

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, LII¹⁾

Stabile Azomethinimin-Dipole aus Diazoverbindungen und 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen

Wolfgang Theis, Willi Bethäuser und Manfred Regitz *

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 19. Dezember 1983

Die arylsubstituierten Diazoverbindungen **1a–h** reagieren mit den Triazoloidionen **2a–c** bei 20°C in Benzol unter Stickstoffverlust zu den stabilen Azomethinimin-Dipolen **4a–p**. Ihr 1,3-dipolarer Charakter kommt sowohl in der Addition von Methanol und Ethanol (**4d–f** → **5a–f**) als auch in Cycloadditionsreaktionen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**4d, e** → **6a, b**) und Phenylisocyanat (**4d** → **7**) zum Ausdruck. Bisdipole erhält man auf zwei verschiedenen Wegen: Entweder setzt man Bisdiazoverbindungen mit 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion um (**12a, b** + **2 2a** → **13a, b**), oder man wandelt das Bistriazoloidion **14** mit Diazoverbindungen (**1a, c, d** und **i**) in die Bisdipole **15a–d** um. Dipolmomente, Molmassen, IR-, UV-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten sind im Einklang mit den Dipolstrukturen.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, LII¹⁾

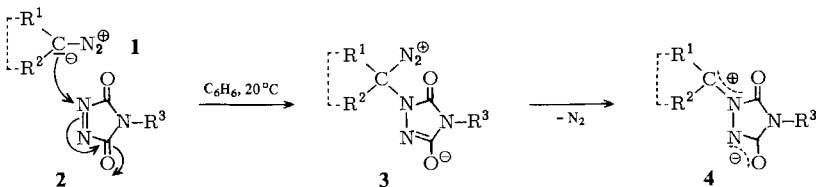
Stable Azomethine Imine Dipoles from Diazo Compounds and 3*H*-1,2,4-Triazole-3,5(4*H*)-diones

The aryl-substituted diazo compounds **1a–h** react with the triazoleiones **2a–c** at 20°C in benzene with loss of nitrogen to the stable azomethine imine dipoles **4a–p**. Their 1,3-dipolar character is revealed in the addition of methanol and ethanol (**4d–f** → **5a–f**) as well as in cycloaddition reactions with dimethyl acetylenedicarboxylate (**4d, e** → **6a, b**) and phenyl isocyanate (**4d** → **7**). Bisdipoles are obtained by two different ways: Either bisdiazo compounds are reacted with 4-phenyl-3*H*-1,2,4-triazole-3,5(4*H*)-dione (**12a, b** + **2 2a** → **13a, b**) or the bistriazoleidone **14** is transformed into the bisdipoles **15a–d** with diazo compounds (**1a, c, d**, and **i**). Dipole moments, molecular weights, IR, UV, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectroscopic data are in agreement with the dipole structures.

Die Reaktivität aliphatischer Diazoverbindungen gegenüber offenkettigen, akzeptor-substituierten Azoverbindungen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, in denen u. a. über die Bildung von Diaziridinen, 1,3,4-Oxadiazolinen, Diacylhydrazonen und Azomethinen berichtet wurde²⁾. Nur sehr spärlich ist dagegen unser Wissen über Reaktionen zwischen 4-substituierten 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen, wie z. B. **2**, mit zwangsläufig *cis*-ständigen Acylgruppen und Diazoverbindungen. In der vorliegenden Arbeit verfolgen wir die Bildung von Azomethinimin-Dipolen aus diesen Reaktionspartnern, die von Stickstoffentwicklung begleitet sein muß³⁾. Zu Beginn unserer Untersuchungen war lediglich bekannt, daß Diazodiphenylmethan⁴⁾ und 9-Diazo-9*H*-fluoren⁵⁾ mit 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (**2a**) zu stabilen Dipolen abreagieren.

Dipole 4

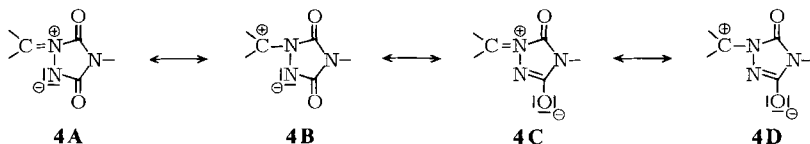
Setzt man die arylsubstituierten Diazoverbindungen **1a – h** in Benzol bei Raumtemperatur mit 4-Phenyl-, 4-*p*-Tolyl- und 4-Methyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (**2a – c**) um, so lassen sich ausschließlich die farbigen Dipole **4a – p** (70 – 91%) isolieren⁶. Die



1	a	b	c	d	e	f	g	h	
R ¹	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	(4)-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅					C ₆ H ₅	
R ²	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	(4)-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	C ₆ H ₅ CO					C ₆ H ₅	
2	a	b	c						
R ³	C ₆ H ₅	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃						
3,4	a	b	c	d	e	f	g		
R ¹	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	(4)-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅						
R ²	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	(4)-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	C ₆ H ₅ CO						
R ³	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		
	h	i	j	k	l	m			
R ¹	C ₆ H ₅				C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			
R ²	C ₆ H ₅ CO				C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO			
R ³	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	(4)-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃			
	n	o	p						
R ¹			C ₆ H ₅						
R ²			C ₆ H ₅						
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃						

eingesetzten Diazoverbindungen sind unter den Bedingungen der Triazoldion-Reaktion stabil, so daß man eine unmittelbare Beteiligung von **2** an der Stickstoffabspaltung annehmen muß; dies kann über eine Diazonium-Zwischenstufe gemäß **3** geschehen, die durch nucleophilen Diazoalkanangriff am elektrophilen Azostickstoff von **2** zustande kommt.

