* die Struktur **12** und für die Anlagerung des Nitril-ylids **2** an *N*-Benzyliden-methylamin eine Richtung, die der bei Benzaldehyd beobachteten⁴⁾ entgegengesetzt ist.



⁸⁾ R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, Chem. Ber. **105**, 1258 (1972).

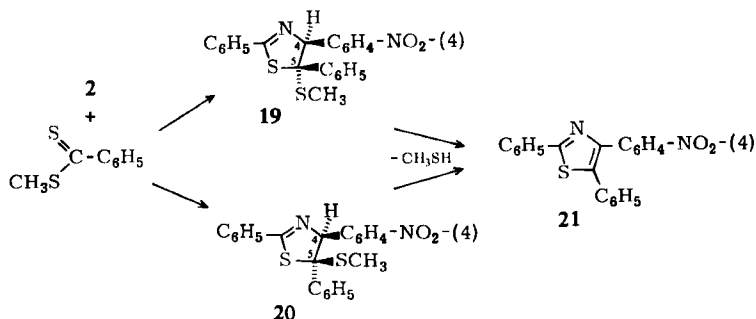
⁹⁾ K. Bunge, R. Huisgen und R. Raab, Chem. Ber. **105**, 1296 (1972), vorstehend.

¹⁰⁾ A. H. Cook und D. G. Jones, J. chem. Soc. [London] **1941**, 278.

Zwei Nebenprodukte der zu **12** führenden Cycloaddition geben Auskunft über den Verbleib des Wasserstoffs. Unter teilweiser Reduktion der Nitrogruppe entstanden die Azoxy- und Azoverbindung **17** bzw. **18**. Der Azoxykörper **17** zeigte im Massenspektrum neben dem Molekül-Ion m/e 662 den Peak der O-Abspaltung (m/e 646); eine IR-Bande bei 1258/cm — sie fehlt bei **18** — ist möglicherweise der NO-Schwingung zuzuschreiben. Sonst ist das IR-Spektrum der Azoverbindung **18** dem von **17** ähnlich; das Molekulargewicht wird durch das Massenspektrum bestätigt. Die Ausbeute an **17** und **18** betrug 27%; die Cycloaddition des Nitril-ylids **2** muß somit zu mindestens 78% abgelaufen sein.

C. Dithiobenzoesäure-methylester und Thionbenzoesäure-methylester

Die schon gegenüber Nitril-iminen beobachtete hohe dipolarophile Aktivität der CS-Doppelbindung¹¹⁾ trat auch gegenüber Nitril-ylidenen zutage. Im überschüssigen *Dithiobenzoesäure-methylester* gelöstes **1** reagierte mit Triäthylamin unter vollständiger Abscheidung des Triäthylammoniumchlorids. Arbeitete man durch Hochvakuum-Destillation auf, resultierten 85% des gelben 2,5-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-thiazols (**21**). Die Konstitution von **21** ergab sich aus der Nichtidentität mit dem unabhängig synthetisierten **26**, dem Produkt der zweiten möglichen Orientierung.



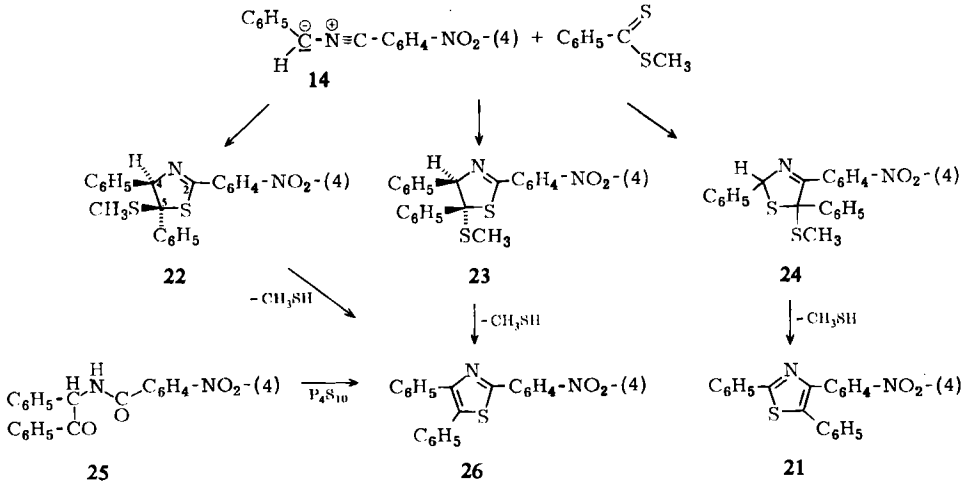
Die Abspaltung des Methylmercaptans fand zum Teil schon während der Cycloaddition, spätestens aber bei der Hochvakuum-Destillation statt. In einem nicht über 50° erwärmten Produkt wies das NMR-Spektrum 45% der Δ^2 -Thiazoline **19** und **20** im Verhältnis 69 : 31 nach. Dickschichtchromatographie gestattete die Trennung der Δ^2 -Thiazoline, die thermisch unter CH₃SH-Abgabe in **21** übergingen.

Die NMR-spektroskopische Konfigurationszuordnung ist etwas provisorisch. Von den beiden SCH₃-Singulets bei τ 7.83 und 8.02 ordnen wir das bei höherem Feld der *cis-vic.* Beziehung zum Nitrophenyl, also dem Thiazolin **20** zu. Der bekannte Einfluß von *cis-vic.*- und *trans-vic.*-Phenyl ermöglicht es, das 4-H-Singulett bei τ 4.05 dem Thiazolin **19** und das bei 4.18 **20** zuzuschreiben.

Das Imidoylchlorid **13** + Triäthylamin wurde mit Methyl-dithiobenzoat unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Das nicht erhitzte Produkt enthielt laut NMR-Analyse 41% der Δ^2 -Thiazoline **22** und **23**. Die präparative Aufarbeitung durch Kri-

¹¹⁾ R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

stallisation und Schichtchromatographie brachte 34% **21** und 6% des isomeren Thiazols **26** an den Tag. Die getrennten Thiazoline **22** und **23** (je 7%) – das letztere wurde kristallin isoliert – gingen beim Erhitzen in das neue 4.5-Diphenyl-2-[4-nitrophenyl]-thiazol (**26**) über. An der Gesamtausbeute von 54% waren die beiden Additionsrichtungen im 4 : 6-Verhältnis beteiligt.



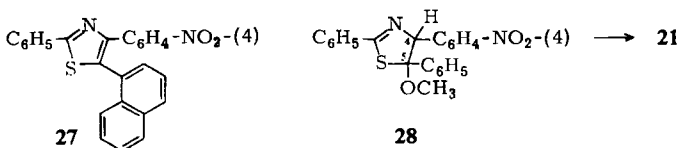
Zur unabhängigen Synthese wurde in Anlehnung an *Gabriel*¹²⁾ *N*-[4-Nitro-benzoyl]-desylamin (**25**) mit P_4S_{10} in Pyridin geschwefelt. Das in geringer Ausbeute anfallende Produkt war mit dem Thiazol-Derivat **26** identisch. Die UV-Spektren von **21** und **26** sind im Habitus ähnlich, die Absorption von **26** ist bathochrom verschoben.

