

## Zur Reaktion von Isocyaniden mit Nitrilimin<sup>[1]</sup>

Dietrich Moderhack<sup>\*a</sup>, Michael Lorke<sup>a</sup>, Ludger Ernst<sup>b</sup> und Dietmar Schomburg<sup>c</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>a</sup>,  
Beethovenstraße 55, D-38106 Braunschweig, Germany

NMR-Laboratorium der Chemischen Institute, Technische Universität Braunschweig<sup>b</sup>,  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig, Germany

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF)<sup>c</sup>,  
Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 8. Februar 1994

**Key Words:** Isocyanides / Nitrile imines / Triazolium salts / Pyrazoles / 1,2-Diazet-3-imines

### On the Reaction of Isocyanides with Nitrile Imines<sup>[1]</sup>

Four competing reactions have been found to occur when nitrile imines **2** are generated from **1** in the presence of isocyanides **3**. The products obtained include i) 1,2,3-triazolium salts **6**, ii) 1,2,4-triazolium salts **8**, iii) dihydrotriazolyl-substituted pyrazolamines **11**, and iv) unstable 1,2-diazetidine derivatives **12** which in turn give carbodiimides **13**, nitriles **14**,

quinoxalinamines **15**, and possibly 1,2,4-triazoles **16** (after addition of **2**). The proportions, in particular those of **6**, **8**, and **11**, depend on the reaction conditions; thus, triethylamine used in excess can oppress the formation of **6** in favour of **8** and **11**. – The structure of **11** has been elucidated by means of X-ray diffraction analyses of **11a** and **c**.

Als Gegenstück zur Reaktion von Nitrilimin<sup>2</sup> mit metallkoordinierten Isocyaniden, aus der 1,2,4-Triazol-Derivate hervorgehen<sup>[2]</sup>, beschrieben wir kürzlich die Umsetzung mit freien Isocyaniden **3**<sup>[3]</sup>. Dabei waren gemäß Schema 1<sup>[4]</sup> die „isomeren“ 1,2,3-Triazoliumsalze **6** angefallen (Ausbeute 60–70%). Das Ergebnis setzte richtige Wahl des Mediums (Acetonitril, großes Volumen; 20°C) sowie Verwendung der Hilfsbase (Triethylamin) in äquimolarem Verhältnis voraus. Wir untersuchen hier ergänzend den Verlauf der Titelreaktion, wenn die Bereitstellung der Nitrilimine **2** aus den Vorstufen **1** unter abweichenden Bedingungen erfolgt. Dies lenkt den Blick auf bisher unbekannte Konkurrenzreaktionen der Zwischenstufe **4**.

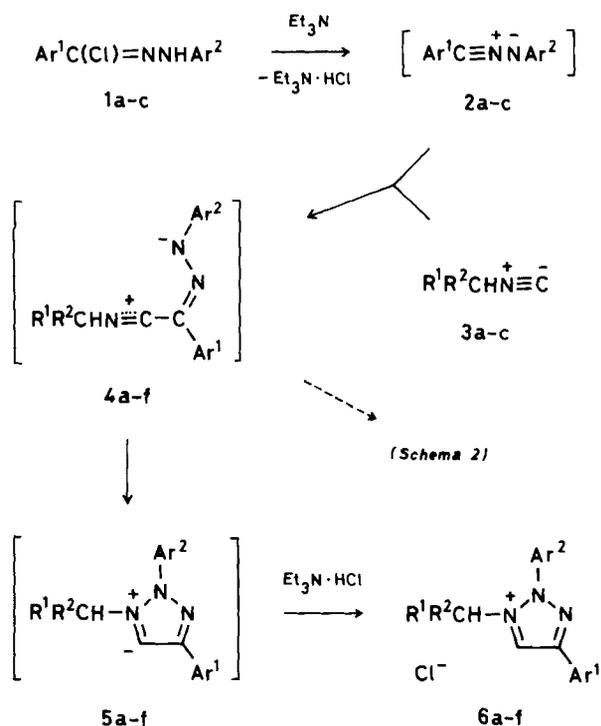
### Ergebnisse

Erzeugt man das Nitrilimin **2a** – anders als in Lit.<sup>[3]</sup> – durch überschüssiges Triethylamin (3–4 Äquiv.) in wenig siedendem Benzol, d.h. nach einer Standardvorschrift von Huisgen<sup>[5]</sup>, erhält man aus dem Isocyanid **3a** in rascher Reaktion als vorherrschende Produkte das 1,2,4-Triazoliumsalz **8a** sowie den Pyrazolabkömmling **11a** (Ausbeute jeweils ca. 30%, gegenüber höchstens 1% nach dem Verfahren in Lit.<sup>[3]</sup>). Die Zwischenstufe **4a** reagiert demnach mit weiterem Nitrilimin **2a** [evtl. mit dem Anion PhC(Cl)=N<sup>-</sup>Ph<sup>[6]</sup>] (→ **7a**; Weg A in Schema 2) wie auch mit weiterem Isocyanid **3a** (→ **9a**; Weg B). Verbindung **9a**, erstes formales [1+1+3]-Cycloaddukt aus Isocyanid und 1,3-Dipol vom Propargyl-Allenyl-Typ, tautomerisiert umgehend zu **10a** (vgl. Lit.<sup>[7]</sup>), das entsprechend der bekannten Cycloaddition von Nitrilimin an Azomethine<sup>[8]</sup> dann **2a**

aufnimmt; intramolekulare Cyclisierung von Amin- und Iminfunktion<sup>[7]</sup> wurde nicht beobachtet. Neben den bemerkenswerten Produkten **8a** und **11a** liefert der modifizierte Ansatz ca. 10% Carbodiimid **13a**, etwas Nitril **14a**, 1–2% Chinoxalin **15a** sowie ca. 5% 1,2,4-Triazol **16a** [nach der Vorschrift in Lit.<sup>[3]</sup> fanden sich nur **13a** und **16a** (Mengen geringer)]. Das Auftreten dieser Stoffe deutet auf einen dritten Konkurrenzweg: die 1,4-Cyclisierung von **4a** zum 1,2-Diazet-3(2*H*)-imin **12a** (Weg C). Der Vierring, eine bislang gesuchte Spezies<sup>[9]</sup>, unterliegt sowohl der [2+2]-Cycloreversion zu den Verbindungen **13a** und **14a**<sup>[10,11]</sup> als auch der Ringexpansion zu **15a** (vgl. Lit.<sup>[12]</sup>). Der Ausweichreaktion C entstammt darüber hinaus indirekt das Triazol **16a**. Es kann entstanden sein durch [3+2]-Cycloaddition von **2a** an das Nitril **14a**<sup>[13]</sup> und/oder – zweistufig – durch Cycloaddition von **2a** an die PhC=N-Bindung von **12a**<sup>[14]</sup> mit anschließendem Zerfall des gebildeten Bicyclus (vgl. Lit.<sup>[14b]</sup>); beim letzten Schritt wird zugleich **13a** frei.