Zur Stabilität der Dipole – sie zersetzen sich erst bei Temperaturen $\geq 129^\circ\text{C}$ – trägt sicher auch die Tatsache bei, daß sowohl positives wie auch negatives Ladungszentrum durch Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten (benachbarter Stickstoff bzw. CO-Gruppe) stabilisiert werden, was in den Grenzformeln **4A** – **4D** zum Ausdruck gebracht ist. Im systematischen Sinne stellen sie nach *Huisgen*⁷⁾ 1,3-Dipole mit interner Oktettstabilisierung dar (**4A** \leftrightarrow **4B**), wobei man allerdings im strengen Sinne die Delokalisierung der negativen Ladung durch die Carbonylgruppe (**4C** \leftrightarrow **4D**) außer Betracht lassen muß. Sehr viel mehr Diazoalkane als hier beschrieben reagieren mit 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen nachweislich unter N_2 -Verlust zu Dipolen, doch sind diese im allgemeinen nur isolierbar, wenn – wie hier – ein Diazoalkansubstituent eine Arylgruppe darstellt⁸⁾. Letzteren muß demnach in den Dipolen **4** auch ein stabilisierender Einfluß zugebilligt werden. Es fällt auf, daß Dipole selbst dann noch stabil sind, wenn sie, wie in **4a** – **c**, **h** und **m**, als Zweitsubstituenten eine Acylgruppe am positiven Kohlenstoff besitzen.



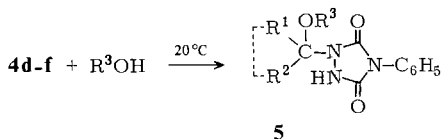
Einen ersten Hinweis auf den Dipolcharakter der aus **1** und **2** erhaltenen Produkte gibt deren Farbe: Sie sind gelb, orange, rot oder violett (s. Tab. 1) und zeigen naturgemäß neben UV-Banden auch Absorptionen im sichtbaren Bereich (s. Tab. 2). Diese Eigenschaft wäre unvereinbar mit einer isomeren Diaziridinstruktur (**4B**, Ringschluß zwischen den Ladungszentren). Da die Elektronenstoßionisation zur massenspektrometrischen Molmassenbestimmung der Dipole ungeeignet ist, wurde diese mit korrektem Ergebnis modellhaft für **4d** mit Hilfe der „Desorptionen Chemischen Ionisation (DCI)“ durchgeführt⁹⁾; ferner liegen für **4d** – **g** dampfdruckosmometrische Molmassenermittlungen vor, so daß dimere Strukturen ausgeschlossen werden können. Schließlich sprechen auch die nach dem Verfahren von *Hedestrand*¹⁰⁾ in Dioxan für einige Azomethinimine bestimmten Dipolmomente (**4c**: 5.4, **4d**: 5.3, **4f**: 6.3, **4g**: 5.0, **4o**: 7.5 D) für unseren Strukturvorschlag.

Einem interessanten Effekt begegnet man in den IR-Spektren (KBr) der Dipole. Relativ zu den Triazoldionen (**2a**: 1760, 1780; **2b**: 1766, 1784; **2c**: 1750, 1785 cm^{-1}) findet man intensive Absorptionen einerseits bei tieferen (1710 – 1731 cm^{-1}) andererseits bei höheren Wellenzahlen (1772 – 1838 cm^{-1}) für die 3- bzw. 5-ständige CO-Gruppe (s. Tab. 2, dort weitere Absorptionen). Dies läßt erkennen, daß auch der Carbonylsauerstoff negative Ladung besitzt (vgl. **4C** \leftrightarrow **4D**) und N-1 als Elektronendonator für den positiven Kohlenstoff (**4B** \leftrightarrow **4C**) fungiert und damit die Carbonamid-Mesomerie verlorenght.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a–p** treten die erwarteten Resonanzen auf (s. Tab. 3), sie geben aber keine weiteren Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse der Dipole; wesentlich informativer sind dagegen deren $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 3). Bei den Azomethinimin-Dipolen **4d, f, g** und **o** tritt der ursprüngliche Diazokohlenstoff bei $\delta = 149.6\text{--}159.3$ in Resonanz, also in dem für Azomethin-Kohlenstoffe typischen Bereich¹¹⁾. Die Grenzformeln **4A** bzw. **4C** tragen also sehr wesentlich zur Beschreibung des Bindungszustandes bei. Zu tieferem Feld sind die entsprechenden Absorptionen von **4a–c, h** und **m** verschoben ($\delta = 161.0\text{--}188.1$), was sicher den am positiven Kohlenstoffzentrum stehenden Aroylgruppen zuzuschreiben ist. Auch diese Absorptionen liegen bei noch recht hohem Feld, wenn man etwa das Dimethylphenylcarbenium-Ion ($\delta = 256$)¹²⁾ zum Vergleich heranzieht. Schließlich absorbieren die Carbonylkohlenstoffe des Heteroringes der Azomethinimin-Dipole bei verschiedenem Feld ($\delta = 144.7\text{--}157.5$, s. Tab. 3); durch ihr unterschiedliches Relaxationsverhalten sowie verschiedene Signalintensitäten unterscheiden sie sich deutlich von den Azomethinkohlenstoffen.

Reaktionen der Dipole **4**

In vollem Einklang mit ihrem dipolaren Charakter addieren **4d–f** glatt Methanol und Ethanol zu den Urazolen **5a–f** (53–88%). Ihre IR-Spektren (KBr) zeigen breite NH-Absorptionen zwischen 3240 und 3450 cm^{-1} , die auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) auftauchen ($\delta = \approx 9\text{--}11$) und beim Deuterieren mit D_2O verschwinden (s. Tab. 5, dort weitere Daten).

