

Synthese und Cycloadditionen des 1,5-Bis(3,5-dioxo- Δ^1 -1,2,4-triazolin-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzols

Klemens Wald und Heinrich Wamhoff *

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

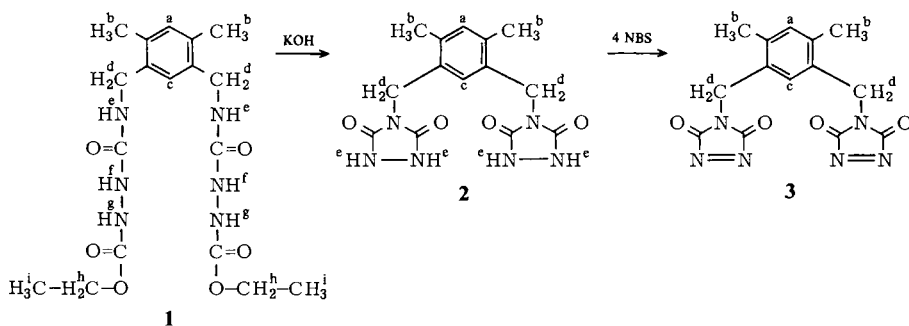
Eingegangen am 5. Mai 1978

Synthesis and Cycloadditions of 1,5-Bis(3,5-dioxo- Δ^1 -1,2,4-triazolin-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzene

The synthesis and properties of the title compound **3** are described as well as its (4 + 2)-cycloadditions with cyclic dienes and anthracene to give the bis-adducts **4** – **6**. With the bis(9-anthrylmethylthio)alkanes **7**, **8** the macrocyclicphanes **9** and **10** are formed.

Während thermische (4 + 2)-Cycloadditionen mit 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen („R-TAD“) in großer Zahl beschrieben worden sind¹⁾, liegen über die Bereitschaft von Bis-1,2,4-triazolin-3,5-dionen zu Mehrzentren-Cycloadditionsreaktionen noch keine Untersuchungen vor²⁾.

Die Darstellung der Titelverbindung **3** erfolgt auf dem für R-TAD üblichen Wege^{3,4)}. So gelangt man über das Bissemicarbazid **1** glatt zu dem entsprechenden Bisurazol **2**; hieraus entsteht 1,5-Bis(3,5-dioxo- Δ^1 -1,2,4-triazolin-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzol (**3**) durch Oxidation mit *N*-Bromsuccinimid.



¹⁾ Vgl. H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, S. 62, 191 ff., Thieme, Stuttgart 1972, und dort zit. Lit.; 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).

²⁾ Lediglich bei der Copolymerisation mit Styrol sowie bei der Oberflächenbehandlung von Elastomeren ist die Verwendung verschiedener Bis-TAD bisher beschrieben worden: K. B. Wagener, S. R. Turner und G. B. Butler, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **1972**, 10, 805; L. J. Guilbault et al., Nuova Chim. **1973**, 49, 98; Malaysia Rubber P. R. (Erf. E. Cutts und G. T. Knight), Ger. Offen. 2434426 (13. 2. 1975) [Chem. Abstr. **82**, 172343y (1975)].

