

Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, XVIII¹⁾

Darstellung und Struktur von heteroanalogen Arylazomalondialdehyden und *as*-Triazino[4,3-*b*]indazolen

Rudolf Allmann^{*)}, Tony Debaerdemaeker^{*)}, Walter Grahn^{**) 2)} und Christian Reichardt^{**) *}

Fachbereiche Geowissenschaften^{*)} und Chemie^{**)} der Universität Marburg/Lahn, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 20. Dezember 1973

Während bei der Kupplungsreaktion von 3,5-Dimethyl- (1) und 1-Phenyl-4-pyrazoldiazonium-tetrafluorborat (2) mit Malondialdehyd (3) die erwarteten Heteroarylazo-malondialdehyde 4 und 5 gebildet wurden, führte dieselbe Reaktion von 3-Indazoldiazonium-tetrafluorborat (6) mit Malondialdehyd, Acetoacetaldehyd und Acetylaceton überraschend zu den *as*-Triazino[4,3-*b*]indazolen 11–13. Die Feinstruktur von 3-Acetyl-4-methyl-*as*-triazino[4,3-*b*]indazol (13) wurde durch Röntgenbeugung aufgeklärt (Abb. 1 und 2). Zwischen benachbarten Molekülen bestehen schwache C–H···N-Wasserstoffbrücken (Abb. 2: H(8)···N(1), H(8)···N(2) und H(11)···N(13)). Durch Vergleich der experimentellen mit den nach *Pauling* berechneten Bindungslängen wurde mittels der einfachen Valenzstrukturmethode der relative Anteil der mesomeren Grenzstrukturen 13a–e am Elektronengrundzustand von 13 abgeschätzt.

Syntheses with Substituted Malondialdehydes, XVIII¹⁾

Synthesis and Structure of Heteroanalogous Arylazomalondialdehydes and *as*-Triazino[4,3-*b*]indazoles

Whereas the coupling reaction of 3,5-dimethyl- (1) and 1-phenyl-4-pyrazolediazonium tetrafluoroborate (2) with malondialdehyde (3) led to the expected heteroarylazomalondialdehydes 4 and 5, the same reaction of 3-indazolediazonium tetrafluoroborate (6) with malondialdehyde, acetoacetaldehyde, and acetylacetone yielded surprisingly the *as*-triazino[4,3-*b*]indazoles 11–13. The detailed structure of 3-acetyl-4-methyl-*as*-triazino[4,3-*b*]indazole (13) was elucidated by X-ray diffraction (fig. 1 and 2). Weak C–H···N hydrogen bonds exist between adjacent molecules (fig. 2: H(8)···N(1), H(8)···N(2) and H(11)···N(13)). By comparing the experimental bond lengths with the calculated values obtained by the *Pauling* equation, the relative importance of the resonance structures 13a–e was estimated by means of the simple valence bond method.

Die vielfältigen präparativen Anwendungsmöglichkeiten der Arylazomalondialdehyde (Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazone)³⁾, die durch Kupplung von Aryldiazoniumsalzen mit Malondialdehyd leicht zugänglich sind⁴⁾, ließen es wünschens-

1) XVII. Mittel.: A. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3979.

2) Aus der Dissertation W. Grahn, Univ. Marburg 1971.

3) C. Reichardt und W. Grahn, *Chem. Ber.* **103**, 1065, 1072 (1970), dort weitere Literaturangaben.

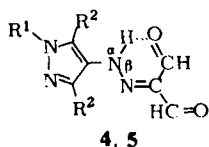
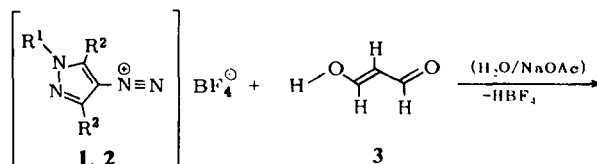
4) L. Claisen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **36**, 3664 (1903).

wert erscheinen, auf gleiche Weise heteroanaloge Arylazomalondialdehyde aus diazotierbaren heterocyclischen Aminen darzustellen. Die hierzu nötigen Diazoniumsalze heterocyclischer Amine müssen in wäßrigem Medium ausreichend stabil und genügend kupplungsfreudig sein. Diese Voraussetzungen werden vor allem von den Diazoniumsalzen aus 4-Aminopyrazolen und 3-Aminoindazolen erfüllt, wie einer neueren Übersicht zu entnehmen ist⁵⁾. Im folgenden werden die bei der Kupplung dieser Diazoniumsalze mit Malondialdehyd erhaltenen Ergebnisse beschrieben.

Bisher sind diazotiertes 3-Aminopyrazol⁶⁾, 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol⁷⁾, 3-Aminoindazol⁸⁾ und 4-Amino-5-phenyl-1,2,3-triazol⁹⁾ lediglich mit einigen β -Ketocarbonsäuren und β -Diketonen gekuppelt worden.

A. Heteroanaloge Arylazomalondialdehyde

Setzt man die durch Diazotieren von 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol und 4-Amino-1-phenylpyrazol dargestellten Diazonium-tetrafluorborate **1** bzw. **2** mit dem durch säurekatalysierte Hydrolyse von 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan gewonnenen Malondialdehyd in wäßriger, mit Natriumacetat gepufferter Lösung um, so erhält man in Ausbeuten von 37 bzw. 85% die Kupplungsprodukte **4** und **5** als gelbe bzw. rotbraune Kristalle.



	R ¹	R ²
1,4	H	CH ₃
2,5	C ₆ H ₅	H

4, 5

Beide Verbindungen lösen sich in Wasser kaum, in organischen Lösungsmitteln nur mäßig. In Lösung werden sie durch längeres Erhitzen zersetzt und schmelzen im Gegensatz zum Benzolazomalondialdehyd unter Zersetzung.

Aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren folgt, daß sowohl **4** als auch **5** in Lösung in der angegebenen tautomeren Hydrazoneform mit intramolekularer H-Brücke vorliegen (vgl. hierzu auch l. c.³⁾). So enthält das ¹H-NMR-Spektrum einer ca. 6proz. Lösung von **4** in [D₆]DMSO bei 25°C neben einem Singulett bei $\delta = 2.3$ ppm für die sechs Methylprotonen je zwei Singulettis für die beiden Aldehydprotonen (9.5 und 9.8 ppm) und die beiden NH-Pro-

⁵⁾ J. M. Tedder, *Advan. Heterocycl. Chem.* **8**, 1 (1967).

