

Radikalreaktionen an N-Heterocyclen, IX¹⁾

Oxidationsreaktionen cyclischer Amidrazone

Manfred Schulz*, Ralph Kluge, Bernd Volker Höll und Jürgen Drewelies

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Straße, DDR-4200 Merseburg

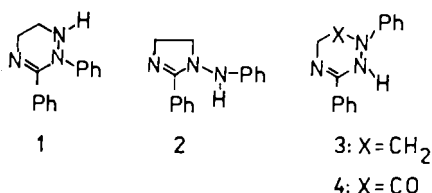
Eingegangen am 17. April 1989

Key Words: Amidrazones / 1,2,4-Triazinones / Oxidation / Azo compounds, new type of / Hydroperoxides, new type of

Die cyclischen Amidrazon-Derivate **1** und **2** werden mittels Dibenzoylperoxid oder Brom zu den entsprechenden Dehydroverbindungen **5** bzw. **6** oxidiert. Aus **2** und auch aus **6** entsteht durch Oxidation mit Fremys Salz das Chinonimin **7**. Das cyclische Amidrazon **3** liefert mit Ag_2O einen isolierbaren Silberkomplex, nach dessen Zersetzung mit Salpetersäure das 5,6-Diketo-Derivat **9** und das 5-Keto-Derivat **10** isoliert werden. Das durch Nitrosierung aus **3** dargestellte Dimer Bis(1,4,5,6-tetrahydro-4-nitroso-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin) **11** reagiert bei UV-Belichtung oder thermisch zum 1-(*p*-Nitrophenyl)-Produkt **12** von **3**. In Gegenwart von O_2 führt die Photolyse von **11** zu den Hydroperoxiden **13** und **14**, Verbindungen eines neuartigen Peroxid-Typs. Mit Mineralsäure wird aus **13** die Imido-azo-Verbindung **17** gebildet. Durch Basenzersetzung der Hydroperoxide **13** und **14** entstehen die entsprechenden cyclischen Diketoverbindungen **15** und **16**. 2,5-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin-6(1*H*)-on (**4**) reagiert quantitativ mit drei Äquivalenten des stabilen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy (18) zu Hippursäure und Phenylidiimid (**20**).

Amidine und Amidrazone sind oxidierbare Verbindungen, deren Oxidation zu relativ stabilen N- oder N-O-Radikalen (Amidinyle, Amidrazonyle und Nitroxide) führt²⁾. Dadurch mitbedingt erwiesen sich Heterocyclen, die die Amidin- oder Amidrazonstruktur im Molekül enthalten, als gute, z. T. als sehr gute, Oxidationsstabilisatoren für Polyolefine³⁾.

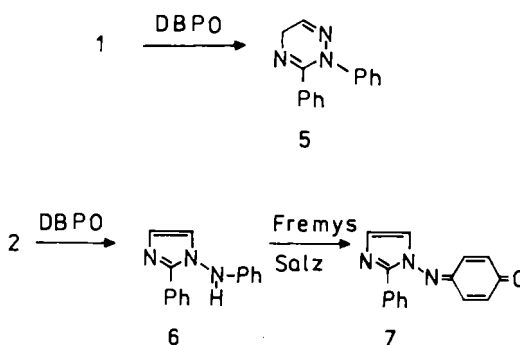
In vorangegangenen Arbeiten haben wir im Zusammenhang mit der Wirkungsweise von Antioxidantien über die oxidativen Umwandlungen von 3(5)-Anilinopyrazol-Derivaten berichtet⁴⁾. In dieser Arbeit teilen wir Ergebnisse der Oxidation der cyclischen Amidrazone **1**–**4**^{5,6)} mit.



Die Oxidation von **1** und **2** mit Dibenzoylperoxid⁷⁾ in Benzol bei 80°C wie auch die Reaktion mit Brom in Chloroform in Gegenwart von Pyridin führten glatt zum Dihydrotriazin **5** bzw. zu 1-Anilino-2-phenylimidazol (**6**).

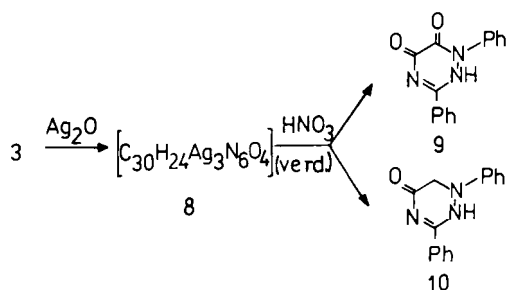
Radical Reactions on N-Heterocyclic Compounds, IX¹⁾. – Oxidation Reactions of Cyclic Amidrazones