Auch hier fand also die CH_3SH -Abspaltung teilweise schon während des Cycloadditionsversuchs statt. Die Δ^2 -Thiazoline **22** und **23**, die Vorstufen von **26**, zeigten chemische Verschiebungen des 4-H und des S-Methyls, die denen der Thiazoline **19** und **20** recht nahe kommen. Die gleichen Kriterien dienen der Strukturzuordnung.

Wie kommt die etwa die Hälfte des Umsatzes ausmachende Bildung des Thiazols **21** beim Versuch mit Imidoylchlorid **13** zustande? Man könnte auch hier wieder an die durch Triäthylamin katalysierte Tautomerisierung $\mathbf{13} \rightarrow \mathbf{1}$, also an den indirekten Weg über das Nitril-ylid **2**, denken. Die Vermutung, daß hier **21** aus dem Nitril-ylid **14** auf dem Wege über die Δ^3 -Thiazoline **24** hervorgeht, stützen wir lediglich auf einen negativen Befund. Das nicht höher als 120° erhitze Produkt aus Imidoylchlorid **13** enthielt die Thiazoline **19** und **20** nicht mehr, die beim Versuch mit Imidoylchlorid **1** unter sonst gleichen Bedingungen als Vorstufen von **21** isoliert wurden. Der Schluß, daß hier eine thermolabilere Vorstufe **24**, die bei 120° schon in **21** übergeht, auftritt, bedarf weiterer Bestätigung. Daß das Nitril-ylid **2** sich mit einheitlicher Richtung an die C=S-Bindung anlagert, **14** wahrscheinlich beide Additionsrichtungen benutzt, war nicht zu erwarten.

Bei der Aufarbeitung des Produkts aus *Dithionaphthoesäure-(1)-methylester* und Benzonitril-[4-nitro-benzylid] (**2**) wurde auf 180° erhitzt; man isolierte 46% eines Phenyl-naphthyl-[4-nitro-phenyl]-thiazols, dem wir in Analogie zu **21** die Konstitution **27** zuweisen.

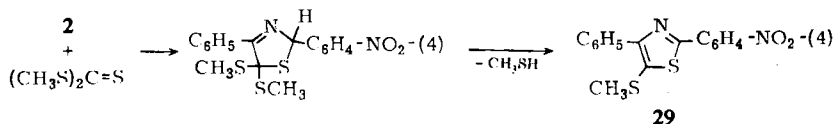
¹²⁾ *S. Gabriel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 134 (1910).



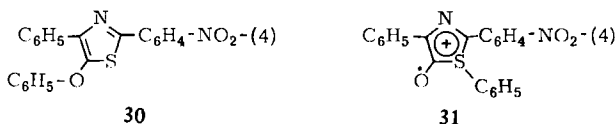
Thionbenzoessäure-methylester vereinigte sich mit dem Nitril-ylid **2** ($1 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) zu diastereomeren 5-Methoxy-thiazolinen **28**, die nach Abdestillieren des überschüssigen Dipolarophils bis 120° NMR-spektroskopisch nachweisbar waren. Unter Verzicht auf deren Isolierung erhielt man beim Erhitzen 82% des gleichen Thiazols **21**, das auch aus Dithiobenzoessäureester entstand. Der Austausch von SCH_3 gegen OCH_3 im Dipolarophil ändert also weder die Additionsrichtung noch die Thermolabilität der primären Δ^2 -Thiazoline.

D. Thiokohlensäure-Abkömmlinge und Schwefelkohlenstoff

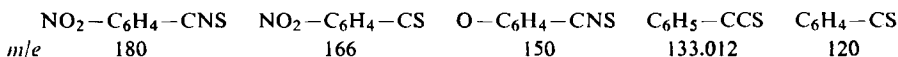
Der Cycloaddition des Benzonitril-[4-nitro-benzylids] (**2**) an *Trithiokohlensäuredimethylester* folgte schon in der Kälte die Methylmercaptan-Eliminierung zu 66% des orangefarbenen 5-Methylmercapto-4-phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiazols (**29**).



Daß die Additionsrichtung die umgekehrte ist wie die von Dithiobenzoessäureester und Thionbenzoessäureester, wird durch das Massenspektrum nahegelegt. Ein intensiver Peak bei $m/e = 165.996$ kann nur dem Fragment $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_2\text{S} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}=\text{S}^+$ zukommen. Das ebenfalls starke 120-Signal dürfte auf NO_2 -Verlust obigen Fragments zurückgehen. Der ringständige Schwefel muß somit am nitrophenyl-tragenden Kohlenstoff gebunden sein.



Aus *Thionkohlensäurediphenylester* und **2** erhielt man 24% des Thiazol-Abkömmlings **30**. Wiederum spricht das Massenspektrum für die Additionsrichtung. Die folgenden kationischen Fragmente stützen die Formulierung als cyclischen 4-Nitrothiobenzimidssäureester:

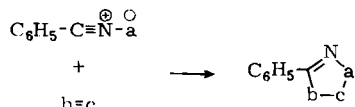


Sowohl die Entfernung der aromatischen Nitrogruppe (m/e 166 \rightarrow 120) als auch deren Umlagerung zum Arylnitrit und dessen NO -Verlust im Zuge der Stoßionisation sind bekannt¹³). Zum Verständnis eines Teils der Fragmente bedarf es der Annahme

¹³ G. Spittler, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 165, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

F. Orientierungsphänomene bei Nitril-ylid-Additionen

Die Tabelle vergleicht die bei Benzonitril-[4-nitro-benzylid] (**2**) beobachteten Orientierungen mit denen des Diphenylnitrilimins (**36**). 1.3-Dipole sind Heteroallyl-Anionen^{14,15}, ihre Cycloadditionen orbitalsymmetrie-erlaubte Mehrzentrenprozesse. Die beiden Nitrilium-betaine müssen als terminale Zentren einen sp-hybridisierten Kohlenstoff und ein sp²-Zentrum enthalten; das letztere ist im Fall der Ylide eine C-, in dem der Imine eine N-Funktion. Die Dipolarophile sind in der Tab. so geschrieben, daß ihre Mehrfachbindungen nach



mit den Nitrilium-betainen zusammentreten. Substituenten, die beispielsweise rechts von der dipolarophilen CC-Doppelbindung stehen, erscheinen somit in 4-Stellung des Δ^1 -Pyrrolins bzw. in der 5-Stellung des Δ^2 -Pyrazolins.