⁶⁾ M. W. Partridge und M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1127.

⁷⁾ G. T. Morgan und J. Reilly, *J. Chem. Soc.* **105**, 435 (1914); G. T. Morgan und I. Ackerman, ebenda **123**, 1308 (1923).

⁸⁾ G. R. Bedford, F. C. Cooper, M. W. Partridge und M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5901.

⁹⁾ H. Mackie und G. Tennant, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4719.

tonen (12.6 und 14.7 ppm, letzteres vom $N^{\alpha}H$ -Chelatproton herrührend¹⁰). Erhöht man die Temperatur der Probenlösung, so werden die beiden Signale der Aldehydprotonen zunächst breiter, bis sie bei einer Temperatur von $T_c = 74.5 \pm 3^{\circ}C$ koaleszieren und schließlich bei $120^{\circ}C$ ein scharfes Singulett bilden. Dagegen kann beim Benzolazomalondialdehyd³) und dem Benzolazo-acetoacetaldehyd¹³) selbst bei $100^{\circ}C$ noch keine Koaleszenz der Aldehydsignale beobachtet werden.

Die magnetische Äquivalenz der beiden Aldehydprotonen bei höherer Temperatur wird offensichtlich durch eine *Z/E*- (bzw. *syn/anti*)-Topomerisierung von **4** hervorgerufen, die vermutlich nach einem Inversionsmechanismus verläuft¹¹): Aufbrechen der $N-H \cdots O$ -Wasserstoffbrücke, Inversion am N^{β} -Atom und nachfolgende Rotation um die $N^{\alpha}-N^{\beta}$ -Bindung unter Neuknüpfung der H -Brücke zur zweiten Formylgruppe. Ein unter Polarisierung der $N=C$ -Bindung und Rotation um die $N^{\beta}-C$ -Bindung verlaufender Mechanismus kann allerdings nicht eindeutig ausgeschlossen werden (vgl. die Diskussion in l. c.¹¹).

Da es sich bei den Aldehydprotonen von **4** um einen sog. ungekoppelten AB-Fall handelt¹¹), kann man aus der Koaleszenztemperatur T_c und dem Linienabstand $\Delta\nu = 17.5$ Hz (der groß gegenüber der Halbwertsbreite der Signale ist) nach der Methode von *Gutowsky* und *Holm*¹²) mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung die Freie Aktivierungsenthalpie der *Z/E*-Topomerisierung zu $\Delta G^{\ddagger} = 17.9 \pm 0.2$ kcal/mol bestimmen. Dieser ΔG^{\ddagger} -Wert liegt im Bereich der Werte, wie sie für andere thermisch induzierte *Z/E* Isomerisierungen an $C=N$ -Bindungen gefunden wurden¹¹).

B. *as*-Triazino[4,3-*b*]indazole

Führt man die in Abschnitt A beschriebene Kupplungsreaktion mit dem aus 3-Amino-1*H*-indazol erhaltenen Diazonium-tetrafluorborat **6**^{5,14,15}) bei pH 4–6 durch, so entsteht nicht der erwartete Heteroarylazo-malondialdehyd **9** (Mol.-Masse 216), sondern mit 79proz. Ausbeute eine gelbe kristalline Verbindung vom Schmp. $234-235^{\circ}C$, der nach Elementaranalyse und massenspektrometrisch bestimmter Molekülmasse von 198 die Summenformel $C_{10}H_6N_4O$ zukommen muß. Die um 18 Einheiten niedrigere Molekülmasse legte nahe, daß der intermediär gebildete heteroanaloge Arylazomalondialdehyd **9** (dessen Isolierung nicht gelang) vermutlich über das Tautomere **10** sofort unter intramolekularer Wasserabspaltung zum *as*-Triazino[4,3-*b*]indazol-3-carbaldehyd¹⁶) (**11**) weiterreagiert¹⁷).

¹⁰) Das dem Fünfring benachbarte α -N-Atom dürfte sp^2 -hybridisiert sein und eine trigonal-planare Konfiguration besitzen, wie dies am Beispiel von Mesoxaldehyd- und 1,2,3-Butantrion-2-phenylhydrazon durch α - ^{15}N -Markierung und Bestimmung der ^{15}N -H-Kopplungskonstanten nachgewiesen wurde^{3,13}).

¹¹) *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970); *H.-O. Kalinowski* und *H. Kessler*, *Top. Stereochem.* **7**, 295 (1973).

¹²) *H. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).

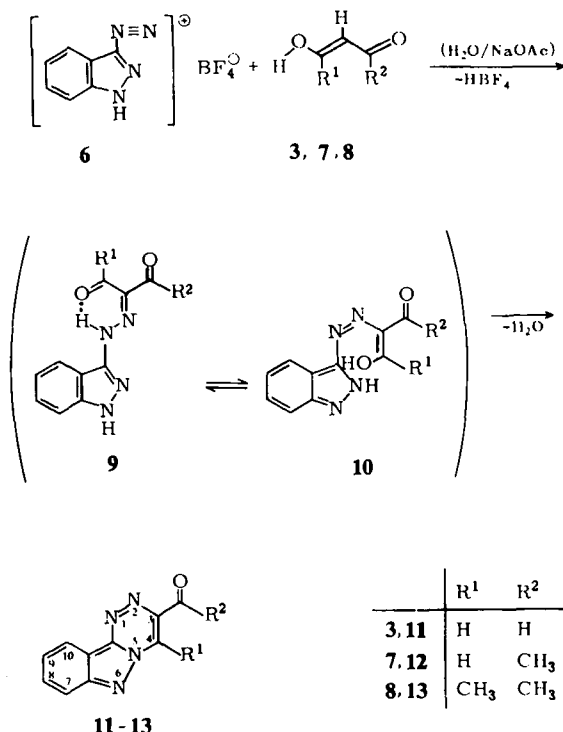
¹³) *C. Reichardt* und *W. Grahn*, *Tetrahedron* **27**, 3745 (1971).

¹⁴) *E. Bamberger*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **32**, 1773, (1899); *Liebigs Ann. Chem.* **305**, 289 (1899).

¹⁵) Ob es sich bei **6** um die formulierte 1*H*- oder die tautomere 2*H*-Verbindung handelt, ist nicht bekannt. Infolge der *ortho*-chinoiden Struktur sollte das 2*H*-Tautomere von **6** weniger stabil sein.