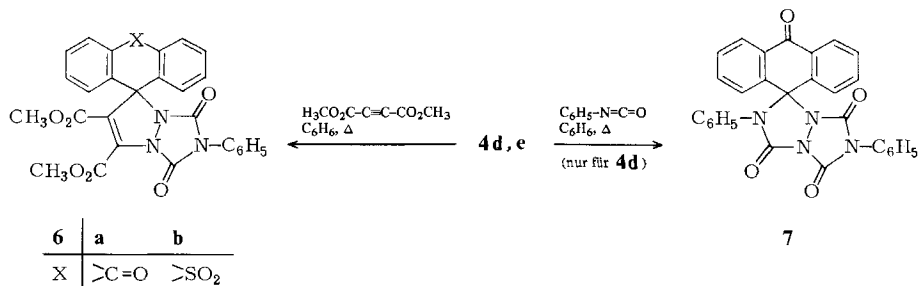


5	a	b	c	d	e	f
R^1						
R^2						
R^3	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5

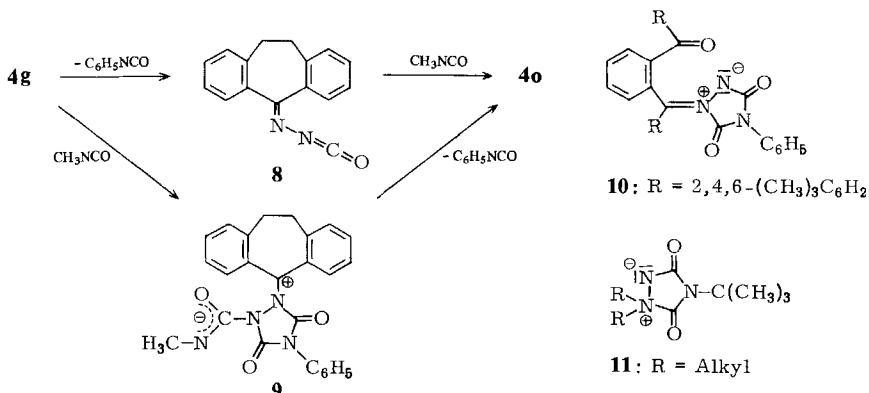
Beispielhaft wurden einige Cycloadditionsreaktionen mit Dipolarophilen ausgeführt. So erhält man aus den Dipolen **4d** und **e** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem Benzol die Spiroheterocyclen **6a** und **b**; unter den gleichen Bedingungen reagiert **4d** mit Phenylisocyanat zu **7**.

Korrekte elementaranalytische Daten sowie passende spektroskopische Werte sind im Einklang mit der Konstitution der Spirocyclen (s. experimenteller Teil). Ein exemplarisch für **6a** aufgenommenes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt den Spirokohlenstoff bei $\delta = 70.0$. Die zu **7** führende Orientierung von Dipol und Dipolarophil entspricht den

Polaritäten beider Partner (s. hierzu auch Lit.⁵⁾ sowie ⁷⁾); sie läßt sich aber nicht exakt belegen.



Außerhalb der üblichen Norm vollzieht sich die Umsetzung von **4g** mit überschüssigem Methylisocyanat: anstelle des erwarteten spirocyclischen Adduktes entsteht unzweifelhaft das bereits aus **1g** und **2c** erhaltene Azomethinimin **4o**.



Für den formalen Austausch von der Phenyl- gegen die Methylisocyanat-Einheit lassen sich zwei Wege diskutieren, zwischen denen keine Entscheidung getroffen wurde.

a) Dipol **4g** zerfällt unter den thermischen Bedingungen in Phenylisocyanat und *N*-Isocyanatoimin **8**, das seinerseits [3 + 2]-Cycloaddition mit Methylisocyanat zu **4o** eingeht.

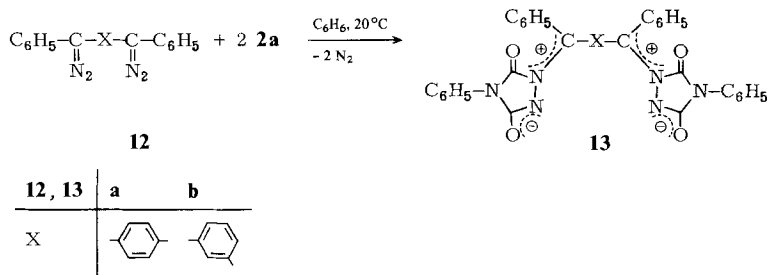
b) Dipol **4g** addiert im anionischen Molekülteil Methylisocyanat zum dipolaren Intermediat **9**, von dem dann Ringschluß und Phenylisocyanat-Freisetzung ausgehen.

Durchaus vergleichbare Reaktionen an anderen Systemen sind literaturbekannt: So findet man „Phenyl/Naphthyl-Austausch“ beim Behandeln von **10** mit α -Naphthylisocyanat¹³⁾ sowie „*tert*-Butyl/Phenyl-Austausch“ bei der Umsetzung von **11** mit Phenylisocyanat¹⁴⁾.

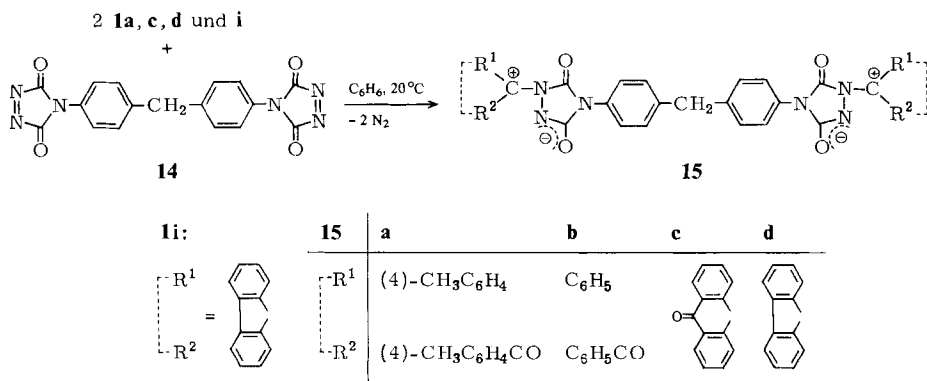
Bisdipole

Zur Herstellung von Bisazomethinimin-Dipolen bedienen wir uns zweier Prinzipien: Einmal wurden Bisdiazoverbindungen mit einem Monotriazoldion, zum andern ein Bistriazoldion mit Monodiazoverbindungen jeweils im Verhältnis 1 : 2 umgesetzt.

So erhält man aus den Bis(diazomethyl)benzolen **12a** und **b** und **2a** in Benzol bei 20°C in hohen Ausbeuten die orangefarbenen Bisdipole **13a** und **b**.



Elementaranalytische und spektroskopische Daten (s. experimenteller Teil) stehen im Einklang mit den Dipolstrukturen. Interessanterweise tritt der Azomethinkohlenstoff im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) der Bisdipole **13a** und **b** bei $\delta = 199.1$ auf, d. h. bei tieferem Feld als bei allen Monodipolen des Typs **4**; der Benzylkohlenstoff hat also an Carbeniumcharakter gewonnen.



