

Zur Synthese von 1,2,4-Triazinen, IX¹⁾

Synthese von Cyclopenta[e]-1,2,4-triazinen

Hans-Joachim Metz²⁾ und Hans Neunhoeffer *

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 23. Dezember 1981

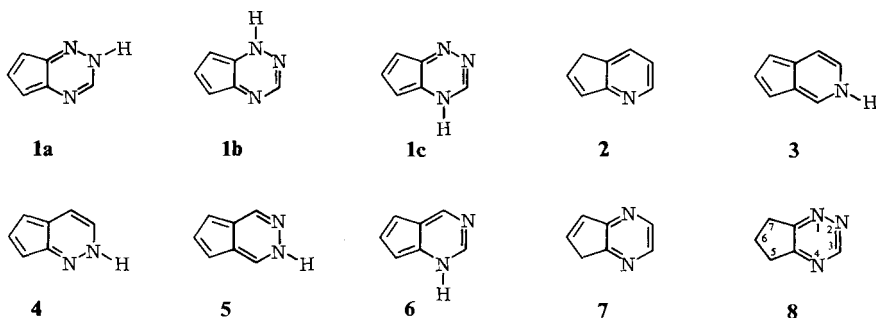
Vertreter **12a–f** und **23a–c** des bisher unbekanntem Cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-Systems **1** werden aus Cyclopentadiendicarbonsäureestern **9a,b** und Amidrazonen **10a–d** bzw. **14a–c** dargestellt.

Synthesis of 1,2,4-Triazines, IX¹⁾

Synthesis of Cyclopenta[e]-1,2,4-triazines

Derivatives **12a–f** and **23a–c** of the hitherto unknown cyclopenta[e]-1,2,4-triazine system **1** were prepared from cyclopentadienedicarboxylates **9a,b** and amidrazones **10a–d** or **14a–c**, respectively.

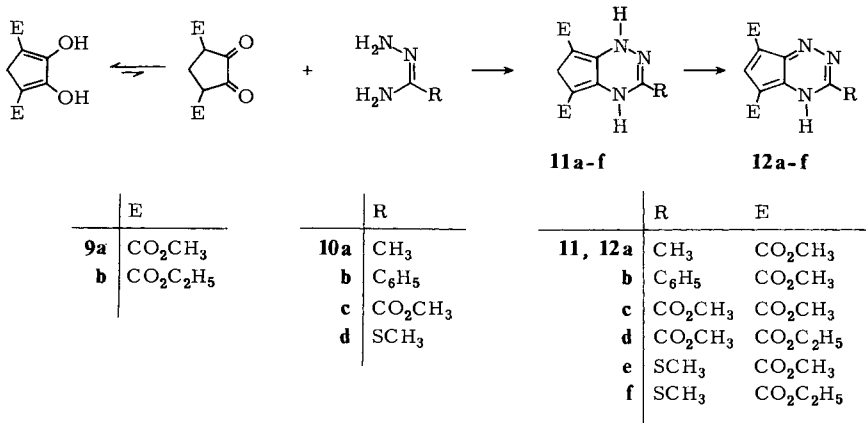
In der Reihe der Cyclopenta-azabenzole **1–7** sind Verbindungen mit den Strukturen **1** und **6** noch nicht beschrieben worden. Cyclopenta[e]-1,2,4-triazine (**1**) stellen, ebenso wie die Bicyclen **2–7**, ein tautomeriefähiges heterocyclisches 10 π -System (**1a–c**) dar. Frühere Untersuchungen^{3–7)} zeigten, daß bei **3**, **4** und **5** die N–H-Form bevorzugt ist (10 π -System), während in **2** und **7** überwiegend der heterocyclische Ring als 6 π -System vorliegt. **2** verhält sich dementsprechend wie ein Vinylpyridin.



Metze und Schreiber⁸⁾ synthetisierten 1956 einige Vertreter des 6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazins (**8**), die jedoch sehr instabil und nur schwer zu handhaben sind.

Führt man jedoch in die Positionen 5 und 7 von **8** Estergruppen ein, so erhält man stabile Derivate von **8**. Wir haben die 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbon-

säure-diester (**9a, b**) (4,5-Dioxo-1,3-cyclopentandicarbonsäure-diester) mit den Amidrazonen **10a – d** umgesetzt und erhielten in Ausbeuten von 50 – 74% die Dihydro-1*H*-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-diester (**11a – f**).



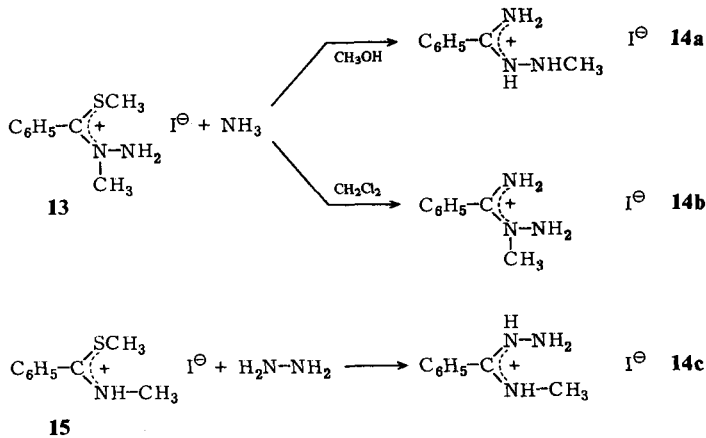
Aus den NMR-Spektren der erhaltenen Substanzen folgt, daß es sich um die 2,6-Dihydro- bzw. 4,6-Dihydro-1*H*-Form handeln muß, denn es werden 2 Signale für NH-Protonen (**11a**: $\delta = 8.60, 8.05$) und ein Signal für eine CH₂-Gruppe (**11a**: $\delta = 3.49$) beobachtet. Da keine Kopplung der NH-Protonen beobachtet wird, bevorzugen wir die 4,6-Dihydroform.

Die Dihydroverbindungen **11a – f** lassen sich leicht zu den Cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-diestern **12a – f** oxidieren. Neben *p*-Benzochinon, Chloranil oder Dichlordicyan-*p*-benzochinon in Toluol, Xylol oder DMF hat sich Natriumnitrit in Eisessig oder Ameisensäure bewährt. Die Farbe der erhaltenen Verbindungen **12** schwankt zwischen orange und rot.