¹⁶) Name und Peripherie-Bezeichnung des heterocyclischen Grundgerüsts nach den IUPAC-Regeln A 21, A 22 und B 3 (Nomenclature of Organic Chemistry, Butterworths, London 1971).

¹⁷) Im Prinzip wäre der unter intramolekularer Wasserabspaltung verlaufende Ringschluß nicht nur zwischen der Hydroxymethylengruppe und der 2-NH-Gruppe von **10** möglich, sondern auch zwischen ersterer und der 1-NH-Gruppe von **9** oder der 4-CH-Position im benachbarten Siebenring. In beiden Fällen entstünden Tricyclen mit einem heterocyclischen Siebenring.



Ersetzt man den Malondialdehyd **3** durch die Natriumsalze von Acetoacetaldehyd (**7**) oder Acetylaceton (**8**), erhält man auf gleiche Weise das 3-Acetyl- (**12**) bzw. das 3-Acetyl-4-methyl-Derivat (**13**) mit Ausbeuten von 80 bzw. 86%.

Alle drei Verbindungen lösen sich nur schwer in polaren organischen Lösungsmitteln und lassen sich zur Reinigung im Hochvakuum sublimieren.

Die *as*-Triazino[4,3-*b*]indazol-Struktur der neuen Heterocyklen **11–13** wird durch ihre IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren gestützt (s. exp. Teil) und durch eine in Abschnitt C beschriebene Röntgenstrukturanalyse von **13** bewiesen.

Eine Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von **11–13** war nur möglich durch einen systematischen Vergleich der in [D₆]DMSO und CF₃CO₂D aufgenommenen Spektren. Für die vier Aromatenprotonen des Benzolringes erscheinen in allen drei Fällen ein Multiplett bei δ – 7.5–8.2 ppm (3H) und ein wenig aufgelöstes Multiplett bei 8.5–8.8 ppm (1H). Letzteres wird dem in Nachbarschaft zum elektronegativen N-6 befindlichen 7-H zugeordnet. Das Triazinproton am C-4 von **11** und **12** erscheint bei 9.6 bzw. 9.7 ppm als Singulett. Löst man **11** in CF₃CO₂D, so werden infolge Protonierung am N-6 (vgl. hierzu Abschnitt D) die Signale der vier Aromatenprotonen um ca. 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben; ebenso rückt die Lage des Signals für das C-4-Triazinproton um 0.6 ppm nach tieferem Feld. Die ¹H-NMR-Signale der Substituenten R¹ und R² erscheinen im erwarteten Bereich.

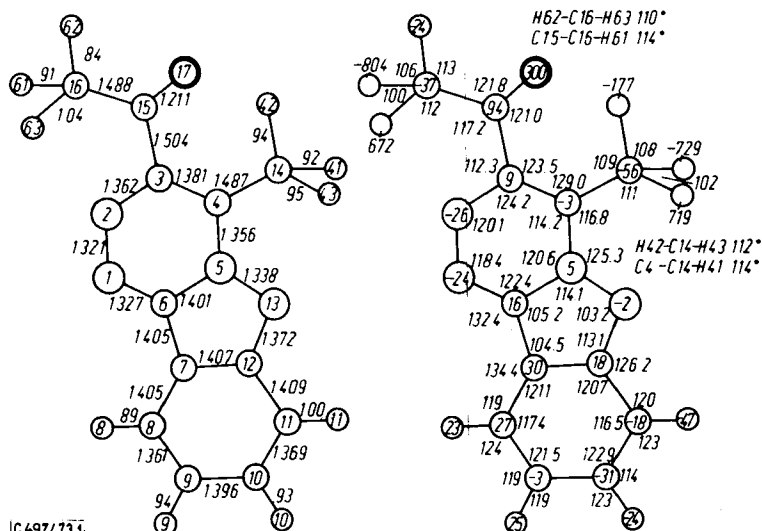
Das unsubstituierte *as*-Triazino[4,3-*b*]indazol wurde von Partridge und Mitarbb.⁹⁾ durch Kondensation von 3-Hydrazino-1H-indazol mit Glyoxal erhalten, zum Vergleich nötige NMR-Daten wurden jedoch nicht mitgeteilt.

C. Röntgenstrukturanalyse von 13, C₁₂H₁₀N₄O

Die gelbe Substanz kristallisiert in prismatischen, monoklinen Kristallen mit den Prismenflächen {010}, {011} und {001} (bezogen auf die endgültige Aufstellung in $P2_1/c$, Endfläche $\{1\bar{0}2\}$). Zunächst wurde mit der reduzierten Zelle gerechnet ($a = 10.09$, $b = 13.33$, $c = 8.45$ Å, $\beta = 108.9^\circ$, $P2_1/n$; näheres im exp. Teil). Da das später verwendete MULTAN-Programm¹⁸⁾ aber die Aufstellung $P2_1/c$ verlangt, wurde die Zelle wie folgt gewählt (in Klammern die Standardabweichungen, bezogen auf die jeweils letzte angegebene Dezimalstelle):

$a = 8.454(4)$ Å	$M = 226.24$ amu.
$b = 13.331(7)$ Å	$Z = 4$ (Moleküle C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O/Zelle)
$c = 10.829(5)$ Å	$D_m = 1.38$ g · cm ⁻³
$\beta = 118.37(2)^\circ$	$D_x = 1.40$ g · cm ⁻³
$V = 1073.9$ Å ³	$F_{000} = 472$ (Elektronen/Zelle)

Der 102-Reflex ($d = 3.353$ Å wie in Graphit) und seine höheren Ordnungen sind sehr stark. Die nahezu ebenen Moleküle 13 müssen daher in der Ebene (102) liegen. Die statistische Vorzeichen-Bestimmung stieß jedoch auf große Schwierigkeiten, da die am leichtesten interpretierbare Lösung einem Pseudominimum entsprach (s. exp. Teil). Schließlich konnte die Struktur mit insgesamt 1838 unabhängigen Reflexen bei Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren (H isotrop) bis zu einem konventionellen R -Wert von 4.1% verfeinert werden. 38 der 456 unbeobachteten Reflexe wurden größer als F_{\min} berechnet (aber alle $< 1.5 F_{\min}$). Die endgültigen Parameter sind in Tab. 1 angegeben, die sich daraus ergebenden Abstände und Winkel in Abb. 1.