The cyclic amidrazone derivatives **1** and **2** were oxidized with dibenzoyl peroxide or bromine to give the dehydro derivatives **5** and **6**, respectively. Oxidation of **2** or **6** by Fremys salt yields the quinone imine **7**. Treatment of the cyclic amidrazone **3** with Ag_2O afforded, via an isolable silver complex, which was decomposed by nitric acid, the 1,2-dihydro-1,2,4-triazine-5,6-dione **9** and the 1,6-dihydro-1,2,4-triazin-5(2*H*)-one **10**. From **3** the dimer bis(1,4,5,6-tetrahydro-4-nitroso-1,2,4-triazine) **11** is formed in the usual manner. On irradiation or thermal treatment **11** yields the 1-(*p*-nitrophenyl) derivative **12** of **3**. Photolysis of **11** in the presence of O_2 leads to the hydroperoxides **13** and **14**, compounds of a new peroxide type. Degradation of **13** with mineral acid leads to the unusual imido azo compound **17**, reaction of **13** and **14** with bases affords the corresponding keto compounds **15** and **16**. 2,5-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin-6(1*H*)-one (**4**) reacts with three equivalents of the stable 2,4,6-tris-*tert*-butylphenoxy radical (**18**) to form hippuric acid (**19**) and phenylidiimide (**21**).

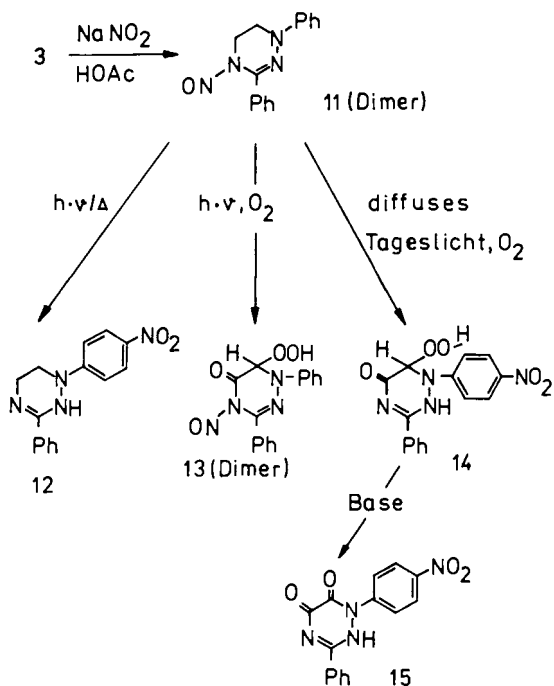


DBPO = Dibenzoylperoxid

Teuber-Oxidation⁸⁾ von **6** und auch von **2** in Aceton/Wasser-Gemisch ergab das Chinonimin-Derivat **7** (90% Ausbeute). Während die Behandlung von Verbindung **3** mit verschiedenen Oxidantien (PbO_2 , MnO_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder Dibenzoylperoxid⁹⁾ schwer auftrennbare Produktgemische lieferte, entstand aus **3** in Benzol (Argonschutz, Raumtemperatur) mit einem Überschuß an Ag_2O ein Produkt der Zusammensetzung **8** (75% Ausbeute), dessen Zersetzung mit 25proz. HNO_3 zu den 1,2-Dihydro-1,2,4-triazinon-Derivaten **9** (36%) und **10** (24%) führte.



Wir konnten bei den genannten Oxidationen von 1–3 die intermediären *N*-Radikale ESR-spektroskopisch weder direkt noch durch Spin-Trap-Experimente nachweisen. Da bei den oben genannten Oxidationen von 3 auch keine Folgeprodukte des intermediären *N*-Radikals isoliert werden konnten, stellten wir aus 3 die entsprechende *N*-Nitrosoverbindung her, da *N*-Nitrosoverbindungen geeignete Quellen für *N*-Radikale bzw. *N*-Radikalkationen sind^{10–12}. Das aus 3 durch übliche Nitrosierung regioselektiv gebildete *N*-Nitroso-1,2,4-triazin 11 wurde mit 90% Ausbeute als Dimeres (*cis,trans*-Gemisch)^{13,14} isoliert.



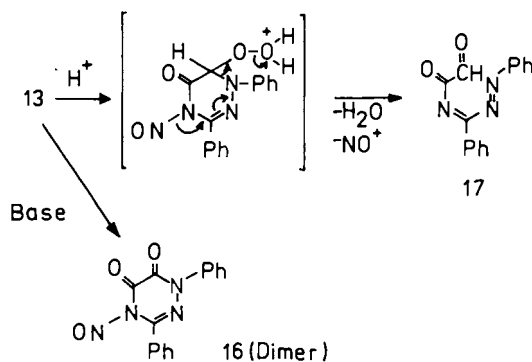
Die Zersetzung der Verbindung führte zu überraschenden Ergebnissen: Bei ihrer Thermolyse in Substanz (bei 120°C) oder in methanolischer Lösung (bei 55°C) sowie auch beim Bestrahlen von 11 mit UV-Licht ($\lambda > 290 \text{ nm}$) in Methanol oder Cyclohexen bei Raumtemperatur entsteht 1,2,5,6-Tetrahydro-1-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,2,4-triazin (12) als Hauptprodukt, dessen Ausbeuten zwischen 15% ($h\nu$ /Cyclohexen) und 40% (Δ /Methanol) lagen.

