

Photochemie von Heterocyclen, 5^{1,2)}

Zur Photolyse und Thermolyse von 4-Aryl-1,2,4-triazolin-3,5-dionen

Heinrich Wamhoff* und Klemens Wald³⁾

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 3. Mai 1976^{*)}

Die 4-Aryl-1,2,4-triazolin-3,5-dione **1a–c** (R-TAD) zerfallen bei UV-Bestrahlung (Pyrex, $\lambda > 313$ nm) in Stickstoff, Kohlenmonoxid und Arylisocyanate (**2a–c**). In aliphatischen Ethern findet eine thermische wie photochemische Substitution am α -C-Atom statt (**4a–c**); in Anisol erfolgt Photoarylierung in *p*-Stellung (**5**). Die 4-(3,4-Dichlorphenyl)- (**1c**) und 4-(4-Nitrophenyl)-TAD (**1d**) bilden in Benzol die Photoarylierungsprodukte **7c, d**. Bei Anwesenheit von *tert*-Butylhypochlorit reagiert **1d** mit Benzol photochemisch zum chlorierten $2 + 2 \rightarrow 4$ -Cycloaddukt **9**. Die bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur einsetzende Zersetzung von **1a** zum *s*-Triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazol **6a** (Stollé) ist als radikalische Kettenreaktion aufzufassen, die durch 4-Phenylurazol (**8a**) unter Disproportionierung mit **1a** zu zwei Molekülen 4-Phenylurazolyl (**12a**) initiiert wird. In Pyridin/Wasser wird **1a** zu 4-Phenylurazol-1-carboxanilid (**15**) hydrolysiert. Die Photo- und Thermolyse-Mechanismen werden diskutiert. – IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR- (**9**) sowie ESR-Daten (**12a**) werden beschrieben.

Photochemistry of Heterocycles, 5^{1,2)}

The Photolysis and Thermolysis of 4-Aryl-1,2,4-triazoline-3,5-diones

Photolysis of the 4-aryl-1,2,4-triazoline-3,5-diones **1a–c** (R-TAD) (pyrex, $\lambda > 313$ nm) produces nitrogen, carbon monoxide, and aryl isocyanates (**2a–c**). In aliphatic ethers thermal and photochemical substitution occurs at the α -C-atom (**4a–c**); in anisole photoarylation takes place in *p*-position (**5**). 4-(3,4-Dichlorophenyl)- (**1c**) and 4-(4-nitrophenyl)-TAD (**1d**) afford in benzene the arylation products **7c, d**. In the presence of *tert*-butyl hypochlorite **1d** reacts with benzene to form the chlorinated $2 + 2 \rightarrow 4$ -cycloadduct **9**. The thermal conversion of **1a** into the *s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazole **6a** (Stollé) which takes place below the decomposition temperature of **1a**, is assumed to proceed *via* a radical chain reaction, initiated by disproportionation of 4-phenylurazole (**8a**) with **1a** into two molecules 4-phenylurazolyl (**12a**). In pyridine/water **1a** is hydrolyzed to give 4-phenylurazole-1-carboxanilide (**15**). The mechanisms of both photolysis and thermolysis are discussed. – I. r., ¹H-n. m. r., ¹³C-n. m. r. (**9**), and e. s. r. data (**12a**) are described.

*) Ergänzte Fassung eingegangen am 20. Dezember 1976.

¹⁾ 4. Mittel.: G. Szilágyi, H. Wamhoff und P. Sohár, Chem. Ber. 108, 464 (1975).

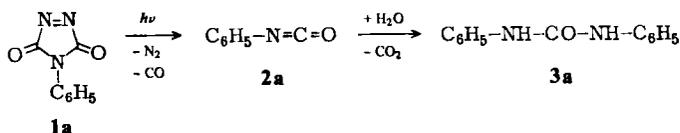
²⁾ Als vorläufige Mitteil. gilt: H. Wamhoff und K. Wald, IUPAC Symposium on Photochemistry, Enschede 1974; Abstracts S. 191 (Contributed Paper No. 58).

³⁾ Aus der Dissertation K. Wald, Univ. Bonn 1976.

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**1a**, 4-Phenyl-TAD) gehört zu den stärksten heute bekannten Dienophilen⁴⁾. Kürzlich wurde über eine 2 + 1 → 3-Cycloaddition von Ethoxycarbonylcarben an **1a** berichtet⁵⁾. Die Fragestellung, ob **1a** auch zu photoinduzierten 2 + 2 → 4-Cycloadditionen fähig ist⁶⁾, veranlaßte uns, zunächst das Verhalten dieser Verbindung unter den Bedingungen der UV-Bestrahlung zu studieren.

Das Verhalten anderer cyclischer und offenkettiger Azodicarbonylverbindungen bei Einwirkung von UV-Strahlen wurde schon untersucht⁶⁻⁸⁾. *Stickler* beobachtete photoinduzierte Adduktbildungen von 4-Alkyl- und 4-Aryl-TAD mit verschiedenen H-Donatoren⁹⁾. Die Einwirkung von sichtbarem Licht auf 4-n-Butyl-TAD löst eine rasche Photopolymerisation aus¹⁰⁾.

1a, durch Oxidation von 4-Phenylurazol (**8a**) mit *N*-Bromsuccinimid leicht zugänglich¹¹⁾, zerfällt bei Bestrahlung mit UV-Licht in Acetonitril, Methylenchlorid oder Benzol als Solvens (Pyrexfilter, $\lambda > 313$ nm) unter N_2 - und CO-Abspaltung zu Phenylisocyanat (**2a**) (73%, 76%, 82% Ausb.).



Die Quantenausbeute (in CH_3CN) beträgt:

$$\Phi_R^{532} = 0.016 \pm 20\%$$

$$\Phi_R^{313} = 0.045 \pm 10\%$$

Der Photolyseverlauf läßt sich spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der langwelligeren n,π^* -Bande des Azochromophors bei 532 nm kinetisch bequem verfolgen. Führt man die Bestrahlung ohne sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit aus, so isoliert man neben **2a** in wechselnden Mengen Diphenylharnstoff (**3a**), das Verseifungsprodukt von **2a**.

In aliphatischen Ethern als Lösungsmittel addiert sich **1a** in einer Nebenreaktion an das α -C-Atom der Ether zu **4a-c**. Hierbei fungieren die Ether in bekannter Weise¹²⁾ als H-Donatoren. Bei den cyclischen Ethern 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran erfolgt diese Adduktbildung offenbar in thermischer Reaktion, während beim Diethylether

⁴⁾ Vgl. *H. Wollweber*, Diels-Alder-Reaktion, S. 62, 191 ff., Thieme, Stuttgart 1972; *R. C. Cookson*, *S. S. H. Gilani* und *I. D. R. Stevens*, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 615; *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1905; *J. Sauer* und *B. Schröder*, *Chem. Ber.* **100**, 678 (1967).

