

Neue Addukte des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dions sowie des Phthalazin-1,4-dions¹⁾

Heinrich Wamhoff* und Klemens Wald²⁾

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

Eingegangen am 3. Mai 1976

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (2) und Phthalazin-1,4-dion (9) reagieren mit den Enaminoestern 1a–c zu den Addukten 3a–c und 10. Ausgehend von 3a–c wird eine Synthese der Phenylureidobutenolide 7a–c und Spirolactone 8a–c beschrieben. 2 bildet mit 1,3- und 5,6-Dimethyluracil (14, 19) die Addukte 15 und 20. Die Hydrazinolyse von 15 liefert ein Pyrazolyl-triazolidin 16. In Gegenwart von 4-Phenylurazol (22) und *trans*-1,2-Dichlorethylen reagiert 2 unter Bildung des 1:1:1-Adduktes 23. Ein Reaktionsmechanismus via 1,4-Dipol wird diskutiert.

New Adducts of 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione and Phthalazine-1,4-dione¹⁾

4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (2) and phthalazine-1,4-dione (9) react with the enamino esters 1a–c to give the adducts 3a–c and 10, respectively. Starting from 3a–c, a synthesis of the phenylureidobutenolides 7a–c and spiro-lactones 8a–c is described. With 1,3- and 5,6-dimethyluracil (14, 19) 2 forms the adducts 15 and 20. Hydrazinolysis of 15 yields a pyrazolyl-triazolidine 16. In the presence of 4-phenylurazole (22) 2 reacts with *trans*-1,2-dichloroethylene to give the 1:1:1-adduct 23. A reaction mechanism *via* a 1,4-dipole is discussed.

In der vorstehenden Arbeit³⁾ wurde über einige Photoreaktionen von 4-Aryl-1,2,4-triazolin-3,5-dionen berichtet. Ergänzend dazu seien hier noch einige Grundzustandsreaktionen dieser 1,2,4-Triazolin-dione und des verwandten Phthalazin-1,4-dions beschrieben.

Neben ihrer bekannten⁴⁾, außerordentlich großen dienophilen Kraft weisen 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (2) und Phthalazin-1,4-dion (9) eine starke Tendenz auf, durch Adduktbildung mit H-Donatoren die stabile Hydrazidform zurückzubilden. Dieses Reaktionsverhalten wurde erstmals von Pirkle und Stickler⁵⁾ beobachtet, nämlich eine photochemische Adduktbildung mit Cyclohexan, Dioxan und Cumol sowie eine thermische Addition an der Allylposition von

¹⁾ Gilt als 20. Mitteil. der Reihe: Heterocyclische β -Enaminoester; 19. Mitteil.: H. Wamhoff und B. Wehling, Chem. Ber. 109, 2983 (1976); vorläufige Mitteil.: H. Wamhoff und K. Wald, IUPAC Symposium on Photochemistry, Enschede 1974, Abstracts S. 191 (Contributed Paper No. 58).

²⁾ Aus der Dissertation K. Wald, Univ. Bonn 1976.

³⁾ H. Wamhoff und K. Wald, Chem. Ber. 110, 1699 (1977), vorstehend.

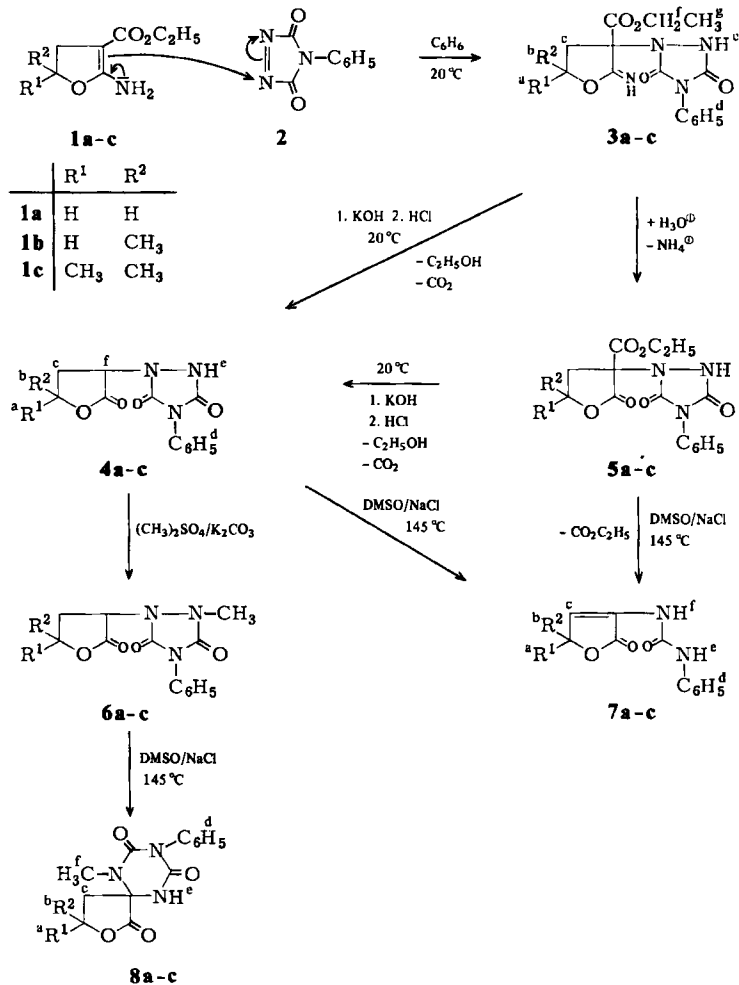
⁴⁾ Vgl. H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, S. 62, 191 ff., Thieme, Stuttgart 1972; 1,2,4-Triazolin-3,5-dione: R. C. Cookson, S. S. H. Gilani und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1962, 615; J. Chem. Soc. C 1967, 1905; J. Sauer und B. Schröder, Chem. Ber. 100, 678 (1967); – Phthalazin-1,4-dion: s. Zitat⁵⁾; R. A. Clement, J. Org. Chem. 25, 1724 (1960).

