

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 81<sup>1)</sup>

## Anlagerungen von C,C,N<sup>α</sup>-Triaryl-N<sup>β</sup>-cyan-azomethiniminen an CN-Mehrfachbindungen

Albrecht Eckell<sup>2)</sup> und Rolf Huisgen\*

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Mai 1976

---

Die im Titel genannten Azomethin-imine addieren sich schon in der Kälte an die CN-Doppelbindung des Phenylisocyanats und Phenylsenföls unter Bildung von 1,2,4-Triazolidin-3-onen bzw. -thionen; saure Hydrolyse und Schwingungsspektren geben Auskunft über die Additionsrichtung. Diese Cycloadditionen sind nur wenig exergonisch, wie die schon in kalter Lösung nachweisbare Rückspaltung verrät. Cyanameisensäure-ethylester lagert das Azomethin-imin **1** zum  $\Delta^3$ -1,2,4-Triazolin-Derivat an.

1,3-Dipolar Cycloadditions, 81<sup>1)</sup>

### Additions of C, C, N<sup>α</sup>-Triaryl-N<sup>β</sup>-cyano-azomethine Imines to Dipolarophiles with CN Multiple Bonds

The azomethine imines of the title add at room temperature to the CN double bond of phenyl isocyanate and isothiocyanate to give 1,2,4-triazolidine-3-ones and -thiones, respectively. Acid hydrolysis and the vibrational spectra establish the addition direction. These cycloadditions are only weakly exergonic as the beginning cycloreversion in cold solution reveals. Ethyl cyanofornate combines with azomethine imine **1** to produce a  $\Delta^3$ -1,2,4-triazoline derivative.

---

Die starke Stabilisierung der hier behandelten Azomethin-imine durch Substituenten macht diese kristallinen 1,3-Dipole lagerstabil, tut aber der thermodynamischen Triebkraft der Cycloaddition Abbruch. Die reaktiveren Azomethin-imine der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe<sup>3)</sup>, die nur durch zwei Arylreste stabilisiert sind, treten noch mit Carbonylverbindungen und Azomethinen zu 1,3,4-Oxdiazolidinen<sup>4)</sup> bzw. 1,2,4-Triazolidinen<sup>5)</sup> zusammen. Die Cycloaddukte zeigen jedoch in Lösung Thermochemie, was auf die Cycloreversion hinweist; aus solchen Lösungen läßt sich das Azomethin-imin mit Dipolarophilen, die stabilere Produkte liefern, abfangen<sup>4, 5)</sup>. Es kann daher nicht wunder nehmen, daß sich das tetrasubstituierte Azomethin-imin **1** nicht mehr mit Aldehyden, Ketonen, Azomethinen oder Schwefelkohlenstoff vereinigt.

<sup>1)</sup> 80. Mittel.: A. Eckell und R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 559 (1977), vorstehend.

<sup>2)</sup> Dissertation A. Eckell, Univ. München 1962 und Versuche 1963/64.

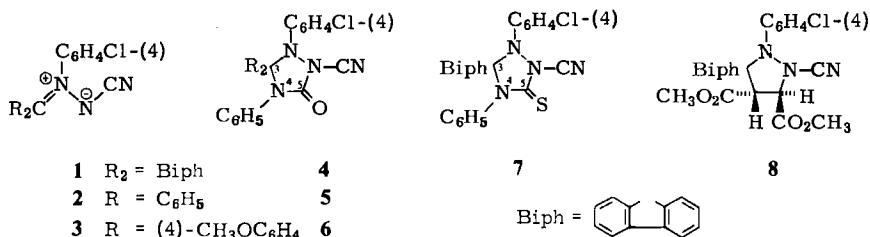
<sup>3)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

<sup>4)</sup> R. Grashey und K. Adelsberger, Angew. Chem. 74, 292 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 267 (1962).