12 ist vermutlich ein Radikalkombinationsprodukt des aus 11 durch Abspaltung von NO gebildeten *N*-Radikals mit NO₂, das durch Disproportionierung des NO neben N₂ und N₂O entsteht¹⁵. Analoge Radikalkombinationen von

N-Radikalen mit NO₂ sind z. B. für 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl¹⁶ bekannt.

Bei der UV-Bestrahlung in Benzol oder Eisessig/Wasser (Argonschutz) wird 11 nicht zersetzt¹⁷, dagegen beim Belichten in Benzollösung in Gegenwart von Sauerstoff. Es tritt hierbei eine Autoxidation zum *N*-Nitroso-hydroperoxy-1,2,4-triazinon-Derivat 13 ein. Dieser neuartige Peroxid-Typ konnte mit 15% Ausbeute in kristalliner Form isoliert werden. Als Nebenprodukt der Autoxidation von 11 bildet sich die ebenfalls neuartige Imido-azo-Verbindung 17 mit 5% Ausbeute.

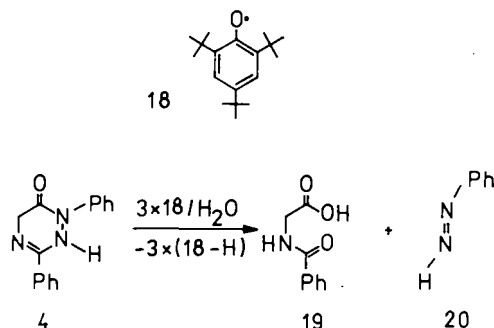
Durch Einwirkung von Mineralsäure fragmentiert 13 nahezu quantitativ in die Imido-azo-Verbindung 17. Mit methanolischer Natriummethanolat-Lösung entsteht aus 13 das Bis(*N*-nitroso-1,2,4-triazin-dion) 16 als Produkt einer Kornblum-de-la-Mare-Spaltung¹⁸ der sekundären Hydroperoxid-Gruppierung.



Aus einer Benzollösung von 11, die über mehrere Tage bei Tageslicht in Gegenwart von Luftsauerstoff aufbewahrt wurde, isolierten wir ein weiteres, neuartiges Hydroperoxid 14. Dieses ist nicht nur das Produkt der Autoxidation von 11, sondern auch der schon diskutierten radikalischen Nitrierungsreaktion, wie sie bei der Umwandlung von 11 in 12 beobachtet wurde.

Das Hydroperoxid 14 zerfällt mit methanolischer Natriummethanolat-Lösung erwartungsgemäß in das entsprechende 1,2,4-Triazindion 15.

Versuche, ein intermediäres *N*-Radikal aus dem 2,5-Dihydro-1,2,4-triazin-6-(1*H*)-on 4 mit dem stabilen 2,4,6-Tert-butylphenoxy (18) sowohl zu erzeugen als auch als Kombinationsprodukt abzufangen, führten ebenfalls zu einem unerwarteten Ergebnis. Bei Raumtemperatur in feuchtem Chlorbenzol reagiert 4 mit 3 mol des Radikals 18 quan-



titativ zu Hippursäure (**19**). Aus dem Phenoxyl-Radikal **18** bildet sich bei der Umsetzung quantitativ das entsprechende Phenol. Bei der Umwandlung von **4** in **19** wird Phenyldiimid (**20**) abgespalten, das anhand seiner Folgeprodukte Benzol (30%) sowie Hydrazobenzol und Azobenzol indirekt nachgewiesen wurde. Hippursäure (**19**) entsteht ebenfalls durch Oxidation von **4** mittels Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Na_2WO_4 .

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1–4** wurden nach bekannten, teils modifizierten Literaturvorschriften^{5,6)} synthetisiert. — Schmelzpunkte: Mikroheiztisch Boetius (unkorr.). — IR-Spektren: SP 200 G (Umicam). — UV-Spektren: Specord UV/VIS (VEB Carl Zeiss Jena). — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 R. — Massenspektren: Varian CH 6. — GC/MS: Hewlett-Packard 5992 B.

2,5-Dihydro-2,3-diphenyl-1,2,4-triazin (**5**)

Variante a): Eine Lösung von 5.0 mmol (1.18 g) **1** in 100 ml absol. Benzol wird portionsweise bei 80°C unter Argon mit 5.0 mmol (1.21 g) Dibenzoylperoxid versetzt. Nach 22 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Die Benzollösung wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung (nach Ansäuern der NaHCO_3 -Lösung mit konz. HCl werden 60% Benzoesäure isoliert) und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und mit MgSO_4 getrocknet. Benzol wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der ölige Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und die Lösung mit Wasser versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden mehrmals aus wenig Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 352 mg **5** (30%), farblose Kristalle, Schmp. 124–125°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2965 (CH), 1620 (CN), 1600 (CH). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 154.09, 142.72, 140.44, 133.98, 129.36, 128.63, 127.95, 124.45, 121.59, 45.61$. — MS: $m/z = 235$ (M^{+}).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (235.3) Ber. C 76.59 H 5.53 N 17.85
Gef. C 76.09 H 4.93 N 17.42