⁵⁾ *R. A. Izydore* und *S. McLean*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5611 (1975).

⁶⁾ Bereits früher wurde die Möglichkeit von 2 + 2-Cycloadditionen von **1a** im Grund- bzw. angeregten Zustand diskutiert: *E. Koerner von Gustorf*, *D. V. White*, *B. Kim*, *D. Hess* und *J. Leitich*, *J. Org. Chem.* **35**, 1155 (1970).

⁷⁾ *G. O. Schenck* und *H. Formanek*, *Angew. Chem.* **70**, 505 (1958).

⁸⁾ *R. M. Fantazier* und *J. E. Herweh*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1187 (1974).

⁹⁾ *J. C. Stickler*, Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana/Ill. 1971; *Diss. Abstr. Int. B* **32**, 4501 (1972) [*C. A.* **76**, 126874a (1972)].

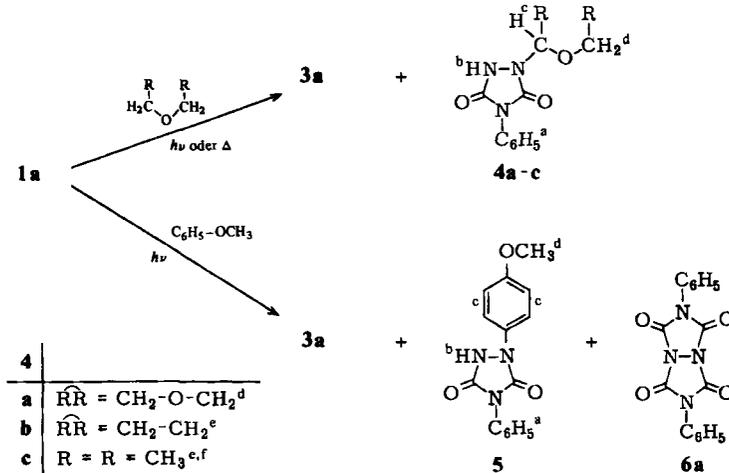
¹⁰⁾ *W. H. Pirkle* und *J. C. Stickler*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7497 (1970).

¹¹⁾ *H. Wamhoff* und *K. Wald*, *Org. Prep. Proced. Int.* **7**, 251 (1975).

¹²⁾ Vgl. *S. D. Elad* in *S. Patai* (ed.), *The Chemistry of the Ether Linkage*, S. 353, 364, Interscience, New York 1967; *S. D. Elad* in *O. L. Chapman* (ed.), *Organic Photochemistry*, Bd. 2, S. 202, Dekker, New York 1969.

die Entstehung eines entsprechenden Adduktes nur photochemisch und in geringer Ausbeute gefunden wird (Tab. 1). Entgegen unseren Ergebnissen verläuft die von *Stickler* beschriebene⁹⁾ Adduktbildung verschiedener 1,2,4-Triazolol-3,5-dione mit Dioxan nur photochemisch. Vermutlich läuft diese radikalische Substitutionsreaktion je nach eingesetztem TAD und Ether sowohl thermisch als auch photochemisch ab.

Addukte ähnlicher Struktur entstehen bei der Photolyse von Azodicarbonsäureestern in aliphatischen Ethern¹³⁾ oder durch Photolyse von 1,3-Dimethyluracil in Tetrahydrofuran¹⁴⁾ sowie durch radikalische Addition von Maleinsäureanhydrid an Tetrahydrofuran¹⁵⁾.



Tab. 1. Präparative Ausbeuten [%] an Etheraddukten 4a–c und 5, sowie von 4a und 6a bei photochemischer und thermischer Reaktion

Solvens	4a–c/5	3a	6a	Zerfall
1,4-Dioxan	68 83	26 —	— 11	<i>hν</i> Δ
Tetrahydrofuran	52 85	34 —	— 5	<i>hν</i> Δ
Diethylether	2–3 —	65 —	— —	<i>hν</i> Δ
Anisol ^{a)}	16	5	8	<i>hν</i>

^{a)} Bei der Thermolyse in Anisol liefert 1a ein komplexes und praktisch nicht trennbares Produktgemisch. Eine Adduktbildung an der Methoxygruppe ist nicht auszuschließen. Zur Bildung von 6a in Gegenwart von 8a s. Tab. 5.

In Anisol findet man anstelle einer erwarteten Adduktbildung an der etherischen Methylgruppe eine photoinduzierte Substitution in *p*-Stellung des Aromaten (5). Neben 3a erhält man als drittes Produkt 1,3,5,7-Tetraoxo-2,6-diphenyl-perhydro-*s*-triazolo-

¹³⁾ R. C. Cookson, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Chem. Commun. 1965, 259.

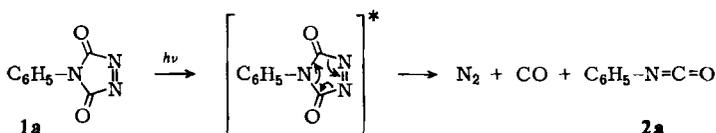
¹⁴⁾ M. D. Shetlar, Chem. Commun. 1975, 653.

¹⁵⁾ R. L. Jacobs und G. G. Ecke, J. Org. Chem. 28, 3036 (1963).

[1,2-*a*]-*s*-triazol (**6a**). Dieser in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Heterocyclus wurde bereits von *Stollé*¹⁶⁾ als thermisches Zersetzungsprodukt von **1a** beschrieben.

Zum thermischen Zerfall offenkettiger und cyclischer Azodicarbonsäureamide sind kürzlich zwei weitere Untersuchungen bekannt geworden¹⁷⁾.

Die photoinduzierte Denitrogenierung ist für cyclische Azoverbindungen eine typische und oft beobachtete Reaktion^{18,19)}. Die diradikalischen Zwischenstufen reagieren normalerweise unter Ringschluß zu ringverengten cyclischen Produkten. Demzufolge ist bei **1a** die Bildung einer ähnlichen Diradikal-Species vorstellbar, die dann unter sofortiger Decarbonylierung²⁰⁾ das Isocyanat **2a** ergeben sollte. Trotz eingehender Untersuchung dieses Zerfallsmechanismus waren jedoch keine Zwischenprodukte nachweisbar. So gelang weder bei ESR-Messungen unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung noch bei Photoflash-Experimenten (bis 10^{-5} s) der Nachweis eines radikalartigen Zwischenproduktes. Ebensovienig erfolgreich waren Versuche, radikalische Zwischenstufen mit Hilfe von chemischen Abfangmethoden (z. B. O₂, NO, Diphenylpicryl-hydrazyl, Galvinoxyl) nachzuweisen²¹⁾. Damit erscheint hier die Ausbildung einer Diradikal-Species zweifelhaft. Wir diskutieren stattdessen eine synchrone Denitrogenierung und Decarbonylierung.



