

## Notiz über die Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an Perylen und die Photolyse des entstehenden 4-Phenylurazol-Systems

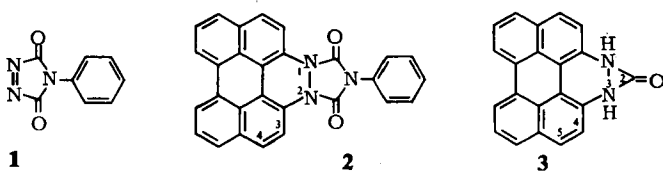
Maximilian Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel 2, Kekuléstraße 30

Eingegangen am 18. Dezember 1973

Während Diels-Alder-Additionen von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**1**), eines der stärksten der bisher bekannten Dienophile, an aliphatische und cycloaliphatische 1,3-Diene gut untersucht sind<sup>1)</sup>, ist über diese Reaktion bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Dien-Reaktivität — mit Ausnahme des Anthracens<sup>1)</sup> — offenbar nichts bekannt. Wir haben im Rahmen unserer Arbeiten über Diensynthesen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> die Umsetzung von **1** mit Perylen untersucht. **1** wurde durch Dehydrierung von 4-Phenylurazol mit Blei(IV)-acetat in situ hergestellt<sup>3)</sup>. Die Umsetzung erfolgte im Mol-Verhältnis Perylen : 4-Phenylurazol : Blei(IV) acetat = 1:2:2 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Unter diesen Bedingungen wird das primär entstehende 1:1-Addukt aus Perylen und **1** durch überschüssiges **1** und/oder Blei(IV)-acetat sofort aromatisiert, wobei **2** (1,2-Dihydrodinaphtho-[2,1,8-def:8',1',2'-hij]phthalazin-1,2-dicarbonsäure-phenylimid) mit 59% Ausbeute anfällt.

Mit dem, verglichen mit **1**, schwächer dienophilen Maleinsäureanhydrid reagiert Perylen unter diesen Bedingungen nicht. **2**, das dunkelrote Nadeln bildet, ist thermisch bemerkenswert stabil und kann im Vakuum bei ca. 430°C unzersetzt sublimiert werden.



**2** enthält das 4-Phenylurazol-System in einer intensiv im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Verbindung. Es schien von Interesse, die Photochemie des 4-Phenylurazol-Systems am Beispiel von **2** zu untersuchen. Um eine Photooxidation des Perylensystems zu vermeiden, wurden die Versuche unter Sauerstoff-Ausschluß durchgeführt. Wegen der Schwerlöslichkeit von **2** war es bei präparativen Ansätzen erforderlich, in Mesitylen bei Siedetemperatur (165°C) zu arbeiten. Während bei Lichtausschluß unter diesen Bedingungen das Ausgangsmaterial unverändert zurück erhalten wurde, lieferte die Photoreaktion (Hg-

1) R. C. Cookson, S. S. Gilani und J. D. R. Stevens, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 615; *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1905; J. Sauer und B. Schröder, *Chem. Ber.* **100**, 678 (1967); R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, *Angew. Chem.* **84**, 765 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 715 (1972).

2) M. Zander und W. H. Franke, *Chem. Ber.* **107**, 727 (1974), dort Zitate unserer früheren Arbeiten.

3) B. T. Gillis und J. D. Hagarty, *J. Org. Chem.* **32**, 330 (1967).

Hochdruck-Lampe) ein in gelben Platten kristallisierendes Photoprodukt, für das sich aufgrund von Elementaranalyse, Massen-, UV-,  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum die Konstitution **3** (2,3-Dihydro-1*H*-perlylo[1,12-*def*]-1,3-diazepin-2-on) ergibt.

Aus Elementaranalyse und Massenspektrum ( $m/e = 308$ ,  $\text{M}^+$ ) folgt für das Photoprodukt die Summenformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Das UV-Spektrum (siehe exp. Teil) entspricht mit einer Rotverschiebung weitgehend dem des Perylens. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) besteht aus einem aromatischen Multipllett bei  $\delta = 7.2\text{--}8.4$  (10 Protonen) und einem Singulett bei  $\delta = 8.95$  ppm (2 Protonen), das beim Deutieren mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet und den NH-Protonen zugeordnet wird. Im IR-Spektrum (KBr) beobachtet man eine aufgespaltene NH-Absorptionsbande mit Schwerpunkt bei  $3247\text{ cm}^{-1}$  und eine Carbonyl-Bande bei  $1709\text{ cm}^{-1}$  neben den für aromatische Kohlenwasserstoff-Systeme charakteristischen Absorptionen.

Mit Summenformel und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wäre auch ein 1-Amino-12-isocyanato-perylensystem vereinbar. Jedoch entfällt diese Formel aufgrund der Abwesenheit der für Isocyanat-Gruppierungen charakteristischen intensiven IR-Absorption bei  $2273\text{ cm}^{-1}$  <sup>4)</sup>.