Weitere Bisazomethinimin-Dipole **15** resultieren aus der Umsetzung der Diazoverbindungen **1a, c, d** und **i** mit dem Bistriazoldion **14**; auch diese sind analytisch und spektroskopisch abgesichert (s. Tab. 6 und 7). Herausgegriffen seien die Methylenignuets der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) bei $\delta = 4.02$ sowie die ^{13}C -NMR-Absorptionen (CDCl_3) der Azomethinkohlenstoffe von **15a** und **b** ($\delta = 194.9$ bzw. 190.2), die erneut – relativ zu **4a** und **c** – tieffeldverschoben sind.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung. – Frau *M. Alester* schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 bzw. FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit $1^\circ\text{C}/\text{min}$). – IR-Spektren: Beckman IR-20A. – UV-Spektren: CMR 10, Zeiss. – ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei.

Tab. 1. Analytische Daten der Dipole **4a** – **p**

	Ausb. [$\%$]	Zers.-P. [$^{\circ}$ C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse) ^{a)}	Analyse ^{b)} C H N
-1,2,4-triazolidin-1-id				
3,5-Dioxo-2-(2-oxo-1,2-di- <i>p</i> -tolylethylid)-4-phenyl-	81	129 (orange)	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ (397.4)	Ber. 72.53 4.82 10.57 Gef. 71.5 4.98 10.6
2-[1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl]-3,5-dioxo-4-phenyl-	74	144 (orange)	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₅ (429.4)	Ber. 67.13 4.46 9.79 Gef. 65.7 4.59 9.8
3,5-Dioxo-2-(2-oxo-1,2-diphenylethylid)-4-phenyl-	82	170 (gelb)	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ (369.4)	Ber. 71.53 4.09 11.38 Gef. 70.8 4.34 11.6
2-(9,10-Dihydro-10-oxo-9-anthracenylid)-3,5-dioxo-4-phenyl-	87	149 (violett)	C ₂₂ H ₁₃ N ₃ O ₃ (367.4)	Ber. 71.93 3.57 11.14 Gef. 71.9 3.85 11.3
3,5-Dioxo-4-phenyl-2-(9 <i>H</i> -thioxanthen-9-ylid)-...-10,10-dioxid	78	170 (orange)	C ₂₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (403.4)	Ber. 62.52 3.25 10.42 Gef. 61.1 3.29 10.1
2-(5 <i>H</i> -Dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5-ylid)-3,5-dioxo-4-phenyl-	82	191 (orangerot)	C ₂₂ H ₁₃ N ₃ O ₂ (365.4)	Ber. 75.60 4.14 11.50 Gef. 75.4 4.32 11.6
2-(10,11-Dihydro-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5-ylid)-3,5-dioxo-4-phenyl-	91	176 (orange)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ (367.4)	Ber. 75.19 4.66 11.44 Gef. 75.1 4.80 11.5
3,5-Dioxo-2-(2-oxo-1,2-diphenylethylid)-4- <i>p</i> -tolyl-	82	165 (orange)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₃ (383.4)	Ber. 72.05 4.47 10.96 Gef. 72.3 4.64 11.1
2-(9,10-Dihydro-10-oxo-9-anthracenylid)-3,5-dioxo-4- <i>p</i> -tolyl-	86	152 (violett)	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ (381.4)	Ber. 72.43 3.96 11.02 Gef. 72.1 4.12 11.2
3,5-Dioxo-2-(9 <i>H</i> -thioxanthen-9-ylid)-4- <i>p</i> -tolyl-...-10,10-dioxid	81	180 (rot)	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (417.4)	Ber. 63.30 3.62 10.07 Gef. 62.6 3.72 9.7
2-(10,11-Dihydro-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5-ylid)-3,5-dioxo-4- <i>p</i> -tolyl-	72	158 (gelb)	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ (381.4)	Ber. 75.57 5.02 11.02 Gef. 74.5 5.10 10.7
2-(Diphenylmethylid)-3,5-dioxo-4- <i>p</i> -tolyl-	76	166 (dunkelrot)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ (355.4)	Ber. 74.35 4.82 11.82 Gef. 73.9 4.86 11.8
4-Methyl-3,5-dioxo-2-(2-oxo-1,2-diphenylethylid)-	82	160 (orangerot)	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ (307.3)	Ber. 66.45 4.26 13.67 Gef. 65.9 4.39 13.4
4-Methyl-3,5-dioxo-2-(9 <i>H</i> -thioxanthen-9-ylid)-...-10,10-dioxid	70	189 (rot)	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄ S (341.4)	Ber. 56.30 3.25 12.31 Gef. 55.9 3.61 11.9
2-(10,11-Dihydro-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5-ylid)-4-methyl-3,5-dioxo-	79	185 (gelb)	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₂ (305.3)	Ber. 70.81 4.95 13.76 Gef. 70.4 5.03 13.8
2-(Diphenylmethylid)-4-methyl-3,5-dioxo-	84	196 (orangerot)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ (279.3)	Ber. 68.81 4.69 15.05 Gef. 68.2 4.75 15.5

^{a)} Die folgenden Molmassen wurden dampfdruckosmetrisch bestimmt (CH₂Cl₂): **4d**: 365.0; **4e**: 411.1; **4f**: 364.0; **4g**: 368.0. – ^{b)} Die Dipole sind ver- gleichsweise schwer verbrennbar, was nicht immer zu optimalen Analysenwerten führt.