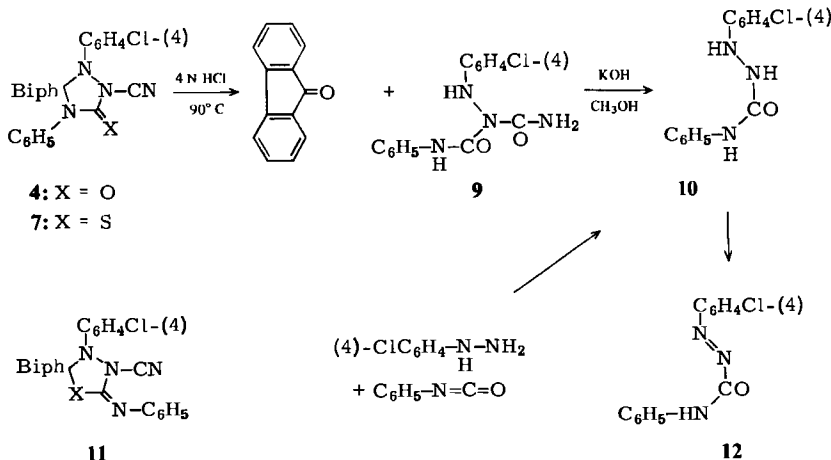
<sup>5)</sup> R. Grashey, H. Leitermann, R. Schmidt und K. Adelsberger, Angew. Chem. 74, 491 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 406 (1962).

## A. Phenylisocyanat und Phenylsenföl

Diese Dipolarophile sind sogar besonders aktiv und reagierten schon bei Raumtemperatur in 10–30 Stunden mit den Azomethin-iminen 1–3 unter Bildung der farblosen Cycloaddukte 4–6 bzw. 7 in hoher Ausbeute.



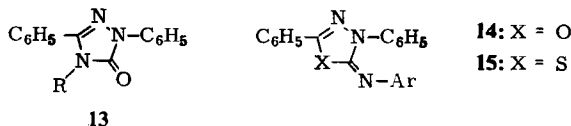
Die cyclische Semicarbazid- bzw. Thiosemicarbazid-Gruppierung stabilisiert 4–7 über die 1,2,4-Triazolidine hinaus, die als Cycloaddukte von 1–3 an Azomethine zu erwarten wären. Dennoch, hohe dipolarophile Aktivität ist ein kinetischer Begriff und reflektiert nicht die Reaktionsenthalpie der Cycloaddition. Die farblosen Addukte 4–7 ergaben gelbe Lösungen in kaltem Benzol oder Dioxan, deren langwelliges Absorptionsmaximum mit dem der Azomethin-imine 1–3 übereinstimmte. In siedendem Benzol gelang es, das im Gleichgewicht mit 4 und 7 befindliche Azomethin-imin 1 mit Fumar-säure-dimethylester abzufangen, wobei 81% bzw. 36% 8 erhalten wurden. Selbst die Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Mesomerie in 4–7 hat also nur einen bescheidenen energetischen Vorzug der Cycloaddukte über die Reaktanten zur Folge. Die hohe Rückspaltungstendenz bewirkte, daß sich die Addukte 5 und 6 im Gegensatz zu 4 und 7 nicht mehr analysenrein gewinnen ließen.



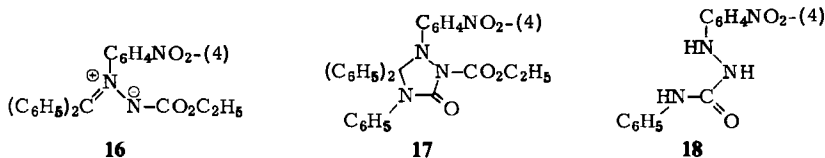
Das Triazolidon 4 und das Thion 7 sind cyclische Aminale des Fluorens. Heiße 4  $N$  HCl in 77proz. Dioxan hydrolysierte 4 zu 78% Fluorenon und 56% 2-Carbamoyl-1-(4-chlorphenyl)-4-phenylsemicarbazid (9). Das letztere zeigte im IR-Spektrum eine Carbonyl-Doppelbande bei 1692 und 1660 sowie die Amid-II-Absorption bei  $1545\text{ cm}^{-1}$ .