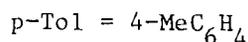
Während die Verbindungen **8a**, **11a** und **13a–16a** unter den geänderten Bedingungen teilweise stark vermehrt auftreten, vermisst man hier das ursprüngliche<sup>[3]</sup> Hauptprodukt **6a** (lediglich kurz nach Beginn der Umsetzung sind geringe Mengen nachweisbar). Dieser markante Befund wird wie folgt verständlich: Erhitzt man **6a** einige Zeit mit Triethylamin (Überschuß) in siedendem Benzol, erhält man Carbodiimid **13a**, Nitril **14a** und Chinoxalin **15a** (etwa im Verhältnis 1:1:1)<sup>[15]</sup>, d.h. die Sequenz **4a** → **5a** → **6a** (Schema 1) wird rückläufig, die Bildung von **6a** beim obigen Versuch **2a/3a** bleibt folglich aus. Läßt man die Ringöffnung von **6a** in Gegenwart des Hydrazonoylchlorids **1a**

Schema 1



1, 2	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	Ph	Ph	a	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	
b	p-Tol	Ph	b	Me	Me
c	Ph	p-Tol	c	H	H

4-6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
a	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-</sup>		Ph	Ph
b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-</sup>		p-Tol	Ph
c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-</sup>		Ph	p-Tol
d	Me	Me	Ph	Ph
e	Me	Me	Ph	p-Tol
f	H	H	Ph	Ph



ablaufen, entsteht, wie schon berichtet<sup>[16]</sup>, direkt das Salz **8a**, und zwar begleitet von den Verbindungen **13a–16a**.

Die oben am Beispiel **2a/3a** geschilderte Produktverteilung (bevorzugte Bildung des 1,2,4-Triazoliumsals **8a** und des Pyrazolamins **11a** bei Fehlen von **6a**) gilt in gleicher Weise für die Reaktantenkombinationen **2b/3a** sowie **2c/3a**. Beim Übergang zum Isocyanid **3b** ergeben sich jedoch partielle Verschiebungen. Hier entsteht vom Pyrazolderivat **11**

z. T. deutlich weniger. Ferner ist auch nach beendeter Umsetzung noch 1,2,3-Triazoliumsals **6** vorhanden. Dessen Anwesenheit resultiert aus der zunehmenden Stabilität der N(1)–N(2)-Bindung von **6** im Fall kleiner werdender N(1)-Alkylreste und paßt zu der früheren Beobachtung<sup>[16]</sup>, daß die Spaltung dieser Bindung unter der Einwirkung von Nucleophilen bei **6d** langsamer erfolgt als bei **6a**. Es war daher zu vermuten, daß Eduktkombinationen aus **2** und Methylisocyanid (**3c**) gegenüber den geänderten Versuchsparametern weitgehend unempfindlich sind. In der Tat entstanden aus **2a/3c** über 80% Triazoliumsals **6f**, und Hinweise auf einen Ablauf der Konkurrenzreaktionen A und B fehlten völlig (nur Variante C kommt geringfügig zum Zuge: Nachweis unbedeutender Mengen an **13e**, **14a**, **15f** und **16a**). In guter Übereinstimmung mit diesem Befund stehen Ergebnisse zweier Modellversuche: a) das Nichtgelingen der Ringtransformation von **6f** in **8f** durch **1a**/Triethylamin (vgl. Lit.<sup>[16]</sup>, dort S.1273) sowie b) die Abspaltung von Methylchlorid als Hauptreaktion beim Erhitzen von **6f** in Triethylamin/Benzol (Bildung von **13e**, **14a** und **15f** nur spurenweise).

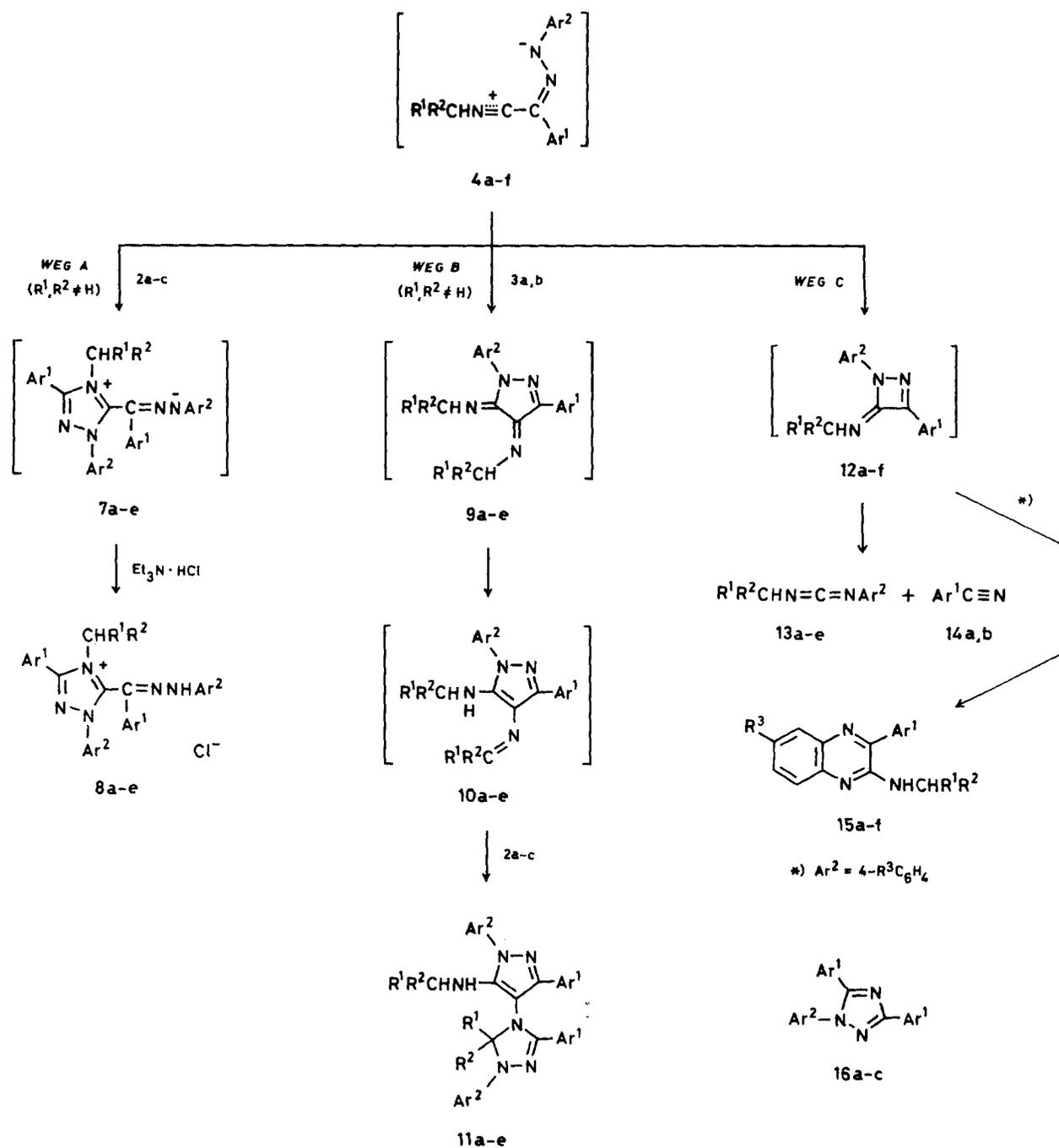
### Struktur der Verbindungen **8**, **11** und **15**