⁵⁾ W. H. Pirkle und J. C. Stickler, Chem. Commun. 1967, 760; J. C. Stickler, Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana/Ill. 1971; Diss. Abstr. Ibt. B 32, 4501 (1972) [C. A. 76, 126874a (1972)].

Monoolefinen. Wie dabei am Beispiel des Cyclohexens gezeigt wurde, reagieren die 1,2,4-Triazolindion-3,5-dione um den Faktor 30000 schneller als Azodicarbonsäureester⁶⁾.

Weitere Beispiele sind die kürzlich beobachteten³⁾ thermischen und photochemischen Adduktbildungen von 4-Aryltriazolindionen mit Ethern und Aromaten. Bei den folgenden Untersuchungen wurden heterocyclische β -Enaminoester, Uracile sowie *trans*-1,2-Dichlorethylen als H-Donatoren eingesetzt.

2 ist durch die Oxidation des 4-Phenylurazols (22) mit *N*-Bromsuccinimid⁷⁾ leicht zugänglich; 9 entsteht durch Oxidation des Natriumsalzes von Phthalhydrazid mit *tert*-Butylhypochlorit⁸⁾.



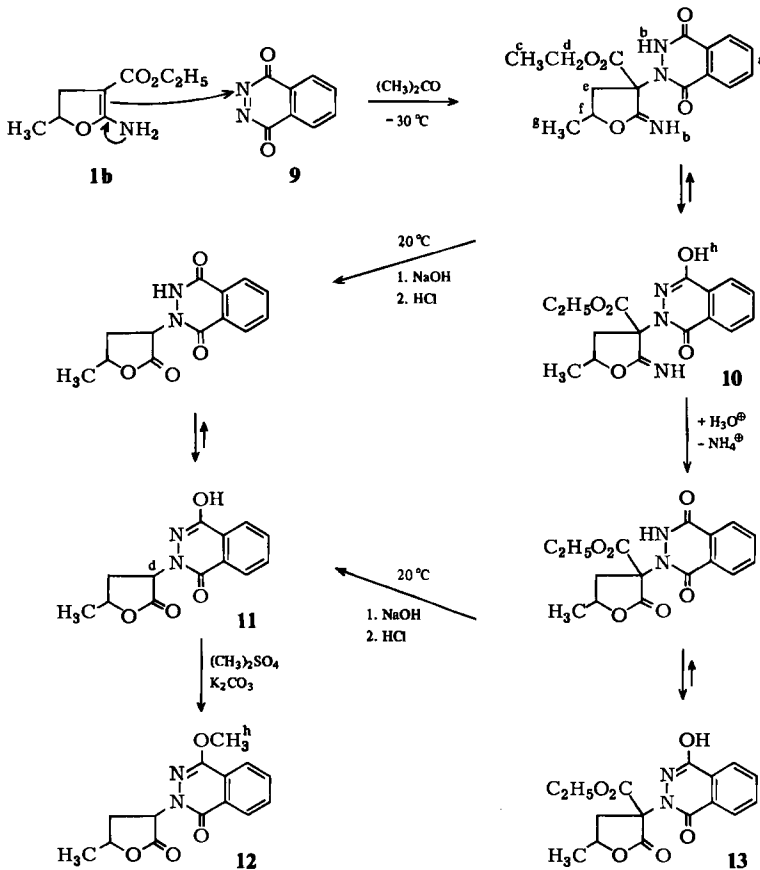
⁶⁾ Vgl. R. Huisgen und H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960), und dort zit. Lit.

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

⁸⁾ T. J. Kealy, J. Am. Chem. Soc. 84, 966 (1962).

Die heterocyclischen β -Enaminoester **1a–c** reagieren mit **2** bei Raumtemperatur außerordentlich rasch. Die zunächst entstehenden Iminolacton-Addukte **3a–c** sind isolierbar, hydrolysieren jedoch leicht zu den stabilen Lactonen **5a–c**. Direkt und in guten Ausbeuten erhält man **5a–c** bei Behandlung von **3a–c** mit ethanolischer Salzsäure. In 2N KOH erfolgt Hydrolyse des Esters und nach Decarboxylierung gewinnt man die Lactone **4a–c**. Diese sind mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat am Urazolstickstoff zu **6a–c** methylierbar.