Variante b): Eine Lösung von 2.0 mmol (0.474 g) **1** in 100 ml Chloroform wird mit 4 mmol (0.316 g) trockenem Pyridin versetzt. Unter Rühren wird langsam bei 10°C eine Lösung von 2 mmol (0.32 g) Brom in 50 ml Chloroform zugetropft. Man rührt 7 h bei Raumtemp. nach und läßt ca. 12 h stehen. Die Lösung wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit etwas absol. Aceton versetzt. Man filtriert das ungelöste Pyridinhydrochlorid ab und versetzt das Filtrat mit ges. wäßriger NaHCO_3 -Lösung, wobei ein hellbrauner Niederschlag ausfällt, der aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 445 mg **5** (95%), farblose Kristalle. Schmp. 124–125°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **5** nach Variante a).

2-Phenyl-1-(phenylamino)imidazol (**6**)

Variante a): Eine Lösung von 5.0 mmol (1.18 g) des Imidazolins **2** in 40 ml absol. Benzol wird mit 5.0 mmol (1.21 g) Dibenzoylperoxid versetzt und unter Argon 16 h auf 80°C erhitzt. Nach vollständigem Verbrauch des Dibenzoylperoxids (DC-Kontrolle) wird die entstandene Benzoesäure durch Extraktion mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Neutralisation mit konz. HCl abgetrennt (70% Ausb.). Die Benzolphase wird mit MgSO_4 getrocknet und i. Wasserstrahlvak. eingengt. Der feste Rückstand wird in Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von Wasser fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 470 mg **6** (40%), Schmp. 208°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3160 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3100 (CH), 1605 (CN), 1500 (CH). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 147.55, 144.93,$

129.33, 128.31, 127.19, 122.82, 120.24, 112.23. — MS: $m/z = 235$ (M^{+}). $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (235.3) Ber. C 76.59 H 5.53 N 17.85
Gef. C 76.70 H 5.59 N 17.48

Variante b): Eine Lösung von 2.0 mmol (0.474 g) **2** in 100 ml Chloroform wird mit 4 mmol (0.316 g) trockenem Pyridin versetzt. Zu dieser Lösung werden bei 10°C unter Rühren 2 mmol (0.32 g) Brom in 50 ml Chloroform getropft. Es wird noch 9 h bei Raumtemp. nachgerührt und ca. 12 h stehengelassen. Das Chloroform wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der feste Rückstand mit Aceton versetzt und die Mischung mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, bis keine Gasentwicklung (CO_2) mehr zu beobachten ist. Anschließend wird Wasser bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Die Kristalle werden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 440 mg **6** (95%), Schmp. 208°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **6** nach Variante a).

*N-(2-Phenyl-1-imidazolyl)-1,4-benzochinon-monoimin (**7**)*: 1.0 mmol (0.235 g) **6** werden in 100 ml Aceton gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 1.2 g Fremys Salz⁸⁾ in 100 ml Wasser und 15 ml Phosphatpuffer (M/6; pH 7). Anschließend rührt man 20 min bei Raumtemp. nach. Die Reaktionslösung wird viermal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit MgSO_4 getrocknet und i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt. Die ausfallenden roten Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 220 mg **7** (90%), Schmp. 155°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2920 (CH), 1640 (CO). — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 6.67$ (d, 2H, CH), 6.76 (d, 2H, CH), 7.23–7.85 (m, 7H, Aromat). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 186.00, 156.52, 145.39, 139.71, 133.93, 132.76, 129.36, 127.27, 120.71$. — MS: $m/z = 249$ (M^{+}).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (249.3) Ber. C 72.28 H 4.42 N 16.86
Gef. C 72.57 H 4.89 N 16.50

*Oxidation von **3** mit Silber(I)-oxid zu **8***: Eine Lösung von 5.0 mmol (1.185 g) **3** in 100 ml absol., sauerstofffreiem Benzol wird mit 86 mmol (19.9 g) frisch hergestelltem Silber(I)-oxid¹⁹⁾ und 2 g trockenem MgSO_4 versetzt und bei 25°C unter Argon 3 d gerührt. Nach Filtrieren und mehrmaligem Waschen des Filtrerrückstandes mit Benzol werden die vereinigten Benzolextrakte i. Wasserstrahlvak. auf ca. 50 ml eingengt, und das Reaktionsprodukt **8** wird durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. **8** wird durch mehrmaliges Umfäulen aus Benzol/*n*-Hexan gereinigt. Ausb. 1.6 g (75%), dunkelbrauner amorpher Feststoff, Schmp. 170°C (ab 200°C Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3050 (CH), 2900 (CH), 1620 (CO), 1580 (CO, CN). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 218 nm (4.535), 265 (4.350), 265 (4.350), 385 (3.322), 465 (3.322).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Ag}_3\text{N}_6\text{O}_4$ (856.1) Ber. C 42.09 H 2.83 N 9.82 Ag 37.80
Gef. C 44.12 H 2.90 N 9.64 Ag 37.80*
35.00**
Molmasse 750 (kryoskop. in Benzol)

* Ag-Bestimmung nach Volhard²⁰⁾ nach Aufschluß von **8** mit konz. HNO_3 .