Die Konstitution der 1,2,4-Triazoliumsals **8** folgt aus Untersuchungen in Lit.<sup>[16]</sup> sowie aus 2D-NMR-Experimenten mit dem Vertreter **8c** (s. Exp. Teil; man beachte die auffallend starke Abschirmung des Hydrazon-Kohlenstoff-Atoms). Die sehr komplexe Struktur der Verbindungen **11** ging aus den analytischen und spektroskopischen Daten sowie aus dem chemischen Verhalten (leichte Hydrolysierbarkeit zu Cyclohexanon bzw. Aceton) nicht eindeutig hervor, Aufschluß brachte hier die Röntgenstrukturanalyse von **11a, c** (s. u.). Zur Identifizierung der Chinoxaline **15** diente eine authentische Probe von **15d**, hergestellt aus *N*-Isopropyl-2-oxo-2-phenylacetimidoylchlorid<sup>[17]</sup> und *o*-Phenyldiamin.

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **11a** und **11c** (Abb. 1) zeigt einen zentralen Teil aus zwei direkt miteinander verknüpften, weitgehend substituierten Fünfringen (Pyrazol und 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol). Während der Pyrazolring praktisch planar ist (maximale Abweichung von der besten Ebene bei **11a** 2pm, bei **11c** 1pm), liegt der Dihydrotriazolring in abgeflachter Briefumschlagkonformation vor mit C(4) außerhalb der Ringebene. Die beiden besten Ebenen der Fünfringe (Bindungsparameter im erwarteten Bereich) bilden miteinander einen Winkel von 90°. Die Phenylringe schließen mit dem jeweiligen Fünfring Interplanarwinkel von mindestens 45° ein, ausgenommen der C(1)-ständige Phenylring, der um weniger als 15° aus der Ebene des Dihydrotriazolrings herausgedreht ist. Dies beruht darauf, daß die Nachbarpositionen von C(1) [N(2) und N(10)] keine in der Ringebene liegenden Substituenten aufweisen, die mit den *ortho*-Wasserstoff-Atomen des Phenylrings abstoßende Wechselwirkungen eingehen würden.

Herrn Dr. *H.-O. Burmeister*, Institut für Pharmazeutische Chemie dieser Universität, danken wir für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren (s. Exp. Teil).

Schema 2. Konkurrenzreaktionen der Zwischenstufe 4



Substituentenschlüssel von:	13	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>2</sup>	14	Ar <sup>1</sup>	15	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ar <sup>1</sup>
	7-12 siehe 4-6	a	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		Ph	a	Ph	a	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		H
16 siehe 1,2	b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		p-Tol	b	p-Tol	b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		H	p-Tol
	c	Me	Me	Ph			c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		Me	Ph
	d	Me	Me	p-Tol			d	Me	Me	H	Ph
	e	H	H	Ph			e	Me	Me	Me	Ph
							f	H	H	H	Ph

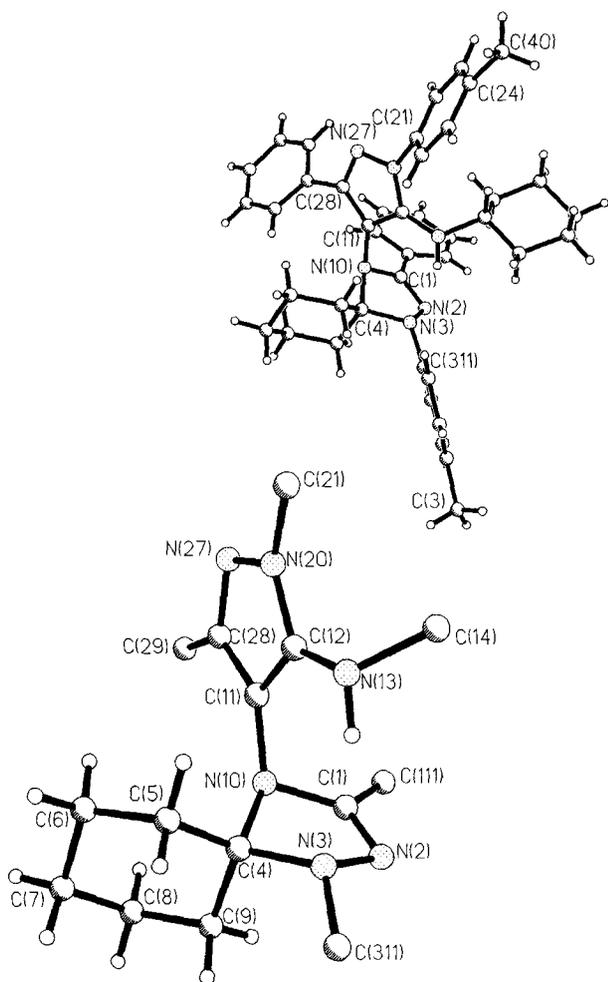


Abb. 1. Molekülstruktur von **11c** (unten: zentraler Teil, vergrößert). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen 0.2–0.3 pm bzw. 0.1–0.2°): C(1)–N(2) 128.0, C(1)–N(10) 142.6, C(1)–C(11) 146.8, N(2)–N(3) 142.3, N(3)–C(4) 150.1, N(3)–C(311) 142.8, C(4)–C(5) 151.7, C(4)–C(9) 153.3, C(4)–N(10) 149.7, N(10)–C(11) 143.7, C(11)–C(12) 138.5, C(11)–C(28) 142.0, C(12)–N(20) 135.6, C(12)–N(13) 137.6, N(13)–C(14) 147.8, N(20)–N(27) 137.5, N(20)–C(21) 142.3, N(27)–C(28) 132.5, C(28)–C(29) 148.0; N(2)–C(1)–N(10) 115.1, C(1)–N(2)–N(3) 106.2, N(2)–N(3)–C(4) 104.9, N(10)–C(4)–N(3) 99.5, N(10)–C(4)–C(5) 115.4, C(1)–N(10)–C(11) 112.9, C(1)–N(10)–C(4) 101.4, C(11)–N(10)–C(4) 119.0, C(12)–C(11)–C(28) 104.8, N(20)–C(12)–C(11) 106.6, C(12)–N(13)–C(14) 119.9, C(12)–N(20)–N(27) 112.2, C(28)–N(27)–N(20) 104.7, N(27)–C(28)–C(11) 111.7. – Numerierung nicht systematisch

## Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop. – IR: Pye-Unicam SP 1100. – UV: Pye-Unicam SP 8-200 und 8-400. – Fluoreszenz: Zeiss PMQ II. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM-390; bei **8e** und **11c** Bruker AM-400 (TMS interner Standard). – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM-400 (CDCl<sub>3</sub> interner Standard; δ = 77.05). – MS: Finnigan MAT 8430. – Petrolether: Siedebereich 30–40°C.

Umsetzung der Hydrazoneylchloride **1**<sup>[18]</sup> mit den Isocyaniden **3**<sup>[19]</sup> in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin. – Allgemeine Vorschrift

a) Kombination der Ausgangsmaterialien **1a/3c**: Man versetzt eine gerührte Lösung von je 10 mmol **1a** und **3c** in 25 ml wasserfreiem Benzol mit 5 ml (ca. 36 mmol) Triethylamin und erhitzte 1 h zum gelinden Sieden. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit

25 ml Petrolether, beließ 3–4 h bei 0–5°C und saugte 2.40 g rohes *1-Methyl-2,4-diphenyl-1,2,3-triazolium-chlorid* (**6f**) ab (Ausb. 82%, ber. aus Verunreinigung mit 7% Triethylamin-hydrochlorid); Umkristallisation und Daten entsprechend Lit.<sup>[16]</sup>. Das eingeeengte Filtrat von **6f** ergab durch SC an Kieselgel (Dichlormethan) zunächst 0.05–0.1 g einer öligen Mischung aus sehr wenig *Benzonitril* (**14a**) und *N-Methyl-N'-phenylcarbodiimid* (**13e**) [IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2240 cm<sup>-1</sup> (w), 2150 (s)], das zur Charakterisierung in *N-Methyl-N'-phenylharnstoff* übergeführt wurde [durch 12stdg. Stehenlassen des Öls in 5 ml 2 N HCl/DME (1:3) bei 20°C; Produktreinigung durch SC (Ethylacetat), Identitätskontrolle mit authentischem Material<sup>[20a]</sup> (IR-Spektrum)]. Anschließend eluierte man 0.015 g (0.5%) öliges *1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol* (**16a**), das beim Animpfen mit authentischem Material<sup>[21]</sup> sofort kristallisierte. Eine nachfolgende Elution mit Ethylacetat lieferte 0.01 g (0.4%) langsam kristallisierendes *N-Methyl-3-phenyl-2-chinoxalinamin* (**15f**), Daten s. u.

b) Kombinationen der Ausgangsmaterialien **1a/3a**, **1b/3a**, **1c/3a**, **1a/3b** und **1c/3b**: Man verfuhr bei der Umsetzung entsprechend Vorschrift a), verdünnte den Ansatz mit 25 ml Petrolether und saugte nach 3–4 h bei 0–5°C ab. Durch Waschen des Niederschlags mit Petrolether und wenig Wasser erhielt man hellgelbes *4-Alkyl-1,3-diaryl-5-aryl(aryldiazono)methyl-1,2,4-triazolium-chlorid* **8** (s. u.); auf Zusatz von 2 N HClO<sub>4</sub> zum Waschwasser von **8d** schieden sich 0.30 g (8%) und im Fall **8e** 0.86 g (23%) des betreffenden *1-Isopropyl-2,4-diaryl-1,2,3-triazolium-perchlorats* (**6d**, **e**: ClO<sub>4</sub> statt Cl) ab (Daten in Übereinstimmung mit Lit.<sup>[3]</sup>). Das eingeeengte Filtrat von **8** lieferte durch SC an Kieselgel (Dichlormethan) neben restlichem **3** zunächst 0.2–0.3 g einer Mischung aus wenig *Benzo-* oder *p-Tolunitril* (**14a**, **b**) und *N-Alkyl-N'-arylcarbodiimid* **13** [IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2240 cm<sup>-1</sup> (w; teilweise s), 2140 (s)], das zur Charakterisierung in den betreffenden *N-Alkyl-N'-arylharnstoff* übergeführt wurde [Verfahren s. o.; Harnstoffe aus **13a–d** identisch mit authentischem Material<sup>[20b]</sup> (IR-Spektrum)]. Das anschließend erhaltene, im UV-Licht blaugrün fluoreszierende Eluat wurde eingeeengt und der Rückstand mit Ethanol verrieben (im Fall **1a/3b** nach erneuter SC). Hierauf kristallisierte das *substituierte 1,3-Diaryl-4-(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-4-yl)-5-pyrazolamin* **11** (s. u.). Das Filtrat von **11** wurde eingedampft und der Rückstand 4–5 h bei 20°C mit 10 ml 12 N HCl/Ethanol (1:4) behandelt; darauf goß man in 100 ml Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat und schüttelte mit Dichlormethan aus. Der Extrakt ergab durch SC an Kieselgel (Dichlormethan) zunächst das betreffende *1,3,5-Triaryl-1,2,4-triazol* **16** (Ausb. 1–5%), das beim Animpfen mit authentischem Material<sup>[21]</sup> rasch kristallisierte; aus der folgenden, im UV-Licht rein blau fluoreszierenden Fraktion wurde nach Einengen durch Anreiben mit Petrolether (–20°C) bzw. Fällung mit ethanolischer Pikrinsäurelösung das *substituierte 3-Aryl-2-chinoxalinamin* **15** erhalten (s. u.).