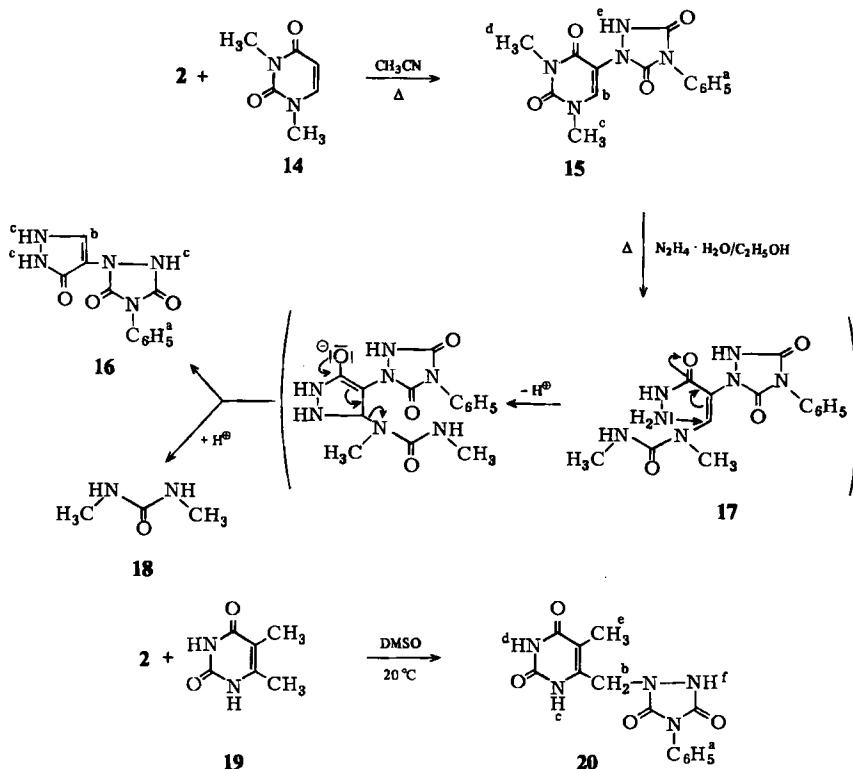
Takai und *Kawano* berichteten kürzlich⁹⁾ über die Decarboxylierung von α -Acyl- γ -lactonen zu Cyclopropanen im System DMSO/NaCl. Die Lactone **4a–c** und **5a–c** zeigen unter diesen Bedingungen ein abweichendes Verhalten; sie werden formal unter $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ -Eliminierung zu den Phenylureido-butenoliden **7a–c** abgebaut. Die methylierten Derivate **6a–c** erleiden in DMSO/NaCl gleichfalls Spaltung des Triazolidininges. Eine analoge Abspaltung von $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ tritt jedoch nicht auf; stattdessen erfolgt Umlagerung in die Spirolactone **8a–c**.



⁹⁾ S. *Takai* und Y. *Kawano*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4389.

Beim Phthalazin-1,4-dion (**9**) verläuft die Adduktbildung mit **1b** bereits bei -30°C ; das Imino-lacton **10** erweist sich jedoch im Vergleich zu **3a-c** als beträchtlich stabiler. Das Auftreten von $-\text{C}=\text{N}$ -Banden in den IR-Spektren (KBr) von **10**, **11** und **13** um 1620 cm^{-1} läßt das Vorliegen der Hydroxyform vermuten. In Lösung scheint jedoch ein tautomeres Gleichgewicht vorzuliegen, da in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($[\text{D}_6]$ DMSO) von **10** und **13** sowohl OH- als auch NH-Signale auftreten. Bei der Methylierung von **11** wird im Gegensatz zu **6a-c** das *O*-Methylierungsprodukt **12** erhalten.

Cyclische und offenkettige Azodicarbonylverbindungen reagieren mit Uracilen an der 5-Position unter Adduktbildung^{10,11}). Dementsprechend lagert sich **2** an 1,3-Dimethyluracil (**14**) unter Bildung eines analogen Adduktes **15** an. Versuche, den 5-ständigen Urazolrest mit alkoholischer Hydrazinhydratlösung unter Austausch abzuspalten, führten jedoch zu den Abbauprodukten **16** und **18**. Durch Hydrazinolyse entsteht offenbar zunächst die offenkettige Zwischenstufe **17**, die im Sinne einer intramolekularen Michael-Addition und nachfolgender Dimethylharnstoff-Eliminierung ein Pyrazolotriazolidin **16** ergibt.

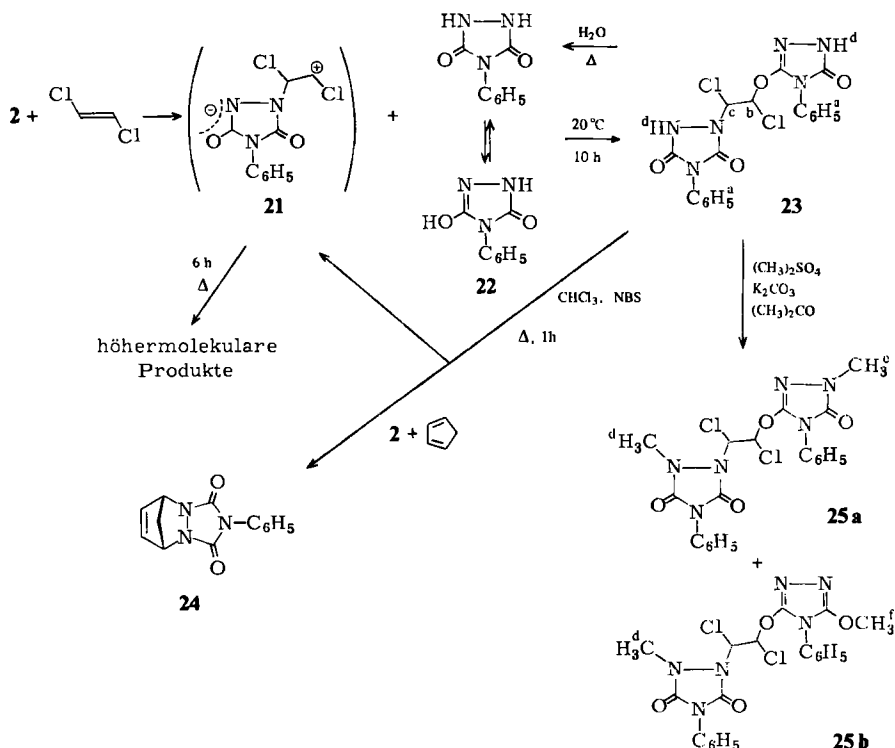


Das in 5-Stellung blockierte 5,6-Dimethyluracil (**19**) wird von **2** an der 6-Methylgruppe angegriffen, wobei Addukt **20** entsteht.