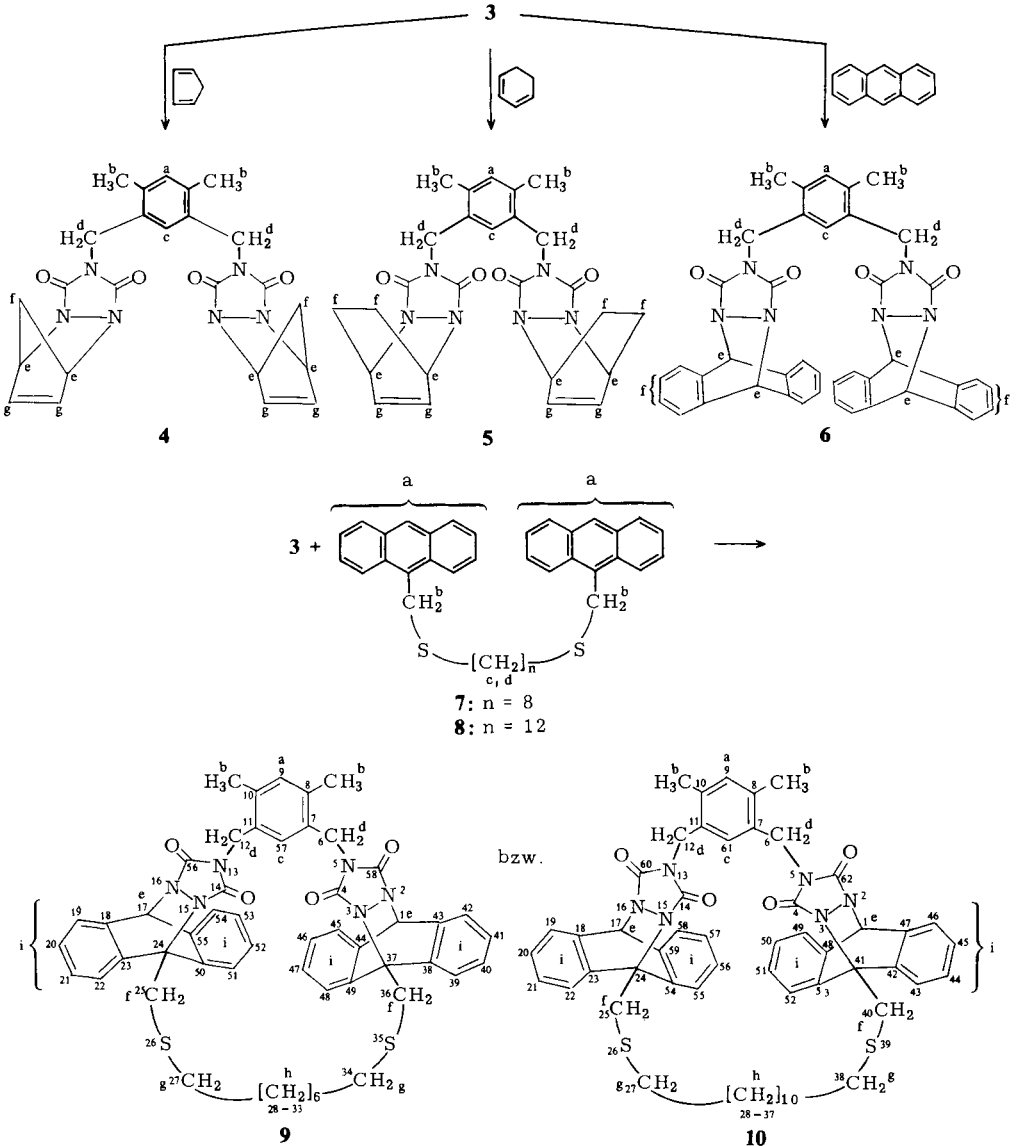
³⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).

⁴⁾ H. Wamhoff und K. Wald, Org. Prep. Proc. Int. **7**, 251 (1975).

Das hellrote 3 ist von bemerkenswerter thermischer Stabilität, jedoch im Gegensatz zu den R-TAD weder sublimierbar noch umkristallisierbar.

Im UV-Spektrum zeigt 3 erwartungsgemäß langwellige Absorptionsbanden des für den R-TAD-Chromophor charakteristischen $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges bei $\lambda = 537$ bzw. 562 nm; die Lage sowie die Intensität dieser Banden stimmt mit den entsprechenden Daten des 4-Benzyl-TAD⁴⁾ exakt überein.

3 reagiert bereits bei Raumtemperatur mit zahlreichen Dienen, wie z. B. Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien, sowie mit Anthracen¹⁾ unter Bildung der entsprechenden Bis-Diels-Alder-Addukte 4–6.