**8a**: 0.83 g (31%); Daten in Übereinstimmung mit Lit.<sup>[16]</sup>.

**8b**: 0.70 g (25%), Schmp. 272–275°C (Zers., aus Aceton). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3100–2700 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.8–2.5 (m, 10H, Cyclohexyl), 2.38, 2.49 (je s, 3H, Me), 4.19 (m, 1H, Cyclohexyl), 6.8–7.05 (m, 2H, Aromaten-H), 7.1–7.45 (m, 10H, Aromaten-H), 7.65–8.0 (m, 6H, Aromaten-H), 12.87 (s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.4 (s, C-3), 146.4 (s, C-5); 1-Ph: 135.2 (s, C-1), 124.7 (d, C-2), 129.4 (d, C-3), 131.0 (d, C-4); 3-(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 121.3 (s, C-1), 130.8 (d, C-2), 129.5 (d, C-3), 142.3 (s, C-4), 21.6\* (q, Me); 4-Cyclohexyl: 62.0 (d, C-1), 31.3 (t, C-2), 25.8 (t, C-3), 24.6 (t, C-4), 25.7 (t, C-5), 32.4 (t, C-6) [Zuordnung in Analogie zu **8c**]; 116.6 (s, Hydrazone-C); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> an Hydrazone-C: 133.6 (s, C-1), 124.2 (d, C-2), 129.8 (d, C-3), 138.4 (s, C-4), 21.1\* (q, Me); Ph an Hydrazone-N: 144.2 (s, C-1), 115.2 (d, C-2), 128.7

(d, C-3), 121.9 (d, C-4) [\* Werte können vertauscht sein]. –  $C_{35}H_{36}ClN_5$  (562.2): ber. C 74.78, H 6.45, N 12.46; gef. C 74.93, H 6.52, N 12.37.

**8c:** 0.59 g (21%), Schmp. 275–280°C (Zers., aus Aceton). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.86$  (NH); 4-Cyclohexyl: 4.16 (1- $H_a$ ), 1.70 (2- $H_a$ ), 2.56 (2- $H_c$ ), 1.05 (3- $H_a$ ), 1.68 (3- $H_c$ ), 0.79 (4- $H_a$ ), 1.45 (4- $H_c$ ), 1.03 (5- $H_a$ ), 1.60 (5- $H_c$ ), 1.41 (6- $H_a$ ), 2.12 (6- $H_c$ ); 1-(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 7.64 (o), 7.10 (m), 2.25 (Me); 3-Ph: 8.07 (o), 7.59 (m), 7.64 (p); Ph an Hydrazon-C: 7.32 (o), 7.38 (m), 7.29 (p); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> an Hydrazon-N: 7.63 (o), 7.07 (m), 2.28 (Me). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.1$  (s, C-3), 146.1 (s, C-5); 1-(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 132.6 (s, C-1), 124.4 (d, C-2), 130.0 (d, C-3), 141.6 (s, C-4), 21.2 (q, Me); 3-Ph: 124.1 (s, C-1), 130.9 (d, C-2), 128.9 (d, C-3), 131.9 (d, C-4); 4-Cyclohexyl: 61.8 (d, C-1), 31.1 (t, C-2), 25.7 (t, C-3), 24.5 (t, C-4), 25.6 (t, C-5), 32.4 (t, C-6); 115.3 (s, Hydrazon-C); Ph an Hydrazon-C: 136.3 (s, C-1), 124.0 (d, C-2), 129.1 (d, C-3), 128.0 (d, C-4); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> an Hydrazon-N: 141.7 (s, C-1), 115.1 (d, C-2), 129.4 (d, C-3), 131.5 (s, C-4), 20.7 (q, Me). Die Zuordnungen des  $^1\text{H}$ - und des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums wurden mit Hilfe zweidimensionaler Techniken ( $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ -COSY sowie  $^1\text{H}$ -COLOC) durchgeführt. Die Beobachtbarkeit von 6  $^{13}\text{C}$ - und 11  $^1\text{H}$ -Verschiebungen für den Cyclohexylrest spricht entweder für eingeschränkte Rotation um die  $\text{N}^4$ -Cyclohexyl-Bindung mit einer Grundzustandskonformation, in der die  $\text{C}^1$ - $\text{H}^1$ -Bindung nicht in der Ebene des Triazol-Rings liegt, oder (wahrscheinlicher) für eingeschränkte Rotation um die  $\text{C}^5$ -Hydrazonyl-Bindung (geometrisch vergleichbar mit Biaryl-Rotation). –  $C_{35}H_{36}ClN_5$  (562.2): ber. C 74.78, H 6.45, N 12.46; gef. C 75.00, H 6.47, N 12.44.

**8d:** 0.49 g (20%); Daten in Übereinstimmung mit Lit.<sup>[16]</sup>.

**8e:** 0.25 g (10%), Schmp. 257–258°C (Zers., aus Aceton/Ether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$ , 1.52 (je d,  $J = 7$  Hz, 3H, *i*Pr), 2.21, 2.24 (je s, 3H, Me), 4.49 (m, 1H, *i*Pr), 6.85–7.0 (m, 4H, Aromaten-H), 7.1–7.25 (m, 5H, Aromaten-H), 7.3–7.55 (m, 7H, Aromaten-H), 7.8–8.0 (m, 2H, Aromaten-H), 12.75 (s, 1H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.7$ , 21.2, 21.3, 21.9 (je q), 54.0, 115.1 [2 C] (je d), 115.2 (s), 123.9 [2 C] (d), 124.0 (s), 124.3 [2 C], 128.1, 128.8 [2 C], 129.1 [2 C], 129.4 [2 C], 130.0 [2 C], 130.9 [2 C] (je d), 131.5 (s), 131.8 (d), 132.5, 135.9, 141.6, 141.7, 146.1, 155.9 (je s). –  $C_{32}H_{32}ClN_5$  (522.1): ber. C 73.62, H 6.18, N 13.41; gef. C 73.67, H 6.19, N 13.40.

**11a:** 1.02 g (34%), Schmp. 203–205°C (aus Ethanol). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3220\text{ cm}^{-1}$  (NH). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 205 nm (4.806), 245 (4.530), 329 (3.977). – Fluoreszenz (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 492 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.55\text{--}2.2$  (m, 20H, Cyclohexyl und Spirocyclohexan), 2.5 (m, 1H, Cyclohexyl), 5.14 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, NH), 7.1–7.9 (m, 18H, Aromaten-H), 8.2–8.35 (m, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.7$ , 22.7, 24.8 [2 C], 25.2, 25.3, 30.3, 31.9, 33.8, 34.1 (je t), 54.6 (d), 88.0, 108.0 (je s), 124.1 [2 C], 124.4 [2 C], 124.7, 127.2, 127.5 [2 C], 127.7 [2 C], 127.9, 128.06 [2 C], 128.12 [2 C], 128.6 [2 C], 128.9 [2 C], 129.1 (je d), 129.7, 133.3, 140.7, 144.6, 147.0, 148.0, 152.6 (je s). – MS (70 eV, 170°C),  $m/z$  (%): 606 (100) [ $\text{M}^+$ ], 290 (33). –  $C_{40}H_{42}N_6$  (606.8): ber. C 79.17, H 6.98, N 13.85; gef. C 79.16, H 6.89, N 13.95.