** Potentiometrische Titration²¹⁾ nach Aufschluß von **8** mit konz. HNO_3 .

1.0 mmol (0.856 g) **8** wird in 100 ml Benzol gelöst. Es wird mit 2 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung solange versetzt und gerührt, bis die braune Farbe von **8** verschwunden ist, wobei metallisches Silber ausfällt. Nach Absaugen, Waschen mit Benzol und mit Wasser und Trocknen erhält man 0.103 g metallisches Silber (12%).

*Zersetzung von **8***: Eine Lösung von 1.87 mmol (1.6 g) **8** in 50 ml Benzol wird mit 50 ml kalter 25proz. HNO_3 versetzt und geschüttelt, wobei eine sofortige Entfärbung der dunkelbraunen Benzolphase eintritt. Die Benzolphase wird abgetrennt, mit CaCl_2 getrock-

net und i. Wasserstrahlpumpenvak. auf ca. 20 ml eingeengt. Nach Zugabe von *n*-Hexan fällt 1,2-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin-5,6-dion (**9**) aus, Ausb. 0.178 g, (36%, ber. auf **8**), Schmp. 151°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm^{-1} (NH), 3050 (CH), 1710 (CO), 1640 (CO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.38–7.96 (m, 10H, Aromat). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 154.70, 148.70, 147.81, 141.30, 135.80, 129.10, 128.30, 128.10, 127.00, 126.50, 124.70.

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.91 H 4.27 N 15.83
Gef. C 67.46 H 4.63 N 15.48

Die salpetersaure Lösung wird mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird mit CaCl₂ getrocknet und i. Wasserstrahlvak. auf ca. 20 ml eingeengt. Mit *n*-Hexan wird 1,6-Dihydro-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin-5-(2H)-on (**10**) ausgefällt. Ausb. 0.113 g (24%, ber. auf **8**), Schmp. 109–110°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340 cm^{-1} (NH), 3060 (CH), 1695 (CO), 1595 (CN). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.55 (s, 2H, CH₂), 7.53–8.33 (m, 10H, Aromat). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 161.60, 153.90, 145.21, 137.43, 129.19, 128.92, 128.43, 126.60, 124.11, 117.89, 64.60.

C₁₅H₁₃N₃O (251.3) Ber. C 71.72 H 5.18 N 16.67
Gef. C 72.09 H 4.93 N 16.44

Bis[1,4,5,6-tetrahydro-4-nitroso-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin] (**11**): 19 mmol **3** (4.5 g) werden bei Raumtemp. in 40 ml Eisessig gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wird portionsweise mit einer Lösung von 2 g NaNO₂ in 20 ml Wasser versetzt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Dann wird soviel Wasser zugegeben, bis keine Trübung mehr erfolgt. Man läßt 45 min stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Zur weiteren Reinigung wird in wenig DMF bei 25°C gelöst und langsam mit wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man läßt 30 min stehen, gibt wenig Wasser bis zur Abscheidung der ersten Kristalle zu, stellt in Eis und filtriert ab. Ausb. 4.5 g **11** (90%), Schmp. 110–112°C (Zers.), orange Nadeln. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} (CH), 2900 (CH), 1580 (CN), 1390 (O–N=N–O, *trans*), 1330 (O–N=N–O, *cis*), 1270 (O–N=N–O, *cis*), 1100 (N=N). — UV (C₆H₆): λ_{max} (lg ϵ) = 393 nm (4.418), (CH₃OH): 385 (4.439), (CHCl₃): 380 (4.315). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.91 (t, 2H, CH₂), 4.20 (t, 2H, CH₂), 7.25–8.27 (m, 10H, Aromat). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 150.50, 141.10, 130.52, 129.29, 128.31, 126.72, 126.00, 125.60, 113.01, 42.40, 35.31.

C₃₀H₂₈N₈O₂ (532.6) Ber. C 67.65 H 5.30 N 21.04
Gef. C 67.45 H 4.55 N 21.40

1,2,5,6-Tetrahydro-1-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,2,4-triazin (**12**)

Variante a): 0.75 mmol (0.39 g) **11** werden in 400 ml absol. Methanol gelöst. Die Lösung wird unter Argonspülung 16 h mit einer Quecksilbertauchlampe (XL 150, 140 W) bei 20–25°C bestrahlt. Die Lampe wird mit Wasser gekühlt. Nach Einengen der Lösung fallen unter Trockeneiskühlung violette Kristalle aus. Ausb. 127 mg **12** (35%), Schmp. 220–222°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3390 cm^{-1} (NH), 2920 (CH), 1595 (CN), 1575 (NO₂), 1290 (NO₂). — UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ϵ) = 438 nm (4.358). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.50 (t, 2H, CH₂), 3.84 (t, 2H, CH₂), 3.94 (s, 1H, NH, verschwindet mit D₂O), 7.20–8.10 (m, 9H, Aromat). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 151.00, 145.08, 136.78, 133.52, 129.14, 127.93, 125.26, 110.68, 41.15, 37.41. — MS: m/z = 282 (M⁺).