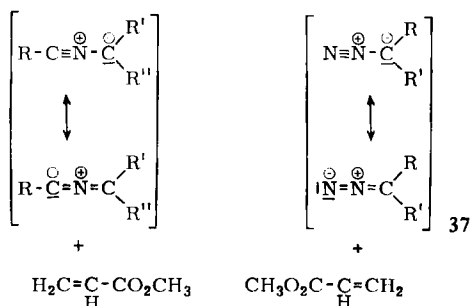
Die gleichartige Orientierung der olefinischen und acetylenischen Dipolarophile verleitet zunächst dazu, dem sp-hybridisierten Kohlenstoff beider Nitrilium-betaine die höhere nucleophile Aktivität zuzuweisen, also Partialladungen im Übergangszustand für die Richtung der Cycloaddition verantwortlich zu machen. Abgesehen davon, daß Phenylpropioisäureester schon beide 1.3-Dipole in der umgekehrten Richtung aufnehmen sollte, sei daran erinnert, daß Diphenylnitrilimin die gleiche Additionsrichtung auch gegenüber Vinyläthern und Enaminen betätigt^{19,22}; *elektronenanziehende* und *-liefernde* Substituenten erscheinen also in der Pyrazolin-5-Position. Mit Vinyläthern konnten wir keine Addition des Nitril-ylids **2** erzielen, mit Enaminen wurden keine kristallinen Produkte erhalten. Die beiden Oktett-Grenzformeln für **2** und **36** in der Tab. unterstreichen, daß man 1.3-Dipolen nicht a priori ein nucleophiles und ein elektrophiles Zentrum zuordnen kann.

Die gegenüber CC-Mehrfachbindungen beobachtete Ähnlichkeit im Orientierungsverhalten von **2** und **36** wird bei den Hetero-Mehrfachbindungen durchbrochen. An Benzaldehyd addieren sich **2** und **36** in entgegengesetzten Richtungen, während *N*-Benzyliden-methylamin, Thionbenzoat und Dithiobenzoat gleiche Regiospezifität zeigen. Die Additionsrichtung von **36** an Cyanameisensäureester wird bei der 2-Cycloaddition nur im Nebenprodukt realisiert.

Der Vergleich der beiden Nitrilium-betaine ist hier anfechtbar. Diphenylnitrilimin lagert sich stets so an die Hetero-Mehrfachbindung an, daß die „schlechte“ Bindung N-Heteroatom vermieden wird; dies entspricht dem „Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie“¹⁴ bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen. Dieses Prinzip ist bei den Nitril-ylid-Additionen gegenstandslos. Die mit **2** beobachteten Additionsrichtungen lassen bisher keinen klaren Schluß auf die orientierenden Kräfte zu. Auch die Möglichkeit unterschiedlicher Mechanismen — hochelektrophile Dipolarophile könnten schon mit dem Imidoylchlorid-Anion^{8,9} in einer mehrstufigen Reaktion zusammentreten — sei hier angedeutet.

¹⁴) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 633 (1963).

¹⁵) R. Huisgen, J. org. Chemistry **33**, 2291 (1968).



Tauscht man den sp-Kohlenstoff des Nitril-ylids gegen das N-Atom aus, gelangt man zu den Diazoalkanen **37** (Diazonium-ylide). Ohne diesen Vergleich systematisch durchzuführen, sei hier auf die entgegengesetzten Additionsrichtungen an α,β -ungesättigte Carbonester hingewiesen. Bei den Diazoalkanen kommt dem Kohlenstoff eine höhere Nucleophilie zu als dem Stickstoff; erst starke sterische Effekte führen zur Umkehr der Anlagerungsrichtung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung gedankt. Von den Mikroanalysen verdanken wir die S- und O-Bestimmungen dem Analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, die CH- und N-Analysen Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz, München. Für die Überlassung des Arylcyanats gilt unser Dank Herrn Dr. E. Grigat, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. Die Massenspektren wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. W. Heß, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, mit dem AEI-Gerät MS 9 gemessen.

Beschreibung der Versuche

N-[4-Nitro-benzyl]-benzimidäure-chlorid (**1**), 4-Nitro-*N*-benzyl-benzimidäure-chlorid (**13**)⁹⁾.

Nitrile

Reaktion von **1** mit Cyanameisensäure-äthylester

a) Der im Eisbad gerührten Lösung von 685 mg (2.50 mMol) **1** in 4.0 g (40 mMol) reinem Cyanameisensäure-äthylester tropfte man 0.38 ccm (2.8 mMol) Triäthylamin in 2 ccm Benzol zu; über Hellgrün Verfärbung nach Olivgrün. Nach 30 Stdn. saugte man den gelben Niederschlag ab und wusch mit Benzol. Von 470 mg waren 330 mg (96% Triäthylammoniumchlorid) in Wasser löslich; 140 mg **3** + **5** blieben zurück. Die Mutterlauge wurde i. Vak. bis 120° (Bad) eingeengt; den öligen Rückstand und obige kristalline Fraktion brachte man in Chloroform auf die 2-mm-Kieselgel-Platte (Merck PF₂₅₄₊₃₆₆) auf und entwickelte 2 mal mit Chloroform/Essigester (10:1). Die beiden gelben Zonen eluierte man mit Essigester, kristallisierte **3** und **5** aus dem gleichen Solvens und trennte die Mutterlaugen-Anteile erneut dickschichtchromatographisch an Kieselgel. Man gewann so 178 mg (21%) **3** und 49 mg (5.8%) **5**, einem 78:22-Verhältnis der beiden Additionsrichtungen entsprechend.

b) Für die Gewinnung größerer Addukt mengen setzte man 37 mMol **1**, in 49.3 ccm (500 mMol) Cyanameisensäure-äthylester und 15 ccm Benzol gelöst, mit 5.6 ccm (41 mMol) Triäthylamin in 10 ccm Benzol in 45 Min. um, wobei durch Außenkühlung auf 20–25° gehalten wurde. Aus dem nach 25 Stdn. abgesaugten Niederschlag (6.87 g) waren 4.78 g Aminhydrochlorid wasserlöslich; 2.09 g gelbes, bei 187–205° schmelzendes Adduktgemisch blieben zurück. Die organ. Phase wurde bis 100° i. Vak. eingedampft; beim Aufnehmen in Essigester

blieben 0.23 g Triäthylammoniumchlorid zurück, zusammen 98%. Aus der mit Kohle geklärten Lösung kristallisierten beim 20täg. Aufbewahren im Kühlschrank weitere 0.50 g mit Schmp. 196–206° und 0.28 g vom Schmp. 187–202°, zusammen 23%. Trennung von **3** und **5** durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol und Essigester unter Kontrolle mit analyt. Dünnschichtchromatographie.

5-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(4)-äthylester (3), aus Methanol gelbe Nadeln mit Schmp. 215–216°.

IR (KBr): NH 3280, C=O 1652, NO₂ 1335 und 1515, C–O 1278; C₆H₅-Wagging (immer fallender Intensität) 705, 767, 692; C₆H₄-Wagging 861, 852/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 342 nm (log ε 4.25), 278 (4.03), 223 (4.25).