**11b:** 0.93 g (29%), Schmp. 212–215°C (aus Ethanol). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3230\text{ cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.55\text{--}2.6$  (m, 21H, Cyclohexyl und Spirocyclohexan), 2.28, 2.40 (je s, 3H, Me), 5.06 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, NH), 6.9–7.75 (m, 16H, Aromaten-H), 8.14 (Teil von AA'BB'-System,  $J = 7$  Hz, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.3$ , 21.4 (je q), 21.7, 22.7, 24.8 [2 C], 25.2, 25.3, 30.2, 32.0, 33.8, 34.2 (je t), 54.7 (d), 87.9, 108.0 (je s), 124.0 [2 C], 124.4 [2 C], 124.6 (je d), 126.9 (s), 127.1, 127.52 [2 C], 127.54 [2 C], 128.6 [2 C], 128.77 [2 C], 128.80 [2 C], 128.85 [2 C]

(je d), 130.4, 137.6, 139.2, 140.8, 144.8, 147.0, 148.0, 152.9 (je s). – MS (70 eV, 180°C),  $m/z$  (%): 634 (100) [ $\text{M}^+$ ], 304 (22). –  $C_{42}H_{46}N_6$  (634.9): ber. C 79.46, H 7.30, N 13.24; gef. C 79.38, H 7.31, N 13.29.

**11c:** 0.78 g (25%), Schmp. 195–200°C (aus Ethanol). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3220\text{ cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ -Werte aus C,H-Korrelation):  $\delta = 5.11$  (d,  $J = 9.6$  Hz, NH), 2.52 (1-H von Cyclohexyl); Ph-Rest A: 8.27 (o), 7.41 (m), 7.34 (p); Ph-Rest B: 7.82 (o), 7.17 (m), 7.23 (p); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Rest A: 7.31 (o), 7.15 (m), 2.36 (Me); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Rest B: 7.53 (o), 7.21 (m), 2.37 (Me). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.6$  (s, Pyrazol- oder Dihydrotriazol-C-3, verknüpft mit Ph-Rest B), 147.7 (s, Pyrazol- oder Dihydrotriazol-C-3, verknüpft mit Ph-Rest A), 107.8 (s, Pyrazol-C-4), 146.9 (s, Pyrazol-C-5); Ph-Rest A: 133.4 (s, C-1), 127.7 (d, C-2), 128.1 (d, C-3), 127.8 (d, C-4); Ph-Rest B: 129.8 (s, C-1), 127.5 (d, C-2), 128.0 (d, C-3), 129.0 (d, C-4); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Rest A: 142.0 (s, C-1), 124.8 (d, C-2), 129.2 (d, C-3), 134.5 (s, C-4), 21.0 (q, Me); 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Rest B: 138.3 (s, C-1), 124.0 (d, C-2), 129.4 (d, C-3), 137.1 (s, C-4), 21.2 (q, Me); 87.9 (s, Spiro-C), 32.0, 30.2 (je t, CH<sub>2</sub> neben Spiro-C), 54.4 (d, C-1 von Cyclohexyl), 34.1, 33.8 (je t, C-2,6 von Cyclohexyl), 25.3 [2 C], 24.8 [2 C], 22.7, 21.7 (je t, restliche CH<sub>2</sub> von Cyclohexyl und Spirocyclohexan). Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Zuordnungen erfolgten wie bei **8c**. Da die mit A und B gekennzeichneten Ph- und 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Reste keine H,H- und C,H-Kopplungen nach außerhalb aufweisen (außer *ortho*-Phenyl-H mit C-3 von Pyrazol- bzw. Dihydrotriazol-Ring), ist eine individuelle Zuordnung nicht möglich. – MS (70 eV, 170°C),  $m/z$  (%): 634 (100) [ $\text{M}^+$ ], 304 (51). –  $C_{42}H_{46}N_6$  (634.9): ber. C 79.46, H 7.30, N 13.24; gef. C 79.45, H 7.29, N 13.28.

**11d:** 0.32 g (12%), Schmp. 123–125°C (aus Ethanol). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3340\text{ cm}^{-1}$  (NH). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 206 nm (4.782), 231 (4.569), 244 (4.560), 343 (4.038). – Fluoreszenz (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 493 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.52$ , 0.85 (je d,  $J = 7$  Hz, 3H, *i*Pr), 1.37, 1.63 (je s, 3H, Me), 3.10 (m, 1H, *i*Pr), 3.67 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, NH), 6.9–7.8 (m, 18H, Aromaten-H), 7.95–8.15 (m, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.0$ , 23.5, 24.6, 25.1 (je q), 46.8 (d), 86.9, 106.0 (je s), 119.1 [2 C], 121.8, 124.5 [2 C], 127.3 [2 C], 127.4 [2 C], 127.6, 128.2, 128.3 [2 C], 128.4 [2 C], 128.8 [2 C] (je d), 128.9 (s), 129.2 [2 C], 129.3 (je d), 132.8, 140.2, 144.8, 146.4, 148.8, 149.9 (je s). – MS (70 eV, 120°C),  $m/z$  (%): 526 (5) [ $\text{M}^+$ ], 511 (100). –  $C_{34}H_{34}N_6$  (526.7): ber. C 77.54, H 6.51, N 15.96; gef. C 77.64, H 6.53, N 15.88.

**15a:** Das als *Pikrat* [Schmp. 191–193°C (aus Ethanol)] abgeschiedene Produkt schüttelte man bis zur Auflösung mit 4proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung/Petrolether (1:1), engte die organische Phase ein, beließ noch 30 min bei 70°C/0.1 Torr und erhielt 0.05 g (2%) eines zähen, nicht kristallisierenden Öls. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3430\text{ cm}^{-1}$  (NH). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 260 nm (4.462), 375 (3.985). – Fluoreszenz (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 461 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85\text{--}2.25$  (m, 10H, Cyclohexyl), 4.14 (m, 1H, Cyclohexyl), 4.99 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, NH), 7.2–7.95 (m, 9H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.8$  [2 C], 25.8, 32.8 [2 C] (je t), 49.2, 124.1, 126.0, 128.4 [2 C], 128.8, 129.3 [2 C], 129.52, 129.55 (je d), 136.9, 137.0, 141.9, 146.6, 149.4 (je s). – MS (70 eV, 30°C),  $m/z$  (%): 303 (26) [ $\text{M}^+$ ], 221 (62), 220 (100). –  $C_{20}H_{21}N_3$  (303.4): ber. C 79.17, H 6.98, N 13.85; gef. C 79.15, H 7.17, N 13.37.