Für den Primärschritt der Photolyse des 4-Phenylurazol-Systems in **2** kommt Eliminierung von Phenylisocyanat, wie das bei der Photolyse von einigen substituierten  $\beta$ -Lactamen beobachtet worden ist <sup>5)</sup>, in Frage oder Decarboxylierung und Austritt von Phenylnitren. Die Annahme erscheint plausibel, daß das nach Eliminierung von  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$  oder  $\text{CO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  verbleibende Diradikal sich zum Diaziridinon-System <sup>6)</sup> stabilisiert, das durch photochemische H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel Ringerweiterung unter Bildung von **3** erfährt.

**2** fluoresziert (Bande bei  $566\text{ nm}$  in Benzol) mit einer Quantenausbeute von 0.5 (bez. auf Rubren = 1) <sup>7)</sup>. Die Fluoreszenzausbeute ändert sich nicht beim Übergang von Benzol als Lösungsmittel zu Benzol/Methyljodid (1:4 v/v). Daraus folgt, daß die strahlungslose Desaktivierung des fluoreszenzfähigen ersten Singulett-Anregungszustandes durch intersystem crossing in Triplett-Zustände vernachlässigbar klein ist <sup>8)</sup>. Es muß daher angenommen werden, daß die Photolyse von **2** aus dem ersten Singulett-Anregungszustand erfolgt.

Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danke ich für die Messung des Massenspektrums, den Herren *K. Bullik* (spektroskopische Messungen) und *D. Kampf* (präparative Arbeiten) für experimentelle Hilfe.

## Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 521 Elbach, ausgeführt. Die Schmp. wurden in evakuierten Kapillaren genommen und nicht korrigiert.

1,2-Dihydrodinaphtho[2,1,8-*def*: 8',1',2'-*hij*]phthalazin-1,2-dicarbon säure-phenylimid (**2**): Zu einer Lösung von 5.04 g (1/50 mol) Perylen und 7.08 g (2/50 mol) 4-Phenylurazol in 1400 ml Methylchlorid werden bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 3 h 17.72 g (2/50 mol) Blei(IV)-acetat gegeben. Man läßt noch 1 h unter obigen Bedingungen nachreagieren, saugt dann das auskristallisierte **2** ab (6.80 g), sublimiert bei  $425^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr und kristallisiert das

<sup>4)</sup> *H. Volkman*, Handbuch der IR-Spektroskopie, S. 428, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972.

<sup>5)</sup> *M. Fischer*, Chem. Ber. **101**, 2669 (1968).

<sup>6)</sup> *F. D. Greene*, *J. C. Stowell* und *W. R. Bergmark*, J. Org. Chem. **34**, 2254 (1969).

<sup>7)</sup> *J. B. Birks*, Photophysics of Aromatic Molecules, S. 131, Wiley-Interscience, London 1970.

<sup>8)</sup> *H. Dreeskamp* und *M. Zander*, Z. Naturforsch. **28a**, 1743 (1973).

Sublimat (5.60 g) aus 1,2,4-Trichlorbenzol um (5.00 g, 59%). Lange, rote Nadeln vom Schmp. 375–376°C (Zers.). — IR (KBr): 1745, 1701 ( $\nu$ CO); 822, 760, 743, 726, 688 ( $\gamma$ CH). — UV (1,2,4-Trichlorbenzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 340 (4.00), 365 (3.48), 386 (3.30), 408 (3.26), 505 (3.93), 540 nm (3.88).

$C_{28}H_{15}N_3O_2$  (425.4) Ber. C 79.05 H 3.55 N 9.88 O 7.52  
Gef. C 78.90 H 3.57 N 9.75 O 7.61

2,3-Dihydro-1H-perylo[1,12-def]-1,3-diazepin-2-on (3): Die Lösung von 0.70 g 2 in 1700 ml Mesitylen wird in der Siedehitze unter Luftausschluß ( $N_2$ ) und Rühren 7 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Typ Hanau TQ 150) belichtet. Das nach Abkühlenlassen auskristallisierte 3 (0.30 g) wird abgesaugt und aus 1,2,4-Trichlorbenzol umkristallisiert (0.12 g, 24%). Gelbe Platten vom Schmp. 358–359°C (Zers.). — UV (1,2,4-Trichlorbenzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 278 (4.62), 358 (3.44), 378 (3.43), 434 (4.02), 457 nm (4.10).

$C_{21}H_{12}N_2O$  (308.3) Ber. N 9.09 O 5.19  
Gef. N 9.21 O 5.07 Mol.-Masse 308 (MS)

In einem Parallelversuch unter gleichen Bedingungen, lediglich unter Lichtausschluß, wurde das Ausgangsmaterial quantitativ unverändert zurückerhalten.

[494/73]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1974 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 — Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 480. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemshach/Bergstr.