Aus den NMR-Spektren folgt, daß **12** als NH-Tautomere vorliegen, es ließ sich jedoch nicht entscheiden, ob sie Derivate des 1*H*- (**1b**), 2*H*- (**1a**) oder 4*H*-Cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazins (**1c**) sind. Um hierüber eine Aussage machen zu können, wurden die *N*¹-, *N*²- und *N*⁴-methylierten Verbindungen **23a – c** dargestellt.

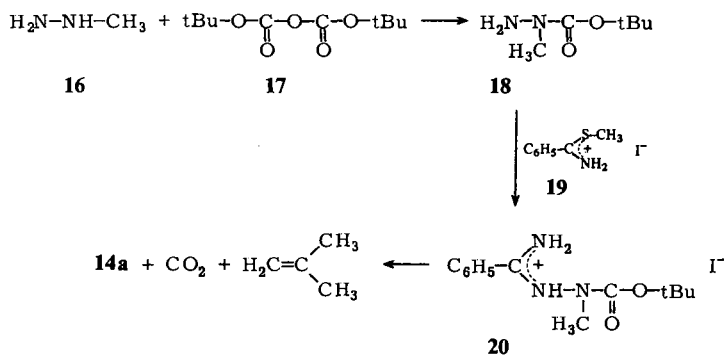
Von den hierfür benötigten *N*-methylierten Benzamidrazonen **14** wurden **14a** und **b** entsprechend Literaturangaben^{9,10} dargestellt, während für **14c** ein Syntheseverfahren erarbeitet wurde.

Bei der Synthese von **14b** machten wir eine überraschende Beobachtung. Als wir das von *Grashey* et al.¹⁰ beschriebene *N*¹-Methylbenzamidrazon **14b** aus dem *N*¹-Methylthiobenzohydrazonsäure-methylester-Kation (**13**) und Ammoniak in Methanol darstellen wollten, isolierten wir als einziges Reaktionsprodukt das *N*²-Methylbenzamidrazon **14a**. **14b** ließ sich erst dann aus **13** und Ammoniak darstellen, als die Reaktion in Methylenchlorid durchgeführt wurde. Da sich **14b** in reinem Methanol nicht in **14a** umlagert, ist anzunehmen, daß die basischen Bedingungen in Methanol für die beobachtete Umlagerung verantwortlich sind. Die Umlagerung unterbleibt in Methylenchlorid, da hier in Suspension gearbeitet wird.

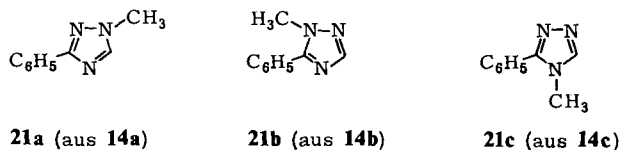


Das bisher unbekannte *N*³-Methylbenzamidrazoniumiodid (**14c**) wurde aus *N,S*-Dimethylthiobenzamidiumiodid (**15**) und Hydrazin in 87proz. Ausbeute synthetisiert.

Zur Strukturabsicherung wurde **14a** noch auf folgendem Weg dargestellt: Reaktion von Methylhydrazin (**16**) mit Di-*tert*-butylpyrocarbonat (**17**) ergibt *N*¹-Methylcarbazid-säure-*tert*-butylester (**18**). Dessen Reaktion mit *S*-Methylthiobenzamidiumiodid (**19**) gibt das Amidrazoniumsalz **20**, aus dem durch Erhitzen **14a** erhalten wird.

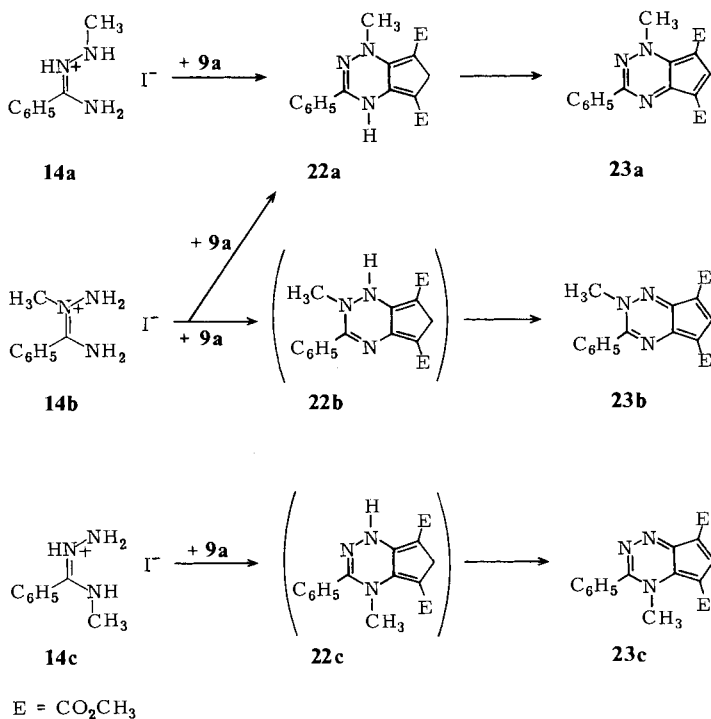


Alle erhaltenen *N*-Methylbenzamidrazone **14** wurden durch Reaktion mit Ameisensäure zu den Methyl-1,2,4-triazolen **21a** – **c** cyclisiert und so in ihrer Struktur eindeutig bestimmt.



Die Reaktionen der Methylbenzamidrazone mit **9a** verlaufen sehr unterschiedlich. Erhält man aus **14a** und **9a** noch bis zu 50% des erwarteten 4,6-Dihydro-1-methyl-3-

phenyl-1*H*-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylesters (**22a**), so sind die entsprechenden Dihydroformen **22b** und **c** nicht mehr faßbar.