**15a-Pikrat:**  $C_{26}H_{24}N_6O_7$  (532.5): ber. C 58.64, H 4.54, N 15.78; gef. C 58.56, H 4.64, N 15.82.

**15b:** Das als *Pikrat* [Schmp. 177–179°C (aus Ethanol)] abgeschiedene Produkt wurde wie voranstehend behandelt; man erhielt 0.06 g (2%) zähes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3430\text{ cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85\text{--}2.25$  (m, 10H, Cyclohexyl), 2.46 (s, 3H, Me), 4.15 (m, 1H, Cyclohexyl), 5.03 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, NH),

7.25–7.95 (m, 8H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.4$  (q), 24.8 [2 C], 25.9, 32.9 [2 C] (je t), 49.2, 124.0, 126.0, 128.3 [2 C], 128.8, 129.4, 130.0 [2 C] (je d), 134.1, 137.0, 139.6, 141.9, 146.8, 149.5 (je s). – MS (70 eV, 30°C),  $m/z$  (%): 317 (60) [ $\text{M}^+$ ], 235 (83), 234 (100), 220 (80). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3$  (317.4): ber. C 79.46, H 7.30, N 13.24; gef. C 79.42, H 7.36, N 12.91.

**15b-Pikrat**:  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_7$  (546.5): ber. C 59.34, H 4.80, N 15.38; gef. C 59.30, H 4.78, N 15.25.

**15d**: 0.08 g (3%), Schmp. 71–72°C (aus Petrolether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3420\text{ cm}^{-1}$  (NH). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 259 nm (4.483), 373 (4.017). – Fluoreszenz (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 463$  nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (d,  $J = 7$  Hz, 6H, *i*Pr), 4.47 ( $m_c$ , 1H, *i*Pr), 4.93 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, NH), 7.2–8.0 (m, 9H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.6$  [2 C] (q), 42.6, 124.1, 126.0, 128.4 [2 C], 128.8, 129.3 [2 C], 129.54, 129.55 (je d), 136.8, 136.9, 141.9, 146.6, 149.5 (je s). – MS (70 eV, 30°C),  $m/z$  (%): 263 (80) [ $\text{M}^+$ ], 220 (100). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (263.3): ber. C 77.54, H 6.51, N 15.96; gef. C 77.56, H 6.50, N 15.81.

**15e**: 0.12 g (5%), Schmp. 96–97°C (aus Petrolether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3420\text{ cm}^{-1}$  (NH). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 nm (4.335), 381 (3.887). – Fluoreszenz (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 468$  nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (d,  $J = 7$  Hz, 6H, *i*Pr), 2.49 (s, 3H, Me), 4.45 ( $m_c$ , 1H, *i*Pr), 4.84 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, NH), 7.2–7.8 (m, 8H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.2$ , 22.6 [2 C] (je q), 42.5, 125.6, 128.1, 128.4 [2 C], 129.2 [2 C], 129.4, 131.5 (je d), 133.9, 136.8, 137.1, 139.9, 146.3, 149.1 (je s). – MS (70 eV, 30°C),  $m/z$  (%): 277 (100) [ $\text{M}^+$ ], 234 (80). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3$  (277.4): ber. C 77.95, H 6.90, N 15.15; gef. C 77.91, H 6.98, N 15.20.

**15f**: Schmp. 136–137°C (aus Methanol/Wasser; Lit.<sup>[22]</sup> 132°C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3450$ , 3380  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.10$  (d,  $J = 5$  Hz, 3H, Me), 5.15 (br, 1H, NH), 7.2–8.0 (m, 9H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.3$  (q), 124.3, 126.0, 128.4 [2 C], 128.9, 129.3 [2 C], 129.63, 129.66 (je d), 136.8, 136.9, 141.8, 146.8, 150.9 (je s). – MS (70 eV, 30°C),  $m/z$  (%): 235 (64) [ $\text{M}^+$ ], 234 (100), 220 (8).

In geringer Menge nachgewiesen wurden ferner (keine Reindarstellung):

**11e**: Fluoreszenz (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 493$  nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.55$ , 0.88 (je d,  $J = 7$  Hz, 3H, *i*Pr), 1.37, 1.62 (je s, 3H, Me), 3.1 ( $m_c$ , 1H, *i*Pr), 3.81 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, NH) [Me von  $\text{Ar}^2$  durch Signal von **16c** (2.35) weitgehend überdeckt].

**15c**: IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3430\text{ cm}^{-1}$  (NH). – MS (70 eV, 50°C),  $m/z$ : 317 [ $\text{M}^+$ ], 235, 234.

**Ringöffnung von 6a mit Triethylamin**: Eine gerührte Suspension von 0.34 g (1.0 mmol) **6a**<sup>[16]</sup> (fein gepulvert) in 15 ml wasserfreiem Benzol wurde nach Zusatz von 1 ml (ca. 7 mmol) Triethylamin 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 15 ml Petrolether, saugte 0.13 g Triethylamin-hydrochlorid ab und engte ein. Durch SC an Kieselgel (Dichlormethan) erhielt man zunächst 0.20 g (66%) eines 1:1-Gemisches aus **13a** und **14a** (IR-Vergleich mit authentischem Gemisch; Herstellung von **13a** nach Lit.<sup>[23]</sup>) sowie anschließend 0.08 g (26%) **15a** als zähes Öl [identisch mit dem oben beschriebenen Material (IR-Spektrum)]. – Ein in gleicher Weise durchgeführter Ringöffnungsversuch mit 0.27 g (1.0 mmol) **6f** ergab nach Abtrennung von 0.05 g Edukt/Triethylamin-hydrochlorid (ca. 1:1) und obiger SC-Aufarbeitung des Filtrats 0.18 g Öl, dessen IR-Spektrum (Film) die Anwesenheit geringer Mengen an **13e** und **14a** zeigte (Daten vgl. Ansatz **1a/3e**) und das beim Animpfen mit authentischem **2,4-Diphenyl-1,2,3-triazol**<sup>[24]</sup> sofort kristallisierte. Ergänzende Elution mit Ethylacetat lieferte <0.01 g

**15f** [identisch mit dem oben beschriebenen Material (IR-Spektrum)].

**Unabhängige Synthese von 15d**: In Anlehnung an Lit.<sup>[17]</sup> tropfte man eine Lösung von 1.73 g (25 mmol) **3b**<sup>[9]</sup> in 5 ml wasserfreiem Benzol zu 3.52 g (25 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml des gleichen Solvens. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen gab man unter kräftigem Rühren vorsichtig 2.65 g (25 mmol) *o*-Phenylendiamin hinzu (starkes Schäumen) und erwärmte weitere 45 min zum Sieden. Darauf dekantierte man vom ausgefallenen Harz, engte ein und reinigte den Rückstand durch SC an Kieselgel (Dichlormethan). Man erhielt 1.4 g öliges Rohprodukt, von dem ein Teil durch fraktionierende Kristallisation (Petrolether) **15d** mit Schmp. 74–75°C [identisch mit dem oben beschriebenen Material (IR-Spektrum)] neben einer Spur *N*-Isopropyl-2-oxo-2-phenylacetamid mit Schmp. 84–85°C (Lit.<sup>[25]</sup> 86–87°C) ergab.