C₁₈H₁₅N₃O₄ (337.3) Ber. C 64.09 H 4.48 N 12.46 Gef. C 64.18 H 4.59 N 12.34

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(4)-äthylester (5), aus Essigester blaßgelbe Tafeln, Schmp. 227–227.5°.

IR (KBr): NH 3290, C=O 1665, NO₂ 1338 und 1510, C–O 1270; C₆H₅-Wagging 712, 785, 692; C₆H₄-Wagging 865, 854/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 337 nm (log ε 4.02), 278 (4.41).

C₁₈H₁₅N₃O₄ (337.3) Ber. C 64.09 H 4.48 N 12.46 Gef. C 64.18 H 4.48 N 12.68

4(5)-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazol (4): 337 mg (1.0 mMol) **3** erhitzte man mit 5 ccm 2*n* HCl 15 Stdn. im Einschlußrohr auf 190–195°; beim Erkalten gelbe Nadeln des 4-Hydrochlorids. Man arbeitete mit 2*n* NaOH/Äther auf und erhielt aus Methanol 270 mg (91%) **4** mit 1 Kristall-Methanol in orangegelben Nadeln, die bei 103–105° unter Abgabe des Kristallsolvens schmolzen, wieder erstarrten und bei 183–183.5° erneut schmolzen. Auch die orangefarbenen Polyeder aus Benzol enthalten Kristallsolvens.

IR (KBr): OH und NH 3110 (breit), Aromatenbanden 1491, 1585, 1603; NO₂ 1334, 1510; C₆H₅-Wagging 765, 707, 687; C₆H₄-Wagging 854/cm. (CH₂Cl₂): OH 3600, NH 3420/cm.

C₁₅H₁₁N₃O₂·CH₃OH (297.3) Ber. C 64.63 H 5.09 N 14.14 O 16.14
Gef. C 64.64 H 5.03 N 14.21 O 16.19

Unabhängige Synthese von 4: 6.76 g (40.0 mMol) *α*-Amino-phenylacetonitril-hydrochlorid²³⁾, farblose Nadeln mit Zers.-P. 172.5° (Schmp. 173⁵⁾), suspendierte man in 160 ccm absol. Äther, sättigte nach Zugabe von 6.04 g (40.0 mMol) 4-Nitro-benzaldehyd unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff und rührte 7 Tage bei 20°. Absaugen des Niederschlags und 2mal Umlösen aus Methanol gab 4.14 g (34%) 4-Hydrochlorid in blaßgelben Nadeln vom Zers.-P. 262–265°. Aus der äther. Phase gewann man 3.67 g 4-Nitro-benzaldehyd zurück; auf verbrauchten Aldehyd bezogen, betrug die Ausb. 87%. Mit 2*n* NaOH/Äther überführte man in die freie Base, die in Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen **4** übereinstimmte.

2-Phenyl-4(5)-[4-nitro-phenyl]-imidazol (6): Aus 1.00 mMol **5** erhielt man mit 2*n* HCl, wie für **3** → **4** beschrieben, 265 mg (100%) blaßgelbe Spieße vom Schmp. 189–190.5°. Aus Methanol unterhalb 20° Kristalle, die an der Luft unter Methanol-Verlust verwittern, Schmp. 190–191°.

IR (KBr): NH 3500, Aromatenbanden 1489, 1600; NO₂ 1327 und 1507; C₆H₅-Wagging 714, 752, 688; C₆H₄-Wagging 858/cm.

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 N 15.84 O 12.06
Gef. C 68.05 H 4.28 N 15.59 O 12.01

²³⁾ R. E. Steiger, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 84 (1955).

Unabhängige Synthese von 6: Man versetzte 14.0 g (90 mMol) *Benzamidin-hydrochlorid* in 30 ccm Wasser mit 5 g Natriumhydroxid in 15 ccm Wasser und nahm das abgeschiedene *Benzamidin* in 30 ccm Chloroform auf. Portionsweise trug man 7.5 g (31 mMol) *o*-*Brom-4-nitro-acetophenon*²⁴⁾ unter Schütteln und Eiskühlung ein. Beim Erwärmen auf 25° kristallisierten 5.59 g (28 mMol) *Benzamidin-hydrobromid*, die nach 4 Stdn. abgesaugt wurden. Die eingeeengte Lösung chromatographierte man an Al₂O₃ (Woelm basisch, Akt.-Stufe III) und eluierte mit Benzol und Benzol/Äther-Mischungen. Die tiefroten Fraktionen destillierte man bei 190–240°/0.0001 Torr: 910 mg rotes Glas, aus dessen Methanollösung bei 0° 660 mg (8%) gelbe, an der Luft verwitternde Spieße mit Schmp. 190–191° kamen, identisch in Misch-Schmp. und IR mit 6. — In einer kürzlich beschriebenen Variante²⁵⁾ der *Kunckell*-Synthese arbeitet man im zweiphasigen System Chloroform/Kalilauge. Mit dieser Arbeitsweise erhielten wir nur 2% 6.

4(5)-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-5(4)-phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazol (7): Der Lösung von 4.12 g (15.0 mMol) **1** in 14.7 g (100 mMol) *2.4-Dimethyl-phenylcyanat*²⁶⁾ ließ man unter Eiskühlung 2.28 ccm (15.5 mMol) *Triäthylamin* in 1 ccm Benzol in 9 Min. zufließen. Nach 20 Stdn. saugte man von 1.93 g (93%) *Triäthylammoniumchlorid* ab und entfernte bis 110° (Bad)/0.001 Torr den Dipolarophil-Überschuß. Aus Benzol lieferte der Teer in mehreren Fraktionen 1.26 g (22%) dunkelolivgrüne Tafeln, Schmp. 251–252°.

IR (KBr): NH 3387, Aromatenschwingungen 1491, 1601, 1584, 1566; NO₂ 1333, 1528; C—O 1263, 1216; C₆H₅-Wagging 686, 761; C₆H₄- und C₆H₃-Wagging 852, 836/cm.

NMR (d₆-DMSO): 12 arom. H m τ 1.5–3.2, NH s –2.64, CH₃ d 7.77 mit *J* = 4.5 Hz, CH₃ s (Quintuplett-Aufspaltung angedeutet) 7.70.

MS (stets auf ¹²C = 12.000 bezogen): Starke Peaks (sehr intensive kursiv) bei 385 = P, 370 = P—CH₃, 369, 368.139 = P—(O + H), 339.145 = P—NO₂, 322.144 = P—(NO₂ + O + H), 278.091 = C₁₆H₁₂N₃O₂, 265.087 = C₁₅H₁₁N₃O₂, 236.104 = C₁₆H₁₄NO, 219.091 = C₁₅H₁₁N₂, 207.103 = C₁₅H₁₃N, 160.073 = C₁₀H₁₀NO (vielleicht (CH₃)₂C₆H₃O—C=C=NH), 149.032 = NO₂—C₆H₄—CNH, 121.065 = (CH₃)₂C₆H₃—O, 104.048 = C₆H₅—CNH.