Tab. 2. IR- und UV(VIS)-spektroskopische Daten der Dipole **4a-p**

4	IR (KBr) [cm^{-1}]					UV [nm] ^{a)}
	$\nu_{\text{(CH)}}$	$\nu_{\text{(C=O)}}$	$\nu_{\text{(C=C)}}$	$\nu_{\text{(N-R)}}$	$\nu_{\text{(CO-N)}}$	λ_{max} (lgE)
a	2920–3060	1674 1727 1804	1573 1604	1500	1392	268 (4.2) 425 (3.9)
b	2850–3100	1658 1711 1794	1573 1598	1500	1391 1423	296 (4.3) 437 (3.9)
c	3065	1676 1727 1813	1568 1581 1597	1501	1396 1420	255 (4.1) 420 (3.9)
d	3060	1660 1718 1772	1590	1500	1386	360 (2.9) 505 (3.1)
e	3020–3100	1715 1815	1573	1500	1387	460 (3.9) 355 (3.7) 270 (3.7)
f	3060	1710 1790	1594	1498	1375	258 (2.6) 430 (2.8)
g	2850–3100	1710 1805	1600	1498	1383	345 (2.9) 407 (3.0)
h	3060	1671 1723 1792	1579 1593	1510	1393	b)
i	3063	1666 1718 1779	1588	1512	1385	b)
j	3020–3090	1731 1835	1585	1510	1400	b)
k	2850–3050	1710 1801	1600	1515	1394	b)
l	2950–3050	1718 1795	1600	1520	1400	b)
m	3079	1677 1721 1816	1600	1440	1390	b)
n	2870–3100	1720 1838	1578	1448	1392	b)
o	2850–3180	1711 1808	1598	1445	1382	255 (2.9) 270 (2.9) 405 (3.0)
p	2920–3060	1715 1810	1592	1450	1397	b)

a) **4a-c** in CH_2Cl_2 , **4d-g** und **o** in CHCl_3 . – b) Auf die Messung der UV-Spektren wurde verzichtet.

Ausgangsverbindungen: Alle Diazoverbindungen sind literaturbekannt: **1a**¹⁵⁾, **1b**¹⁶⁾, **1c**¹⁷⁾, **1d**¹⁸⁾, **1e**¹⁸⁾, **1f**¹⁹⁾, **1g**²⁰⁾, **1h**²¹⁾, **1i**²²⁾, **12a**²³⁾, **12b**²⁴⁾. Die Triazoldione **2a**²⁵⁾, **2c**²⁶⁾ und **14**²⁷⁾ sind bekannt.

4-p-Tolyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (2b): Zu der auf 0 °C gekühlten Suspension von 3.82 g (20.0 mmol) 4-p-Tolylurazol²⁸⁾ in 200 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren portionsweise 7.12 g (40.0 mmol) N-Bromsuccinimid. Man rührt noch 1 h bei 0 °C, extrahiert die rote Lösung

Tab. 3. NMR-Spektroskopische Daten der Dipole 4a–p

4	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm) Aromaten-H	Sonstige Signale	Aromaten-C	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm) >C–N< CO-Imid	Sonstige Signale
a	7.25–7.60 (m, 9H, Aroyl/N-Phenyl), 7.71–8.63 (AA'XX'-System, 4H, ⊕C-Aryl)	2.40, 2.46 (s, 6H, CH ₃)	125.3–134.3	187.0	146.4, 147.6
b	6.87–7.65 (m, 9H, Aroyl/N-Phenyl), 7.81–8.80 (AA'XX'-System, 4H, ⊕C-Aryl)	3.84, 3.93 (s, 6H, OCH ₃)	113.7–115.5, 125.5–137.9, 165.3, 165.9	161.0	146.5, 151.2
c	7.34–7.38 (m, 10H, Benzoyl/N-Phenyl), 7.91–8.78 (m, 5H, ⊕C-Phenyl)	–	125.2–135.2	188.0	144.7, 150.5
d	7.20–8.50 (m, 13H)	–	124.5–137.5	150.4	153.3, 154.1
e	7.00–8.70 (m, 13H)	–	a)		
f	7.30–8.30 (m, 13H)	7.20 (s, 2H, olefin. H)	125.4–134.0	149.6	150.2, 157.5
g	6.90–8.25 (m, 13H)	2.70–3.65 (AA'BB'-System, 4H, 10-, 11-H)	125.0–139.0	157.5	149.9, 155.2
h	7.17–7.70 (m, 9H, Benzoyl/N-Tolyl), 7.86–8.70 (m, 5H, ⊕C-Phenyl)	2.32 (s, 3H, CH ₃)	125.3–139.4	187.9	154.0, 156.0
i	7.18–8.50 (m, 12H)	2.33 (s, 3H, CH ₃)	a)		
j	7.20–8.20 (m, 12H)	2.36 (s, 3H, CH ₃)	a)		
k	7.10–8.05 (m, 12H)	2.33 (s, 3H, CH ₃), 3.15 (s, 4H, 10-, 11-H)	c)		
l	6.90–8.22 (m, 14H)	2.30, 2.34 (s, 3H, CH ₃)	c)		
m	7.27–7.65 (m, 5H, Benzoyl), 7.75–8.60 (m, 5H, ⊕C-Phenyl)	2.97, 3.12 (s, 3H, CH ₃)	129.1–135.4	188.1	147.0, 151.8
n	7.30–8.20 (m, 8H)	3.24 (s, 3H, CH ₃)	a)		26.5 (CH ₃), 198.0 (CO-Benzoyl)
o	7.15–8.20 (m, 8H)	2.75–3.65 (AA'BB'-System, 4H, 10-, 11-H), 3.12 (s, 3H, CH ₃)	125.8–139.0	159.3	151.2, 154.5
p	7.16–8.12 (m, 10H)	2.82, 3.15 (s, 3H, CH ₃)	c)		26.2 (CH ₃), 31.5, 33.1 (C-10/C-11)

a) Wegen Schwerlöslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. – b) Die olefinischen Kohlenstoffe sind nicht von Aromaten-C zu separieren. – c) Auf die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums wurde verzichtet.

viermal mit je 50 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und dampft bei 30°C/20 Torr ein. Ausb. 3.50 g (93%) **2b** als purpurfarbene Kristalle vom Zers.-P. 159–162°C (Sublimation bei 80°C/0.02 Torr). – IR (KBr): 1784, 1766 cm⁻¹ (C=O).