Alkalische Hydrolyse überführte **9** in das Diarylsemicarbazid **10** (11%); die daneben isolierten 59% 4-Chlorbenzolazocarbonsäure-anilid (**12**) sind wohl das Ergebnis einer Autoxidation von **10** im alkalischen Medium. Die Verbindungen **10** und **12** wurden mit unabhängig bereiteten Präparaten identifiziert.

Bei der analogen salzsauren Hydrolyse des Triazolidin-thions **7** isolierten wir zwar 86% Fluorenon, aber nur 1.5% **9**; offensichtlich vollzog sich der Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff nur in geringem Ausmaß.



Die Abbaureaktionen erlauben nicht, zwischen den 1,2,4-Triazolidon- bzw. -thion-Strukturen **4**, **7** und der 5-Phenylimino-1,3,4-oxdiazolidin- bzw. -1,3,4-thiadiazolidin-Formel **11** zu unterscheiden. Die Schwingungsspektren boten ein eindeutiges Kriterium. Die Phenylisocyanat-Addukte **4–6** zeigten kräftige Carbonyl-Valenzschwingungen bei 1752, 1762 bzw. 1773  $\text{cm}^{-1}$ , also in der für cyclische Semicarbazide mit elektronenziehendem  $\alpha$ -Substituenten erwarteten Region. In den Triazolinen **13** trat die Carbonyl-Absorption bei 1701–1720  $\text{cm}^{-1}$  auf, während die isomeren Aryliminooxidiazoline **14** an der exocyclischen CN-Doppelbindung bei 1674–1694  $\text{cm}^{-1}$  absorbierten<sup>6)</sup>. Das Phenylimino-thiadiazolin **15**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, weist die exocyclische C=N-Schwingung bei 1575  $\text{cm}^{-1}$  auf<sup>7)</sup>, während offenkettige Isothioharnstoffe diese bei 1590 bis 1660  $\text{cm}^{-1}$  zeigen<sup>8)</sup>. Das Addukt **7** besitzt keine Absorption in diesem Bereich.



Auch das nicht-isolierbare Azomethin-imin **16** aus Diphenyldiazomethan und 4-Nitrobenzolazocarbonsäure-ethylester<sup>1)</sup> reagierte in situ mit Phenylisocyanat und lieferte **17** in 86proz. Ausbeute. Die saure Hydrolyse von **17** gestattete die Isolierung von 83% des Diarylsemicarbazids **18** neben 81% Benzophenon.

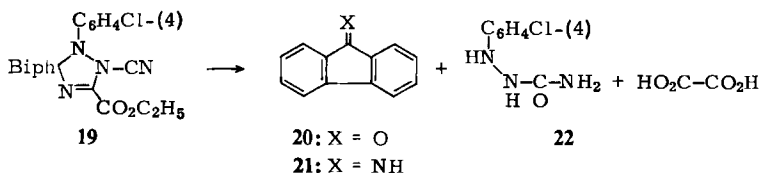
## B. Cyanameisensäure-ethylester

Dieses elektronenarme Nitril pflegt als Dipolarophil aktiver zu sein als gewöhnliche aromatische oder aliphatische Nitrile; eine Anlagerung von **1** an Benzonnitril konnte nicht erzielt werden. Die Umsetzung von **1** mit Cyanameiseneester erforderte mehrere Tage bei 80°C und erbrachte den Triazolin-Abkömmling **19** zu 89%. Das IR-Spektrum zeigt die Esterbande bei 1728 und die CN-Doppelbindung bei 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>6)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, Chem. Ber. **97**, 1085 (1964).

<sup>7)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

<sup>8)</sup> G. M. Ettliger, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4699 (1950).



Die durchgreifende Hydrolyse beweist die Additionsrichtung. Bromwasserstoff in 90proz. Essigsäure schält aus **19** bei Raumtemperatur zu 60% Fluorenon (**20**) und zu 29% dessen Imin **21** heraus, während 82% Oxalsäure lehren, daß bei der Cycloaddition keine CC-Bindung geknüpft wurde. Das dritte Spaltstück trat in Form von 14% 1-(4-Chlorphenyl)semicarbazid (**22**) zutage.