UV (Dioxan): λ_{max} 400 nm (log ε 4.31), 283 (4.17), 226 Sattel (4.20).

C₂₃H₁₉N₃O₃ (385.4) Ber. C 71.67 H 4.97 N 10.90 O 12.45
Gef. C 72.00 H 5.00 N 10.99 O 12.44

N-Benzyliden-methylamin

Reaktion mit Benzotrifl-[4-nitro-benzylid] (2)

a) 1.52 ccm (11 mMol) *Triäthylamin* rührte man in 15 Min. in die wassergekühlte Lösung von 2.74 g (10.0 mMol) **1** in 11.9 g (100 mMol) frisch destilliertes *N*-Benzyliden-methylamin ein. 6 Tage später saugte man *Triäthylammoniumchlorid* ab und wusch mit Benzol: 1.31 g (96%). Nach Entfernen des Dipolarophils destillierte man bei 220–260° (Bad)/0.0001 Torr 2.15 g orangefarbenes Öl; daraus mit Methanol 1.78 g (50%) *1-Methyl-2.5-diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-imidazol* (**12**), gelbe Nadeln, Schmp. 215–216°.

IR (KBr): Aromatenbanden 1498, 1600; NO₂ 1321, 1332, 1512; C₆H₅-Wagging 693, 701, 732, 750, 773; C₆H₄-Wagging 857/cm.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.9–2.8, N—CH₃ s 6.53.

UV (Dioxan): λ_{max} 362 nm (log ε 4.20), 275 (4.20), 255 (4.20), Inflexion 222 (4.32).

C₂₂H₁₇N₃O₂ (355.4) Ber. C 74.35 H 4.82 N 11.84 Gef. C 74.08 H 4.82 N 11.57

²⁴⁾ C. Engler und O. Zielke, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 203 (1889).

²⁵⁾ B. Kriegel, L. Brandt, B. Carl und G. Manecke, Chem. Ber. **100**, 4042 (1967).

²⁶⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

b) Bei einem gleichen Versuch, unter N_2 ausgeführt, wurde Benzol bis $40^\circ/11$ Torr entfernt. In einigen Stdn. schieden sich 180 mg **17** + wenig **18** in feinen gelben Nadeln ab, Zers.-P. $300-315^\circ$. Abdestillieren des überschüss. Dipolarophils bis $80^\circ/0.001$ Torr und Aufkochen mit Methanol gab 1.23 g Kristalle, aus denen bis 270° (Bad)/0.0001 Torr 800 mg **12**, Schmp. $209-211^\circ$, übergangen. Digerieren des Rückstandes mit Aceton lieferte 280 mg **17** + **18**, Zers.-P. $338-343^\circ$. Destillation des Rückstandes der methanol. Mutterlauge erbrachte nochmals 1.00 g **12** aus dem flüchtigen Anteil und 435 mg braune Kristalle aus dem Nichtflüchtigen mit Aceton; in letzterem Anteil **18** angereichert, Zers.-P. $348-359^\circ$. Ausb. 1.80 g (51%) **12**, 895 mg (27%) **17** + **18**. — Die erste schwerlösliche Fraktion gab nach mehrfachem Umlösen aus Dimethylformamid 4.4'-Bis-[1-methyl-2.5-diphenyl-imidazolyl-(4)]-azoxybenzol (**17**) in orangefarbenen Spießchen vom Zers.-P. $333-335^\circ$.

IR (KBr): ähnlich **12**, NO_2 fehlt; $N-O$? 1258/cm.

MS: 662 = P, 646 = P-O = **18**, 633 = P-NCH₃, 429 = P-CH₃C₃N₂(C₆H₅)₂, 339 = 429-NC₆H₄.

$C_{44}H_{34}N_6O$ (662.8) Ber. C 79.73 H 5.17 N 12.68 O 2.41

Gef. C 79.50 H 5.12 N 12.27 O 2.73

Die an **18** angereicherte Fraktion führte nach mehrfachem Umlösen aus DMF und *o*-Dichlorbenzol zu den rotbraunen Polyedern des 4.4'-Bis-[1-methyl-2.5-diphenyl-imidazolyl-(4)]-azobenzols (**18**), Zers.-P. $376-379^\circ$.

IR (KBr): ähnlich **12** und **17**; $N-O$ bei 1258/cm fehlt.

$C_{44}H_{34}N_6$ (646.8) Ber. C 81.70 H 5.30 N 12.99

Gef. C 81.47 H 5.26 N 12.71

Mol.-Gew. 646 (massenspektroskop. mit $^{12}C = 12.00$)

c) Mit Imidoylchlorid **13**: 12.5 mMol Triäthylamin in 5 ccm Toluol rührte man in 75 Min. unter N_2 in die auf -20° gekühlte Lösung von 114 mMol **13** in 30 ccm *N*-Benzyliden-methylamin ein, wobei vorübergehend Blauviolett färbung eintrat. Nach 1 Stde. bei -20° und 3 Tagen bei Raumtemp. saugte man 1.46 g (93%) Triäthylammoniumchlorid ab. Das rote Harz, das nach Einengen bis $70^\circ/0.001$ Torr zurückblieb, digerierte man mit 100 ccm warmem Tetrachlorkohlenstoff, verwarf das Ungelöste und erhielt beim Einengen 1.81 g und daraus beim Digerieren mit Methanol 1.22 g (30%) **12** vom Schmp. $210-212^\circ$. Nach Umlösen aus Methanol waren die gelben Nadeln in Schmp., Mischprobe und IR-Spektren mit dem aus **1** erhaltenen Präparat identisch.

Synthese des 1-Methyl-4.5-diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazols (**16**): 1.02 g 4.5-Diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazol (**15**)¹⁰ versetzte man in 20 ccm DMF bei 50° mit 340 mg (3.1 mMol) Kalium-tert.-butylat, wobei die gelbe Lösung nach Tiefviolett umschlug. Nach Zugabe von 510 mg (2.6 mMol) Methyljodid schüttelte man mehrere Min.; unter KJ-Abscheidung hellte sich die Lösung über Rot nach Gelb auf. Nach 2 weiteren Behandlungen mit Base + Methyljodid war **15** verbraucht, wie die ausbleibende Violett färbung mit Kalium-tert.-butylat lehrte. Man verdünnte mit viel Methylenchlorid, schüttelte mit Wasser aus und kristallisierte den Rückstand der organ. Phase aus Methanol: 1.00 g (94%) gelbe Nadeln, Schmp. 209 bis 211° , die mit **12** 23° Depression gaben.

IR (KBr): Starke Aromatenbande 1599; NO_2 1342, 1514; C_6H_5 -Wagging 703, 692, 755; C_6H_4 -Wagging 855/cm.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.5-2.9, NCH₃ s 6.42.