Im weiteren Verlauf der Untersuchungen hat es sich jedoch als sehr problematisch erwiesen, eine exakte Aussage über die Art des angeregten Zustandes der R-TAD zu machen. Zum einen ergeben Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen keine registrierbare Emission. Ferner hat ein Zusatz von Sensibilisatoren unterschiedlicher Triplett-Energien (Triphenylen, Benzophenon, Acetophenon, Aceton, Benzol; E_T 66.5 bis 84.3 kcal/mol) keinen erkennbaren Einfluß auf Reaktionszeit und Produkte dieser Photolysereaktion. Ein eventueller Einfluß von Quencher-Molekülen konnte nicht geprüft werden, da sogleich unter Urazol-Bildung Reaktion mit den eingesetzten R-TAD erfolgt.

Pocius und *Yardley* studierten kürzlich²²⁾ eingehend den Zusammenhang zwischen photochemischer Reaktivität, Emission und strahlungslosen Übergängen bei verschieden substituierten R-TAD. Bei 4-Alkyl-TAD (Methyl, Ethyl, *n*-Butyl) fanden sie eine Fluoreszenzlebensdauer in der Größenordnung von 92 ± 3 ns. In Übereinstimmung mit dem obigen Befund zeigte **1a** keine meßbare Fluoreszenz, während *o*-Chlorphenyl-TAD in Methylenchlorid eine geringe

¹⁶⁾ R. *Stollé*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 273 (1912).

¹⁷⁾ A. *Sant Prakash*, W. A. *Swann* und A. N. *Strachan*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1975**, 46; R. F. *Smith*, S. B. *Kaldor*, E. D. *Laganis* und R. F. *Oot*, J. Org. Chem. **40**, 1854 (1975).

¹⁸⁾ Vgl. E. L. *Allred* und R. L. *Smith*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6766 (1969), und dort zit. Lit.

¹⁹⁾ P. S. *Engel* und C. *Steel*, Acc. Chem. Res. **6**, 275 (1973).

²⁰⁾ Vgl. P. *Heinrich* in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 4, Teil 5b (Photochemie), S. 876ff. Thieme, Stuttgart 1975 und dort zit. Lit.; W. A. *Pryor*, Free Radicals, S. 72ff. McGraw-Hill, New York 1966.

²¹⁾ B. *Stotz*, Staatsexamensarbeit, Univ. Bonn 1975.

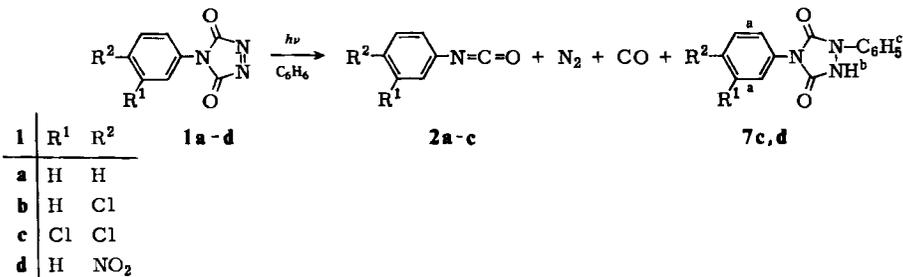
²²⁾ A. V. *Pocius* und J. T. *Yardley*, J. Chem. Phys. **61**, 2779 (1974).

Fluoreszenzlebensdauer von 9.2 ns aufweist. Die Autoren schließen aus diesen Meßdaten auf einen sehr schnellen strahlungslosen Energieabfall vom angeregten in den Grundzustand und deuten auf dieser Basis eine Beobachtung *Sticklers*⁹⁾, daß die photochemische H-Abstraktion der R-TAD am Cumol in der Reihenfolge Methyl > Phenyl > *p*-Methoxyphenyl abnimmt.

Offenkettige und cyclische Azo-Verbindungen zeigen praktisch keine Phosphoreszenz, so daß eine direkte Bestimmung der Triplettenergie E_T (aus der $0' \rightarrow 0$ -Bande) in der Regel nicht möglich ist¹⁹⁾.

Da wie erwähnt auch Photoflash-Experimente (bis 10^{-5} s) keinen Hinweis auf den Anregungszustand des Zwischenproduktes erbringen, kann man für diese Photofragmentierung das Erreichen eines sehr kurzlebigen S_1 -Zustandes oder eines höher angeregten Schwingungsniveaus vom Grundzustand vermuten. Falls überhaupt ein Triplettzustand beteiligt ist, dann sollte er von extrem geringer Lebensdauer ($< 10^{-5}$) sein.

Im weiteren wurde der Einfluß von Kernsubstituenten auf die Photolyse der R-TAD studiert. Diese sind gegenüber UV-Licht umso stabiler, je stärker elektronenziehend die Substituenten am 4-Phenylkern sind. Beim 4-(4-Nitrophenyl)-TAD (**1d**) wird keine photochemische Zersetzung mehr beobachtet; hingegen reagiert **1d** mit Benzol unter Substitution zu **7d**. Ein analoges Benzoladdukt (**7c**) wird, wenngleich auch in geringerer Ausbeute, bei Bestrahlung von 4-(3,4-Dichlorphenyl)-TAD (**1c**) gebildet. Offenbar führt der stark elektronenziehende 4-Nitrophenylrest zur Elektronenverarmung des 1,2,4-Triazolinerings und erleichtert damit die Tendenz zur S_N -Reaktion am Aromaten.



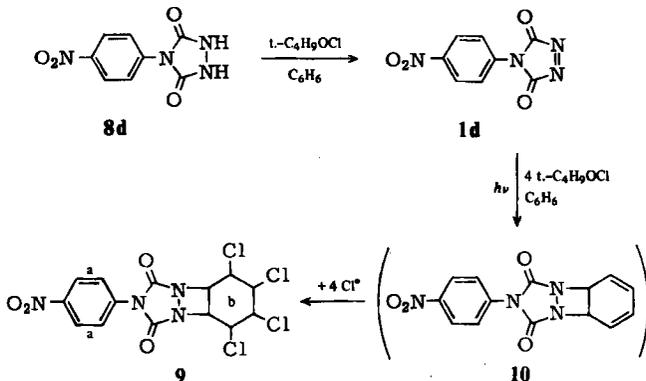
Tab. 2. Präparative Ausbeuten [%] an **2a-c** und **7c, d** bei der Photolyse von **1a-d** in Acetonitril und Benzol

R-TAD [jeweils 10 mmol]	Acetonitril		Benzol	
	Zeit [h]	2a-c	Zeit [h]	7c, d
1a	8	73	12	—
1b	15	83	26	—
1c	18	84	33	1-2
1d	—	—	21	42

Bestrahlt man **1d**, zugänglich am günstigsten durch Oxidation des Urazols **8d** mit äquimolaren Mengen *tert*-Butylhypochlorit²³⁾, in Benzol in Gegenwart eines 4 molaren

²³⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, *Org. Syn.* **51**, 121 (1971).