¹⁰⁾ F. Yoneda, S. Matsumoto und M. Higuchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 551.

¹¹⁾ E. C. Taylor und F. Sowinski, J. Am. Chem. Soc. 90, 1374 (1968).

Mit Halogenethylenen, wie Dichlor-, Trichlor- oder Dibromethylen reagiert **2** unter Bildung zahlreicher (DC), vermutlich höhermolekularer, leicht zersetzlicher Verbindungen, deren Isolierung nicht gelungen ist. In Gegenwart von Phenylurazol **22** bildet jedoch **2** mit *trans*-1,2-Dichlorethylen ein 1:1:1-Addukt **23**, dessen Konstitution aus den spektroskopischen Daten und Abbauexperimenten folgt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist das Auftreten eines AB-Systems auf die Nichtäquivalenz der beiden Methinprotonen hin. Dies findet eine Erklärung durch eine asymmetrische Anordnung der beiden Urazolkerne. Die Methylierung von **23** liefert die beiden zweifach methylierten Isomeren **25a** und **25b**.



Vermutlich bildet **2** mit *trans*-1,2-Dichlorethylen zunächst eine 1,4-dipolare Zwischenstufe **21**, die sodann das potentiell tautomere **22** am Lactam-Sauerstoff^{12,13} zu **23** alkylert. Ein Abfangen dieses 1,4-Dipols **21** etwa durch Zusatz von Phenylisocyanat oder Acetylendicarbonsäureester ist jedoch nicht gelungen.

Die Bildung derartiger 1,4-Dipole bei Reaktionen des 1,2,4-Triazolins-3,5-dions (**2**) wurde bereits mehrfach diskutiert^{14,15}. Bei der Umsetzung von **2** mit Vinylestern konnte ein 1,4-Dipol durch kinetische Untersuchungen nachgewiesen werden¹⁶.

¹²⁾ R. Gompper, Chem. Ber. **93**, 187, 198 (1960).

¹³⁾ F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper und W. Walter, Chem. Ber. **94**, 2125 (1961).

¹⁴⁾ E. Koerner von Gustorf, D. V. White, B. Kim, D. Hess und J. Leitich, J. Org. Chem. **35**, 1155 (1970).

¹⁵⁾ T. J. Katz und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).

¹⁶⁾ K. B. Wagener und G. B. Butler, J. Org. Chem. **38**, 3070 (1973).

N-Bromsuccinimid spaltet aus **23** oxidativ ein Molekül **2** ab, das mit Cyclopentadien als 4 + 2 → 6-Addukt⁴⁾ **24** leicht abgefangen werden kann. Daneben läßt sich die Entstehung des dipolaren Adduktes **21** diskutieren, welches zu ähnlichen Folgeprodukten (wie bei der Umsetzung von **2** mit *trans*-1,2-Dichlorethylen) führt. Eine ergänzende Abbaumöglichkeit ist durch die Hydrolyse von **23** gegeben. Mehrstündiges Erhitzen in wäbr. Lösung liefert 4-Phenylurazol (**22**) in 91proz. Ausbeute.

Für die Unterstützung dieses Arbeitsprogrammes sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu Dank verpflichtet. Der *Bayer AG* danken wir für die Überlassung von Isocyanaten, Propylen- und Isobutenoxid. K. W. dankt dem *Land Nordrhein-Westfalen* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Untersuchungen dienten folgende Geräte: IR: Perkin-Elmer 157 G; NMR: Varian A-60; UV: Cary-15; MS: MS9 der AEI. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Iminoaddukte 3a–c: In eine Lösung von 15 mmol Enaminoester (**1a**: 2.35 g, **1b**: 2.63 g, **1c**: 2.91 g) in 50 ml wasserfreiem Benzol läßt man eine Lösung von 2.62 g (15 mmol) **2** in 200 ml Benzol eintropfen. Die rote Lösung wird dabei augenblicklich entfärbt. Man läßt noch 0.5 h bei Raumtemp. stehen und verdampft dann das Lösungsmittel bis auf etwa 60 ml. Es bildet sich ein Niederschlag von **3a–c** (s. Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Lactone 4a–c: 10 mmol **3a–c** (**3a**: 3.32 g, **3b**: 3.46 g, **3c**: 3.6 g) werden in 50 ml 2 N KOH 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit konz. Salzsäure neutralisiert. Der Niederschlag von **4a–c** wird aus Ethanol umkristallisiert (s. Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Lactone 5a–c: 10 mmol **3a–c** (**3a**: 3.32 g, **3b**: 3.46 g, **3c**: 3.6 g) wandeln sich bei einstündigem Sieden in einer Lösung von 60 ml Ethanol und 20 ml 2 N HCl in **5a–c** um. Umkristallisation aus wäbr. Ethanol (s. Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Methylierungsprodukte 6a–c: 10 mmol **4a–c** (**4a**: 2.61 g, **4b**: 2.75 g, **4c**: 2.89 g) werden mit 0.9 g (6.52 mmol) Kaliumcarbonat und 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat in 30 ml Aceton 2 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Ethanol/Wasser (5:1) umkristallisiert (s. Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(3-Phenylureido)-2-buten-4-olide 7a–c und der Spiro-lactone 8a–c: 10 mmol von **4a–c**, **5a–c** und **6a–c** (**4a**: 2.61 g, **4b**: 2.75 g, **4c**: 2.89 g, **5a**: 3.33 g, **5b**: 3.47 g, **5c**: 3.61 g, **6a**: 2.75 g, **6b**: 2.89 g, **6c**: 3.03 g) werden analog zu Takei und Kawano⁹⁾ mit 0.64 g (11 mmol) Natriumchlorid in 10 ml Dimethylsulfoxid unter Argon bei 145°C Badtemp. 7.5 h erhitzt. Zu dieser Lösung fügt man nach Abkühlung auf Raumtemp. 30 ml Wasser. **8b** und **8c** fallen bereits aus der Lösung aus und werden aus Ethanol umkristallisiert. Zur Gewinnung der übrigen Produkte wird die Reaktionslösung 3mal mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Restliches DMSO wird bei 100°C/0.1 Torr entfernt. **8a** wird durch Umkristallisation des Rückstandes erhalten. Bei **7a–c** wird der Rückstand säulen-chromatographisch aufgetrennt (Chloroform/Ethanol 25:1). Aus Ethanol/Wasser feine Nadeln (s. Tab. 1). — UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) **7a**: 234, 258 nm (4.11, 4.27); **7b**: 234, 259 nm (4.09, 4.28); **7c**: 234, 259 nm (4.11, 4.30).