Tab. 1. Endgültige Atomparameter von **13** ($C_{12}H_{10}N_4O$). Die Atomnumerierung stimmt nicht mit der systematischen Numerierung überein. $\bar{\sigma}(xyz)$ ist die über alle drei Koordinaten gemittelte absolute Standardabweichung in 10^{-3} Å. Entsprechend ist $\bar{\sigma}(B)$ die gemittelte Standardabweichung der B_{ik} -Werte. Die B_{ik} -Werte (in Å²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-1/4(B_{11} \cdot h^2 \cdot a^*{}^2 + \dots - 2B_{12}h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* + \dots)]$

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}(xyz)$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$\bar{\sigma}(B)$
N(1)	0.3716	0.4045	0.0564	$1.6 \cdot 10^{-3}$ Å	5.74	3.08	5.18	0.39	3.82	0.35	0.07 Å ²
N(2)	0.2615	0.4101	0.1110	1.6	5.73	3.38	4.91	0.56	3.64	0.34	0.07
C(3)	0.2047	0.3248	0.1472	1.8	4.08	3.16	3.46	0.17	2.30	0.17	0.08
C(4)	0.2494	0.2290	0.1261	1.7	3.74	3.36	3.26	0.02	2.05	0.17	0.07
N(5)	0.3631	0.2258	0.0705	1.4	4.24	2.52	3.68	0.14	2.34	0.07	0.06
C(6)	0.4248	0.3145	0.0385	1.7	4.07	2.35	3.42	0.13	2.18	0.14	0.07
C(7)	0.5386	0.2833	0.0154	1.8	3.83	2.96	3.41	0.00	1.94	0.06	0.08
C(8)	0.6401	0.3333	0.0682	2.0	4.57	3.28	4.18	0.01	2.60	0.34	0.09
C(9)	0.7319	0.2758	0.1167	2.1	4.23	5.22	4.40	0.09	2.81	0.14	0.09
C(10)	0.7256	0.1712	0.1144	2.2	4.93	4.53	4.95	0.90	3.11	0.29	0.10
C(11)	0.6296	0.1197	0.0628	2.1	4.89	3.69	4.72	0.66	2.92	0.14	0.09
C(12)	0.5341	0.1779	0.0116	1.8	3.80	3.00	3.48	0.06	1.98	0.12	0.08
N(13)	0.4258	0.1421	0.0408	1.5	4.77	2.81	4.51	0.27	2.84	0.01	0.06
C(14)	0.1868	0.1311	0.1527	2.6	5.50	3.17	5.59	0.81	3.63	0.05	0.09
C(15)	0.0906	0.3466	0.2164	1.9	4.35	4.57	3.61	0.28	2.37	0.14	0.08
C(16)	0.0391	0.4530	0.2192	3.2	7.91	4.63	7.39	1.74	5.72	0.25	0.12
O(17)	0.0474	0.2803	0.2708	1.5	6.80	5.53	5.99	0.23	4.70	0.63	0.07
B											
H(8)	0.639	0.400	0.070	18	4.3 (4)	Å ²					
H(9)	0.804	0.307	0.150	18	4.1 (4)						
H(10)	0.790	0.131	0.144	18	4.0 (4)						
H(11)	0.624	0.045	0.062	18	4.6 (4)						
H(41)	0.141	0.088	0.077	25	7.5 (6)						
H(42)	0.097	0.142	0.179	29	9.8 (7)						
H(43)	0.284	0.093	0.221	24	6.6 (5)						
H(61)	0.019	0.482	0.133	29	9.0 (7)						
H(62)	0.029	0.460	0.255	34	12.1 (9)						
H(63)	0.150	0.500	0.268	27	8.3 (6)						

Die beste Ebene durch die ersten 13 Atome ($3.354x + 0.212y + 6.704z - 1.734 = 0$) ist nur um 0.9° gegen die kristallographische Ebene (102) geneigt. Von den 13 Atomen weichen C(7) ($+0.030 \text{ \AA}$) und C(10) (-0.031 \AA) am weitesten aus der besten Ebene ab (vgl. Abb. 1). Am größten ist die Abweichung jedoch für O(17) ($+0.300 \text{ \AA}$, abgesehen von den Methylwasserstoffatomen), das sich dadurch dem Atom N(5) ($x, 1/2 - y, 1/2 + z$) in der nächsten Schicht auf 3.07 \AA nähert (vgl. Lage des gestrichelten Moleküls in Abb. 2).

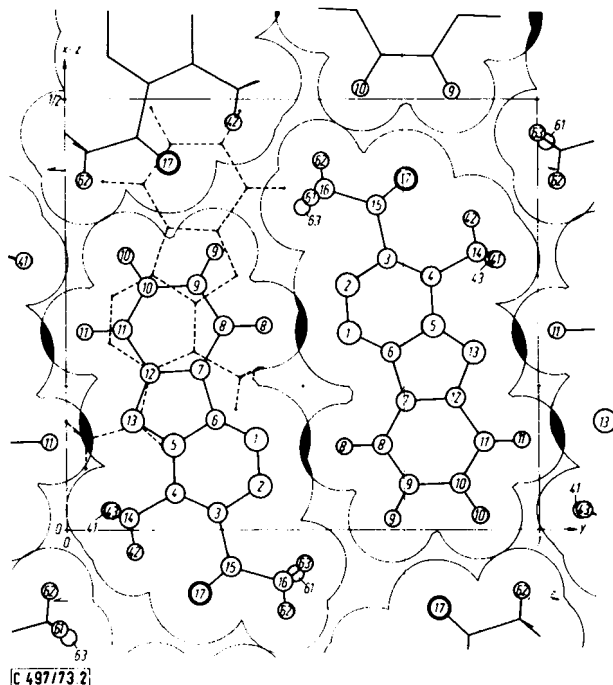


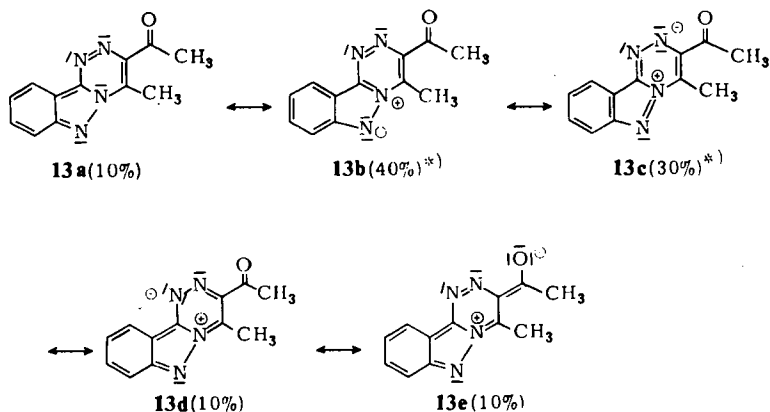
Abb. 2. Packung der nahezu ebenen Moleküle von 13 in der Ebene (102) (Atomnumerierung wie in Abb. 1 und Tab. 1). Die schwarz gezeichneten Überlappungsgebiete entsprechen wahrscheinlich C-H...N-Wasserstoffbrücken. Das gestrichelt gezeichnete Molekül befindet sich in der nächsten Ebene (ca. 3.35 \AA über der Zeichenebene)

Alle übrigen Zwischenschichtabstände von Nichtwasserstoffatomen sind dagegen größer als 3.31 \AA , auf der anderen Seite ist N(5) dem C(9) in 3.34 \AA Entfernung benachbart.