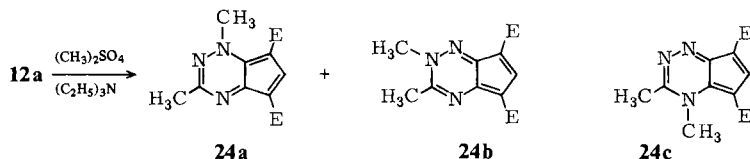
Bei der Umsetzung von **14c** mit **9a** beobachtet man im wesentlichen Zersetzung; arbeitet man in Gegenwart von Luftsauerstoff, so lassen sich aus dem dunklen Reaktionsgemisch geringe Mengen des 4-Methyl-3-phenyl-4*H*-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylesters (**23c**) isolieren. Die Reaktion des Amidrazoniumsalzes **14b** mit **9a** liefert nur bei Verwendung von Natriumacetat als Hilfsbase Kondensationsprodukte. Bei Raumtemperatur oder kurzem Erhitzen ist kein Umsatz festzustellen. Erst nach 5 Tagen in siedendem Methanol isoliert man als Hauptprodukt 32% der *N*¹-Methylverbindung **23a**! Durch Aufarbeiten der Mutterlauge können außerdem ca. 8% 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (**23b**) isoliert werden. Dieses Experiment bestätigt erneut die ungewöhnliche Umlagerungstendenz des Amidrazoniumsalzes **14b**. Setzt man der Reaktion zwischen **14b** und **9a** stärkere Basen als Natriumacetat zu, so sind im Reaktionsgemisch weder **23a** noch **23b** nachzuweisen.

Die Dihydroform **22a** läßt sich durch Natriumnitrit in Ameisensäure in guten Ausbeuten zu **23a** oxidieren.

Durch Vergleich der UV-Spektren von **23a–c** mit **12b** kann keine Entscheidung zugunsten einer der tautomeren Formen **1a–c** getroffen werden. Die Verbindung **12b** scheint vielmehr als Tautomerengemisch vorzuliegen.

Versuche, durch Alkylierung von **12b** einen besseren Zugang zu den methylierten Verbindungen **23a–c** zu finden, waren nicht erfolgreich. Als Hauptprodukt werden ca. 30% **23a** gebildet, das durch Ringsynthese bequemer zu erhalten ist; die Ausbeute an **23c** liegt mit 5% noch unter dem Ergebnis der direkten Synthese, **23b** wird nicht gebildet.

Ähnlich enttäuschend verlief die Methylierung von **12a** mit Methyljodid, bei der etwa 10% **24a** und 10% **24b** entstehen; das 4-Methylderivat **24c** wird nicht gebildet. Die Methylierung mit Dimethylsulfat ergab 27% **24a** und 15% **24b**.



Die Strukturen der Verbindungen **24a** und **b** ergeben sich aus dem Vergleich ihrer ^{13}C -NMR- und Elektronenanregungsspektren mit denen von **23a–c**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal der *N*-Methylgruppe von **24a** bei 50.9 ppm beobachtet und entspricht damit der 1-Methylgruppe von Verbindung **23a**, deren Resonanz bei 51.4 ppm auftritt. Das Signal der 4-Methylgruppe in **23c** ist dagegen um 6.8 ppm nach höherem Feld verschoben. Das Signal für die beiden *N*²-Methylgruppen tritt bei 48.5 (**23b**) bzw. 46.9 ppm (**24b**) auf. Auch die Lage der Signale für C-5 und C-7 läßt sich zur Strukturbestimmung der methylierten Verbindungen heranziehen, wie aus der Abbildung ersichtlich ist.

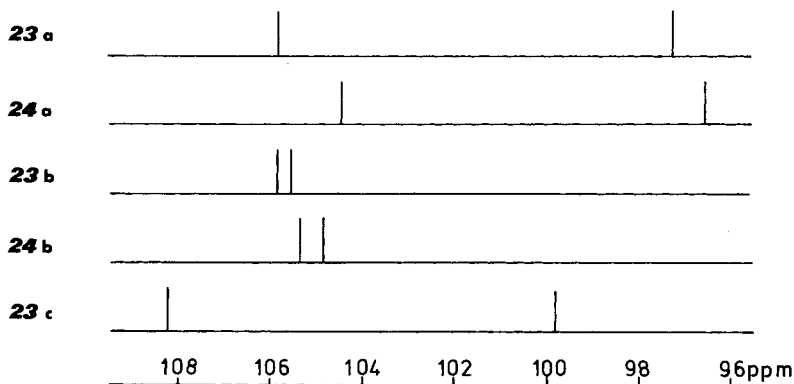
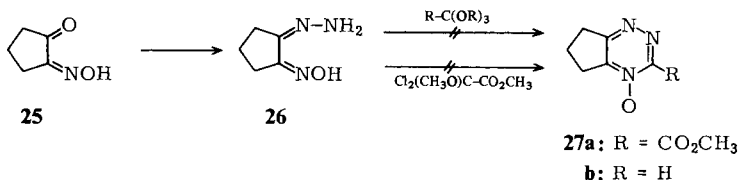


Abb.: Ausschnitt aus den 25.2-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3

Im Elektronenanregungsspektrum von **24a** liegt die längstwellige Absorptionsbande bei 499 nm und fällt mit der Absorption von **23a** bei 503 nm zusammen. Bei **23c** ist die entsprechende Bande um 50 nm nach kürzeren Wellenlängen verschoben, während bei **23b** die längstwellige Bande bei 472 nm und für **24b** bei 468 nm beobachtet wird. Unsere Versuche, 3-Phenyl-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin durch Oxidation von 6,7-Dihydro-3-phenyl-5*H*-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin darzustellen, schlugen fehl, es konnten keine stabilen Substanzen isoliert werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit theoretischen

schen Berechnungen¹¹⁾, die eine Stabilisierung derartiger Systeme (Pseudoazulene) durch elektronenziehende Substituenten in den Positionen 5 und 7 voraussagen.

Versuche, durch Reaktion von 2-(Hydroxyimino)cyclopentanonhydrazon (**26**) mit Orthocarbonsäureestern oder Dichlormethoxyessigsäure-methylester 6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-4-oxide (**27**) darzustellen, scheiterten. Dabei fanden wir, daß sich die Angaben von *Treibs* und *Kuhn*¹²⁾ zur Synthese von **25** als nicht reproduzierbar erwiesen. **25** konnte jedoch nach den Angaben von *Cope* et al.¹³⁾ dargestellt werden.



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Fa. C. Reichert); nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A-60-A und XL-100 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – UV-Spektren: Beckman DK 2A. – IR-Spektren: Beckman Acculab 4. – Massenspektren: Varian Associates MAT 311 A mit dem Datensystem SS-100Ms. – Säulenchromatographie: Kieselsigel (0.063–0.200 mm; Fa. Merck).