C₁₅H₁₄N₄O₂ (282.3) Ber. C 63.82 H 4.96 N 19.85
Gef. C 63.64 H 5.12 N 19.14

Variante b): Eine Lösung von 1.25 mmol (650 mg) **11** in 400 ml Cyclohexen wird unter Argon unter Verwendung einer Filterlösung (CuSO₄, λ_{max} > 290 nm) bei 40°C mit einer Quecksilbertauchlampe 20 h bestrahlt. Nach Abdestillieren des Cyclohexens wird der Rückstand mit Methanol versetzt und die Lösung filtriert. Aus dem Fil-

trat fallen beim Kühlen violette Kristalle aus. Ausb. 100 mg **12** (15%), Schmp. 220–222°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **12** nach Variante a).

Variante c): Eine Lösung von 0.95 mmol (0.505 g) **11** in 100 ml Methanol wird in einer Ampulle unter Argon 10 h auf dem Wasserbad auf 55°C erhitzt. Nach Kühlen des Reaktionsgemisches auf –70°C scheiden sich violette Kristalle ab. Ausb. 187 mg **12** (40%), Schmp. 220–222°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **12** nach Variante a).

Variante d): 0.5 mmol **11** (0.266 g) werden in einer Ampulle unter Argon in Substanz 5 h auf 120°C erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird 30 min mit 200 ml Methanol ausgekocht. Nach Abfiltrieren des Unlöslichen wird das Filtrat i. Wasserstrahlvak. auf 1/3 des Volumens eingeengt und auf –70°C gekühlt. Die violetten Kristalle werden abgetrennt und durch Umfällen aus DMF/H₂O gereinigt. Ausb. 110 mg **12** (40%), Schmp. 220–222°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **12** nach Variante a).

Untersuchung des Gasraumes mittels GC/MS-Kopplung zeigt folgende Zusammensetzung: N₂ (m/z = 28 M⁺, 60.1%), NO (m/z = 30 M⁺, 100%) und N₂O (m/z = 44 M⁺, 5.2%).

Variante e): 1.0 mmol (0.237 g) **3** wird in 150 ml Methanol gelöst. Danach wird in der Siedehitze 2 h NO₂ eingeleitet. Engt man die Lösung auf die Hälfte des Volumens ein und kühlt auf –70°C, fallen violette Kristalle aus, die abfiltriert und aus DMF/H₂O umgefällt werden. Ausb. 30 mg **12** (12%), Schmp. 220–222°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **12** nach Variante a).

Bis[1,6-dihydro-6-(hydroperoxy)-4-nitroso-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin-5(2H)-on] (**13**): Eine Lösung von 3.7 mmol (1.97 g) **11** in 250 ml Benzol wird unter Sauerstoffspülung bei 20–25°C mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Die Lösung wird i. Wasserstrahlvak. auf die Hälfte eingeengt und ca. 12 h stehengelassen. Die ausgefallenen gelben Nadeln werden abfiltriert und mit Benzol und *n*-Hexan gewaschen. Ausb. 300 mg **13** (15%), Schmp. 190°C (Zers.), Peroxidgehalt: 98% (iodometr.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm^{-1} (OOH), 3050 (CH), 1710 (CO), 1380 (O–N=N–O, *trans*), 1330 (O–N=N–O, *cis*), 1280 (O–N=N–O, *cis*). — UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ϵ) = 380 nm (4.262). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.99 (s, 1H, CH), 7.40–8.65 (m, 10H, Aromat), 11.75 (s, 1H, OOH, verschwindet mit D₂O). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 162.40, 142.60, 141.91, 130.92, 130.39, 128.80, 127.21, 126.52, 121.90, 119.41, 74.80. C₃₀H₂₄N₈O₈ (624.6) Ber. C 57.69 H 3.84 N 17.94
Gef. C 57.57 H 4.29 N 16.94

Nach Einengen der Mutterlauge i. Wasserstrahlvak. zur Trockne wird der feste Rückstand mit wenig Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 2-Oxo-4,6-diphenyl-3,5,6-triaza-3,5-hexadienal (**17**). Ausb. 100 mg (5%), Schmp. 183°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} (CH), 1710 (CO), 1700 (CO), 1610 (CN), 1595 (CH). — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 382 nm (4.204). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.52–8.50 (m, 10H, Aromat), 9.92 (s, 1H, CHO). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 180.10, 161.92, 150.69, 147.70, 141.72, 130.41, 129.20, 126.71, 126.30, 124.59, 117.19.

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.92 H 4.18 N 15.84
Gef. C 67.50 H 3.80 N 15.74

17 aus **13**: 6.5 mmol (4.0 g) **13** werden in 200 ml absol. Methanol gelöst. Zur Lösung gibt man 2 mmol 70proz. Perchlorsäure und läßt ca. 12 h bei Raumtemp. (20–25°C) stehen. Die ausgefallenen gelben Nadeln werden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausb. 3.6 g **17** (90%). Schmp. 183°C (keine Schmelzpunktsdepression mit **17** aus der O₂-Photolyse von **11**). — IR (KBr): Übereinstimmend mit **17** aus der Photolyse von **11**.