Tab. 1. Analytische Daten von 3a - c, 4a - c, 5a - c, 6a - c, 7a - c und 8a - c

	Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. ^{a)} [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
3a	2-Imino-3-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-tetrahydrofuran-3-carbonsäure-ethylester	66	200 - 212 ^{b)}	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₅ (332.2)	Ber. 54.22 4.82 Gef. 54.87 4.92
3b	2-Imino-5-methyl-3-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-tetrahydrofuran-3-carbonsäure-ethylester	66	196 - 205 ^{b)}	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₅ (346.3)	Ber. 55.49 5.20 16.18 Gef. 56.15 5.03 16.03
3c	2-Imino-5,5-dimethyl-3-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-tetrahydrofuran-3-carbonsäure-ethylester	69	182 - 188 ^{b)}	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₅ (360.3)	Ber. 56.66 5.55 Gef. 56.46 5.53
4a	α-(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-butyrolacton	93	173	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₄ (261.2)	Ber. 55.17 4.21 Gef. 55.14 4.11
4b	α-(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-valerolacton	86	197	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄ (275.2)	Ber. 56.73 4.73 Gef. 57.25 4.67
4c	γ-Methyl-α-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-valerolacton	82	234	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₄ (289.3)	Ber. 58.13 5.19 Gef. 58.20 4.97
5a	α-Ethoxycarbonyl-α-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-butyrolacton	88	157 - 158	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₆ (333.3)	Ber. 54.0 4.5 12.6 Gef. 54.26 4.51 12.62
5b	α-Ethoxycarbonyl-α-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-valerolacton	86	132 - 133	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₆ (347.3)	Ber. 55.28 4.89 Gef. 55.25 4.78
5c	α-Ethoxycarbonyl-γ-methyl-α-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-valerolacton	85	133	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₆ (361.3)	Ber. 56.46 5.27 Gef. 56.46 5.19
6a	α-(2-Methyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-butyrolacton	61	131	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄ (275.2)	Ber. 56.72 4.72 Gef. 56.36 4.65
6b	α-(2-Methyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-valerolacton	65	165	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₄ (289.3)	Ber. 58.13 5.19 Gef. 57.84 5.07
6c	γ-Methyl-α-(2-methyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-γ-valerolacton	62	165	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₄ (303.3)	Ber. 59.41 5.61 13.86 Gef. 59.45 5.76 13.86

Tab. 1 (Fortsetzung)

	Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. ^{a)} [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
7a	2-(3-Phenylureido)-2-buten-4-olid	42 (28 ^{b)})	234	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218.2)	Ber. 60.55 4.59 Gef. 60.56 4.79
7b	4-Methyl-2-(3-phenylureido)-2-buten-4-olid	37 (32 ^{b)})	208	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ (232.2)	Ber. 62.07 5.17 Gef. 62.01 5.26
7c	4-Methyl-2-(3-phenylureido)-2-penten-4-olid	39 (33 ^{b)})	229–230	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ (246.2)	Ber. 63.41 5.69 Gef. 63.80 5.84
8a	6-Methyl-8-phenyl-2-oxa-6,8,10-triaza-spiro[4,5]- decan-1,7,9-trion	66	202	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄ (275.2)	Ber. 56.73 4.72 15.27 Gef. 56.73 4.81 15.18
8b	3,6-Dimethyl-8-phenyl-2-oxa-6,8,10-triaza-spiro[4,5]- decan-1,7,9-trion	71	216–217	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₄ (289.3)	Ber. 58.13 5.19 Gef. 58.15 5.36
8c	8-Phenyl-3,3,6-trimethyl-2-oxa-6,8,10-triaza-spiro- [4,5]decan-1,7,9-trion	81	236	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₄ (303.3)	Ber. 59.4 5.61 Gef. 59.05 5.57

a) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

b) Zersetzungsbereich.

c) Ausgehend von 5a–c.