4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (**9a**) wurde analog der Vorschrift¹⁴⁾ für den Diethylester **9b** aus 56.7 g (0.48 mol) Oxalsäure-dimethylester und 77.0 g (0.48 mol) Glutarsäure-dimethylester dargestellt. Ausb. 62 g (60%), Schmp. 123 °C (Methanol). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.33 (s; 1H), 3.48 (mc; 6H), 3.50, 3.20, 2.93 (mc; Σ 3H) (Tautomerengemisch). – IR (KBr): 3360, 2940, 1685, 1590, 1450, 1405, 1360, 1205, 1185, 1130, 1115, 1025, 970, 920, 845, 775, 695, 615 cm⁻¹.

C₉H₁₀O₆ (214.2) Ber. C 50.47 H 4.71 Gef. C 50.60 H 4.57

4,6-Dihydro-3-methyl-1H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (**11a**): 2.20 g (20 mmol) Acetamidrazoniumchlorid (**10a** · HCl) und 4.28 g (20 mmol) **9a** werden durch Erhitzen in 100 ml Methanol gelöst und mit 2.50 ml Triethylamin versetzt. Man erhitzt noch 30 min zum Sieden und läßt dann 3 d bei Raumtemp. stehen. Die Suspension wird i. Vak. auf $\frac{1}{3}$ eingeeengt und der Niederschlag von **11a** abfiltriert. Man wäscht zweimal mit je 10 ml Methanol und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 2.50 g (50%), Schmp. 196–198 °C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.60 (s; 1H), 8.05 (s; 1H), 3.75 (s; 3H), 3.73 (s; 3H), 3.49 (mc; 2H), 2.02 (s; 3H). – IR (KBr): 3390, 3280, 2975, 1690, 1675, 1635, 1600, 1465, 1445, 1300, 1230, 1200, 1170, 1150, 1100, 1070 cm⁻¹.

C₁₁H₁₃N₃O₄ (251.2) Ber. C 52.59 H 5.23 N 16.72 Gef. C 52.63 H 5.07 N 17.09

4,6-Dihydro-3-phenyl-1H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (**11b**): 2.72 g (20 mmol) Benzamidrazon (**10b**) und 4.28 g (20 mmol) **9a** werden durch Erwärmen in 100 ml Methanol gelöst. Die Lösung bleibt 16 h bei Raumtemp. stehen. Die gebildete gelbe Kristallmasse wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.60 g (58%), Schmp. 232 °C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.82 (s; 1H), 8.74 (s;

1 H), 7.49 (mc; 5H), 3.80 (s; 3H), 3.78 (s; 3H), 3.58 (s; 2H). – IR (KBr): 3380, 3280, 2940, 1675, 1635, 1625, 1595, 1455, 1375, 1305, 1280, 1245, 1215, 1205, 1170, 1145, 1105, 1095, 1075, 1065, 920, 900, 835, 765, 735, 720, 695, 680, 655, 615 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (313.3) Ber. C 61.34 H 4.83 N 13.41 Gef. C 60.92 H 4.68 N 13.26

*4,6-Dihydro-1H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-3,5,7-tricarbonsäure-trimethylester (11c)*: 10.70 g (50 mmol) Oxalsäure-methylester-amidrazon (**10e**) und 5.70 g (50 mmol) **9a** werden in 100 ml Methanol 1 d bei Raumtemp. gerührt und dann 1 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen und Einengen erhält man hellgelbe Kristalle, Ausb. 10.9 g (74%), Schmp. 221 °C (Methanol). – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.80 (s; 1H), 8.60 (s; 1H), 3.90 (s; 3H), 3.76 (s; 3H), 3.71 (s; 3H), 3.54 (s; 2H). – IR (KBr): 3400, 3300, 2975, 1720, 1705, 1670, 1640, 1630, 1610, 1445, 1410, 1375, 1300, 1240, 1200, 1160, 1145, 1130, 1110 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (295.3) Ber. C 48.82 H 4.44 N 14.23 Gef. C 48.23 H 4.25 N 14.21

*4,6-Dihydro-1H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-3,5,7-tricarbonsäure-3-methylester-5,7-diethylester (11d)*: Wie vorstehend aus 4.48 g (20 mmol) **9b** und 2.34 g (20 mmol) **10c**. Ausb. 3.50 g (54%), Schmp. 232 °C (Methanol/Chloroform). – 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.86 (s; 1H), 7.74 (s; 1H), 4.28 (q; 2H), 4.24 (q; 2H), 3.95 (s; 3H), 3.61 (mc; 2H), 1.35 (t; 3H), 1.30 (t; 3H). – IR (KBr): 3380, 3280, 2980, 1725, 1680, 1640, 1490, 1295, 1230, 1180, 1140, 1100 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$ (323.3) Ber. C 52.01 H 5.30 N 13.00 Gef. C 51.73 H 5.16 N 12.97

*4,6-Dihydro-3-methylthio-1H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (11e)*: Analog der Vorschrift für **11a** aus 4.66 g (20 mmol) (Methylthio)formamidrazoniumiodid (**10d** · HI) und 4.28 g (20 mmol) **9a**. Ausb. 3.97 g (70%), Schmp. 220 °C (Methanol). – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.60 (s; 1H), 8.05 (s; 1H), 3.84 (s; 3H), 3.80 (s; 3H), 3.45 (mc; 2H), 2.40 (s; 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (283.3) Ber. C 46.63 H 4.63 N 14.83 Gef. C 46.64 H 4.42 N 14.83

*4,6-Dihydro-3-methylthio-1H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-diethylester (11f)*: 1.16 g (5.0 mmol) **10d** · HI und 1.21 g (5.0 mmol) **9b** werden durch Erwärmen in 50 ml Ethanol (91proz.) gelöst, mit der äquivalenten Menge (0.5 ml) Triethylamin versetzt und 16 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es fällt eine gelbgrüne Substanz aus, die aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.90 g (58%), Schmp. 174 °C (Ethanol). (Der Ansatz kann beliebig vergrößert werden.) – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.86 (s; 1H), 8.10 (s; 1H), 4.20 (q; 4H), 3.50 (mc; 2H), 2.40 (s; 3H), 1.30 (t; 6H). – IR (KBr): 3370, 3300, 1675, 1640, 1610, 1445, 1300, 1200, 1180, 1085, 1070 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (311.4) Ber. C 50.15 H 5.50 N 13.50 Gef. C 49.99 H 5.21 N 13.81