Überschusses an *tert*-Butylhypochlorit, so wird kein S_E -Produkt (**7d**) mehr gebildet. Stattdessen isoliert man ein Gemisch von chlorierten 2 + 2 → 4-Cycloaddukten. Mit einer Ausbeute von 16% konnte ein vierfach chloriertes Cycloaddukt **9** isoliert werden; daneben lassen sich massenspektroskopisch zwei weitere vierfach chlorierte sowie ein Dichlor-Produkt nachweisen. Die Konstitution **9** befindet sich im Einklang mit den spektroskopischen Daten und konnte ferner durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie gesichert werden (s. Tab. 7).



Bei **1a** – **c** wird diese Photocycloaddition nicht beobachtet. **1a** reagiert jedoch thermisch mit Inden sowie mit elektronenreichen Olefinen zu den entsprechenden Diazetidinen^{6, 24)}.

Das photochemische Verhalten von *tert*-Butylhypochlorit ist bereits näher untersucht worden. Walling und Jacknow²⁵⁾ fanden, daß nur ein relativ geringer Anteil (7.8%) des eingesetzten Hypochlorits mit Benzol unter Bildung von Chlorbenzol reagiert. Daher läßt sich ausschließen, daß zunächst Chlor an Benzol addiert wird und die Cycloaddition mit **1d** etwa an ein chloriertes Cyclohex(adien) erfolgt. Vielmehr läßt sich mutmaßen, daß die Bildung eines 2 + 2 → 4-Cycloadduktes aus **1d** und Benzol den ersten Schritt darstellt. Das entstandene Dien-System wird dann radikalisch chloriert (**10** → **9**).

Ein 2:1-Addukt wie es bei der Bestrahlung von Maleinsäureanhydrid²⁶⁾ oder Maleinimiden²⁷⁾ in Benzol erhalten wird, ist hier nicht aufzufinden. Die postulierte Zwischenstufe des 1:1-Adduktes bei der Photochemie cyclophiler Verbindungen in Benzol konnte bislang nur im Falle des Dichlorvinylencarbonats²⁸⁾ sowie des Acrylonitrils²⁹⁾ gefaßt werden.

Im Vergleich zu vielen anderen Azocarbonyl-Verbindungen³⁰⁾ zeichnen sich die 4-Aryl-TAD durch beträchtliche Stabilität aus. So zersetzt sich **1a** etwa bei 165–175°C und ergibt das s-

²⁴⁾ D. J. Pasto und A. Fu-Tai Chen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 713.

²⁵⁾ C. Walling und B. B. Jacknow, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6108 (1960).

²⁶⁾ Vgl. D. Bryce-Smith, R. R. Deshpande und A. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1627, und dort zit. Lit.

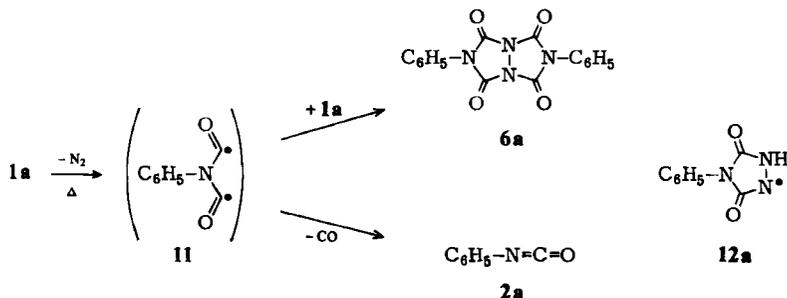
²⁷⁾ D. Bryce-Smith, *Pure Appl. Chem.* **16**, 47 (1968).

²⁸⁾ Vgl. H. D. Scharf, *Angew. Chem.* **86**, 567 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 520 (1974); H. D. Scharf, H. Leismann, W. Erb, H. W. Gaidetzka und J. Aretz, *Pure Appl. Chem.* **41**, 581 (1975).

²⁹⁾ B. E. Job und J. D. Littlehailes, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 886.

³⁰⁾ B. T. Gillis und R. Weinkam, *J. Org. Chem.* **32**, 3321 (1967); B. T. Gillis und J. G. Dain, ebenda **36**, 518 (1971).

Triazol[1,2-*a*]-*s*-triazol **6a** als Hauptzersetzungsprodukt neben geringen Mengen an Phenylisocyanat ¹⁶⁾. Nach *Stollé* erfolgt die thermische Zersetzung über das intermediäre Diradikal **11**, das sowohl durch Anlagerung an unumgesetztes R-TAD zu **6a** als auch durch Decarbonylierung zum Isocyanat **2a** abreagieren soll. Dieser Mechanismus wird auch von anderen Autoren diskutiert ¹⁷⁾.



Bei verschiedenen Experimenten mit **1a** fiel uns auf, daß die Zersetzungsreaktion zu **6a** bereits bei Temperaturen weit unter dem Zersetzungspunkt des 4-Phenyl-TAD einsetzt.

So muß die Sublimation von **1a** aus dem Rohprodukt unter 120°C durchgeführt werden, da sonst in beträchtlichem Maße bereits Umwandlung zu **6a** stattfindet. Bei längerem Rückflüssieden in Dioxan oder Tetrahydrofuran, in Anisol sogar bei mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur beobachtet man gleichfalls die Bildung von **6a**, wenngleich auch in geringen Mengen.

Bei ESR-Untersuchungen ist ein mit dem Diradikal **11** übereinstimmendes Signal nicht auffindbar; stattdessen wird in Lösung (Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran) bereits bei Raumtemperatur, sowie in festem Zustand oberhalb 120°C das intensive Resonanzsignal eines Monoradikals beobachtet, dem die Konstitution des 4-Phenylurazolyls **12a** zugeordnet werden kann.