D. Diskussion der Ergebnisse

Die Elektronenverteilung des *as*-Triazino[4,3-*b*]indazols 13 läßt sich durch die folgenden fünf mesomeren Grenzstrukturen 13a–e beschreiben.

Die in 13 gefundenen Bindungsabstände (vgl. Abb. 1 und die unter Berücksichtigung der Temperaturschwingungen korrigierten Werte in Tab. 2) entsprechen nicht der unpolaren Formel 13a, zu ihrer Deutung müssen vielmehr auch die dipolaren Formeln 13b–e herangezogen werden. Die Beteiligung dieser Grenzstrukturen wurde wie



folgt abgeschätzt: Die Bindungsordnungen n der Bindungen um die N- und O-Atome wurden aus den korrigierten Bindungslängen (Tab. 2) berechnet. Die sich daraus ergebenden Teilladungen (= Abweichung von der Summe der Bindungsordnungen von 3.0 für N und 2.0 für O) geben dann direkt die Beteiligung der Grenzstrukturen **13b–e** an [–0.44 für N(13), –0.27 für N(2), –0.08 für N(1) und –0.10 für O(17)] und wurden auf Vielfache von 0.1 abgerundet. Für die C-Atome wurden keine Teilladungen angenommen.

Tab. 2. Korrigierte (riding model¹⁹⁾) und theoretische Bindungsabstände von **13** nach der Valenzstrukturmethode. In Klammern stehen die Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Dezimalstelle

	$d_{\text{korr.}}$ (Å)	$d_{\text{theor.}}$ (Å)		$d_{\text{korr.}}$ (Å)	$d_{\text{theor.}}$ (Å)
N(1)–N(2)	1.321 (2)	1.325	C(11)–C(12)	1.421 (3)	1.42
N(1)–C(6)	1.340 (2)	1.335	C(12)–N(13)	1.376 (3)	1.37
N(2)–C(3)	1.372 (2)	1.37	C(15)–C(16)	1.515 (4)	1.51
C(3)–C(4)	1.384 (3)	1.385	C(15)–O(17)	1.233 (3)	1.23
C(3)–C(15)	1.511 (3)	1.46			
C(4)–N(5)	1.357 (2)	1.35	C(8)–H(8)	0.90 (2)	
C(4)–C(14)	1.503 (3)	1.51	C(9)–H(9)	0.95 (2)	
N(5)–C(6)	1.402 (2)	1.39	C(10)–H(10)	0.95 (2)	
N(5)–N(13)	1.345 (2)	1.345	C(11)–H(11)	1.00 (2)	
C(6)–C(7)	1.406 (3)	1.425	C(14)–H(41)	0.97 (3)	
C(7)–C(8)	1.412 (3)	1.42	C(14)–H(42)	1.01 (3)	
C(7)–C(12)	1.407 (3)	1.42	C(14)–H(43)	0.99 (2)	
C(8)–C(9)	1.368 (3)	1.38	C(16)–H(61)	0.96 (3)	
C(9)–C(10)	1.401 (3)	1.42	C(16)–H(62)	0.92 (3)	
C(10)–C(11)	1.371 (3)	1.38	C(16)–H(63)	1.09 (3)	

*) Zu **13b** gehören natürlich noch drei und zu **13c** noch eine energiegleiche mesomere Grenzstruktur, in denen die Doppelbindungsstriche in den aromatischen Ringen die andere Lage einnehmen. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die Summe der Grenzstrukturen mit gleicher Ladungsverteilung.

¹⁹⁾ W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 17, 142 (1964).

Der hohe Anteil der Grenzstruktur **13b** (ca. 40%) macht es wahrscheinlich, daß eine Protonierung am N-6 = N(13) erfolgt (vgl. Abschnitt B).

Nach der einfachen Valenzstrukturmethode ergeben sich durch Überlagerung der Grenzstrukturen **13a** – **e** die Bindungsordnungen und Teilladungen der Abb. 3.

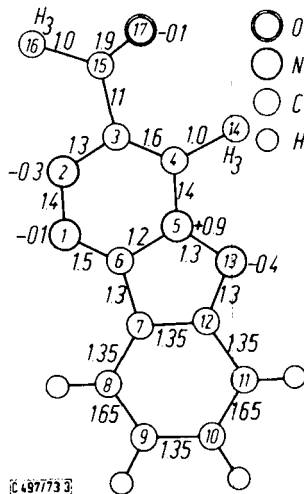


Abb. 3. Bindungsordnungen und partielle Atomladungen, wie sie sich nach der einfachen Valenzstrukturmethode aus der vorgeschlagenen prozentualen Verteilung auf die fünf mesomeren Grenzstrukturen **13a** – **e** ergeben. Diese Bindungsordnungen wurden zur Berechnung der theoretischen Bindungsabstände in Tab. 2 benutzt

Setzt man umgekehrt diese Bindungsordnungen n in die *Paulingsche* Formel²⁰⁾ $d(n) = d(1) - k \cdot \log(n)$ ein, so erhält man die theoretischen Bindungslängen in Tab. 2. Für $d(1)$ wurde dabei eingesetzt: C–C = 1.48, N–C = 1.43, N–N = 1.41 und C–O = 1.40 Å (für die beiden C-Atome im sp^3 -Zustand müssen noch 0.03 Å addiert werden). Die Konstante k wurde jeweils so gewählt, daß sich für $d(2)$ die folgenden Doppelbindungslängen ergeben: C=C = 1.34, N=C = 1.27, N=N = 1.24 und C=O = 1.22 Å (d. h. $k = 0.465, 0.53, 0.565$ bzw. 0.60 Å^{20a)}). Mit einer Ausnahme [C(3)–C(15) geschätzt 1.46, gemessen 1.51 Å] weichen die so ermittelten Abstände nicht mehr als 0.02 Å von den gefundenen Abständen ab und liegen damit im Fehlerbereich der recht groben Abschätzung.