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation der Dihydrocyclopenta[*e*]-triazine **11** mit Tetrachlor-1,4-benzochinon (Methode A)*: Eine Suspension von **11** und der äquimolaren Menge Tetrachlor-1,4-benzochinon in der 100fachen Gewichtsmenge Toluol oder Xylol wird unter kräftigem Rühren einige min zum Sieden erhitzt. Man läßt auf ca. 50 °C abkühlen, hält einige Zeit bei dieser Temp., filtriert die Kristallmasse noch warm ab und kristallisiert aus dem in der Esterfunktion enthaltenen Alkohol um.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation der Dihydrocyclopenta[*e*]-triazine (**11**) mit Natriumnitrit in Ameisensäure oder Essigsäure (Methode B)*: Eine möglichst konzentrierte Lösung von **11** in Ameisen- oder Essigsäure wird mit der doppelt molaren Menge an festem oder in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt. Das Oxidationsmittel wird gerade so schnell hinzugegeben, daß keine nitrosen Gase entweichen. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend ab, wobei sich das Reaktionsprodukt kristallin abscheidet. Die Rohprodukte werden aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

3-Methyl-4H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (12a): Nach Methode B, Ausb. 52%, Schmp. 250 °C (Zers.). – 60-MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.47 (s; 1H), 3.75 (s; 6H), 3.67 (s; 1H), 2.73 (s; 3H). – IR (KBr): 3160, 2940, 1700, 1675, 1595, 1560, 1475, 1430, 1365, 1285, 1320, 1210, 1150, 1130, 1070, 1050, 995, 890, 795, 765, 745, 655, 625 cm⁻¹.

C₁₁H₁₁N₃O₄ (249.2) Ber. C 53.01 H 4.45 N 16.86 Gef. C 53.07 H 4.44 N 16.78

3-Phenyl-4H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (12b): Nach Methode A, Ausb. 90%, Schmp. 250 °C (Zers.), nach Methode B 73%. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 485 (3.02), 354 sh (3.68), 334 sh (3.88), 301 sh (4.35), 276 (4.55), 259 (4.55), 230 nm, sh (4.16). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO 1:1): δ = 8.71 (s; 1H), 8.29 (mc; 2H), 7.50 (mc; 3H), 3.84 (s; 6H), 3.80–2.00 (s; 1H).

C₁₆H₁₃N₃O₄ (311.3) Ber. C 61.73 H 4.21 N 13.50 Gef. C 61.94 H 4.04 N 13.91

4H-Cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-3,5,7-tricarbonsäure-trimethylester (12c): Nach Methode A, Ausb. 90%, Schmp. 210–215 °C (Zers.), nach Methode B 63%. – 60-MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.68 (s; 1H), 7.50–5.50 (s; 1H), 4.05 (s; 3H), 3.83 (s; 6H).

C₁₂H₁₁N₃O₆ (293.2) Ber. C 49.15 H 3.78 N 14.33 Gef. C 49.31 H 3.94 N 14.04

4H-Cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-3,5,7-tricarbonsäure-3-methylester-5,7-diethylester (12d): Nach Methode A, Ausb. 80%, Schmp. 195 °C (Zers.) (Ethanol). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.71 (s; 1H), 8.40–6.70 (s; 1H), 4.30 (q; 4H), 4.05 (s; 3H), 1.35 (t; 6H). – IR (KBr): 3220, 2980, 1740, 1705, 1675, 1590, 1530, 1490, 1445, 1365, 1355, 1305, 1250, 1230, 1195, 1160, 1145, 1130, 1070, 1045, 955, 905, 895, 875, 790, 775, 765, 750, 650, 620 cm⁻¹.

C₁₄H₁₅N₃O₆ (321.3) Ber. C 52.34 H 4.71 N 13.38 Gef. C 51.97 H 4.48 N 13.62

3-Methylthio-4H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (12e): Nach Methode B, Ausb. 63%, Schmp. 210–215 °C (Zers.). – 60-MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.44 (s; 1H), 3.76 (s; 6H), 2.72 (s; 3H). – IR (KBr): 3130, 2940, 1700, 1675, 1595, 1555, 1470, 1430, 1365, 1325, 1245, 1220, 1155, 1120, 1065, 1040, 1020, 965, 935, 870, 790, 760, 645, 615 cm⁻¹.

C₁₁H₁₁N₃O₄S (281.3) Ber. C 46.97 H 3.94 N 14.94 Gef. C 46.94 H 3.83 N 15.23

3-Methylthio-4H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-diethylester (12f): Nach Methode A, Ausb. 91%, Schmp. 227–230 °C (Zers.). – 100-MHz-¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.56 (s; 1H), 4.18 (q; 2H), 4.15 (q; 2H), 3.90–3.00 (s; 1H), 2.74 (s; 3H), 1.34 (t; 3H), 1.32 (t; 3H). – IR (KBr): 3120, 2980, 2930, 1680, 1600, 1560, 1465, 1410, 1395, 1375, 1330, 1295, 1245, 1205, 1155, 1125, 1065, 1050, 995, 770, 755, 650, 635 cm⁻¹.

C₁₃H₁₅N₃O₄S (309.3) Ber. C 50.48 H 4.89 N 13.58 Gef. C 50.30 H 4.72 N 13.61

Umsetzung von *N*¹,*S*-Dimethylthiobenzohydrazoniumiodid (13)

a) *Mit Ammoniak in Methanol:* 3.08 g (10 mmol) **13** werden mit 25 ml einer 8 M Lösung von NH₃ in Methanol übergossen und bleiben 24 h bei Raumtemp. stehen (Abzug! CH₃SH). Die Lösung wird anschließend i. Vak. eingengt, und der ölige Rückstand wird in 50 ml Chloroform aufgenommen. Darauf wird unter Eiskühlung tropfenweise Ether zugegeben, bis keine weitere Eintrübung mehr auftritt. Die Kristallmasse wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 2.63 g (95%) *N*²-Methylbenzamidrazoniumiodid (**14a**) vom Schmp. 161 °C (Methanol/Ether), identisch mit der aus Benzamidrazoniumiodid **20** dargestellten Substanz.

b) *Mit Ammoniak in Dichlormethan:* Eine Suspension von 3.08 g (10 mmol) **13** in 20 ml Dichlormethan wird mit trockenem Ammoniak gesättigt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 10 ml Methanol aufgenommen und die Lösung mit 50 ml Chloroform versetzt. Man bringt *N*¹-Methylbenzamidrazoniumiodid (**14b**) durch tropfenweise Zugabe von

Ether zur Kristallisation. Ausb. 2.49 g (90%), Schmp. 140 °C. – 60-MHz-¹H-NMR (CD₃OD): δ = 7.60 (m; 5H), 4.62 (s, verbr.; 4H), 3.32 (s; 3H, vom Lösungsmittel überlagert).