C₉H₇N₃O₂ (189.2) Ber. C 57.13 H 3.73 N 22.21 Gef. C 57.0 H 3.88 N 22.4

Dipole

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dipole 4a – p: Zu 20 mmol Diazoverbindung **1a – h** in 100 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. während 5 h 20 mmol Triazoldion **2** in 200 ml Benzol, wobei die Dipole **4d – g, i – k, n** und **o** auskristallisieren. Sie werden abgesaugt und mehrmals mit je 20 ml Ether gewaschen. Im Fall der Dipole **4a – c, h, l, m** und **p** wird das Lösungsmittel bei 30°C/20 Torr entfernt und der Rückstand mehrmals mit je 20 ml Ether digeriert. Alle Dipole stellen farbige Pulver dar und fallen analysenrein an. Analytische Daten s. Tab. 1, IR-, UV-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten s. Tab. 2 und 3.

Reaktionen der Dipole

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Dipole 4d – f mit Methanol: 5.0 mmol Dipol **4d – f** werden in 50 ml Methanol 10 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich unter Entfärbung die Urazole **5a – c** abscheiden. Nach Absaugen wird mit 10 ml Methanol gewaschen und aus den in Tab. 4 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Die analytischen Werte sind in Tab. 4, die spektroskopischen Daten in Tab. 5 zusammengestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Dipole 4d – f mit Ethanol: 5.0 mmol Dipol **4d – f** werden in 20 ml Dichlormethan/10 ml Ethanol 15 min bei Raumtemp. gerührt, bei 30°C/20 Torr bis auf etwa die Hälfte eingengt und langsam mit 10 ml Ether versetzt, wobei die Urazole **5d – f** auskristallisieren. Nach Absaugen wird mit 10 ml Ethanol gewaschen und aus den in Tab. 4 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Die analytischen Werte sind in Tab. 4, die spektroskopischen Daten in Tab. 5 zusammengestellt.

2',4',10-Trioxo-3'-phenylspiro[anthracen-9(10H),6'-[1,3,5]triazabicyclo[3.3.0]oct-[7]en]-7',8'-dicarbonsäure-dimethylester (6a): 1.00 g (2.74 mmol) **4d** werden mit 1.42 g (10.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 150 ml Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung entfärbt. Nach Abkühlen und Eindampfen bei 30°C/20 Torr verbleibt rohes **6a**. Ausb. 0.72 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 235°C (aus Aceton). – IR (KBr): 2950–3060 (CH), 1670, 1740, 1790 (CO), 1585, 1600 (C=C), 1495 (N-Phenyl), 1390 cm⁻¹ (CO–N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.35, 4.05 (jeweils s, 6H, OCH₃), 7.30–8.50 (m, 13H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 52.4, 54.3 (C-Methyl), 70.0 (spiro-C), 120.3–138.7 (Aromaten-C), 146.9, 148.3 (CO-Imid), 158.3, 159.9 (CO-Ester), 181.8 (CO-Anthron).

C₂₈H₁₉N₃O₇ (509.5) Ber. C 66.01 H 3.72 N 8.25 Gef. C 65.7 H 4.02 N 8.3

2',4'-Dioxo-3'-phenylspiro[9H-thioxanthen-9,6'-[1,3,5]triazabicyclo[3.3.0]oct-[7]en]-7',8'-dicarbonsäure-dimethylester-10,10-dioxid (6b): Aus 1.00 g (2.43 mmol) **4e** und 1.42 g (10.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhält man analog **6a** (vorstehend) 0.64 g (48%) farbloses **6b** vom Zers.-P. 263°C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 2960–3060 (CH), 1715, 1744, 1770, 1790 (CO), 1625 (C=C), 1494 (N-Phenyl), 1396 (CO–N), 1160, 1300 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.40, 4.00 (jeweils s, 6H, OCH₃), 7.30–8.30 (m, 13H, Aromaten-H).

C₂₇H₁₉N₃O₈S (545.4) Ber. C 59.45 H 3.51 N 7.70 Gef. C 59.3 H 3.59 N 7.8

3',7'-Diphensylspiro[anthracen-9(10H),2'-[1,3,5,7]tetraazabicyclo[3.3.0]octan]-4',6',8',10-tetron (7): 1.85 g (5.00 mmol) **4d** werden mit 2.38 g (20.00 mmol) Phenylisocyanat in 200 ml Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung entfärbt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 0.70 g einer nicht identifizierten blaßgelben Verbindung (Schmp. > 300°C) abfiltriert und das Filtrat bei 30°C/20 Torr auf etwa 50 ml eingengt. Nach 24 h erhält man 0.51 g (21%) **7** als hellgelbe

Tab. 4. Analytische Daten der Urazole 5a-f

	Ausbeute [%]	Zers.-P. [°C] (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion				
1-(9,10-Dihydro-9-methoxy-10-oxo-9-anthracenyl)-	53	206 (Chloroform)	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₄ (399.4)	Ber. 69.10 4.29 10.50 Gef. 68.7 4.46 10.4
1-(9-Methoxy-9H-thioxanthen-9-yl)-...-10,10-dioxid	83	226 (Chloroform)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅ S (435.5)	Ber. 60.60 3.93 9.60 Gef. 60.6 4.09 9.5
1-(5-Methoxy-5H-dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5-yl)-	81	187 (Methanol)	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ (397.4)	Ber. 72.50 4.81 10.57 Gef. 71.9 4.85 10.8
1-(9-Ethoxy-9,10-dihydro-10-oxo-9-anthracenyl)-	76	193 (Chloroform)	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₄ (413.4)	Ber. 69.72 4.63 10.16 Gef. 69.8 4.79 10.0
1-(9-Ethoxy-9H-thioxanthen-9-yl)-...-10,10-dioxid	80	208 (DMF/Ether)	C ₂₃ H ₁₈ N ₃ O ₅ S (449.5)	Ber. 61.46 4.26 9.35 Gef. 61.0 4.36 9.4
1-(5-Ethoxy-5H-dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5-yl)-	88	214 (DMSO/Ether)	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ (411.5)	Ber. 72.98 5.14 10.21 Gef. 72.4 5.18 10.1