Die hier beschriebenen Cycloadditionen an CN-Mehrfachbindungen befolgen somit alle das „Prinzip des maximalen Gewinns an  $\sigma$ -Bindungsenergie“<sup>9)</sup>; zwei neue C-N-Bindungen werden geschlossen.

### Experimenteller Teil

*2'-(4-Chlorphenyl)-5'-oxo-4'-phenylspiro[fluoren-9,3'-[1,2,4]triazolidin]-1'-carbonitril (4)*: 1.075 g (3.26 mmol) *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N* <sup>$\beta$</sup> -(4-chlorphenyl)-*N* <sup>$\beta$</sup> -cyan-azomethinimin (**1**)<sup>10)</sup> wurden mit 10.0 g (84 mmol) frisch dest. Phenylisocyanat 20 h bei Raumtemp. geschüttelt; nach 4 h setzte die Abscheidung farbloser Nadeln ein. Man erhielt 1.162 g **4** mit Schmp. 170–171°C (Zers.) und nach Einengen der Mutterlauge bis 65°C/0.5 Torr mit 3 ml Ethanol weitere 180 mg, zusammen 92%; aus Benzol/Petrolether farblose Prismen, die ab 160°C sintern und bei 172–173°C (Zers.) schmelzen.

IR (KBr): 2218 m (C $\equiv$ N); 1752 st (C=O); 1486 st, 1590 m (Aromatenbanden); 1278 st, 1090 m (C–O); 845 m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 744 st, 755, 693, 764 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- und Biph-Wagging). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.3–3.3 (m, 17 arom. H).

C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>O (448.9) Ber. C 72.24 H 3.82 N 12.48

Gef. C 72.86 H 3.83 N 12.36 Mol.-Masse 450 (kryoskop. in Benzol)

*Rückspaltung von 4*: 240 mg (0.53 mmol) **4** wurden mit 1.44 g (10 mmol) Fumarsäure-dimethylester in 10 ml Benzol, dem 0.2 ml Ethanol zugesetzt waren, 30 h rückflußgekocht. Die hellgelbe Lösung wurde eingengt und bei 80°C/0.1 Torr vom überschüss. Fumarester durch Sublimation befreit. Aus Propanol kamen 206 mg (81%) **8** mit Schmp. 138–140°C (Zers.); Identifizierung mit dem Fumarester-Addukt<sup>11)</sup> durch Mischprobe und IR-Vergleich.

*Saure Hydrolyse von 4*: 1.52 g (3.4 mmol) **4** wurden mit 10 ml konz. Salzsäure und 20 ml Dioxan 9.5 h auf 100°C erhitzt. Die braune Lösung brachte man bis 50°C/15 Torr zur Trockne; beim Digerieren mit 15 ml Benzol blieben 810 mg ungelöst. Das benzol. Filtrat wurde mit 3 mal 20 ml 3 N HCl ausgeschüttelt, gewaschen und eingengt. Aus dem roten Rückstand sublimierten bei 110–130°C/0.4 Torr 475 mg (78%) Fluorenon in gelben Spießen mit Schmp. 77–78°C (Mischprobe).

Das in Benzol Ungelöste wurde aus 10 ml Ethanol umkristallisiert zu 580 mg (56%) 1-(4-Chlorphenyl)-2-carbamoyl-4-phenylsemicarbazid (**9**) in farblosen Blättchen, Schmp. 183–184°C.

<sup>9)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742, 751 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 633, 642 (1963).

<sup>10)</sup> R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 500 (1977).

<sup>11)</sup> R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 540 (1977).