**Röntgenstrukturanalysen von 11a und 11c**: Die Verbindungen kristallisieren aus Ethanol in den monoklinen Raumgruppen  $P2_1/n$  (**11a**) und  $P2_1/c$  (**11c**) mit folgenden aus je 15 Reflexen ( $\pm hkl$ ) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten: **11a**:  $a = 941.5(1)$ ,  $b = 1786.0(2)$ ,  $c = 2046.8(3)$  pm,  $\alpha = 102.74(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.021\text{ g/cm}^3$ ; **11c**:  $a = 939.2(3)$ ,  $b = 1789.4(5)$ ,  $c = 2166.5(5)$  pm,  $\alpha = 100.13(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.176\text{ g/cm}^3$ . Messung der Beugungsintensitäten bei 293 K auf Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Typ P3) unter Verwendung monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) [**11a**] bzw. Cu- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.184$  pm) [**11c**] im  $\Theta$ -2 $\Theta$ -Betrieb ( $3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$  bzw.  $3^\circ \leq 2\Theta \leq 135^\circ$ ); Variation der Meßgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min. Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 0.072$  bzw.  $0.541\text{ mm}^{-1}$ ) durchgeführt. Für die Verfeinerung verwendete man alle gemessenen 5767 bzw. 6358 Reflexe. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoff-Positionen wurden als „riding atoms“ mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert; die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.101$  [1738 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$ ] bzw.  $R = 0.053$  [4850 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$ ]. Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter <1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima  $0.20 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $0.19 \cdot 10^{-6}\text{ e/pm}^3$ . Neben eigenen Programmen wurde das System SHELXL-93<sup>[26]</sup> verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren<sup>[27]</sup> benutzt<sup>[28]</sup>.

[1] Herrn Prof. Dr. Gerwalt Zinner zum 70. Geburtstag gewidmet. – D. Moderhack, M. Lorke, L. Ernst, D. Schomburg, auszugsweise vorgestellt beim *IV<sup>th</sup> Belgian Organic Synthesis Symposium*, Leuven (Belgien), 1992.

[2] In Form von Carbenkomplexen: Y. Fuchita, K. Hidaka, S. Morinaga, K. Hiraki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 800–804, und dort zitierte Literatur.

[3] D. Moderhack, M. Lorke, *Heterocycles* **1987**, *26*, 1751–1754.

[4] Die direkte Vereinigung von **1** und **3** wurde experimentell ausgeschlossen.

[5] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3–29.

[6] Vgl. R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer, G. Wallbillich, *Monaish. Chem.* **1967**, *98*, 1618–1650; W. Fliege, R. Grashey, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1194–1214.

[7] T. Eicher, U. Stapperferne, *Synthesis* **1987**, 619–626.

[8] R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz, M. Seidel, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1085–1095.

[9] Vgl. D. Moderhack, *Synthesis* **1985**, 1083–1096, dort S.1090.

[10] Vgl. M. McNab, E.-A. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 722–723; B. Ondruschka, U. Ziegler, M. Remmler, G. Zimmermann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 323–325, und dort zitierte Literatur.

- [11] Eine lineare NPh-Übertragung von **2a** auf **3a** als Quelle für **13a** und **14a** halten wir für wenig wahrscheinlich.
- [12] W. Fischer, E. Fahr, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 630–631.
- [13] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knapfer, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *653*, 105–113.
- [14] Vgl. das Verhalten von: [14a] Benzazet: P. W. Manley, R. Somanathan, D. L. R. Reeves, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 396–397. – [14b] 3,4-Dihydroazet: K. Hemming, A.-B. N. Luheshi, A. D. Redhouse, R. K. Smalley, J. R. Thompson, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4383–4408, und dort zitierte Literatur.
- [15] Bezüglich **13a** und **14a** vgl. die Bildung von Isocyanat und Nitril beim baseninduzierten Zerfall von Furazanion-Ionen: R. A. Olofson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1863–1865.
- [16] D. Moderhack, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1271–1274.
- [17] I. Ugi, U. Fetzer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1116–1121.
- [18] Herstellung in Anlehnung an: D. L. Rector, S. D. Folz, R. D. Conklin, L. H. Nowakowski, G. Kaugars, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 532–538.
- [19] P. Hoffmann, G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi in *Isonitrile Chemistry* (Ed.: I. Ugi), Academic Press, New York u. a., **1971**, chapter 2.
- [20] [20a] O. Degner, H. v. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *30*, 646–654. – [20b] *N*-Cyclohexyl-*N'*-phenylharnstoff: A. Skita, H. Rolfes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 1242–1255; *N*-Cyclohexyl-*N'*-(*p*-tolyl)harnstoff: D. J. Beaver, D. P. Roman, P. J. Stoffel, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1236–1245; *N*-Isopropyl-*N'*-phenylharnstoff: C. Manguin, *Ann. Chim. Phys.* **1911** [8], *22*, 297–369; *N*-Isopropyl-*N'*-(*p*-tolyl)harnstoff: J. W. Boehmer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, *55*, 379–391.
- [21] H. Wolchowe, *Monatsh. Chem.* **1916**, *37*, 473–487.
- [22] S. Tagami, D. Shiho, *Yakugaku Zasshi* **1964**, *84*, 1085–1090; *Chem. Abstr.* **1965**, *62*, 5278f.
- [23] R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1335–1336.
- [24] H. El Khadem, M. M. El-Sadik, M. H. Meshreki, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2097–2099.
- [25] H. Aoyama, M. Sakamoto, Y. Omote, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 1357–1359.
- [26] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **1994** (in Vorbereitung).
- [27] D. T. Cromer, J. T. Waber in *International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV* (Eds.: J. A. Ibers, W. C. Hamilton), Kynoch Press, Birmingham (England), **1974**, S. 99f. und 149.
- [28] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400907 (für **11a**) und -400908 (für **11c**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[55/94]