Tab. 5. Spektroskopische Daten der Urazole 5a-f

5	Lösungsmittel	¹ H-NMR (δ in ppm) OCH ₃ bzw. CH ₃ OCH ₂	NH ^{a)}	Sonstige Signale	IR (KBr) [cm ⁻¹]
a	CDCl ₃	3.02 (s)	-	7.10-8.40 (m, 13 H, Aromaten-H)	3240 (NH), 2840-2930 (CH), 1660, 1715, 1775 (C=O), 1590, 1600 (C=C), 1500 (N-Phenyl), 1410 (CO-N)
b	CDCl ₃ /[D ₆]DMSO (1:1)	3.30 (s)	-	7.10-8.20 (m, 13 H, Aromaten-H)	3440 (NH), 3060 (CH), 1705, 1770 (C=O), 1502 (N-Phenyl), 1430 (CO-N), 1169, 1308 (SO ₂)
c	CDCl ₃ /[D ₆]DMSO (1:1)	3.70 (s)	-	7.20 (s, 2 H, olefin. H), 7.22-8.00 (m, 13 H, Aromaten-H)	1600 (C=C), 1500 (N-Phenyl), 1430 (CO-N)
d	CDCl ₃	3.09 (q)	1.13 ^{b)} (t)	7.20-8.20 (m, 13 H, Aromaten-H)	3450 (NH), 2890-3065 (CH), 1670, 1705, 1770 (C=O), 1598 (C=C), 1500 (N-Phenyl), 1420 (CO-N)
e	[D ₆]DMSO	3.38 (q)	1.10 ^{b)} (t)	7.00-8.10 (m, 13 H, Aromaten-H)	3440 (NH), 2900-3070 (CH), 1695, 1763 (C=O), 1502 (N-Phenyl), 1442 (CO-N), 1170, 1304 (SO ₂)
f	[D ₆]DMSO	3.80 (q)	1.50 ^{b)} (t)	7.10-8.10 (m, 15 H, Aromaten-H und olefin. H)	3420 (NH), 2860-3100 (CH), 1690, 1772 (C=O), 1495 (N-Phenyl), 1420 (CO-N)

a) Verschwindet beim Deutieren mit D₂O. - b) Nicht separierbar, da von Aromatensignalen überlagert. - ^{c)} ³J_{H,H} = 6.0 (5d), 7.0 (5e), 6.4 Hz (5f).

Tab. 6. Analytische Daten der Bisdipole **15a-d**

4,4'-(Methylen-di-4,1-phenylen)-	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
-bis[3,5-dioxo-2-(2-oxo-1,2-di- <i>p</i> -tolylethyl)-1,2,4-triazolidin-1-id]	75	157 (orange-gelb)	C ₄₉ H ₃₈ N ₆ O ₆ (806.9)	Ber. 72.94 4.75 10.42 Gef. 72.3 5.15 10.5
-bis[3,5-dioxo-2-(2-oxo-1,2-diphenylethyl)-1,2,4-triazolidin-1-id]	74	181 (gelb)	C ₄₅ H ₃₀ N ₆ O ₆ (750.8)	Ber. 71.99 4.03 11.19 Gef. 72.2 4.40 10.4
-bis[2-(9,10-dihydro-10-oxo-9-anthracenyl)-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-id]	83	165 (violett)	C ₄₅ H ₂₆ N ₆ O ₆ (746.7)	Ber. 72.38 3.51 11.26 Gef. 72.7 3.85 11.2
-bis[2-(9 <i>H</i> -fluoren-9-yl)-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-id]	77	180 (dunkelrot)	C ₄₃ H ₂₆ N ₆ O ₄ (690.7)	Ber. 74.78 3.79 12.17 Gef. 74.2 4.07 12.2

Tab. 7. Spektroskopische Daten der Bisdipole **15a-d**

15	IR (KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)		¹³ C-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)			
	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(C=C)}$	Aromaten-H	Sonstige Signale	Aromaten-C	>C=N<	CO-Imid	Sonstige Signale
a	2920 bis 3050	1720 1570 1602 1855	7.10-7.60 (m, 16H), 7.70-8.65 (AA'XX'-System, 8H, C [⊕] -Aryl)	2.40, 2.45 (jeweils s, 12H, CH ₂), 4.02 (s, 2H, CH ₂ -Brücke)	125.8 bis 136.6	194.9	141.1 146.4	21.2, 21.9 (CH ₃), 41.0 (CH ₂ -Brücke)
b	3000 bis 3100	1740 1577 1596 1854	6.95-7.57 (m, 28H)	4.02 (s, 2H, CH ₂ -Brücke)	100.6, 105.1, 125.9 bis 141.4	190.2	147.1 154.4	41.1 (CH ₂ -Brücke), 199.5 (CO-Benzoyl)
c	2880 bis 3100	1671 1589 1718 1779	7.15-8.50 (m, 24H)	4.02 (s, 2H, CH ₂ -Brücke)				a)
d	2920 bis 3090	1717 1598 1770 1607	6.85-7.55 (m, 24H)	4.02 (s, 2H, CH ₂ -Brücke)				a)

a) Wegen Schwerlöslichkeit konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Kristalle vom Zers.-P. 285 °C (aus Benzol). – IR (KBr): 3000–3100 (CH), 1675, 1755, 1812 (CO), 1590, 1600 (C=C), 1490 (*N*-Phenyl), 1400 cm⁻¹ (CO-N). – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO, 1:1): δ = 6.55–8.60 (m, Aromaten-H).

C₂₉H₁₈N₄O₄ (486.5) Ber. C 71.60 H 3.73 N 11.50 Gef. C 71.5 H 3.94 N 11.5

4o aus **4g** und *Methylisocyanat*: 0.60 g (1.63 mmol) **4g** in 30 ml Benzol/7 ml Methylisocyanat werden 12 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die Farbe von Orange nach Gelb umschlägt. Nach Abkühlen und Einengen bei 30 °C/20 Torr erhält man 0.48 g (96%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 185 °C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **1g** und **2c** erhaltenen Dipol.