Tab. 2. IR- und NMR-Daten von 3a-c, 4a-c, 5a-c, 6a-c, 7a-c und 8a-c

Verb.	IR (cm ⁻¹) in KBr			¹ H-NMR in [D ₆]DMSO (TMS: τ = 10); J (Hz) in Klammern												
	Imin + N-H	C=O _{as}	Imid C=O	Lacton	Ester	Imid C=O	C=C C=N	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g	H ^h	
3a	3265	1780	1725		1745		1695 ^{b)}									
3b	3260	1780	1730		1750		1695 ^{b)}									
3c	3265	1780	1730		1745		1690 ^{b)}									
4a	3105	1800	1700	1775			5,51 bis 5,88 m			7,25 bis 7,75 m ^{a)}	2,63 s	-0,63 ^{d)}		4,78 m		
4b	3145	1800	1710	1760			8,61 d	5,13 bis 5,64 m	7,09 bis 8,13 m ^{a)}	7,75 m ^{a)}	2,63 s	-0,65 ^{d)}		4,48 bis 4,95 m		
4c	3095	1795	1695	1760			8,57 s	8,61 s	7,69 m ^{a)}	7,69 m ^{a)}	2,65 s	-0,4 ^{d)}		4,63 m		
5a	3290	1795	1715	1755 ^{a)}	1755 ^{a)}		5,31 bis 5,98 m ^{a)}		6,63 bis 7,39 m	6,63 bis 7,39 m	2,63 s	-0,45 ^{d)}		5,83 q (6)		8,82 t (6)
5b	3255	1790	1720	1750 ^{a)}	1750 ^{a)}		8,64 d	5,17 bis 6,03 m ^{a)}	6,53 bis 7,83 m ^{a)}	6,53 bis 7,83 m ^{a)}	2,63 s	-0,4 ^{d)}		5,83 q (6)		8,82 t (6)
5c	3300	1785	1715	1750 ^{a)}	1750 ^{a)}		8,57 s	8,61 s	6,97 7,36 ^{e)}	6,97 7,36 ^{e)}	2,63 s	-0,35 ^{d)}		5,83 q (6)		8,82 t (6)
6a		1790	1715				5,50 bis 5,85 m		7,21 bis 7,72 m ^{a)}	7,21 bis 7,72 m ^{a)}	2,65 s	6,89 s		4,87 m		
6b		1785	1710				8,64 d (6)	5,17 bis 5,63 m	7,05 bis 8,18 m ^{a)}	7,05 bis 8,18 m ^{a)}	2,64 s	6,90 s		4,78 m		
6c		1775	1710				8,55 s	8,55 s	7,21 bis 7,75 m ^{a)}	7,21 bis 7,75 m ^{a)}	2,64 s	6,85 s		4,72 m		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	Imin + N-H	IR (cm ⁻¹) in KBr		Lacton	Ester	Imid C=O	C=C C=N	¹ H-NMR in [D ₆]DMSO (TMS: τ = 10); J (Hz) in Klammern						
		Imid C=O _{as}	C=O _s					H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g
7a	3350			1740		1700	1655	5.04 d (2,5)		2.75 t (2,5)	2.35 bis 3.15 m	1.27 s		0.82 s
7b	3350			1735		1700	1655	8.62 d (6)	4.79 m	2.79 d (2,5)	2.3 bis 3.11 m	1.32 s		0.82 s
7c	3350			1735		1700	1655	8.53 s	8.53 s	2.29 bis 3.15 ^{a)}	2.29 bis 3.15 m	1.39 s		0.8 s
8a	3190			1780		1730 bis 1700		5.34 bis 5.80 m		7.38 bis 7.82 m ^{a)}	2.49 s	1.80 s		7.09 s
8b	3320			1760		1710		8.58 d (6)	4.92 bis 5.41 m	6.72 bis 8.08 m ^{a)}	2.38 bis 3.04 m	1.19 s		7.08 s
8c	3210			1770		1715		8.45 s	8.48 s	7.09 ^{a)} 7.53 ^{c)}	2.34 bis 2.92 m	0.71 s		7.12 s

^{a)} Gegenseitig überlagert.

^{b)} Die NMR-Daten von **3a** – **c** stimmen mit denen von **5a** – **c** überein.

^{c)} AB-System mit $J_{AB} = 14$ Hz.

^{d)} Signal verbreitert.

Tab. 3. IR- und NMR-Daten von 10–13, 15, 16, 20, 23, 25 a, b

Verb.	Imin + NH ₂ + NH	Chelat -OH	IR (cm ⁻¹) in KBr		Ester	Lacton	Amid + Inid C=O _n C=O _s	Solvens	H ^a	H ^b	NMR (TMS: τ = 10) / (Hz) in Klammern				H ^c	H ^d
			C=N	C=O							H ^e	H ^f	H ^g	H ^h		
10	3330	2300 bis 3100	1670 1620	1745		1645	[D ₆]DMSO	1.74 bis 2.42 m	-0.20 bis (-0.16)	8.85 t (6)	8.85 q (6)	7.08 bis 7.42 m	5.18 bis 6.03 m ^{a)}	8.64 d (6)	6.73 s	
11		2450 bis 3450	1625	1750		1650	[D ₆]DMSO	1.68 bis 2.38 m	-1.60 s	3.78 bis 4.31 m	3.78 bis 4.31 m	6.94 bis 8.06 m	4.85 bis 5.61 m	8.25 d (6)	8.25 d	
12			1615	1775		1655	CDCl ₃	1.55 bis 2.19 m		3.78 bis 4.31 m	3.78 bis 4.31 m	6.94 bis 8.04 m	4.72 bis 5.59 m	8.52 d (6)	6.05 s	
13		2500 bis 3550	1615	1740		1640	[D ₆]DMSO	1.74 bis 2.38 m	-1.70 s	8.85 t (6)	8.85 q (6)	7.06 bis 7.36 m	5.16 bis 5.58 m	8.64 d (6)	6.75 s	
15	3140					1790 1725	[D ₆]DMSO	2.63 s	1.77 s	6.64 s	6.82 s					
16	2600 bis 3500 ^{a)}					1775	[D ₆]DMSO	2.64 s	2.33 s	(-1.50) bis 1.0						
20	3120 bis 3205 ^{a)}					1770	[D ₆]DMSO	2.53 s	5.47 s	-1.07 s	-0.65 ^{a)}	8.22 s	-0.65 ^{a)}			
23	3120 bis 3150					1775 1800 1775 ^{c)}	[D ₆]DMSO	2.62 s	3.05 d ^{b)}	3.88 d ^{b)}						
25 a						1775 ^{c)} 1715	CDCl ₃	2.44 bis 2.75 m	2.87 d ^{b)}	4.13 d ^{b)}	6.77 s	6.77 s				
25 b			1620			1775	CDCl ₃	2.58 s	2.96 d ^{b)}	3.89 d ^{b)}	6.61 s				6.05 s	