C₈H₁₂IN₃ (277.1) Ber. C 34.67 H 4.37 N 15.16 Gef. C 34.47 H 4.26 N 15.15

*N*³-Methylbenzamirazoniumiodid (**14c**): 2.93 g (10 mmol) *N,S*-Dimethylthiobenzamidiumiodid (**15**) werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 320 mg (10 mmol) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Nach 24 h wird das Methanol im Rotationsverdampfer abdestilliert, der ölige Rückstand wird in 30 ml Chloroform aufgenommen und unter Rühren langsam mit ca. 40 ml Ether versetzt. **14c** scheidet sich kristallin ab. Ausb. 2.40 g (87%), Schmp. 151 – 152 °C (Methanol/Ether). – 60-MHz-¹H-NMR (CD₃OD): δ = 7.55 (s; 5H), 4.75 (s; 4H), 3.90 (s; 3H). – Massenspektrum (FD; 7 mA): *m/e* = 150.

C₈H₁₂IN₃ (277.1) Ber. C 34.67 H 4.37 N 15.16 Gef. C 34.46 H 4.11 N 15.37

*N*¹-Methylcarbazidssäure-*tert*-butylester (**18**): Die Lösung von 4.60 g (0.10 mol) Methylhydrazin (**16**) in 10 ml 1,4-Dioxan wird auf 0 °C gekühlt. Darauf läßt man langsam eine Lösung von 10.91 g (50 mmol) Di-*tert*-butylpyrocarbonat (**17**) in 15 ml 1,4-Dioxan zulaufen (Gasentwicklung!). Nach 2 h bei Raumtemp. wird der gebildete Niederschlag dekantiert und die Lösung i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 6.50 g (90%), Sdp. 78 – 80 °C/20 Torr (Lit.¹⁵ 65 – 67 °C/10 Torr). – Der Schmelzpunkt des Hydrochlorids sowie des entsprechenden Phenylisothiosemicarbazids stimmen mit den Angaben in der Literatur überein¹⁵).

*N*²-*tert*-Butoxycarbonyl-*N*²-methylbenzamirazoniumiodid (**20**): 14.05 g (50 mmol) *S*-Methylthiobenzamidiumiodid (**19**) in 50 ml Methanol werden mit 7.31 g (50 mmol) **18** versetzt. Nach 24 h wird das Methanol im Rotationsverdampfer weitgehend abdestilliert und der Rückstand in 60 ml Dichlormethan aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wird durch tropfenweise Zugabe von 60 ml Ether ausgefällt, abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 16.0 g (84%), Schmp. 175 °C (Methanol/Ether). – 60-MHz-¹H-NMR (CD₃OD): δ = 7.83 (mc; 5H), 4.70 (s; 3H), 3.30 (s; 3H), 1.15 (s; 9H). – IR (KBr): 3190, 3020, 1720, 1660, 1560, 1420, 1370, 1330, 1250, 1210, 1155, 850, 785, 755, 725, 690 cm⁻¹.

C₁₃H₂₀IN₃O₂ (377.3) Ber. C 41.39 H 5.34 N 11.14 Gef. C 41.38 H 5.43 N 11.17

*N*²-Methylbenzamirazoniumiodid (**14a**) aus **20**: 3.77 g (10 mmol) **20** werden unter Stickstoff auf 180 °C erhitzt (Gasentwicklung!). Nach ca. 5 min wird die Schmelze abgekühlt und in wenig Methanol gelöst. Man verdünnt mit Chloroform auf das fünffache Volumen und bringt das Produkt durch tropfenweise Zugabe von Ether zur Kristallisation. Die Kristallmasse wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.60 g (93%), Schmp. 162 °C. – 60-MHz-¹H-NMR (CD₃OD): δ = 7.64 (mc; 5H), 4.78 (s; 4H), 2.74 (s; 3H). – IR (KBr): 3320, 3180, 3010, 2920, 1660, 1610, 1365, 1205, 1150, 1070, 940, 920, 910, 785, 695 cm⁻¹.

C₈H₁₂IN₃ (277.1) Ber. C 34.67 H 4.37 N 15.16 Gef. C 34.65 H 4.23 N 14.93

Cyclisierung der substituierten Amidrazone 14a–c mit Ameisensäure zu den 1,2,4-Triazolen 21a–c: Die Umsetzungen wurden entsprechend dem bei Atkinson und Polya¹⁶) angegebenen Verfahren durchgeführt.

Umsetzung des nach Jerchel und Fischer⁹) dargestellten 14a: Aus 3.71 g (20 mmol) **14a** und 4.60 g Ameisensäure erhält man 2.08 g (65%) 1-Methyl-3-phenyl-1*H*-1,2,4-triazol (**21a**) vom Sdp. 110 °C/0.1 Torr, Schmp. 22 °C (Lit.⁹) 23 °C). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.03 (mc; 2H), 7.80 (s; 1H), 7.30 (mc; 3H), 3.66 (s; 3H).

Umsetzung von 14a, dargestellt nach Grashey¹⁰), Lösungsmittel Methanol: Aus 4.20 g (15.2 mmol) **14a** und 3.50 g Ameisensäure erhält man 1.60 g (66%) **21a**, identisch mit der vorstehend dargestellten Substanz.

Umsetzung von **14b**, dargestellt nach Grashey¹⁰, Lösungsmittel Dichlormethan: Aus 2.50 g (9.02 mmol) **14b** und 4.60 g Ameisensäure erhält man 0.91 g (62%) *1-Methyl-5-phenyl-1H-1,2,4-triazol* (**21b**) vom Sdp. 123°C/0.3 Torr, Schmp. 56–59°C (Lit.¹⁶ 57–58°C).

Umsetzung von **14a** (dargestellt über **20**): Aus 2.77 g (10 mmol) **14a** und 2.30 g Ameisensäure erhält man 0.96 g (60%) **21a**, identisch mit obiger Verbindung.