Bisdipole

2,2'-[1,4-Phenylenbis(phenylmethyl)]bis(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-id) (**13a**): Zu der Lösung von 0.45 g (1.48 mmol) **12a** in 130 ml Benzol tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.56 g (3.00 mmol) **2a** in 90 ml Benzol und dampft nach weiteren 30 min bei 30 °C/20 Torr ein. Der Rückstand wird mehrmals mit je 20 ml Ether behandelt, wobei man 0.71 g (80%) **13a** als orangefarbenes Pulver vom Zers.-P. 145 °C erhält. – IR (KBr): 3020–3100 (CH), 1719, 1781 (CO), 1598 (C=C), 1500 (*N*-Phenyl), 1411 cm⁻¹ (CO-N). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 253 (3.9), 320 (2.7), 447 nm (3.8). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.10–7.78 (m, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.6–138.3 (Aromaten-C), 153.2, 154.2 (CO-Imid), 199.1 (C[⊖]-N[⊖]).

C₃₆H₂₄N₆O₄ (604.6) Ber. C 71.51 H 4.00 N 13.90 Gef. C 71.6 H 4.76 N 13.7

2,2'-[1,3-Phenylenbis(phenylmethyl)]bis(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-id) (**13b**): Aus 0.43 g (1.42 mmol) **12b** und 0.53 g (2.84 mmol) **2a** erhält man analog **13a** (vorstehend) 0.76 g (88%) **13b** als oranges Kristallpulver vom Zers.-P. 138 °C. – IR (KBr): 3000–3090 (CH), 1732, 1773 (CO), 1598 (C=C), 1500 (*N*-Phenyl), 1398, 1411 cm⁻¹ (CO-N). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 250 (3.8), 320 (3.4), 443 nm (3.5). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.10–7.78 (m, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.5–137.3 (Aromaten-C), 153.0, 154.8 (CO-Imid), 199.1 (C[⊖]-N[⊖]).

C₃₆H₂₄N₆O₄ (604.6) Ber. C 71.51 H 4.00 N 13.90 Gef. C 70.5 H 4.46 N 13.8

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Bisdipole 15a–d: Zu 10.00 mmol Diazoverbindung **1a**, **c**, **d** und **i** in 50 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. innerhalb 2 h 1.82 g (5.00 mmol) Bis(triazoldion) **14** in 100 ml Benzol, wobei **15c** und **d** unmittelbar aus der Reaktionslösung auskristallisieren. Sie werden abgesaugt und mehrmals mit je 30 ml Ether nachgewaschen. Im Fall von **15a** und **b** wird das Lösungsmittel bei 30 °C/20 Torr entfernt und der Rückstand mehrmals mit je 30 ml Ether digeriert. Die analytischen Werte sind in Tab. 6, die spektroskopischen Daten in Tab. 7 zusammengestellt.

- 1) LI. Mitteil.: M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz, *Tetrahedron* **1984** (im Druck).
- 2) Zusammenfassungen: E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 372 (1966); I. K. Korobizina und L. L. Rodina, *Z. Chem.* **20**, 172 (1980).
- 3) Kurzmitteilung: W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2535.
- 4) G. F. Bettinetti und L. Capretti, *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 33 (1965).
- 5) W. Ried und S. H. Lim, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1141.
- 6) Unabhängig von uns (vgl. Lit.³⁾) wurde kürzlich der Dipol **4d** sowie einige weitere arylsubstituierte Vertreter des gleichen Typs auch von anderer Seite beschrieben: I. K. Korobizina, L. L. Rodina und A. V. Lorkina, *Zh. Org. Khim.* **18**, 1119 (1982) [*Chem. Abstr.* **97**, 109936p (1982)] sowie L. L. Rodina, A. V. Lorkina und I. K. Korobizina, *Zh. Org. Khim.* **18**, 1986 (1982) [*Chem. Abstr.* **98**, 16625s (1983)].
- 7) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).

- 8) Die aus Phosphoryl- und Carbonyldiazoverbindungen mit Wasserstoff oder Alkylgruppen als Zweitsubstituenten und Triazoldionen entstehenden Dipole sind nicht mehr isolierbar, können aber durch Abfangreaktionen mit Ethanol gemäß **4** → **5** nachgewiesen werden: *W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, Tetrahedron* **1984** (im Druck).
- 9) Zur Methode s. *U. Rapp, G. Meyerhoff und G. Dielmann, Österr. Z. Chem.* **1980**, 4. Herrn Dr. *U. Rapp* (Finnigan MAT GmbH, Bremen) danken wir für die Messung.
- 10) *G. Hedestrand, Z. Phys. Chem. B* **2**, 428 (1929); s. auch *C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1973.
- 11) *E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 44, Thieme, Stuttgart 1977.
- 12) *S. Lit.*¹¹⁾, S. 48.
- 13) *D. W. Jones, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 766.
- 14) *W. J. S. Lockley, V. T. Ramakrishnan und W. Lwowski, Tetrahedron Lett.* **1974**, 2621.
- 15) *T. Curtius und R. Kastner, J. Prakt. Chem.* **83**, 222 (1911).
- 16) *H. Droscher und E. F. Jenny, Helv. Chim. Acta* **51**, 643 (1968).
- 17) *H. Morrison, S. Danishefsky und P. Yates, J. Org. Chem.* **26**, 2617 (1961).
- 18) *M. Regitz, Chem. Ber.* **97**, 2742 (1964).
- 19) *S. J. Murahashi, J. Moritani und M. Nishino, Tetrahedron* **27**, 5131 (1971).
- 20) *J. Moritani, S. J. Murahashi, K. Yoshinaga und H. Ashitaka, Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1506 (1967).
- 21) *L. I. Smith und K. L. Howard, Org. Synth., Coll. Vol.* **3**, 351 (1955).
- 22) *A. Schönberg, W. J. Awad und N. Latif, J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.
- 23) *R. W. Murray und A. M. Trozzolo, J. Org. Chem.* **26**, 3109 (1961).
- 24) *R. W. Murray und A. M. Trozzolo, J. Org. Chem.* **29**, 1268 (1964).
- 25) *H. Wamhoff und K. Wald, Org. Prep. and Proc. Int.* **7**, 251 (1975).
- 26) *R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth.* **51**, 121 (1971).
- 27) *B. Saville, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **12**, 635 (1971).
- 28) In Analogie zum Phenylurazol²⁶⁾ hergestellt.

[412/83]