Ein teilweiser Ausgleich der Teilladungen des O- und der N-Atome wird durch die Packung der Moleküle erreicht. So nähert sich das negativ geladene O(17) dem positiven N(5) der nächsten Schicht auf 3.07 Å. Um dies zu erreichen, ist die Ebene durch C(3), C(15), C(16) und O(17) um 9.1° gegen die beste Ebene durch die 13 Atome N(1) bis N(13) verdreht. Außerdem ist die Bindung C(3)–C(15) noch ungefähr um 3.5° aus der Ebene des *as*-Triazins [N(1) bis C(6)] herausgeknickt.

²⁰⁾ L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).

^{20a)} R. Allmann, Structural Chemistry of Hydrazo, Azo, and Azoxy Compounds, in S. Patai, The Chemistry of Functional Groups, Interscience Publ., London, im Druck.

Die Art des Ladungsausgleichs zwischen den partiell negativ geladenen Atomen N(1), N(2) und N(13) und dem positivierten N(5) ist weniger offensichtlich, da zwischen diesen Atomen keine intermolekularen Abstände kleiner als 3.5 Å existieren. Auffallend sind aber die kurzen Abstände $H(8) \cdots N(1) = 2.61 \text{ \AA}$, $H(8) \cdots N(2) = 2.77 \text{ \AA}$ und $H(11) \cdots N(13) = 2.55 \text{ \AA}$ innerhalb der Schicht (102) (siehe Überlappungsgebiete in Abb. 2). Diese Abstände sind kürzer als die *van der Waals*-Abstände von $1.2 + 1.5 = 2.7 \text{ \AA}$, zumal wenn man die richtigen C–H-Abstände von ca. 1.08 \AA einsetzt anstatt der – wie in allen Röntgenstrukturbestimmungen – gekürzten Werte von $C(8)–H(8) = 0.89$ und $C(11)–H(11) = 1.00 \text{ \AA}$. Diese kurzen H \cdots N-Abstände sprechen für das Vorliegen intermolekularer C–H \cdots N-Wasserstoffbrücken. Dies ist aber nur möglich, wenn der Benzolring eine positive Teilladung aufweist, was in dem vorstehend aufgeführten Modell nicht der Fall ist. Nun liegt der Benzolring über dem stark positiven N(5) [$N(5) \cdots C(9) = 3.34 \text{ \AA}$] der nächsten Schicht (gestrichelt gezeichnet in Abb. 2), so daß der Benzolring durch Ladungsübertragung (charge transfer) durchaus eine positive Teilladung erhalten könnte.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn *J. Zacke* sei für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -, Herrn *K. Kunkel* für die Anfertigung der Massenspektren gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien) bestimmt. – Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium *A. Bernhardt*, Elbach, ausgeführt. – Die Aufnahme der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren geschah mit den Geräten Perkin-Elmer 421 und 521, Beckman IR 20A, Varian S-60 A, HA-100 und XL-100 (Tetramethylsilan als innerer Standard) sowie Atlas CH-4. – Zur dünn-schichtchromatographischen Reinheitsprüfung dienten DC-Fertigkarten (Kieselgel SI, Fa. Riedel).

3,5-Dimethyl-4-pyrazoldiazonium-tetrafluoroborat (1): 2.22 g (20 mmol) 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol⁷⁾ wurden bei 0°C mit 20 ml 52proz. äther. Tetrafluoroborsäure²¹⁾ versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diäthyläther gewaschen, in einem Gemisch aus 15 ml Eisessig und 15 ml 1,4-Dioxan bei 0°C suspendiert und mit 2.5 g (21 mmol) Isoamylnitrit diazotiert. Nach 30 min Rühren wurde das Diazoniumsalz mit 80 ml 1,4-Dioxan ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml 1,4-Dioxan gewaschen und sofort weiterverarbeitet.

1-Phenyl-4-pyrazoldiazonium-tetrafluoroborat (2): Die Darstellung erfolgte nach *Starkey* et al.²²⁾

3-Indazoldiazonium-tetrafluoroborat (6): 3-Aminoindazol²³⁾ wurde nach *Bamberger*¹⁴⁾ in konz. Salzsäure diazotiert und das Diazoniumsalz mit 50proz. wäbr. Tetrafluoroborsäure als Tetrafluoroborat ausgefällt; Ausb. 98 %.

Malondialdehyd (3): 3.2 g (14.5 mmol) 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan oder 2.89 g (14.5 mmol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan wurden mit 5 ml 0.5 N HCl ca. 1–2 h geschüttelt, bis eine homogene gelbe Lösung entstanden war.

²¹⁾ *K. Dimroth, C. Reichardt* und *K. Vogel*, *Org. Syn. Coll. Vol. V*, 1135 (1973).

²²⁾ *M. F. W. Dunker, E. B. Starkey* und *G. L. Jenkins*, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2308 (1936).

²³⁾ *C. E. Kwartler* und *P. Lucas*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1804 (1943); vgl. auch *F. C. Cooper*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4212. Es empfiehlt sich, das nach dieser Vorschrift erhaltene 3-Aminoindazol zu sublimieren (1 Torr/125°C Badtemp.), um ein alkalifreies haltbares Produkt zu erhalten.

Mesoxaldialdehyd-(3,5-dimethyl-4-pyrazolyhydrizon) (4): Das aus 2.22 g (20 mmol) 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol nach vorstehender Vorschrift dargestellte Diazoniumsalz **1** wurde unter Rühren zu einer aus 4.40 g (20 mmol) 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan bereiteten eiskalten, wäbr. Malondialdehyd-Lösung gegeben, der pH-Wert durch Zugabe von Natriumacetat auf 5 eingestellt und 2 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 1.45 g Rohprodukt (37%, bezogen auf eingesetztes Amin), das nach Heißeextraktion mit 40 ml Methanol und Vakuumsublimation (0.1 Torr/160°C Badtemp.) gelbe Kristalle vom Schmp. 171°C (Zers.) bildete.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.3 (s, CH₃), 9.5 (s, CHO), 9.8 (s, CHO), 12.6 (s, breit, Pyrazol-NH) und 14.7 ppm (s, breit, Chelat-NH) im Intensitätsverhältnis 6:1:1:1:1. Die Signale bei 12.6 und 14.7 ppm verschwinden bei Zugabe von D₂O. — MS (70 eV): *m/e* = 194 (M)⁺, 165 (M - CHO)⁺, 149, 139, 123 (C₅H₇N₂-N₂)⁺, Basispeak 110 (C₅H₇N₂-NH)⁺, 95 (C₅H₇N₂)⁺, 42 und 29 (CHO)⁺.