Umsetzung von *N*³-Methylbenzamidrazoniumiodid (**14c**): Aus 5.54 g (20 mmol) **14c** und 4.60 g Ameisensäure erhält man 2.10 g (66%) *4-Methyl-3-phenyl-1,2,4-triazol* (**21c**) vom Schmp. 115–116°C (Lit.¹⁷ 116°C).

*4,6-Dihydro-1-methyl-3-phenyl-1H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester* (**22a**): 2.77 g (10 mmol) **14a** und 2.14 g (10 mmol) **9a** werden in 50 ml Methanol durch Erwärmen gelöst und mit 1.10 g (10.9 mmol) Triethylamin versetzt. Man läßt 16 h bei Raumtemp. stehen und erhitzt anschließend 2–3 h zum Sieden. Bei Abkühlen und Stehenlassen bei Raumtemp. scheiden sich innerhalb von 24 h 1.70 g Rohprodukt ab, das aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.62 g (50%), Schmp. 191°C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.95 (s; 1H), 7.40 (mc; 5H), 3.74 (s; 3H), 3.70 (s; 3H), 3.64 (s; 3H), 3.56 (mc; 2H). – IR (KBr): 3340, 2900, 1670, 1635, 1550, 1445, 1430, 1415, 1375, 1320, 1285, 1245, 1210, 1190, 1160, 1120, 1105, 1075, 1060, 955, 935, 905, 840, 770, 755, 685 cm⁻¹.

C₁₇H₁₇N₃O₄ (327.3) Ber. C 62.38 H 5.23 N 12.84 Gef. C 62.02 H 5.14 N 12.76

*1-Methyl-3-phenyl-1H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester* (**23a**): 3.27 g (10 mmol) **22a** werden in 120 ml Essigsäure durch Erwärmen gelöst und langsam mit 1.43 g (20 mmol) Natriumnitrit versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch 10 min gerührt, dann mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert. Ausb. 1.95 g (60%), Schmp. 205°C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.85 (s; 1H), 8.36 (mc; 2H), 7.40 (mc; 3H), 4.91 (s; 3H), 3.91 (s; 3H), 3.80 (s; 3H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 163.3, 154.4, 154.2, 136.6, 134.4, 130.9, 128.7, 127.6, 105.8, 97.2, 51.6, 51.4, 51.3. – IR (KBr): 2930, 1710, 1685, 1580, 1535, 1480, 1460, 1445, 1410, 1370, 1340, 1275, 1245, 1205, 1175, 1155, 1130, 1065, 1030, 1010, 975, 930, 910, 895, 785, 765, 750, 695, 680, 665, 645 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 503 (2.97), 422 (2.45), 391 (2.35), 333 sh (3.98), 304 (4.50), 289 (4.42), 276 (4.53), 261 sh (4.48), 230 nm (4.20).

Umsetzung von **14b** mit **9a**: 2.77 g (10 mmol) **14b** und 2.14 g (10 mmol) **9a** werden durch Erwärmen in 100 ml Methanol gelöst. Nach 15 min gibt man 2 g Natriumacetat zu und erhitzt 5 d zum Sieden. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert **23a** in Form filziger Nadeln. Ausb. 1.05 g (32%), identifiziert durch Vergleich mit authentischem Material (DC, IR, Schmp.). Durch Einengen zur Trockne und Extraktion des Rückstandes mit heißem Essigsäure-ethylester lassen sich 270 mg (8.3%) *2-Methyl-3-phenyl-2H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester* (**23b**) vom Schmp. 232°C gewinnen. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.88 (s; 1H), 7.55 (mc; 5H), 4.30 (s; 3H), 3.91 (s; 3H), 3.86 (s; 3H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 163.9, 163.3, 152.3, 151.7, 143.9, 139.2, 133.5, 131.0, 129.3, 129.0, 105.8, 105.5, 51.3, 48.5. – IR (KBr): 2990, 2940, 1700, 1575, 1550, 1470, 1410, 1325, 1200, 1175, 1130, 1085, 1060, 1030, 930, 765, 695, 665, 625 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 472 (3.19), 338 (3.70), 324 sh (3.67), 280 sh (4.43), 270 (4.51), 262 nm (4.52).

C₁₇H₁₅N₃O₄ (325.3) Ber. C 62.76 H 4.65 N 12.92 **23a**: Gef. C 62.31 H 4.43 N 13.22
23b: Gef. C 62.81 H 4.42 N 12.71
23c: Gef. C 62.55 H 4.51 N 12.73

4-Methyl-3-phenyl-4H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (23c): Zu 2.77 g (10 mmol) **14c** und 2.14 g (10 mmol) **9a** in 50 ml Methanol gibt man 1.10 g (10.9 mmol) Triethylamin und läßt 16 h bei Raumtemp. stehen. Danach erhitzt man 1 h zum Sieden und erhält eine dunkelbraune Lösung, die i. Vak. eingengt wird; dabei kristallisieren ca. 10% Rohprodukt, das aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert oder besser mittels SC (Kieselgel/Essigsäure-ethylester) gereinigt wird. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge kann die Ausbeute geringfügig erhöht werden. Ausb. 300 mg (9.2%), Schmp. 239°C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.55 (s; 1H), 7.55 (mc; 5H), 4.25 (s; 3H), 3.89 (s; 3H), 3.80 (s; 3H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 163.7, 163.3, 153.2, 149.1, 149.0, 131.3, 130.2, 129.0, 126.7, 108.2, 99.8, 51.8, 51.5, 44.6. – IR (KBr): 2940, 1700, 1575, 1535, 1470, 1390, 1325, 1245, 1200, 1155, 1130, 1070, 1055, 1030, 1010, 995, 965, 935, 895, 765, 700 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 453 (3.13), 326 sh (3.80), 383 (4.47), 273 (4.47), 250 nm (4.36). – Massenspektrum (70 eV): m/e = 325 (100%, M⁺), 294 (54), 191 (26).

Methylierung von 12b: 1.00 g (3.2 mmol) **12b** werden in 30 ml Methanol durch Zugabe von 500 mg (5.0 mmol) Triethylamin gelöst. Man gibt 1.20 g (8.5 mmol) Methyljodid zu und läßt bei Raumtemp. stehen. Man beobachtet eine rasche Farbvertiefung und nach einiger Zeit Kristallisation (1-Methylverbindung **23a**). Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und durch SC (Kieselgel/Ether) aufgetrennt. Man erhält als erste Fraktion 300 mg (29%) **23a**, als zweite Fraktion 50 mg (5%) der 4-Methylverbindung **23c**. Beide Verbindungen wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Die entsprechende 2-Methylverbindung **23b** konnte nicht nachgewiesen werden.