a) Gegenseitig überlagert.

b) Es liegt ein AB-System vor; J_{AB} = 10 Hz.

c) Diese Banden erscheinen stark verbreitert.

3-(1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-2-yl)-2-imino-5-methyltetrahydrofuran-3-carbonsäure-ethylester (10): Zu einer acetonischen Lösung von 9, nach Lit.⁸⁾ aus 3.63 g (20 mmol) Phthalhydrazid-Natrium und 2.16 g (20 mmol) *tert*-Butylhypochlorit bereitet, werden bei -30°C 3.42 g (20 mmol) 1b gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemp. gerührt, bis sie nach etwa 0.5 h farblos geworden ist. Der Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 5.02 g (76%), Schmp. $190-196^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 297, 265, 255, 237, 229 nm (3.72, 3.48, 3.46, 3.97, 4.02).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$ (331.3) Ber. C 58.00 H 5.13 N 12.68
Gef. C 57.72 H 5.08 N 12.51 Mol.-Masse 331 (MS)

α -(1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-2-yl)- γ -valerolacton (11): 3.31 g (10 mmol) 10 werden in 30 ml 3 N NaOH 2 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung wird dann mit konz. Salzsäure neutralisiert. Der Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.42 g (93%), Schmp. $233-234^{\circ}\text{C}$. – UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 302, 264, 255, 237, 228 nm (3.73, 3.53, 3.51, 3.97, 4.05).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (260.2) Ber. C 60.00 H 4.61 N 10.76
Gef. C 60.12 H 4.68 N 10.72 Mol.-Masse 260 (MS)

α -(4-Methoxy-1-oxo-1,2-dihydrophthalazin-2-yl)- γ -valerolacton (12): 2.6 g (10 mmol) 11 werden mit 0.9 g (6.52 mmol) Kaliumcarbonat und 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat in 30 ml Aceton 10 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Ethanol/Wasser (3:1) umkristallisiert. Ausb. 2.13 g (78%), Schmp. $197-198^{\circ}\text{C}$. – UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 296, 265, 255, 237, 227 nm (3.74, 3.51, 3.49, 3.97, 4.06).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (274.2) Ber. C 61.31 H 5.11 Gef. C 61.05 H 5.08

α -(1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-2-yl)- α -ethoxycarbonyl- γ -valerolacton (13): 3.31 g (10 mmol) 10 werden in einem Gemisch von 60 ml Ethanol und 10 ml 2 N HCl 3 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt 13 als Niederschlag aus, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 3.05 g (92%), Schmp. 204°C . – UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 300, 264, 254, 237, 228 nm (3.7, 3.47, 3.45, 3.97, 4.02).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (332.3) Ber. C 57.83 H 4.82 N 8.43
Gef. C 57.10 H 4.82 N 8.53 Mol.-Masse 332 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)uracil (15): 1.75 g (10 mmol) 2 werden mit 1.4 g (10 mmol) 1,3-Dimethyluracil (14) in 80 ml wasserfreiem Acetonitril 5 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der kristalline Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.77 g (88%), Schmp. 224°C . UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (3.97).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ (315.3) Ber. C 53.33 H 4.13 N 22.22
Gef. C 53.53 H 4.21 N 21.94 Mol.-Masse 315 (MS)

Hydrazinolyse von 15: 3.15 g (10 mmol) 15 werden in einem Gemisch aus 15 ml 80proz. Hydrazinhydrat und 15 ml Ethanol 9 h bei $90-95^{\circ}\text{C}$ Badtemp. erhitzt. Zu der gelblich gefärbten Lösung werden 20 ml Wasser gegeben, danach wird 3 mal mit Chloroform extrahiert.

N,N'-Dimethylharnstoff (18): Die wäßrige Phase aus obiger Hydrazinolyse wird vorsichtig i. Vak. (Badtemp. 65°C) eingedampft. Der ölige Rückstand wird säulenchromatographisch (Chloroform/Ethanol 10:1) getrennt. Ausb. 0.51 g (54%) 18. Die Konstitution wurde durch IR-Vergleich mit einer authentischen Probe gesichert. Schmp. 96°C (Lit.¹⁷⁾ 100°C .