UV (Dioxan): λ_{max} 373 nm (log ϵ 4.18), 256 (4.31), Inflexion bei 223 (4.34).

$C_{22}H_{17}N_3O_2$ (355.4)

Ber. C 74.35 H 4.82 N 11.83 O 9.00

Gef. C 74.07 H 5.03 N 11.95 O 9.14

Mol.-Gew. 355 (massenspektroskop.)

Dithiocarbonsäureester*Dithiobenzoessäure-methylester und Benzonitril-[4-nitro-benzylid]*

a) 1.37 g (5.00 mMol) **1** in 4.21 g (25 mMol) *Methyl-dithiobenzoat*²⁷⁾ brachte man in 8 Min. mit 0.76 ccm (5.5 mMol) *Triäthylamin* zur Reaktion, die sich in sofortiger Abscheidung von Triäthylammoniumchlorid äußerte; dessen Menge betrug nach 4 Tagen und Waschen mit Benzol 680 mg (99%). Man befreite bis 50°/10 Torr von Benzol und NMR-analyisierte eine Probe der Dithioester-Lösung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd als zugewogenem Standard; aus den 4-H-Singulets ergaben sich 45% **19** + **20** und ein 69 : 31-Verhältnis. Nach Abdestillieren des Dithioesters bis 120° (Bad)/0.0001 Torr erhielt man 1.69 g rotbraunes Harz, das laut erneuter NMR-Analyse 28% **19** + **20** im nunmehr veränderten 75 : 25-Verhältnis enthält. Aus Methanol und wenig Essigester kristallisierten 990 mg **21** in gelben, bei 131.5 bis 132.5° schmelzenden Nadeln. Der Mutterlaugen-Rückstand wurde durch Dickschichtchromatographie an Kieselgel getrennt (2 mal Entwickeln mit Benzol/Äther (20 : 1), 9 Zonen, Elution mit Äther). Zone 1 enthielt 240 mg gelbes Öl, daraus mit Methanol 210 mg 2.5-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-thiazol (**21**), gelbe Nadeln mit Schmp. 131.5—132.5°; Ausb. 1.20 g (67%).

IR (KBr): NO₂ 1347 und 1506; Aromatenbanden 1597 und 1494 (Schulter); C₆H₅-Wagging 688, 757, 700, 766; C₆H₄-Wagging 843, 861/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 324 nm (log ε 4.40), Stufe bei 260 (4.23).

MS: 358.080 = P, 342 = P - O, 328 = P - NO, 312 = P - NO₂, 255.038 = P - C₆H₅CN, 225.036 = P - (NO + C₆H₅CN), 209 = P - (NO₂ + C₆H₅CN), 208.037 = C₁₄H₁₈S = P - (H + NO₂ + C₆H₅CN), 176.063 = C₁₄H₈, 165, 139, 121.011 = C₇H₅S.

C₂₁H₁₄N₂O₂S (358.4) Ber. C 70.37 H 3.94 N 7.82 O 8.93 S 8.95

Gef. C 70.55 H 4.05 N 7.91 O 9.21 S 8.80

Aus der Zone 2 isolierte man 100 mg (5%) 5-Methylmercapto-2.5r-diphenyl-4t-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-thiazol (**20**), farbloses Öl.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.6—3.2, 4-H s 4.18, SCH₃ s 8.02. Kleine Begleiter des SCH₃-Signals zeigen Verunreinigungen an.

Die Zone 4 erbrachte 330 mg (16%) 5-Methylmercapto-2.5r-diphenyl-4c-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-thiazol (**19**), blaßgelbes Öl.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.7—3.1, 4-H s 4.05, SCH₃ s 7.83.

Überführung von **19** und **20** in **21**: Aus 330 mg **19** bzw. 100 mg **20** destillierte man bei 210 bis 260° (Bad)/0.0001 Torr unter CH₃SH-Abspaltung 285 mg bzw. 85 mg orangefarbenes Glas, daraus mit Methanol 270 mg mit Schmp. 128.5—130.5° und 78 mg mit Schmp. 130 bis 131°, beide IR-identisch mit **21**.

b) Bei einem zweiten gleichartigen Cycloadditionsversuch variierte man die Aufarbeitung. Nach Abdestillieren des Dipolarophil-Überschusses kamen aus Methanol/Essigester 475 mg + 320 mg **21**, Schmp. 131—132°. Den Mutterlaugen-Rückstand destillierte man bei 185—225°/0.0001 Torr: 845 mg rotes Glas, das mit Methanol 730 mg **21**, Schmp. 130—131°, gab. Ausb. 1.53 g (85%) **21**.

Dithiobenzoessäure-methylester und 4-Nitro-benzonitril-benzylid: Der Versuch mit *Imido-ylchlorid 13* wurde parallel und mit gleichen Mengen wie der Versuch a) (*Imido-ylchlorid 1*) ausgeführt; 670 mg (97%) *Triäthylammoniumchlorid*. Die NMR-Analysen der Ringprotonen mit zugewogenem Standard ergaben 41% **22** und **23** bei einem 52 : 48-Verhältnis sowie — nach Abziehen des Dipolarophils bis 120° i. Hochvak. — 28% der Thiazoline im 52 : 48-Verhältnis. Aus Methanol und wenig Essigester schieden sich 320 mg (18%) gelbe

²⁷⁾ J. Houben und K. M. L. Schultze, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3226 (1911).

Kristalle des *Thiazols* **21**, Schmp. 129–130°, ab. Die Dickschichtchromatographie der eingengten Mutterlauge an Kieselgel (je 2mal Entwickeln, Benzol/Petroläther (1 : 1 und 2 : 1), Elution mit Äther) erbrachte 4 Zonen. Die gelbe Zone 1 enthält 395 mg **26** + **21**, das durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol größtenteils aufgetrennt wurde. Die Ausb. an *4.5-Diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiazol* (**26**) betrug ca. 6% (neben 16% **21**, zusammen mit dem oben isolierten **21** 34%), gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 184.5–187°.

IR (KBr): NO₂ 1337 und 1515; C₆H₅-Wagging 695, 762, 750; C₆H₄-Wagging 852, 845/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 367 nm (log ε 4.30), Stufe bei 260 (4.22), λ_{max} 229 (4.38).

C₂₁H₁₄N₂O₂S (358.4) Ber. C 70.37 H 3.94 N 7.82 O 8.93 S 8.95

Gef. C 70.74 H 3.91 N 8.25 O 9.05 S 9.26

Mol.-Gew. 368 (osmometr. in Benzol)

Zone 2 gab 140 mg (7%) *5-Methylmercapto-4r.5t-diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydrothiazol* (**22**) als blaßgelbes Öl.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.7–3.1, 4-H s 4.15, SCH₃ s 8.07.