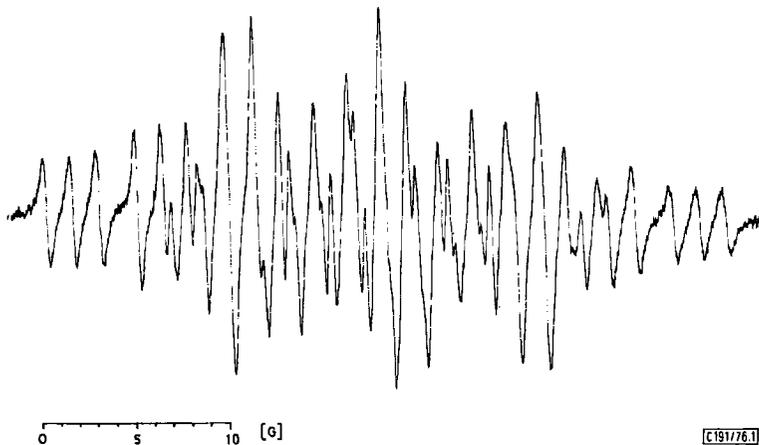
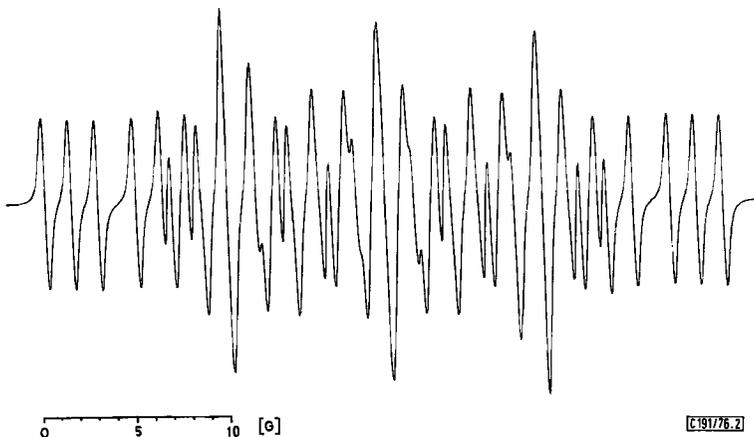
Die Kopplungskonstanten interpretieren wir wie folgt:

$$a_{N-1(2)} = 8.4 \text{ G}; a_{N-2(1)} = 6.8 \text{ G}; a_{N-4} = 1.4 \text{ G}; a_H = 4.8 \text{ G}.$$

Das ESR-Spektrum von **12a** ist eindeutig durch eine Kopplung mit einem H-Atom charakterisiert. Diese Kopplung kann aber nicht von den Phenyl-Protonen herrühren, da auch 4-R-TAD mit einem Benzyl- oder 3,4-Dichlorphenylrest ein identisches ESR-Spektrum ergeben. Ein mit den obigen Kopplungsparametern computer-simuliertes Spektrum (s. Abb. 2) zeigt gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. $a_{N-1(2)}$, $a_{N-2(1)}$ und a_{N-4} lassen sich außerdem mit den kürzlich beschriebenen ³¹⁾ Daten des stabilen 1- α -Cumyl-4-methylurazolyls gut vergleichen.

Bei den ESR-Messungen in Lösung könnte das Proton leicht aus den verwendeten Solventien stammen. Dies ist jedoch bei den Untersuchungen im festen Zustand ausgeschlossen. Hier muß das Proton entweder aus **1a** selbst (aus den Phenyl-Protonen) oder aus einer geringen Verunreinigung herkommen. Die letztere Möglichkeit erscheint uns wahrscheinlicher, da selbst frisch sublimiertes **1a** stets geringe Spuren des Ausgangs-

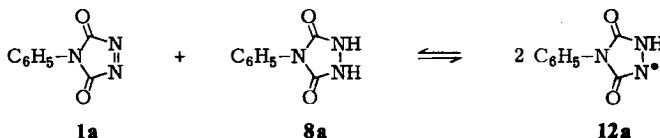
³¹⁾ P. L. Gravel und W. H. Pirkle, J. Am. Chem. Soc. 96, 3335 (1974).

Abb. 1. ESR-Spektrum von 4-Phenylurazyl (**12a**)Abb. 2. Computer-simuliertes ESR-Spektrum von **12a**

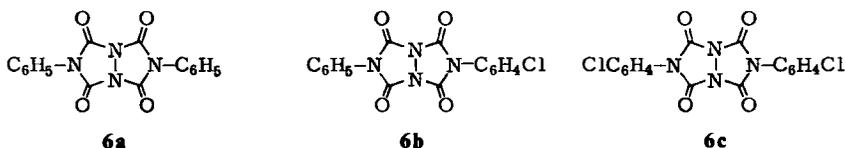
produktes **8a** enthält. Vermischt man **1a** mit äquimolaren Mengen **8a** und vermischt das ESR-Spektrum dieser Mischung bei etwa 135°C, so stellt man zwar keine wesentliche Erhöhung der Radikalkonzentration fest; jedoch setzt unter Gasentwicklung eine heftige Zersetzungsreaktion ein. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergibt einen außergewöhnlich hohen Anteil an **6a**.

Nun wurden Versuchsreihen in festem (138, 180°C) wie in gelöstem Zustand (Anisol 156°C; Benzonitril 170°C) durchgeführt (s. Tab. 5), wobei unter konstant gehaltenen Versuchsbedingungen zu 0.2 g **1a** zunächst sehr geringe, dann steigende Mengen an **8a** zugesetzt wurden. Die Ausbeuten an **6a** wurden gravimetrisch ermittelt. Die Resultate belegen eindeutig, daß 4-Phenylurazol **8a** die Bildung von **6a** in kleinen Mengen zu katalysieren und in größeren Mengen stark zu beschleunigen vermag. **8a** fungiert also bei der Thermolyse des 4-Phenyl-TAD (**1a**) offensichtlich als „Zündmolekül“, indem

es mit **1a** im Sinne einer Disproportionierungsreaktion zwei Radikal-Molekeln **12a** bildet, die dann die weitere Reaktion zu **6a** einleiten:



Diese Überlegungen werden durch ein weiteres Experiment gestützt, das sowohl als Festkörper-Reaktion wie auch in Lösung ausgeführt werden kann: Fügt man zu **1a** ein Urazol-Derivat, das einen 4-Chlorphenyl-Rest besitzt (**8b**), so erhält man drei verschiedene *s*-Triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazole, **6a–c**, die als mögliche Kombinationen aus dem sich rasch einstellenden dynamischen Gleichgewicht hervorgehen:

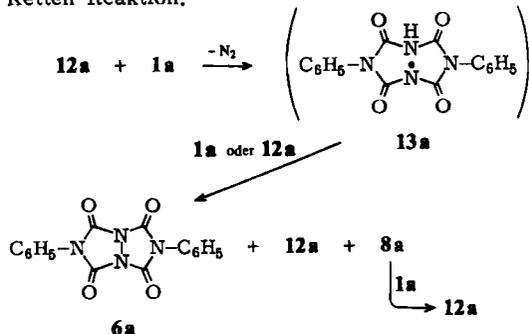


Der Nachweis dieser im Gemisch vorliegenden drei Verbindungen **6a–c** kann nur massenspektroskopisch erfolgen. Eine Isolierung mit Hilfe von chromatographischen Methoden scheidet an der außerordentlich geringen Löslichkeit der *s*-Triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazole.