C₈H₁₀N₄O₂ (194.2) Ber. C 49.48 H 5.19 N 28.85 Gef. C 49.67 H 5.21 N 28.67

Mesoxaldialdehyd-(1-phenyl-4-pyrazolyhydrizon) (5): Das aus 1.00 g (6.3 mmol) 4-Amino-1-phenylpyrazol dargestellte Diazoniumsalz **2** wurde in 100 ml eiskaltem Wasser suspendiert und unter Rühren mit einer aus 1.39 g (6.3 mmol) 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan bereiteten wäbr. Malondialdehyd-Lösung versetzt. Nach Zugabe von Natriumacetat bis zur Bildung eines orangefarbenen Niederschlags wurde 3 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 1.30 g (85%) Rohprodukt, das nach dreifacher Heißeextraktion mit Benzol rotbraune Kristalle vom Schmp. 177–179°C bildete.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.2–7.9 (m, C₆H₅), 8.0 (s, Pyrazol-H), 8.2 (s, Pyrazol-H), 9.6 (s, CHO), 10.0 (s, CHO) und 14.8 ppm (s, breit, Chelat-NH) im Intensitätsverhältnis 5:1:1:1:1:1. — MS (70 eV): *m/e* = 242 (M)⁺, 197, Basispeak 158 (C₆H₅-C₃H₂N₂-NH)⁺, 104 (C₆H₅-NCH)⁺ und 77 (C₆H₅)⁺.

C₁₂H₁₀N₄O₂ (242.2) Ber. C 59.50 H 4.16 N 23.13 Gef. C 59.69 H 4.09 N 22.56

as-Triazino[4,3-b]indazol-3-carbaldehyd (11): Eine aus 2.80 g (12.7 mmol) 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan bereitete wäbr. Malondialdehyd-Lösung wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und bei 0°C mit dem aus 1.70 g (12.7 mmol) 3-Aminoindazol dargestellten Diazoniumsalz **6** versetzt. Nach Zugabe von Natriumacetat bis zur Bildung eines gelbbraunen Niederschlags wurde 2 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Man erhielt 2.00 g (79%) Rohprodukt, das nach zweimaliger Heißeextraktion mit je 70 ml Aceton und Sublimation bei 0.1 Torr/150°C Badtemp. gelbe Kristalle vom Schmp. 234–235°C ergab.

IR (KBr): 3100, 3048, 2854 und 1700 cm⁻¹ (CH=O). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 130°C): δ = 7.6–8.1 (m, Aromaten-H), 8.5–8.7 (m, Aromaten-H), 9.6 (s, Triazin-H) und 10.5 ppm (s, CHO) im Intensitätsverhältnis 3:1:1:1; in CF₃CO₂D: 8.1–8.9 (m), 10.2 (s) und 10.4 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 4:1:1. — MS (70 eV): *m/e* = 199 (M + 1)⁺, Basispeak 198 (M)⁺, 169 (M - CHO)⁺, 143, 116, 115, 114, 102, 89, 88, 76, 62, 51, 38 und 29 (CHO)⁺.

C₁₀H₆N₄O (198.2) Ber. C 60.60 H 3.05 N 28.27 Gef. C 60.48 H 3.22 N 28.31

3-Acetyl-as-triazino[4,3-b]indazol (12): Eine Lösung von 1.80 g (16.6 mmol) Natrium-acetoacetaldehyd²⁴⁾ in 20 ml Wasser wurde bei 0°C mit dem aus 2.00 g (16.6 mmol) 3-Aminoindazol bereiteten Diazoniumsalz **6** versetzt. Nach Einstellen der Reaktionslösung auf pH 5–6 mit 2 N Essigsäure wurde 2 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man

²⁴⁾ R. L. Frank und R. H. Varland, *Org. Syn. Coll. Vol. III*, 829 (1955); vgl. auch W. S. Johnson, E. Wroch und F. J. Mathews, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 566 (1947).

erhielt 2.70 g (80%) Rohprodukt, das nach Heißextraktion aus Aceton (zweimal mit je 50 ml) und Benzol (zweimal mit je 30 ml) sowie zweimaliger Sublimation bei 0.1 Torr/185°C Badtemp. gelbe Kristalle vom Schmp. 217–218°C (Zers.) bildete.

IR (KBr): 3103, 3080, 3045 und 1696 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 130°C): δ = 2.9 (s, CH_3), 7.5–8.2 (m, Aromaten-H), 8.6–8.8 (m, Aromaten-H) und 9.7 ppm (s, Triazin-H) im Intensitätsverhältnis 3:3:1:1; in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$: 3.0 (s), 8.1–8.9 (m) und 10.2 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 3:4:1. – MS (70 eV): m/e = 213 (M + 1) $^+$, Basispeak 212 (M) $^+$, 184 (M – CO) $^+$, 169 (M – CH_3CO) $^+$, 143, 116, 102, 89, 78, 61, 51 und 43 (CH_3CO) $^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (212.2) Ber. C 62.26 H 3.80 N 26.40 Gef. C 62.22 H 3.71 N 26.56

3-Acetyl-4-methyl-*us*-triazino[4,3-*b*]indazol (13)

a) *Gepufferte Lösung von Natrium-acetylaceton*: Die Lösung von 1.50 g (16.6 mmol) Acetylaceton in 135 ml Methanol, das 0.70 g NaOH und 5.0 g Natriumacetat enthielt, wurde mit Wasser auf ein Volumen von 270 ml verdünnt.

b) *Kupplungsreaktion*: Zu dieser Lösung von Natrium-acetylaceton wurde bei 0°C unter Rhren eine aus 2.0 g (15 mmol) 3-Aminoindazol in 14 ml 5N HCl bereitete 3-Indazoldiazonium-chlorid-Lsung¹⁴⁾ getropft, 1 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 2.9 g (86%) Rohprodukt, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Dimethylsulfoxid und zweifacher Sublimation bei 0.1 Torr/165°C Badtemp. gelbe Kristalle vom Schmp. 177.5–178°C bildete.