IR (KBr): 3240, 3375 st (N–H); 1692 st, 1660 m (C=O); 1545 st (Amid-II); 1480, 1595 st (Ringschwingungen); 1218, 1162, 1008, 992 m (C–O); 826 st (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 748 st, 769, 695 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (304.7) Ber. C 55.18 H 4.30 N 18.39 Gef. C 55.70 H 4.34 N 18.13

*Alkalische Hydrolyse von 9*: 422 mg (1.38 mmol) **9** schüttelte man mit 25 ml 5proz. methanol. Kalilauge auf der Maschine, kochte noch 1 h und arbeitete mit Wasser/Methylenchlorid auf. Aus dem Rückstand der organischen Phase gewann man durch Digerieren mit 5 ml Ether 39 mg (11 %) *1-(4-Chlorphenyl)-4-phenylsemicarbazid (10)* vom Schmp. 191–193°C (Zers.), in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem aus je 25.4 mmol 4-Chlorphenylhydrazin und Phenylisocyanat in 40 ml absol. Ether zu 83% bereiteten Präparat. Aus Propanol farblose Nadeln, Schmp. 195–196°C (Zers.).

IR (KBr): 3310 st (N–H); 1634 st (C=O); 1554 st (Amid-II); 1495, 1595 st (Aromatenbanden); 823 m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 741, 694 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O (261.7) Ber. N 16.06 Gef. N 16.02

Die ether. Mutterlauge von 11% **10** wurde an 100 g Aluminiumoxid (Merck, neutral, Akt.-St. III) chromatographiert; Benzol/Ether (1:1) eluierte 212 mg (59%) orangefelbe Nadeln des *4-Chlorbenzolzocarbonsäure-anilids (12)*, Schmp. 151–152°C (Zers.) aus Cyclohexan. Ein Vergleichspräparat gewannen wir aus 420 mg **10** mit 540 mg Quecksilberoxid in 50 ml Benzol unter Zusatz von 1 ml 20proz. ethanol. KOH und etwas Natriumsulfat durch 5stdg. Schütteln; aus Cyclohexan 300 mg (72%) gelbe Nadeln, Schmp. 154.5–155.5°C (Zers.).

IR (KBr): 3260 m (N–H); 1690 st (C=O); 1524 st (Amid-II); 1642 schw (N=N?); 1490 st, 1594 m (Ringschwingungen); 840 m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 688, 749 st, 731 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O (259.7) Ber. C 60.12 H 3.88 N 16.18 Gef. C 60.55 H 3.97 N 16.00

*2-(4-Chlorphenyl)-5-oxo-3,3,4-triphenyl-1,2,4-triazolidin-1-carbonitril (5)*: 1.50 g (4.52 mmol) frisch bereitetes *N<sup>α</sup>-(4-Chlorphenyl)-N<sup>β</sup>-cyan-C, C-diphenyl-azomethinimin (2)*<sup>10</sup> in 15 ml Chlorbenzol bei 20°C lösten sich beim Schütteln mit 1.20 g (10 mmol) Phenylisocyanat in 5 min; nach 30 min schieden sich farblose Nadeln ab. Nach 5 h entfernte man den Isocyanat-Überschuß bis 50°C/1 Torr und rührte mit 50 ml Petrolether an: 2.016 g (99%) mit Schmp. 140–141°C (Zers.). Die kräftige Gelbfärbung beim Lösen des farblosen **5** verriet die Rückspaltung und verbot ein Umkristallisieren aus heißen Solventien; an die Trimerisation von **2** in heißer Lösung<sup>12</sup> sei erinnert. Nach mehrfachem Umfällen aus Benzol/Petrolether bei 20°C schmolz **5** bei 143–144°C (Zers.).

IR (KBr): 2245 m (C≡N); 1762 st (C=O); 1495, 1508 st, 1600 schw (Aromatenbanden); 835 m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 738, 754 st, 691 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

*2-(4-Chlorphenyl)-3,3-bis(4-methoxyphenyl)-5-oxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carbonitril (6)*: Der gerührten Lösung von 1.011 g (2.58 mmol) *N<sup>α</sup>-(4-Chlorphenyl)-N<sup>β</sup>-cyan-C, C-bis(4-methoxyphenyl)-azomethinimin (3)*<sup>10</sup> in 20 ml absol. Dioxan bei 10°C tropfte man 1.0 g (8.4 mmol) Phenylisocyanat in 5 ml Dioxan in 15 min zu. Nach 1 h engte man bis 40°C/1 Torr ein und kristallisierte aus Propanol: 1.199 g (91%) blaßgelbes **6** mit Schmp. 147–150°C (Zers.). Die Rückspaltung erlaubte ein Umkristallisieren nicht. Selbst Umfällen aus Dioxan/Petrolether verminderte die Qualität. – IR (KBr): 2242 m (C≡N); 1773 cm<sup>-1</sup> st (C=O).