Bis[1,4-dihydro-4-nitroso-1,3-diphenyl-1,2,4-triazin-5,6-dion] (**16**): 1.0 mmol (625 mg) **13** wird in 100 ml Methanol gelöst. Dazu gibt

man 25 ml einer 0.1 N methanolischen Natriummethanolat-Lösung und erhitzt 15 min zum Sieden. Anschließend läßt man abkühlen und neutralisiert vorsichtig mit 0.1 N HCl, dann wird Methanol i. Wasserstrahlvak. entfernt. Der wäßrige Rest wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformextrakte werden mit CaCl₂ getrocknet und i. Wasserstrahlvak. auf ca. 5 ml eingeeengt. Danach wird mit *n*-Hexan ausgefällt. Ausb. 165 mg **16** (28%), gelbe Kristalle, Schmp. 153°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (CH), 1715 (CO), 1685 (CO), 1580 (CN), 1370 (O—N=N—O, *trans*), 1330 (O—N=N—O, *cis*), 1270 (O—N=N—O, *cis*). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 332 nm (4.201). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.50–8.29 (m, Aromat). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 159.00, 150.53, 144.11, 141.40, 130.29, 128.41, 127.60, 124.78, 124.09, 119.00, 114.61.

C₃₀H₂₀N₈O₆ (588.5) Ber. C 61.22 H 3.42 N 19.04
Gef. C 60.76 H 3.96 N 18.81

1,6-Dihydro-6-(hydroperoxy)-1-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,2,4-triazin-5(2H)-on (14): Eine Lösung von 3.75 mmol (2.0 g) **11** in 250 ml Benzol wird in Gegenwart von Luftsauerstoff und Licht bei 20–25°C ca. 6 d stehengelassen. **11** war dünnstichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 400 mg **14** (16%), Schmp. 177°C (Zer.), Peroxidgehalt 95% (iodometr.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ (OOH), 3200 (NH), 1710 (CO), 1590 (CN). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.94 (s, 1H, CH), 6.00 (s, 1H, NH, verschwindet mit D₂O), 7.37–8.27 (m, 9H, Aromat), 11.60 (s, 1H, OOH, verschwindet mit D₂O). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 162.81, 150.82, 140.90, 139.54, 130.91, 130.40, 129.31, 128.20, 125.79, 114.51, 73.90.

C₁₅H₁₂N₄O₅ (328.3) Ber. C 54.87 H 3.66 N 17.07
Gef. C 54.53 H 3.40 N 17.20

1,2-Dihydro-1-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,2,4-triazin-5,6-dion (15): 2.0 mmol (655 mg) **14** werden in 100 ml Methanol gelöst. Man gibt 25 ml einer 0.1 N methanolischen Natriummethanolat-Lösung zu und erhitzt 15 min zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit 0.1 N HCl neutralisiert. Methanol wird i. Wasserstrahlvak. abgedampft und der wäßrige Rückstand mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen mit CaCl₂ wird die Lösung i. Wasserstrahlvak. auf ca. 5 ml eingeeengt, **15** mit *n*-Hexan ausgefällt und auf Ton getrocknet. Ausb. 160 mg (26%), Schmp. 123°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹ (NH), 1715 (CO), 1680 (CO), 1660 (CN), 1595 (NO₂). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.26–8.19 (m, 9H, Aromat), 9.85 (s, 1H, NH, verschwindet mit D₂O). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 164.11, 149.70, 146.12, 141.80, 135.42, 129.69, 129.40, 127.50, 127.08, 126.30, 120.41.

C₁₅H₁₀N₄O₄ (310.3) Ber. C 58.06 H 3.22 N 18.06
Gef. C 58.50 H 4.00 N 17.45

Umsetzung von 4 mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenoxyl (18): Zur Suspension von 5.0 mmol (1.25 g) **4** in 50 ml feuchtem Chlorbenzol wird unter Rühren und unter Argon bei Raumtemp. die Lösung von 15 mmol **18** (iodometr. Titration) in 100 ml feuchtem Chlorbenzol getropft, bis die blaue Farbe des Radikals **18** erhalten bleibt (ca. 6 h). Nach Stehenlassen (ca. 12 h) wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.85 g Hippursäure (**19**) (95%), farblose Kristalle, Schmp. 190°C (Misch.-Schmp. mit authent. Material, VEB Laborchemie Apolda, zeigte keine Depression). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3315 cm⁻¹ (NH), 3075–2700 (OH), 1755 (CO), 1555 (CN). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.02 (s, 2H, CH₂), 7.52–7.96 (m, 5H, Aromat), 8.88 (s, 1H, NH, verschwindet mit D₂O). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 171.30, 166.68, 133.81, 131.42, 128.30, 127.21, 41.30.