Mit den Bis(9-anthrylmethylthio)alkanen **7** und **8** entstehen unter doppelter (4 + 2)-Cycloaddition die Bisanthracenophane **9** und **10**.

Während die Addukte **4–6** eindeutige massenspektroskopische Daten ergeben, ist es trotz vielfältiger Versuche bei den Bisanthracenophanen **9** und **10** nicht gelungen, beim Elektronenstoß- bzw. Feldionendesorptions-Massenspektrum ein Molekülion zu beobachten. Als massenhöchste Fragmente findet man stets die Molekülionen von **7** und **8**. Dies weist auf eine unter den Bedingungen der Massenspektroskopie besonders leicht auftretende retro-Diels-Alder-Spaltung des Makrocyclus hin. Zufriedenstellende Massenwerte erhält man hingegen mit Hilfe der Dampfdruck-Osmometrie.

Diese Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der *Bayer AG* sind wir für die Überlassung von Chemikalien dankbar. Fräulein *U. Löwe* sei für die Durchführung der osmometrischen Messungen gedankt.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Untersuchungen dienten folgende Geräte: IR: Perkin-Elmer 157 G; UV: Cary-15; $^1\text{H-NMR}$: Varian EM-360; MS: MS 9 der AEI und Varian MAT 731; Dampfdruck-osmometrie: Knauer. Die Darstellung von **1–3** erfolgte analog Lit.^{3,4}:

1,5-Bis[3-(ethoxycarbonylamino)ureidomethyl]-2,4-dimethylbenzol (1): Aus 4.16 g (40 mmol) Carbazidsäure-ethylester und 4.32 g (20 mmol) 1,5-Bis(isocyanatomethyl)-2,4-dimethylbenzol erhält man 7.72 g (91%) **1**. Aus Ethanol Schmp. 224°C. – IR (KBr): NH 3270, 3400, CO (Ester) 1755, CO (Amid) 1720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 8.73 (s, 2H^f/H^g), 7.71 (s, 2H^f/H^g), 7.12 (s, H^a/H^c), 6.96 (s, H^a/H^c), 6.52 (t, 2H^e, J = 6 Hz), 4.18 (d, 4H^d, J = 6 Hz), 4.07 (q, 4H^b, J = 6 Hz), 2.20 (s, 6H^b), 1.18 (t, 6Hⁱ, J = 6 Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6$ (422.4) Ber. C 51.17 H 6.20 N 19.89 Gef. C 50.81 H 6.53 N 19.94

1,5-Bis(3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzol (2): 4.24 g (10 mmol) **1** ergeben mit Kaliumhydroxid 2.82 g (85%) **2**. Aus Ethanol Schmp. 310–312°C (Zers.). – IR (KBr): NH 3050–3300, CO_{as} (Imid) 1720, CO_s (Imid) 1670 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 10.62 bis 10.13 (Signal verbr., 4H^e), 7.03 (s, 2H^{a,c}), 4.48 (s, 4H^d), 2.3 (s, 6H^b).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$ (332.3) Ber. C 50.59 H 4.85 N 25.29

Gef. C 50.13 H 4.86 N 25.31 Molmasse (MS) 332

1,5-Bis(3,5-dioxo- Δ^1 -1,2,4-triazolin-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzol (3): Aus 3.32 g (10 mmol) **2** und 7.12 g (40 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden 2.16 g (66%) **3** erhalten. Schmp. 182–188°C (Zers.). – IR (KBr): CO_{as} (Imid) 1775, CO_s (Imid) 1700 cm^{-1} . – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 537, 562 nm (2.44, 2.31). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.34 (s, H^a/H^c), 7.15 (s, H^a/H^c), 4.66 (s, 4H^d), 2.33 (s, 6H^b).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4$ (328.2) Wegen seiner Instabilität unter den Bedingungen der Elementaranalyse ergibt **3** keine befriedigenden C,H,N-Werte.