Aus der Zone 4 isolierte man 150 mg (7.3%) *5-Methylmercapto-4r.5c-diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-thiazol* (**23**) als blaßgelbes Öl, das aus wenig Methanol bei –40° kristallisierte. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 143–144° unter CH₃SH-Abgabe, erstarrten wieder, um bei 186–187° erneut zu schmelzen.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.7–3.1, 4-H s 4.08, SCH₃ s 7.86.

Bei der Destillation bei 200–240° (Bad)/0.0002 Torr spalteten **22** und **23** quantitativ Methylmercaptan ab unter Bildung von **26**, Schmp. 184–186.5° (Methanol).

Unabhängige Synthese von 26: 1.00 g (2.8 mMol) *N-[4-Nitro-benzoyl]-desylamin* (**25**)⁴⁾ und 1.5 g (3.4 mMol) P₄S₁₀ reagierten in 10 ccm Pyridin spontan. Nach 15 Min. bei 70° destillierte man das Pyridin ab, kochte den braunschwarzen Rückstand 1 Stde. mit 20 ccm 2*n* NaOH und unterwarf das Ungelöste der Hochvak.-Destillation. Schichtchromatographie (Kieselgel, 4mal mit Benzol/Äther (1 : 1) entwickelt) des bei 180–230°/0.0001 Torr übergehenden Anteils gab aus Methanol 25 mg (2.5%) **26**, Schmp. 186–187°, in IR und Mischprobe mit obigem Präparat identisch. Daneben wurden aus einer langsamer wandernden Zone noch 30 mg (3%) *4.5-Diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazol*⁴⁾, Schmp. 145–146° (Methanol), isoliert. Beim trockenen Erhitzen von **25** mit P₄S₁₀ auf 140°, der Arbeitsweise von Gabriel¹²⁾ entsprechend, trat Verpuffung ein.

2-Phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-5-[naphthyl-(1)]-thiazol (**27**): Die Lösung von 2.74 g (10.0 mMol) **1**, 3.0 g (14 mMol) *Dithionaphthoesäure-(1)-methylester*²⁷⁾ und 12 mMol *Triäthylamin* in 50 ccm Benzol schied in 3 Tagen bei Raumtemp. 1.22 g (89%) *Triäthylammoniumchlorid* ab. Nach Entfernen des bis 180°/0.001 Torr Flüchtigen kristallisierte das gelbe Harz aus Essigester: 1.87 g (46%) gelbe Nadeln, Schmp. 144–146°.

IR (KBr): NO₂ 1341 und 1511, arom. CH-Wagging 800, 762, 776, 844, 690, 704, 860/cm.

C₂₅H₁₆N₂O₂S (408.5) Ber. C 73.50 H 3.95 N 6.86 Gef. C 74.29 H 4.10 N 6.15

Thionbenzoesäure-methylester

2.5-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-thiazol (**21**): Die gelbe Lösung von 5.00 mMol **1** in 4.37 g (30 mMol) *Methyl-thionbenzoesäure*²⁸⁾ wurde rotbraun nach Zusatz von 5.5 mMol *Triäthylamin*; nach 19 Stdn. verdünnte man mit Benzol und trennte 665 mg (97%) *Triäthylammoniumchlorid* ab. Die bis 120° (Bad)/0.0001 Torr eingeeengte Lösung zeigte im NMR-Spektrum (CDCl₃) Signale, die auf das teilweise Vorliegen von epimeren (etwa 1 : 1) *5-Methoxy-2.5-diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-thiazolen* (**28**) wiesen: 4-H s τ 4.11 und 4.57, OCH₃²⁸⁾ J. B. Jepson, A. Lawson und V. D. Lawton, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1791.

s 6.65 und 6.82. Anreiben mit Methanol erbrachte 1.24 g **21**, Schmp. 130–131.5°; nach Destillation der Mutterlauge bei 200–230°/0.001 Torr gewann man aus Methanol weitere 0.23 g mit Schmp. 124–128°, zusammen 82% **21**; Identifizierung durch IR-Vergleich und Mischprobe.

Thiokohlensäure-Derivate

5-Methylmercapto-4-phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiazol (29): Der Lösung von 1.37 g (5.0 mMol) **1** in 3.80 g (27.5 mMol) *Triäthylkohlensäure-dimethylester*²⁹⁾ (Sdp. 0.0001 43°) rührte man bei 0° 0.76 ccm (5.5 mMol) *Triäthylamin* zu; schon nach 10 Min. verriet der Geruch die Freisetzung des *Methylmercaptans*. Nach 13 Stdn. wurde der Kristallbrei mit 10 ccm Benzol verrieben und abgesaugt; aus 1.26 g wurden mit Wasser 0.69 g (100%) Triäthylammoniumchlorid herausgelöst, wobei 575 mg orangefarbene Nadeln, Schmp. 135–137°, zurückblieben. Nach Abdestillieren des überschüss. Dipolarophils isolierte man weitere 480 mg **29** aus Methanol und aus dem hochvak.-destillierten Mutterlauge-Anteil nochmals 20 mg mit Schmp. 136–138°, zusammen 66%. Aus Essigester Schmp. 137–139°.

IR (KBr): Aromatenbanden 1590, 1502, 1600; NO₂ 1339, 1514; C₆H₅-Wagging 756, 678, 692; C₆H₄-Wagging 857/cm.

MS (stärkste Signale kursiv): 328 = P, 313 = P – CH₃, 282 = P – NO₂, 267 = P – (NO₂ + CH₃), 224.991 = P – C₆H₅CN, 209.966 = P – (C₆H₅CN + CH₃), 179 = 225 – NO₂, 177.998 = P – (C₆H₅CN + SCH₃), 165.996 = NO₂C₆H₄CS, 163.974 = C₈H₄S₂, 152, 147.995 = 225 – (NO + SCH₃), 132.002 = 225 – (NO₂ + SCH₃), 131, 121, 120 = C₆H₄CS.

NMR (CDCl₃): SCH₃ s τ 7.45.

UV (Dioxan): λ_{max} 324 nm (log ε 4.30), Stufe bei 262 (4.20).

C₁₆H₁₂N₂O₂S₂ (328.4) Ber. C 58.52 H 3.68 N 8.53 O 9.74 S 19.53

Gef. C 58.67 H 3.77 N 8.25 O 9.89 S 19.38

5-Phenoxy-4-phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-thiazol (30): Die Umsetzung von 1.37 g (5.0 mMol) **1** mit 4.61 g (20.0 mMol) *Thionkohlensäure-diphenylester*³⁰⁾ erfolgte in 10 ccm Benzol bei 40° unter Zutropfen von 0.76 ccm (5.5 mMol) *Triäthylamin*. 3 Tage später löste man auskristallisiertes Dipolarophil in 5 ccm Benzol, saugte 660 mg (96%) Triäthylammoniumchlorid ab und engte die orangefarbene Lösung bis 140°/0.0001 Torr ein. Aus Methanol kamen 400 mg gelbbraune, bei 142–146° schmelzende Kristalle; durch Hochvak.-Destillation und Schichtchromatographie erhielt man weitere 55 mg davon, zusammen 24%. Gelbe Blättchen mit Schmp. 149.5–151° (Methanol).