C₉H₉NO₃ (179.2) Ber. C 60.33 H 5.03 N 7.82
Gef. C 59.96 H 5.54 N 8.01

In der Mutterlauge wurden dünnstichtchromatographisch [Silufol, Fa. Kavalier, (ČSSR), Laufmittel Cyclohexan/Essigester 20:1, Entwicklung: UV-Lampe, I₂-Kammer] Azobenzol und Hydrazobenzol nachgewiesen. Gaschromatographische Untersuchung der Mutterlauge (Apiezonfett 3 m; 150°C; Standard Brombenzol) ergab 30% Benzol (bez. auf eingesetztes **4**).

Oxidation von 4 mit H₂O₂ zu Hippursäure (19): 6.1 mmol (1.53 g) **4** werden in 40 ml absol. Methanol gelöst bzw. suspendiert. Es wird mit 8 ml 30proz. H₂O₂, 30 mg Na₂WO₄ und 30 mg Chelaplex III versetzt. Nach Stehenlassen bei Raumtemp. (14 d) wird die rote Reaktionslösung über Kieselgel chromatographiert (Kieselgel Fa. Merck, 50 × 29 mm, Laufmittel Benzol/Aceton 5:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. erhält man ein rotes Öl, aus dem allmählich ein weißer Feststoff auskristallisiert. Dieser wurde abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.72 g **19** (66%), Schmp. 187°C (keine Schmelzpunktsdepression mit authentischem **19**).

CAS-Registry-Nummern

1: 79834-97-2 / 2: 79834-79-0 / 3: 79834-96-1 / 4: 82059-55-0 / 5: 121887-16-9 / 6: 121887-17-0 / 7: 121887-18-1 / 9: 121887-19-2 / 10: 92554-72-8 / (Z)-11: 121887-20-5 / (E)-11: 121887-27-2 / 12: 121887-21-6 / 13: 121887-22-7 / 14: 121887-23-8 / 15: 121887-24-9 / (Z)-16: 121887-25-0 / (E)-16: 121887-28-3 / 17: 121887-26-1 / 18: 2525-39-5 / Hippursäure: 495-69-2

- ¹⁾ VIII. Mitteilung: L. Omelka, R. Kluge, M. Reinhardt, M. Schulz, *J. Prakt. Chem.* **330** (1988) 510.
- ²⁾ W. Ahrens, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1976.
- ³⁾ M. Schulz, L. Mögel, K. Seiffarth, *Plaste, Kautschuk* **31** (1984) 92.
- ⁴⁾ M. Schulz, L. Mögel, W. Riediger, N.-X. Dung, *J. Prakt. Chem.* **324** (1982) 309.
- ⁵⁾ J. Beger, R. Neumann, D. Scheller, *Monatsh. Chem.* **112** (1981) 959.
- ⁶⁾ M. Z. A. Badr, M. M. Aly, Z. H. Khalil, A. A. Attalla, *Indian J. Chem., Sect. B.* **21** (1982) 115.
- ⁷⁾ Vermutlich reagieren **1** und **2** mit Dibenzoylperoxid unter Elektronentransfer, da Dibenzoylperoxid zu 60 bzw. 70% in Benzoesäure umgewandelt wird.
- ⁸⁾ H.-J. Teuber, *Chem. Rev.* **71** (1971) 229.
- ⁹⁾ Im Gegensatz zu **1** und **2** reagiert **3** bereits bei 25°C exotherm mit Dibenzoylperoxid, das zu fast 100% in Benzoesäure umgewandelt wird.
- ¹⁰⁾ L. P. Kuhn, G. G. Kleinspehn, A. C. Duckworth, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3858.
- ¹¹⁾ Y. L. Chow, N. S. Tam, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1138.
- ¹²⁾ Y. L. Chow, N. S. Tam, H. Lee, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 2441.
- ¹³⁾ Vgl. C. N. R. Rao, K. R. Bhaskar, *Spectroscopy of the Nitroso Group in The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups* (H. Feuer, Ed.), *Interscience* **1** CH 3 (1965) 137.
- ¹⁴⁾ Vgl. W. Pritzckow, H. Schaefer, P. Pabst, A. Ebenroth, J. Beger, *J. Prakt. Chem.* **301** (1965) 123.
- ¹⁵⁾ GC-MS-Untersuchungen des Gasraumes ergab NO: N₂: N₂O = 1:0.6:0.05; vgl. J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2480; J. Heicken, N. Chon, *Adv. Photochem.* **5** (1968) 157.
- ¹⁶⁾ J. A. Weil, K. W. Sane, J. M. Kinkade, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 710.
- ¹⁷⁾ Ein oft beobachtetes Phänomen bei der Bestrahlung von N-Nitrosoverbindungen: W. Layne, H. Jaffe, H. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 435.
- ¹⁸⁾ N. Kornblum, H. E. de la Mare, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 880.
- ¹⁹⁾ B. Helferich, W. Klein, *Liebigs Ann. Chem.* **562** (1958) 440.
- ²⁰⁾ *Lehrwerk Chemie AB 5*, S. 231, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976.
- ²¹⁾ W. Felber, *Laborpraxis*, S. 47, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.