*2'-(4-Chlorphenyl)-4'-phenyl-5'-thioxospiro[fluoren-9,3'-[1,2,4]triazolidin]-1'-carbonitril (7)*: 1.025 g (3.11 mmol) **1** bildeten mit 9 ml Phenylsenföl bei Raumtemp. in 30 h eine blaßrote Lösung, aus der sich nach Zugabe von 50 ml Petrolether (40–80°C) bei 5°C 1.343 g blaßgelber Kristalle mit Schmp. 168–170°C (Zers.) abschieden. Zweimaliges Umlösen aus Schwefelkohlenstoff

<sup>12</sup> R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, Chem. Ber. 110, 514 (1977).

gab 1.22 g (85%) farbloser Blättchen vom Schmp. 183–185°C (Zers.). Beim Lösen in verschiedenen Solventien bei 20°C tritt die gelbe Farbe ( $\lambda_{\max}$  434 nm) von **1** auf.

IR (KBr): 2248 m (C≡N); 1497 st, 1598 schw (Aromatenschwingungen); 1415 cm<sup>-1</sup> sehr st. C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>S (465.0) Ber. C 69.74 H 3.69 N 12.05 Gef. C 69.53 H 3.83 N 11.72

*Rückspaltung von 7*: 297 mg wurden mit 1.0 mmol Dimethylfumarat in 10 ml Benzol 15 h gekocht. Aufarbeitung, wie für **4** beschrieben, erbrachte 107 mg (36%) **8** mit Schmp. 140–142°C (Zers.); Mischprobe.

*2-(4-Nitrophenyl)-5-oxo-3,3,4-triphenyl-1,2,4-triazolidin-1-carbonsäure-ethylester (17)*: Aus 688 mg (3.07 mmol) 4-Nitrobenzolazocarbonsäure-ethylester und 3.15 mmol Diphenyldiazomethan bereitete man, wie früher beschrieben<sup>13</sup>, eine benzol. Lösung des roten Azomethin-imins **16** bei 10°C. Zusatz von 2.0 g (16.8 mmol) Phenylisocyanat löste keinen sichtbaren Farbumschlag aus; nach 30 h begann die Abscheidung farbloser Kristalle. Nach 4 d wurde bis 50°C/1.5 Torr eingengt und mit 10 ml Ether digeriert: 1348 mg (86%) vom Schmp. 184–186°C (Zers.); aus Benzol/Petrolether (40–80°C) farblose Prismen, Schmp. 189–191°C (Zers.). Die Lösung in siedendem Propanol färbte sich gelb unter teilweiser Rückspaltung.

IR (KBr): 1782 st (Ring-C=O); 1742 st (Ester-C=O); 1590, 1489 st (Aromatenbanden); 1310 sehr st, 1511 st (NO<sub>2</sub>); 1260, 1168 st (C–O); 844, 855 m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 726, 716, 755 st, 692 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (508.5) Ber. C 68.49 H 4.76 N 11.02 Gef. C 68.81 H 4.84 N 11.27

*Saure Hydrolyse von 17*: 236 mg (0.46 mmol) kochte man 14 h in 10 ml Dioxan und 10 ml 5 N HCl, engte unter 15 Torr auf ein Drittel ein und arbeitete mit wäßr. Natriumcarbonat und Methylchlorid auf. Als man den Rückstand der organischen Phase mit 5 ml Ether digerierte, blieben 141 mg ungelöst; Umkristallisieren aus Ethanol gab 105 mg (83%) *1-(4-Nitrophenyl)-4-phenylsemicarbazid (18)* in hellgelben Nadeln vom Schmp. 217–218°C (Zers.), identisch in Mischprobe und IR-Spektrum mit einem authent. Präparat (Lit.<sup>13</sup> 220°C).