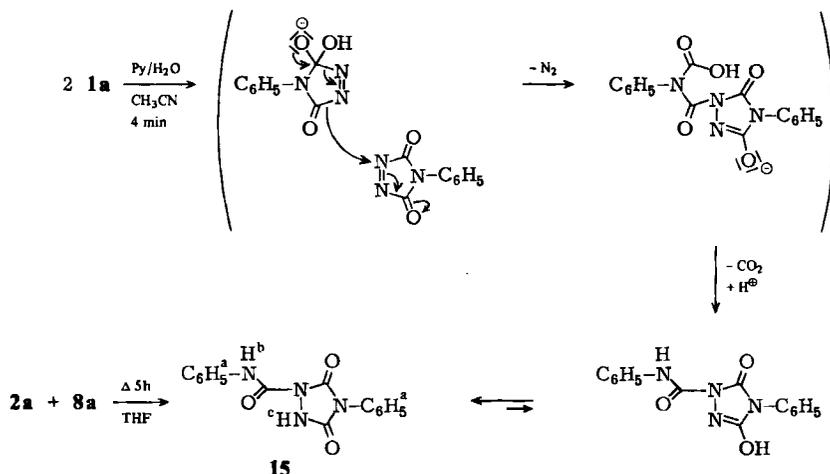
Eine ähnliche Disproportionierungsreaktion zwischen Azodicarbonsäureester und Hydrazodicarbonsäureester wird von *Huisgen* und Mitarbb.³²⁾ beschrieben. Die Autoren sehen dieses Gleichgewicht als Grund dafür an, daß bei der Radikalketten-Addition von Fluoren an Azodicarbonsäureester nach Zusatz von Hydrazodicarbonsäureester eine starke Inhibitorwirkung auftritt.



Ketten-Reaktion:



³²⁾ R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel und A. Cadus, *Liebigs Ann. Chem.* **590**, 1, und zwar S. 9ff. (1954).



Über die Zersetzung von **1a** mit Alkoholen wurde kürzlich berichtet³⁸⁾.

Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir großen Dank schulden. — Die ESR-Messungen und Interpretationen verdanken wir den Herren Doz. Dr. K. Scheffler, Tübingen, und Herrn Dr. R. Milker, Bonn; die Bestimmung der Quantenausbeute [Φ^{532}] Herrn Dr. H. Parlar, München, sowie die Emissionsmessungen, Photoflash-Experimente und Quantenausbeute-Bestimmung [Φ^{313}] den Herren Prof. Dr. H. D. Scharf und Dr. H. Leismann, Aachen. Herrn Prof. Dr. E. Breitmaier sind wir für ^{13}C -NMR-Messungen und wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. — K. W. dankt dem Lande Nordrhein-Westfalen für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Untersuchungen dienten folgende Geräte: IR: Perkin-Elmer 157 G; ^1H -NMR: Varian A-60, Varian EM-360; ^{13}C -NMR: Bruker WH-90; ESR: Varian ESR-4501; MS: MS 9 der AEI; Φ^{532} : Thermosäule CA-1, Kipp u. Zonen; Φ^{313} : Eisenoxalat-Aktinometer; Fluoreszenz und Phosphoreszenz: Hitachi-Perkin-Elmer NPF₃; Photoflash: LD-10 Applied Physics; Lichtquelle und Filter: Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W (Philips), Pyrexfilter ($\lambda > 313 \text{ nm}$).

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; die Analysen wurden ausgeführt von dem Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Bestrahlung von 1a–c in Acetonitril und Benzol und von 1a in Methylenechlorid: 10 mmol des R-TAD (**1a**: 1.75 g, **1b**: 2.09 g, **1c**: 2.44 g) werden in 200 ml des entsprechenden Lösungsmittels so lange bestrahlt, bis sich die Lösung entfärbt hat (UV-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der ölige, tränenreizende Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert. Die Konstitution der so erhaltenen Isocyanate **2a–c** ist durch IR-Vergleich mit authentischen Proben gesichert. Wird nicht unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet, so erhält man als Nebenprodukt die Harnstoffe, wie z. B. **3a**. Diese wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Chloroform/Ethanol 10:1) rein erhalten.

³⁸⁾ Le H. Dao und D. Mackay, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 326.

Tab. 3. Bestrahlungsdauer und Ausbeuten an 2a-c

Solvens	TAD	Zeit [h]	Ausb. [%] an 2a-c
CH ₃ CN	1a	8	73
CH ₃ CN	1b	15	83
CH ₃ CN	1c	17	85
C ₆ H ₆	1a	12	82
C ₆ H ₆	1b	26	87
C ₆ H ₆	1c	33	76
CH ₂ Cl ₂	1a	8	76

Bestrahlung von 1a in Dioxan, Tetrahydrofuran und Diethylether: 1.75 g (10 mmol) 1a werden in 200 ml des entsprechenden Ethers (bei Diethylether in 500 ml) bis zur Entfärbung der Lösung 6–7.5 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft, der kristalline Rückstand säulenchromatographisch (Benzol/Aceton 5:1) aufgetrennt. Neben 3a werden die Etheraddukte 4a-c erhalten, die aus Benzol umkristallisiert werden (Tab. 4).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Etheraddukte 4a, b: 1.75 g (10 mmol) 1a werden in 100 ml 1,4-Dioxan bzw. Tetrahydrofuran etwa 4 bzw. 5 h zum Sieden erhitzt, bis sich die tiefrote Lösung entfärbt hat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert (Tab. 4).

Tab. 4. Analytische Daten von 4a-c

Verbindung	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse) [Mol.-Masse MS]	Analyse C H N
4a 1-(1,4-Dioxan-2-yl)-4-phenyl-TAD	83 ^{a)} 155°C [Lit. 6) 155–158°C]	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ (263.2) [MS: 263]	Ber. 54.75 4.94 15.96 Gef. 54.87 4.84 15.92
4b 4-Phenyl-1-(tetrahydrofuran-2-yl)-TAD	85 ^{a)} 163°C	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃ (247.2) [MS: 247]	Ber. 58.29 5.26 17.0 Gef. 58.54 5.19 16.78
4c 1-[(1-Ethoxy)ethyl]-4-phenyl-TAD	2–3 ^{a)} 136–138°C ^{b)}	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ (249.3) [MS: 249]	b)

^{a)} Siehe auch Tab. 1.