Molmasse 279 (osmometr. in CH_2Cl_2)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Addukte 4–6: Zu einer Lösung von 1.64 g (5.0 mmol) **3** in 50 ml Acetonitril werden 10 mmol Dien (0.66 g Cyclopentadien, 0.8 g 1,3-Cyclohexadien, 1.78 g Anthracen in jeweils 20 ml Acetonitril) bei Raumtemp. so zugetropft, daß die Lösung schließlich nurmehr schwach gelblich gefärbt ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und die erhaltenen Addukte werden umkristallisiert (**4, 5** aus Ethanol, **6** aus Ethanol/Eisessig).

1,5-Bis(3,5-dioxo-2,4,6-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzol (4): Ausb. 1.45 g (63%), Schmp. 179°C. – IR (KBr): CO_{as} (Imid) 1770, CO_s (Imid) 1700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$

NMR (CDCl₃): δ = 6.97 (s, 2H^{a,c}), 6.3–6.56 (m, 4H^g), 4.9–5.19 (m, 4H^e), 4.47 (s, 4H^d), 2.30 (s, 6H^b), 1.7–2.45 (m, 4H^f).

C₂₄H₂₄N₆O₄ (460.4) Ber. C 62.59 H 5.25 N 18.25
Gef. C 62.17 H 5.40 N 18.26 Molmasse 460 (MS)

1,5-Bis(3,5-dioxo-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzol (**5**): Ausb. 1.73 g (71%), Schmp. 136°C. – IR (KBr): CO_{as} (Imid) 1770, CO_s (Imid) 1710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.08 (s, H^a/H^c), 6.94 (s, H^a/H^c), 6.34–6.64 (m, 4H^g), 4.70–5.04 (m, 4H^e), 4.57 (s, 4H^d), 2.29 (s, 6H^b), 1.54–2.34 (m, 8H^f).

C₂₆H₂₈N₆O₄ (488.5) Ber. C 63.92 H 5.77 N 17.20
Gef. C 63.39 H 6.03 N 16.86 Molmasse 488 (MS)

1,5-Bis(3,5-dioxo-2,4,6-triaza-8,9;10,11-dibenzotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-8,10-dien-4-ylmethyl)-2,4-dimethylbenzol (**6**): Ausb. 2.32 g (68%), Schmp. 235°C. – IR (KBr): CO_{as} (Imid) 1770, CO_s (Imid) 1705 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.04–7.56 (m, 8H^f), 6.73 (s, H^a/H^c), 6.68 (s, H^a/H^c), 6.20 (s, 4H^e), 4.27 (s, 4H^d), 2.04 (s, 6H^b).

C₄₂H₃₂N₆O₄ (684.7) Ber. C 73.67 H 4.71 N 12.27
Gef. C 73.81 H 4.92 N 12.12 Molmasse 684 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 7 und 8 nach Lit.⁵⁾: 2.27 g (10 mmol) 9-(Chlormethyl)-anthracen⁶⁾ werden mit 0.89 g (5.0 mmol) 1,8-Octandithiol bzw. 1.17 g (5 mmol) 1,12-Dodecandithiol und 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid 7 h in Benzol/Ethanol (1:2) zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert; beim Abkühlen fallen **7** bzw. **8** aus, Umkristallisation aus Benzol/Ethanol.

1,8-Bis(9-anthrylmethylthio)octan (**7**): Ausb. 1.76 g (63%), Schmp. 92–93°C. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 387, 368, 350 nm (4.08, 4.18, 4.06). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73–8.51 (m, 18H^a), 4.65 (s, 4H^b), 2.60 (t, 4H^c, J = 6 Hz), 1.04–1.93 (m, 12H^d).

C₃₈H₃₈S₂ (558.8) Ber. C 81.66 H 6.85
Gef. C 81.68 H 6.99 Molmasse 558 (MS)

1,12-Bis(9-anthrylmethylthio)dodecan (**8**): Ausb. 1.78 g (58%), Schmp. 73–74°C. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 387, 368, 350 nm (4.12, 4.23, 4.09). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.29–8.57 (m, 18H^a), 4.73 (s, 4H^b), 2.65 (t, 4H^c, J = 6 Hz), 1.06–1.96 (m, 20H^d).