IR (KBr): 3070, 3023 und 1688 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 130°C): δ = 2.9 (s, COCH_3), 3.2 (s, CH_3), 7.5–8.1 (m, Aromaten-H) und 8.5–8.6 (m, Aromaten-H) im Intensitätsverhältnis 3:3:3:1; in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$: 3.2 (s), 3.65 (s) und 8.1–8.9 ppm (m) im Intensitätsverhältnis 3:3:4. – MS (70 eV): m/e = 227 (M + 1) $^+$, Basispeak 226 (M) $^+$, 211 (M – CH_3) $^+$, 198 (M – CO) $^+$, 184 (M – CH_3CO) $^+$, 157, 130, 116, 102, 75, 67, 54 und 43 (CH_3CO) $^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (226.2) Ber. C 63.71 H 4.46 N 24.77 Gef. C 63.48 H 4.31 N 24.65

Gang der Rntgenstrukturbestimmung von 13: Zunächst wurden 1610 Reflexe (davon 290 unter der Beobachtungsgrenze) mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer gemessen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter). Daß die Moleküle in der Ebene (102) liegen müssen, war sofort offensichtlich, und die Anfangsschritte der symbolischen Additionsmethode zur statistischen Vorzeichenbestimmung²⁵⁾ bereiteten keine Schwierigkeiten. Die anschließenden Fourier-Synthesen mit den 170 größten *E*-Werten waren aber nicht zu deuten, da sie zu viele Maxima enthielten. Allein für den Fünfring boten sich drei mögliche Lagen an. Für jeden der beiden Sechsringe gab es jeweils je zwei Möglichkeiten, um vom Fünfring aus den Moleklkern aus 13 Atomen aufzubauen. Es wurde versucht, einige dieser Vorschläge zu verfeinern; der *R*-Wert blieb jedoch stets über 45%.

Daraufhin wurden diese Versuche abgebrochen und ein neuer Datensatz mit 1838 unabhängigen Reflexen (davon 456 unbeobachtet) auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -Methode, $\Theta_{\text{max}} = 22^\circ$). Diese Daten wurden für die statistische Vorzeichenbestimmung mit dem MULTAN-Programm¹⁸⁾ verwendet, das die Aufstellung $P2_1/c$ verlangt. Deshalb konnte die anfangs gewählte reduzierte Zelle nicht weiter verwendet werden, da sich für diese die Aufstellung $P2_1/n$ ergibt.

Für die 200 stärksten *E*-Werte (> 1.58) wurden drei Vorzeichen zur Bestimmung des Nullpunktes festgelegt. Nach der Σ_1 -Formel ergab sich weiterhin für den Reflex 204 das Vorzeichen +. Dazu wurden fünf weitere Reflexe mit allen $2^5 = 32$ möglichen Vorzeichen-

²⁵⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).

kombinationen als Startparameter gewählt. Die Fourier-Synthese des besten resultierenden Vorzeichensatzes für die 200 E -Werte („combined figure of merit“ = 2.41) ließ sich nicht interpretieren. Außerdem war das höchste Maximum mehr als doppelt so hoch wie alle übrigen.

Der zweitbeste Vorzeichensatz („combined figure of merit“ = 2.14) ergab dagegen eine interpretierbare Fourier-Synthese ohne extrem hohe Maxima. Mit 13 Atomen [N(1)–C(12) und C(14)] ließ sich dieser Vorschlag jedoch nur bis zu $R = 43.5\%$ verfeinern (für 200 E -Werte). Eine Durchsicht der $F_o - F_c$ -Liste ergab aber, daß die $0k0$ -Reflexe richtig berechnet waren, d. h. daß die y -Parameter stimmen mußten. Die Lage des Moleküls war also bis auf eine Translation senkrecht zur y -Achse in der Ebene (102) richtig bestimmt. Daraufhin wurde das Molekül systematisch mit Schrittweiten von $\Delta x = 0.05$, $\Delta y = 0$, $\Delta z = -1/2\Delta x$ (ca. 0.5 Å) verschoben und jedesmal der R -Wert für die 200 stärksten Reflexe berechnet. Die Verschiebungen mit $\Delta x = 0$ ($R = 43.5\%$) und $\Delta x = -0.05$ ($R = 43.5\%$) hatten die niedrigsten R -Werte. Ein zweites Minimum lag bei $\Delta x = 0.7$ ($R = 46.8\%$). Die übrigen R -Werte reichten bis zu 61.1% (bei $\Delta x = 0.4$). Daraufhin wurde in der Nähe der Ausgangslage die Rechnung mit einem feineren Raster von $\Delta x = 0.01$ (ca. 0.1 Å) wiederholt, und zu unserer Überraschung ergab sich statt des erwarteten flachen Minimums zwischen $\Delta x = 0$ und -0.05 bei $\Delta x = -0.02$ ein hohes Maximum mit $R = 65.2\%$ und bei $\Delta x = -0.04$ der beste R -Wert mit 42.7%.

Dieser Vorschlag mit $\Delta x = -0.04$ ließ sich schnell mit allen 17 Nichtwasserstoffatomen und allen Reflexen bis zu $R = 15\%$ verfeinern (isotrope Temperaturfaktoren). Eine anschließende Δ -Fourier-Synthese ergab alle Wasserstoffatomlagen.

Bei dem zunächst gefundenen Vorschlag mit $\Delta x = 0$ handelt es sich also um ein Pseudominimum, das man mittels der Methode der kleinsten Quadrate nie hätte verlassen können. Ein nachträglicher Vorzeichenvergleich der richtigen Lösung ($\Delta x = -0.04$) mit den 32 Vorzeichensätzen des MULTAN-Programms ergab, daß der beste Vorschlag (d. h. der mit der höchsten „figure of merit“) der richtige war und daß von den 20 höchsten Maxima nur 7 falsch waren. Man sollte sich also bei den „multiple solution“-Methoden auf die Prüfgrößen mehr verlassen als auf eine sofortige Interpretierbarkeit der E -Fourier-Synthese.

Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: C_{valence}^{26} , H_{bond}^{27} , N^{28} und O^{28} . Für die Berechnung der Gewichte bei der Methode der kleinsten Quadrate wurden die statistischen Meßfehler um 3% der F_o -Werte erhöht (d. h. $\sigma(F_o) = \sigma(F_o)_{\text{stat.}} + 0.03 \cdot F_o$).

²⁶) R. Allmann, Acta Crystallogr. **22**, 432 (1967).

²⁷) R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1963).

²⁸) H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. **17**, 1040 (1964).