3,5-Dioxo-1-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin (16): Zu dem öligen Rückstand aus obiger Beschreibung werden 15 ml Wasser zugefügt. Der entstehende Niederschlag

¹⁷⁾ O. Degner und H. v. Pechmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 651 (1897).

wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Jetzt werden vorsichtig 10 ml konz. Salzsäure zugegeben. Beim Abkühlen entsteht ein Niederschlag von **16**, der mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Aus Wasser feine Nadeln. Schmp. 180–182°C (Zers.). Ausb. 1.63 g (63%). – UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 254, 222 nm (3.87, 4.27).

C₁₁H₉N₅O₃ (259.2) Ber. C 50.96 H 3.47 N 27.03

Gef. C 50.81 H 3.43 N 26.89 Mol.-Masse 259 (MS)

5-Methyl-6-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl-methyl)uracil (**20**): 1.75 g (10 mmol) **2** werden mit 1.4 g (10 mmol) 5,6-Dimethyluracil (**19**) in 15 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid 20 min bei 0–5°C gerührt. Das DMSO wird anschließend bei 100°C/0.1 Torr verdampft und der kristalline Rückstand aus wenig Isopropylalkohol umkristallisiert. Rohausb. 0.82 g; weitere Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Chloroform/Ethanol 10:1). Aus Isopropylalkohol Ausb. 0.56 g (18%), Schmp. 236°C. UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 263 nm (4.07).

C₁₄H₁₃N₅O₄ (315.3) Ber. C 53.33 H 4.13 Gef. C 52.49 H 3.99

1-[1,2-Dichlor-2-(5-oxo-4-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-3-yloxy)ethyl]-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**23**): 1.75 g (10 mmol) **2** und 1.77 g (10 mmol) **22** werden in 50 ml *trans*-1,2-Dichlorethylen 10 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.24 g (72%), Schmp. 250–254°C (Zers.).

C₁₈H₁₄Cl₂N₆O₄ (449.2) Ber. C 48.21 H 3.12 Cl 15.83 N 18.75

Gef. C 48.32 H 3.07 Cl 15.85 N 18.52

MS (70 eV): m/e = 448, 450, 452 (0.25%, 0.16%, 0.03%, M⁺); 413, 415 (0.5; 0.16; M – Cl); 271, 273, 275 (17, 11, 2, M – 4-Phenylurazol); 177 (54; M – 4-Phenylurazolyl, –C₂Cl₂H₂ + H); 152, 154, 156 (16; 10.5; 1.8; M – 4-Phenylurazol, –C₆H₅NCO); 119 (100; M – 4-Phenylurazolyl, –C₂Cl₂H₂CONHN).

Methylierung von 23 zu 25a und 25b: 2.24 g (5 mmol) **23** werden in 50 ml Aceton mit 0.9 g (6.52 mmol) Kaliumcarbonat und 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Chloroform) aufgetrennt. Man erhält 0.67 g (28%) **25a** und 1.29 g (54%) **25b**. Umkristallisation erfolgt aus Ethanol.

1-[1,2-Dichlor-2-(1-methyl-5-oxo-4-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-3-yloxy)ethyl]-2-methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**25a**): Schmp. 197–198°C.

C₂₀H₁₈Cl₂N₆O₄ (477.2) Ber. C 50.42 H 3.78 Gef. C 50.23 H 3.76

MS (70 eV): m/e = 476, 478, 480 (0.4%, 0.25%, 0.05%, M⁺); 441, 443 (0.4; 0.13; M – Cl); 406 (0.2; M – 2 Cl); 286, 288, 290 (100, 66, 12, M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl); 251, 253 (12; 4; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –Cl); 216 (25; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –2 Cl); 191 (66, M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –C₂Cl₂H₂ + H); 167, 169, 171 (75, 48, 9; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –C₆H₅NCO); 119 (25; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –C₂Cl₂H₂, –CONCH₃N).

1-[1,2-Dichlor-2-(5-methoxy-4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yloxy)ethyl]-2-methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**25b**): Schmp. 199–201°C.

C₂₀H₁₈Cl₂N₆O₄ (477.2) Ber. C 50.42 H 3.78 Gef. C 50.01 H 3.62

MS (70 eV): m/e = 476, 478, 480 (0.3%, 0.2%, 0.04%, M⁺); 441, 443 (0.4; 0.14; M – Cl); 406 (0.16; M – 2 Cl); 286, 288, 290 (100, 66, 12; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl); 251, 253 (6; 3; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –Cl); 216 (9; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –2 Cl); 191 (2.5; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –C₂Cl₂H₂ + H); 167, 169, 171 (18; 12.5; 2.2; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –C₆H₅NCO); 119 (20; M – 1-Methyl-4-phenylurazolyl, –C₂Cl₂H₂, –CONCH₃N).

Oxidative Spaltung von 23 mit N-Bromsuccinimid (Abfangen des entstehenden 2 mit Cyclopentadien): Eine Suspension von 2.24 g (5 mmol) **23** in 50 ml Chloroform wird mit 1.78 g (10 mmol) *N*-Bromsuccinimid 1 h zum Sieden erhitzt. Die rot gefärbte Lösung wird 3 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft, der Rückstand erneut in 20 ml Chloroform gelöst. Unter Rühren läßt man über eine kleine Vigreuxkolonne frisch überdestilliertes Cyclopentadien zutropfen, bis die Lösung farblos geworden ist. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographisch (Chloroform/Ethanol 20:1) aufgetrennt. Man erhält 0.48 g (55%) des Adduktes **24**. Aus Ethanol Schmp. 140 – 142 °C (Lit.⁴⁾ 143 – 145 °C). Die Konstitution **24** wurde durch IR-Vergleich mit einer authentischen⁴⁾ Probe gesichert.

[192/76]