Methylierung von 12a: 2.50 g (10 mmol) **12a** werden in 50 ml Methanol durch Zugabe von 2.00 g (20 mmol) Triethylamin gelöst. Dann gibt man 2.00 g (15.8 mmol) Dimethylsulfat hinzu und läßt 48 h bei Raumtemp. stehen. Das Methanol wird i. Vak. weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, filtriert und durch SC (Kieselgel/Essigsäure-ethylester) aufgetrennt. Man erhält zwei Alkylierungsprodukte, zusammen 1.10 g, was einer Gesamtausbeute von 42% entspricht:

1,3-Dimethyl-1H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (24a): Ausb. 700 mg (27%) vom Schmp. 168°C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.82 (s; 1H), 4.85 (s; 3H), 3.90 (s; 3H), 3.84 (s; 3H), 2.87 (s; 3H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 163.2, 163.1, 156.9, 154.4, 153.9, 131.1, 104.4, 96.5, 51.5, 51.2, 50.9, 23.2. – IR (KBr): 2920, 1685, 1570, 1540, 1480, 1445, 1410, 1365, 1325, 1275, 1245, 1205, 1185, 1140, 1090, 1070, 1025, 995, 965, 945, 920, 860, 785, 755, 650 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 499 (2.99), 312 sh (3.63), 270 (4.67), 222 nm (4.10).

C₁₂H₁₃N₃O₄ (263.2) Ber. C 54.75 H 4.98 N 15.96 **24a:** Gef. C 54.67 H 4.80 N 16.24

24b: Gef. C 54.93 H 4.79 N 15.98

2,3-Dimethyl-2H-cyclopenta[e]-1,2,4-triazin-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (24b): Ausb. 400 mg (15%) vom Schmp. 238°C. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.78 (s; 1H), 4.35 (s; 3H), 3.90 (s; 3H), 3.89 (s; 3H), 2.92 (s; 3H). – ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 163.9, 163.3, 151.6, 150.5, 144.1, 139.5, 105.3, 104.8, 51.4, 51.3, 46.9, 23.2. – IR (KBr): 2930, 1700, 1565, 1465, 1390, 1290, 1245, 1210, 1150, 1090, 1030, 990, 785, 775, 640 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 468 (3.20), 326 sh (3.47), 308 sh (3.68), 294 sh (3.73), 278 (4.48), 268 (4.60), 264 (3.64), 241 nm (4.26).

2-(Hydroxyimino)cyclopentanonhydrazon (26): Zu einer Lösung von 2.27 g (20 mmol) 2-(Hydroxyimino)cyclopentanon (**25**) in 40 ml Ethanol werden unter Rühren in der Kälte 2.00 g (40

mmol) Hydrazinhydrat getropft. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 2.00 g (79%), Schmp. 205 °C (Zers.).

$C_5H_9N_3O$ (127.2) Ber. C 47.23 H 7.13 N 33.05 Gef. C 47.36 H 7.10 N 33.61

*Versuch zur Darstellung von 6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-3-carbonsäure-methylester-4-oxid (27a):* Zu 1.27 g (10 mmol) **26** in 15 ml Methanol tropfte man 1.73 g (10 mmol) Dichlormethoxyessigsäure-methylester in 15 ml Methanol. Es bildete sich eine dunkelviolette, beim Einengen sich schwarz verfärbende, teerige Mischung, aus der kein einheitliches Produkt abgetrennt werden konnte.

*Versuch zur Darstellung von 6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[*e*]-1,2,4-triazin-4-oxid (27b):* 635 mg (5.0 mmol) **26** wurden im Überschuß von Orthoameisensäure-triethylester 6 h zum Sieden erhitzt; ein Großteil von **26** ging dabei in Lösung. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Essigsäure-ethylester/Chloroform 1 : 1, Ethanol) ergab kein Triazinoxid **27b**. Die Reaktionsprodukte zersetzten sich auf der Säule, wie durch DC nachgewiesen wurde.

- 1) VIII. Mitteil.: V. Böhnisch, G. Burzer und H. Neunhoeffler, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1713.
- 2) Auszug aus der Dissertation H.-J. Metz, Techn. Hochschule Darmstadt 1981.
- 3) M. M. Robison, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6254 (1958); A. G. Anderson jr., W. F. Harrison, R. G. Anderson und A. G. Osborne, ebenda **81**, 1255 (1959).
- 4) A. G. Anderson jr. und H. L. Ammon, Tetrahedron **23**, 3601 (1967); A. G. Anderson jr., W. F. Harrison und R. G. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3448 (1963).
- 5) D. J. Cram und R. D. Partos, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1273 (1963).
- 6) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).
- 7) I. Flament, P. Sonnay, B. Willhalm und G. Ohloff, Helv. Chim. Acta **59**, 2314 (1976).
- 8) R. Metzke und P. Schreiber, Chem. Ber. **89**, 2466 (1956).
- 9) D. Jerchel und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **574**, 85 (1951). Das Verfahren von M. R. Atkinson und J. B. Polya, J. Chem. Soc. **1954**, 3319, konnte nicht reproduziert werden.
- 10) R. Grashey, M. Baumann und H. Bauer, Chem.-Ztg. **96**, 224 (1972).
- 11) Private Mitteilung M. Böhm, Techn. Hochschule Darmstadt 1980. S. auch H.-J. Timpe, Z. Chem. **15**, 172 (1975).
- 12) A. Treibs und A. Kuhn, Chem. Ber. **90**, 1691 (1957).
- 13) A. C. Cope, L. L. Estes jr., J. R. Emery und A. C. Haven jr., J. Am. Chem. Soc. **73**, 1199 (1951).
- 14) W. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 965 (1894); **35**, 3201 (1902).
- 15) K. A. Jensen, U. Anthoni, B. Kägi, C. Larsen und C. Th. Pedersen, Acta Chem. Scand. **22**, 1 (1968).
- 16) M. R. Atkinson und J. B. Polya, J. Chem. Soc. **1954**, 3321.
- 17) E. Hoggarth, J. Chem. Soc. **1949**, 1163.

[445/81]