Der Rückstand des ether. Filtrats enthielt Benzophenon und wurde in 141 mg (84%) *Benzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon* übergeführt, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 233–235°C (Zers.), durch IR-Vergleich identifiziert.

*2'-(4-Chlorphenyl)-1'-cyan-1',2'-dihydrospiro[fluoren-9,3'-(3H-1,2,4)triazol]-5'-carbonsäure-ethylester (19)*: 2.03 g (6.16 mmol) **1** wurden mit 10 ml (10 mmol) Cyanameisensäure-ethylester und 10 ml Chlorbenzol 3 d im 80°-Bad erwärmt. Der Rückstand der bis 60°C/13 Torr eingengten Lösung kristallisierte aus 35 ml Ethanol: 2.34 g (89%) blaßgelber Blättchen, Schmp. 156–157°C (Zers.).

IR (KBr): 2220 m (C≡N); 1728 st (C=O); 1640 st (C=N); 1488 st, 1587 schw (Ringschwingungen); 1146, 1219 st (C–O); 827 m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging); 736, 768 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-Wagging). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.15–2.75 (m, 8 Biph-H), 2.88 und 3.30 (2 mc, AA'BB', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 5.39 (q, J = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>), 8.55 (t, CH<sub>3</sub>). Im Vergleich mit der Ethylgruppe des Ethylacetats ( $\tau$  5.88, 8.75) ist die von **19** entschirmt unter dem Einfluß der benachbarten Cyanamid-Gruppe; die umgekehrte Additionsrichtung würde Abschirmung erwarten lassen.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (428.9) Ber. C 67.21 H 4.00 N 13.07 Gef. C 67.25 H 4.06 N 12.94

*Saure Hydrolyse von 19*: 20 ml Eisessig und 5 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure ließ man bei Raumtemp. auf 757 mg (1.77 mmol) **19** einwirken, wobei in 1 h eine rote Lösung entstand und nach 2 h die Abscheidung roter Kristalle begann. Diese wurden nach 3 d abgesaugt und mit Ether gewaschen: 137 mg (30%) Fluorenylidammoniumbromid, Schmp. 340–345°C (Zers.);

<sup>13</sup> W. Borsche und A. Reclair, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3806 (1907).

Zerlegung mit Natronlauge/Ether gab aus Cyclohexan 91 mg (29%) *Fluorenylidenamin* (**21**) in blaßgelben Nadeln, Schmp. 119–121°C (Lit.<sup>14)</sup> 124°C), identisch mit authent. Präparat.

IR (KBr): 3390, 3195 st (N–H); 1668 st (C=N); 1492 st, 1588 cm<sup>-1</sup> (Aromatenschwingungen).

Das bromwasserstoffsaurer Filtrat wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, mit 15 g Natriumacetat gepuffert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Aus der wäßr. Phase schied sich nach Zugabe von Calciumchlorid *Calciumoxalat* ab, das nach 12 h zentrifugiert und bromid-frei gewaschen wurde; die manganometrische Titration ergab 129 mg (81%) *Oxalsäure*. Der Rückstand des mit Natronlauge und Wasser gewaschenen Methylenchlorid-Auszugs wurde mit Ether angerieben und das Ungelöste 2 mal aus Ethanol umkristallisiert: 46 mg (14%) *1-(4-Chlorphenyl)-semicarbazid* (**22**) in farblosen Nadeln mit Schmp. 223–225°C (Zers.), IR-identifiziert mit authent. Präparat<sup>15</sup>. Das ether. Filtrat wurde an 100 g Aluminiumoxid (Merck, Akt.-St. I) chromatographiert; Benzol eluierte 190 mg (60%) *Fluorenon* (**20**) vom Schmp. 78–80°C (Mischprobe).

<sup>14</sup>) A. Kliegl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2488 (1910).

<sup>15</sup>) A. Hantzsch und O. W. Schulze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2073 (1895).