C₄₂H₄₆S₂ (614.9) Ber. C 82.03 H 7.54
Gef. C 81.96 H 7.71 Molmasse 614 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 9 und 10: 1.39 g (2.5 mmol) **7** [1.53 g (2.5 mmol) **8**] werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und zusammen mit 0.82 g (2.5 mmol) **3** in 200 ml Methylenchlorid innerhalb von 3 h in eine gut gerührte Lösung von 1000 ml Methylenchlorid eingetroffen. Die gelb bzw. rot gefärbten Lösungen werden beim Zusammentropfen rasch entfärbt, so daß am Ende eine schwach gelbliche Lösung resultiert. Das Lösungsmittel wird sodann i. Vak. verdampft und der kristalline Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform/Ethanol, 50:1) aufgetrennt.

8,10-Dimethyl-26,35-dithia-2,3,5,13,15,16-hexaazadodecacyclo[35.6.6.6^{17,24}.]2.5.17¹¹.11³.16.0^{3,37}.0^{15,24}.0^{18,23}.0^{38,43}.0^{44,49}.0^{50,55}]octapentaconta-7,9,11(57),18,20,22,38,40,42,44,46,48,50,52,-54-pentadecaen-4,14,56,58-tetraon (**9**)⁷⁾: Ausb. 0.84 g (38%), Schmp. 168–169°C (Zers.). – IR (KBr): CO_{as} (Imid) 1760, CO_s (Imid) 1700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.08–7.84 (m, 16H^f),

⁵⁾ F. Vögtle und P. Koo Tse Mew, Angew. Chem. **90**, 58 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 60 (1978); F. Vögtle und P. Koo Tse Mew, unveröffentlicht.

⁶⁾ F. H. C. Stewart, Austr. J. Chem. **14**, 177 (1961).

⁷⁾ Herrn Prof. Dr. F. Vögtle danken wir für wertvolle Diskussionen zur Nomenklatur von **9** und **10**.

6.75 (s, H^a), 6.22 (s, 2H^e), 6.15 (s, H^c), 4.38 (s, 4H^d/H^f), 4.24 (s, 4H^d/H^f), 2.95 (t, 4H^g, $J = 6$ Hz), 1.94 (s, 6H^b), 1.22–1.94 (m, 12H^b).

C₅₂H₅₀N₆O₄S₂ (887.1) Ber. C 70.40 H 5.68

Gef. C 70.37 H 5.85 Molmasse 863 (osmometr. in CH₂Cl₂)

8,10-Dimethyl-26,39-dithia-2,3,5,13,15,16-hexaazadodecacyclo[39.6.6.6.1^{7,24}.1^{2,5}.1^{7,11}.1^{13,16}.0^{3,41}.0^{15,24}.0^{18,23}.0^{42,47}.0^{48,53}.0^{54,59}]dohexaconta-7,9,11(61),18,20,22,42,44,46,48,50,52,54,56,58-pentadecaen-4,14,60,62-tetraon (10)⁷⁾: Ausb. 1.0 g (43%), Schmp. 158–159°C (Zers.). – IR (KBr): CO_{as} (Imid) 1760, CO_s (Imid) 1700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.14$ – 7.89 (m, 16Hⁱ), 6.78 (s, H^a/H^c), 6.64 (s, H^a/H^c), 6.21 (s, 2H^e), 4.39 (s, 4H^d/H^f), 4.34 (s, 4H^d/H^f), 2.97 (t, 4H^g, $J = 6$ Hz), 1.95 (s, 6H^b), 1.19–1.94 (m, 20H^b).

C₅₆H₅₈N₆O₄S₂ (943.2) Ber. C 71.30 H 6.19 N 8.91

Gef. C 70.72 H 6.25 N 9.02 Molmasse 949 (osmometr. in CH₂Cl₂)

[184/78]