^{b)} Es konnten keine zufriedenstellenden Analysen erhalten werden, da 4c auch nach säulenchromatographischer Reinigung noch Spuren von 3a enthält.

1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (5): 3.5 g (20 mmol) 1a werden in 200 ml Anisol 48 h bestrahlt. Ein Niederschlag von 0.26 g (8%) 6a wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand ergibt bei säulenchromatographischer Auftrennung (Chloroform/Ethanol 20:1) 0.11 g (5%) 3a und 0.9 g (16%) 5; aus Benzol Schmp. 174°C. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 254 nm (4.13). Spektroskop. Daten s. Tab. 6.

C₁₅H₁₃N₃O₃ (283.3) Ber. C 63.60 H 4.59 N 14.84
Gef. C 63.85 H 4.54 N 14.54 Mol.-Masse 283 (MS)

1,3,5,7-Tetraoxo-2,6-diphenyl-perhydro-s-triazolo[1,2-a]-s-triazol (6a): Als Festkörperreaktion: 0.2 g (1.14 mmol) 1a (frisch sublimiert) werden mit 0.2 g (1.13 mmol) 8a zu einer möglichst homo-

genen Mischung pulverisiert. Diese wird in einem Reagenzglas 30 min im 138°-Ölbad erhitzt. Die farblos gewordene Reaktionsmischung wird mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. **6a** bleibt als unlöslicher Rückstand zurück. Ausb. 0.13 g (71.7%).

In einer Lösung von Benzonitril (Anisol): Eine Lösung von 0.2 g (1.14 mmol) frisch sublimiertem **1a** und 0.2 g (1.13 mmol) **8a** in 2 ml Benzonitril (Anisol) wird 17 min (9 min) auf 170°C (156°C) erhitzt. Es entsteht ein Niederschlag von **6a**, der mehrfach mit heißem Aceton gewaschen wird. Ausb. 0.14 g (75%); 0.09 g (50.5%). Aus Eisessig glänzende Plättchen vom Subl.-P. 345–350°C [Lit.¹⁶): sublimiert bei hohen Temp.] (Tab. 5).

$C_{16}H_{10}N_4O_4$ (322.3) Ber. C 59.62 H 3.10 N 17.39

Gef. C 59.33 H 3.10 N 17.25 Mol.-Masse 322 (MS)

Kreuzungsexperiment mit **8b**: Bei der Festkörperreaktion (158°C, 12 min) von 0.2 g (1.14 mmol) **1a** und 0.24 g (1.13 mmol) **8b** werden 0.173 g eines Gemisches von **6a**, **6b**, **6c** erhalten. In Anisol (156°C, 5 min) beträgt die Ausbeute an **6a**, **6b**, **6c** 0.218 g. Wegen der außerordentlich schlechten Löslichkeit dieser Verbindungen ist eine chromatographische Trennung nicht möglich. Ihr Nachweis erfolgt massenspektroskopisch.

MS (70 eV): $m/e = 390, 392, 394$ (5.6%; 3.2%; 0.6%; M^+ von **6c**); 153, 155 (47; 16; $M - C_6H_4Cl - N = C = O, -N_2, -2CO$); 125, 127 (11; 4; $M - C_6H_4Cl - N = C = O, -N_2, -3CO$).

$m/e = 356, 358$ (20%, 6.5%, M^+ von **6b**); 153, 155 (47; 16; $M - C_6H_5 - N = C = O, -N_2, -2CO$); 119 (100; $M - C_6H_4Cl - N = C = O, -N_2, -2CO$).

$m/e = 322$ (22%; M^+ von **6a**); 119 (100; $M - C_6H_5 - N = C = O, -N_2, -2CO$); 91 (21; $M - C_6H_5 - N = C = O, -N_2, -3CO$).

4-(3,4-Dichlorphenyl)-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**7c**): Der ölige Rückstand der Bestrahlung von **1c** in Benzol wird säulenchromatographisch aufgetrennt. Mit reinem Chloroform wird zunächst **2c** abgetrennt. Dann werden im System Chloroform/Ethanol (10:1) 0.047 g (1.5%) **7c** isoliert. Aus Chloroform Schmp. 255–256°C. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ϵ) = 240, 203 nm (4.27, 4.68). Spektroskop. Daten s. Tab. 6.

$C_{14}H_9Cl_2N_3O_2$ (322.1) Ber. C 52.16 H 2.79 Gef. C 52.37 H 2.67 Mol.-Masse 322 (MS)

4-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**7d**): Eine Suspension von 2.22 g (10 mmol) **8d** in 200 ml Benzol wird mit 1.08 g (10 mmol) *tert*-Butylhypochlorit 1 h bei Raumtemp. unter wasserfreien Bedingungen gerührt. Die durch das entstandene **1d** rot gefärbte Lösung wird filtriert und 21 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der gelbbraune kristalline Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Chloroform/Ethanol 10:1). Ausb. 1.25 g (42%, bezogen auf **8d**). Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle vom Schmp. 251–252°C. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 269, 252 nm (4.36, 4.40). Spektroskop. Daten s. Tab. 6.

$C_{14}H_{10}N_4O_4$ (298.2) Ber. C 56.37 H 3.35 Gef. C 55.70 H 3.33 Mol.-Masse 298 (MS)

5,6,7,8-Tetrachlor-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dioxo-perhydrobenzo[3,4]diazeto[1,2-*a*]-s-triazol (**9**): Eine Suspension von 2.22 g (10 mmol) **8d** in 200 ml Benzol wird mit 5.4 g (50 mmol) *tert*-Butylhypochlorit bei Raumtemp. 1 h gerührt. Die rot gefärbte Lösung wird filtriert und 3.5 h bestrahlt. Die schließlich gelbliche Lösung wird i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand aus wenig Isopropylalkohol umkristallisiert. Man erhält 2.85 g eines Isomerenmischtes chlorierter Cycloaddukte. Säulenchromatographische Trennung (Chloroform) ergibt 0.7 g (16%, bezogen auf **8d**) **9**. Aus Isopropylalkohol Schmp. 269°C. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 236 nm (4.04); spektroskop. Daten s. Tab. 6.