IR (KBr): Aromatenbanden 1485 und 1596, NO₂ 1335 und 1517, C–O 1216/cm.

MS: 374 = P, 358 = P – O, 344 = P – NO, 328 = P – NO₂, 297 = P – C₆H₅, 281 = P – C₆H₅O, 267 = P – (C₆H₅ + NO), 265, 251 = P – (C₆H₅ + NO₂), 243.036 = C₁₃H₉NO₂S, 235.046 = P – (C₆H₅O + NO₂), 226 = P – NO₂C₆H₄CN, 225, 210, 197.042 = C₁₃H₉S, 180, 166, 152, 150, 133.012 = C₈H₅S, 121, 120, 108.003 = C₆H₄S.

UV (Dioxan): λ_{max} 367 nm (log ε 4.19), 260 (4.32).

C₂₁H₁₄N₂O₂S (374.4) Ber. C 67.37 H 3.77 N 7.48 O 12.82 S 8.56

Gef. C 67.26 H 3.80 N 7.27 O 12.99 S 8.46

Mol.-Gew. 370 (osmometr. in Aceton)

Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und Schwefelkohlenstoff: 13.7 g (50 mMol) **1** löste man in 18.1 ccm (300 mMol) *Schwefelkohlenstoff* und 80 ccm absol. Benzol und rührte bei 30° unter N₂ 7.64 ccm (55 mMol) *Triäthylamin* in 20 Min. ein. Nach 3 Tagen saugte man 6.3 g (91%)

²⁹⁾ E. Wertheim, J. Amer. chem. Soc. **48**, 826 (1926).

³⁰⁾ H. Eckenroth und K. Kock, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1368 (1894).

Triäthylammoniumchlorid ab, dampfte i. Vak. ein und brachte das dunkle Öl in wenig Benzol auf eine Aluminiumoxid-Säule (Woelm, neutral) auf. Bei der Elution mit 4 l Benzol isolierte man aus dem Abdampfrückstand des ersten Liters mit Essigester 410 mg mit Schmp. 195–200°. Aus Dioxan kamen die orangefarbenen Prismen mit Schmp. 200.5–202.5°, in denen 4-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]- Δ^3 -thiazolin-thion-(5) (**32**) vermutet wird.

IR (KBr): NO₂ 1345 und 1515; C₆H₅-Wagging 689, 698, 775; C₆H₄-Wagging 857, 846/cm. Auch die CH₂Cl₂-Lösung zeigt keine SH-Bande.

UV (Dioxan): Stufe bei 338 nm (log ϵ 4.03), λ_{\max} 286 (4.20), Stufe 230 (4.19).

C₁₅H₁₀N₂O₂S₂ (314.4) Ber. C 57.31 H 3.21 N 8.91 Gef. C 57.05 H 2.96 N 8.66
Mol.-Gew. 305 (osmometr. mit 2.9 mg/ccm Benzol)

Aus den restlichen 3 l Benzol-Eluat gewann man 220 mg Gemisch **32** + **33** sowie 280 mg des vermutlichen Bis-[4-phenyl-2-(4-nitro-phenyl)-thiazolyl-(5)]-disulfids (**33**), das aus Dioxan in gelben Nadeln mit Zers.-P. 253–254° kam.

IR (KBr): NO₂ 1345 und 1515; C₆H₅-Wagging 685, 703, 752; C₆H₄-Wagging 858, 835/cm. Große spektrale Ähnlichkeit mit **32**.

UV (Dioxan): λ_{\max} 294 nm (log ϵ 4.60).

C₃₀H₁₈N₄O₄S₄ (626.7) Ber. C 57.49 H 2.89 N 8.94 Gef. C 57.76 H 2.93 N 8.65
Mol.-Gew. 537 (osmometr. mit 485 γ /ccm Benzol)
688 (Rast, 2.35proz. in Campher)

In einem weiteren Versuch wurde Schwefelkohlenstoff als Solvens benutzt und auf Luftabschluß verzichtet. Der Eindampfrückstand kristallisierte in 4 Tagen aus Essigester: 7% **33**.

Nitrosobenzol

*Reaktion mit Benzonitril-[4-nitro-benzylid]*³¹⁾: Die auf 40° erwärmte Lösung von 2.74 g (10.0 mMol) **1** und 5.0 g (47 mMol) Nitrosobenzol in 20 ccm absol. Benzol wurde auf Zusatz von 1.5 ccm (10.8 mMol) Triäthylamin dunkel und die Triäthylammoniumchlorid-Ausscheidung begann sofort. Nach 15 Stdn. bei 20° wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr grün war. Von 2.15 g blieben nach Herauslösen des Ammoniumsalzes (98%) mit Wasser 0.91 g (38%) N-Phenyl-C-[4-nitro-phenyl]-nitron (**35**) in gelben Kristallen zurück, Schmp. 183–184° (Äthanol), durch IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authent. Präparat³²⁾ (Lit. 189°) identifiziert.

IR (KBr): C=N 1545, NO₂ 1345 und 1512/cm.

C₁₃H₁₀N₂O₃ (242.2) Ber. C 64.46 H 4.16 N 11.57 Gef. C 64.43 H 4.09 N 11.49

Reaktion mit 4-Nitro-benzonitril-benzylid: 1.38 ccm (10.0 mMol) Triäthylamin rührte man in 1 Stde. bei 20° in die Lösung von 2.75 g (10.0 mMol) **13** und 5.36 g (50 mMol) Nitrosobenzol in 30 ccm Benzol ein; nach 18 Stdn. filtrierte man von 1.25 g (91%) Triäthylammoniumchlorid ab. Benzol und überschüss. Dipolarophil wurden bis 100°/10 Torr abgezogen. Bei 150° (Bad)/0.001 Torr gingen 3.34 g teilweise erstarrendes Öl über, das in heißem Petroläther aufgenommen wurde; beim Erkalten kamen 431 mg (29%) 4-Nitro-benzonitril in farblosen Blättchen, Schmp. 146–147° (aus Äthanol); IR-Vergleich, Mischprobe. Der Rückstand der Petroläther-Mutterlauge kristallisierte aus Methanol: 661 mg (3.4 mMol) Azoxybenzol in blaßgelben Nadeln, Schmp. 35–35.5° (IR, Misch-Schmp.). Der Rückstand der methanol. Mutterlauge wurde bis 110°/0.001 Torr destilliert. Das Destillat zeigte eine IR-Absorption bei 1690/cm und ergab mit äthanol.-schwefelsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 117 mg (5%) Benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon], Schmp. 234–235° (Mischprobe).

³¹⁾ Versuch von Dr. H. Stangl, München 1960.

³²⁾ O. H. Wheeler und P. H. Gore, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3363 (1956).