$C_{14}H_{10}Cl_4N_4O_4$ (440.1) Ber. C 38.20 H 2.27 Gef. C 38.44 H 2.27 Mol.-Masse 438 (MS)

Tab. 5. Der Einfluß von **8a** auf die Bildung von **6a** unter verschiedenen Bedingungen. Standardansatz: 0.2 g sublimiertes **1a**

Zusatz an 8a [mg]	138 °C, ohne LM ^{a)}		180 °C, ohne LM ^{e)}		156 °C, in 2 ml Anisol ^{d)}		170 °C, in 2 ml Benzonnitril ^{c)}	
	30 min	Ausb. 6a [%]	Zeit [min] ^{b)}	Ausb. 6a [%]	Zeit [min] ^{b)}	Ausb. 6a [%]	Zeit [min] ^{b)}	Ausb. 6a [%]
0	1.6		5	12.0	48	1.6	106	15.8
3	6		5	15.2	34	15.2	56	53.3
6	10.3		5	16.3	32	20.1	42	54.9
12.5	22.8		4	15.8	25	25.0	40	62.5
25	29.3		4	16.3	18	39.1	35	65.2
50	47.8		3	19.0	15	47.8	28	68.5
100	64.1		3	20.6	11	48.9	19	71.2
200	71.7		3	21.7	9	50.5	17	75.0

a) Bei dieser Versuchsreihe wurde eine Bildung der Thermolyseprodukte **2a** und **14** nicht beobachtet.

b) **1a** ist nach den angegebenen Reaktionszeiten bereits vollständig umgesetzt.

c) Hier überwiegt die Thermofragmentierung zu **2a** und **14**.

d) **1a** reagiert in Anisol zu einer Reihe von Produkten, die sehr ähnliche R_F -Werte besitzen und daher nicht isoliert werden konnten. Durch Zusatz von **8a** läßt sich jedoch eine deutliche Verschiebung der Reaktionsprodukte zugunsten der Bildung von **6a** erreichen.

e) **1a** reagiert auch in Benzonnitril zu mehreren Produkten, von denen als einziges Phenylisocyanat nachgewiesen werden konnte.

Tab. 6. IR- und ¹H-NMR-Daten von **4a**–**c**, **5**, **6a**, **7c**, **d**, **9** und **15**

	IR (cm ⁻¹) in KBr		Lösungs- mittel	NMR (TMS: τ = 10), J (Hz) in Klammern						
	NH	C=O _{as}		C=O _s	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f
4a	3095	1775	1695	CDCl ₃	2.53–2.78 m	1.50 ^{d)}	4.71 t (5)	6.08–6.43 m		
4b	3080	1775	1700	CDCl ₃	2.53–2.78 m	1.50 ^{d)}	4.2 t (5)	5.86–6.3 m	7.65–8.23 m	
4c	3140	1775	1680	CDCl ₃	2.53–2.78 m	1.45 ^{d)}	4.61 q (6)	6.43 m	8.83 t (7)	8.54 d (6)
5	3125	1755	1690	CDCl ₃	2.42–2.78 m ^{a)}		2.42–2.67 ^{a)} ; 3.07 d (9) ^{b)}	6.26 s		
6a		1750–1810 ^{a)}	1750–1810 ^{a)}	^{c)}						
7c	3140	1760	1700	[D ₆]DMSO	1.82–2.97 m ^{a)}		1.82–2.97 m ^{a)}			
7d	3145	1760	1705	[D ₆]DMSO	1.53 d; 2.03 ^{b)} (9)		2.34–2.88 m			
9		1780	1715	[D ₆]DMSO	1.54 d; 2.09 d ^{b)} (9)	4.71–5.18 m				
15	3200	1790	1725	[D ₆]DMSO	2.45–3.04 m	1.45 s				
	3290		1700							

^{a)} Gegenseitig überlagert.

^{b)} AA'/BB'-System des *p*-substituierten Aromaten.

^{c)} Wegen der geringen Löslichkeit von **6a** war kein NMR-Spektrum erhältlich.

^{d)} Signal verbreitert.

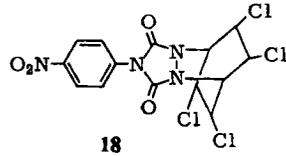
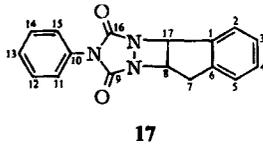
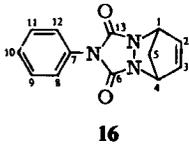
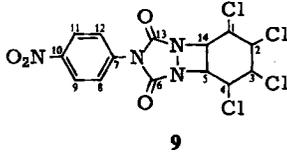
Tab. 7. ^{13}C -NMR-Daten von **9**, **16** und **17** (δ -Verschiebungen in ppm, ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Hz)

Lösungsmittel	C ^{1,4}	C ^{2,3}	C ^{5,14}	C ^{6,13}	C ⁷	C ^{8,12}	C ^{9,11}	C ¹⁰		
9 [D ₆]DMSO	58.45 ^{a)}	58.35 ^{a)}	59.45	149.65	137.0	126.8	124.55	146.8	$J_{\text{C}^{1,3,4}-\text{H}}$: 164 $J_{\text{C}^{5,14}-\text{H}}$: 165.5 $J_{\text{C}^{8,9,11,12}-\text{H}}$: 171.5	
	16 [D ₆]DMSO	65.05	129.0	48.35	158.3	131.15	126.1	131.45	128.4	$J_{\text{C}^{1,4}-\text{H}}$: 170 $J_{\text{C}^{2,3}-\text{H}}$: 164 $J_{\text{C}^5-\text{H}}$: 142.5
		17 [CDCl ₃]	C ⁷	C ⁸	C ^{9,16}	C ¹⁷	C ^{1-6, C¹⁰, C^{11,15}, C^{12,14}, C¹³}			
34.75			67.25	154.15	73.7					
									^{b)}	

^{a)} Können auch gegenseitig vertauscht sein.

^{b)} Die Signale der C-Atome der beiden Aromaten konnten nicht zugeordnet werden.

4-Phenylurazol-1-carboxanilid (15): Zu einer Lösung von 1.75 g (10 mmol) **1a** in 50 ml Acetonitril wird unter Rühren eine Lösung von 1 ml Pyridin in 3 ml Wasser gegeben. Nach etwa 1 min beginnt eine heftige Gasentwicklung, die noch etwa 3 min anhält. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.15 g (78%), Schmp. 202 °C [Lit.^{3,7)} 202–203 °C]; spektroskop. Daten s. Tab. 6.



Nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist für **9** neben dem angenommenen $2 + 2 \rightarrow 4$ -Cycloaddukt die Struktur eines $4 + 2 \rightarrow 6$ -Cycloadduktes an Benzol denkbar (**18**); durch das Auftreten von 3 Signalen für den Cyclohexanring im ^{13}C -Spektrum von **9** und durch Vergleich der $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von **9** mit dem Cyclopentadienaddukt⁴⁾ (**16**) und dem Inden-Addukt⁶⁾ (**17**) von **2a** konnte die postulierte Diazetidinstruktur bestätigt werden.

[191/76]