

Über die Reaktion von Phenylazid mit ω -Nitrostyrolen

VON GERHARD REMBARZ, BRIGITTE KIRCHHOFF und GERHARD DONGOWSKI

Inhaltsübersicht

Phenylazid setzt sich mit ω -Nitrostyrolen unter Bildung von 1,5-Diphenyl-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolinen und 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazolen um. Aus ω -Brom- ω -nitrostyrol bildet sich das 1,5-Diphenyl-4-nitro-1,2,3-triazol.

Organische Azide vom Typ des Phenylazids reagieren mit Substanzen, die olefinische Doppelbindungen besitzen, unter Bildung von Δ^2 -1,2,3-Triazolinen¹⁾. Besonders leicht vollzieht sich diese Cycloaddition an elektronenreiche Doppelbindungen, wie sie in den Emaninen und den Enoläthern vorliegen²⁾. Uns interessierte, ob sich auch Nitroolefine wie ω -Nitrostyrol und seine Kernsubstitutionsprodukte mit Phenylazid umsetzen lassen.

Es war zu erwarten, daß die Doppelbindung des ω -Nitrostyrols eine wesentlich geringere dipolarophile Aktivität gegenüber Phenylazid entfaltet als die eines Enamins oder eines Enoläthers. Das fand sich auch bestätigt, als wir versuchten, Phenylazid mit ω -Nitrostyrol bei Zimmertemperatur umzusetzen. Selbst nach einer Reaktionszeit von mehreren Wochen konnte neben erheblichen Mengen Ausgangsmaterial nur etwa 15% eines Adduktes gefaßt werden. Zu besseren Ausbeuten gelangten wir durch 17stündiges Erhitzen auf 130° in Toluol. Hierbei konnte besonders zu Beginn der Reaktion die Bildung von nitrosen Gasen beobachtet werden. Diese auf eine Zersetzung hindeutende Nebenreaktion konnte durch langsames Aufheizen etwas eingeschränkt werden. In dem nach dem Abdestillieren des Toluols und Zufügen von Methanol gewonnenen Kristallisat ließen sich verschiedene Kristallformen erkennen. Es mußte daher mit der Bildung verschiedener Substanzen gerechnet werden. Durch fraktioniertes Kristallisieren ließen sich dann auch drei Stoffe isolieren, ein Diphenyl-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin, das 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazol³⁾ und in sehr geringer Menge das 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol³⁾.

1) Übersicht bei R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963).

2) R. HUISGEN, L. MÖBIUS u. G. SZEIMIES, *Chem. Ber.* **98**, 1138 (1965).

3) F. MOULIN, *Helv. chim. Acta* **35**, 175 (1952).

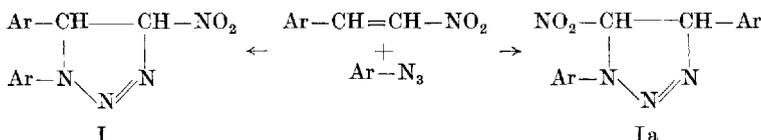
Es mußte also im Verlauf der Umsetzung teilweise zur Abspaltung von salpetriger Säure gekommen sein. Damit findet auch die oben erwähnte Bildung nitroser Gase ihre Erklärung.

Bei der Reaktion kernsubstituierter ω -Nitrostyrole mit Phenylazid bilden sich unter gleichen Bedingungen auch verschiedene Produkte. Es gelang in der Mehrzahl der Fälle neben dem durch einfache Cycloaddition entstandenen Nitro-triazolin auch noch ein Triazol zu fassen.

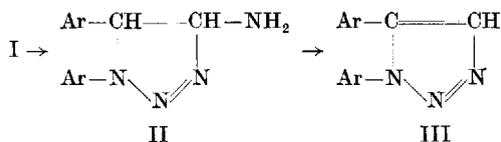
Im Rahmen unserer Arbeit befaßten wir uns auch mit der Untersuchung des reaktiven Verhaltens von ω -Brom- ω -nitrostyrol gegenüber Phenylazid. Es zeigte sich, daß im Verlaufe dieser Reaktion Bromwasserstoff abgespalten wird, als einziges Umsetzungsprodukt ließ sich ein Diphenyl-nitro-1,2,3-triazol gewinnen.

Struktur der Triazoline

Bei der Cycloaddition von Phenylazid an ω -Nitrostyrol können sich je nach Additionsrichtung prinzipiell zwei Isomere bilden, das 1,5-Diphenyl-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (I) und das 1,4-Diphenyl-5-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (Ia).



Zur Strukturaufklärung des aus Phenylazid und ω -Nitrostyrol erhaltenen Adduktes sollte zunächst versucht werden, salpetrige Säure aus dem Molekül herauszuspalten, um so eines der bekannten Diphenyl-1,2,3-triazole zu bekommen. Es zeigte sich jedoch, daß dies auf einfachem Wege nicht möglich ist. Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen führte ebensowenig zum Erfolg wie das Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge. In fast allen Fällen wurde das Ausgangsprodukt in unveränderter Form zurückgewonnen. Es wurde daher versucht, über das durch Reduktion der Nitrogruppe gewonnene Amin (II) zum Ziel zu gelangen. Es ließ sich mit Natriumnitrit in salzsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° in eine gelbe Verbindung überführen, die nicht isoliert, sondern durch Erwärmen auf 50° weiter umgewandelt wurde. Es trat hierbei starke Gasentwicklung auf und aus dem Reaktionsansatz ließ sich das bekannte 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol (III) in 86proz. Ausbeute gewinnen. Dieser Befund läßt, vorausgesetzt, daß bei der Reaktion keine Umlagerungen eintreten, darauf schließen, daß es sich bei dem aus Phenylazid und Nitrostyrol erhaltenem Cycloaddukt um das 1,5-Diphenyl-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (I) handelt.



Die Strukturaufklärung der aus p-Chlor- und p-Brom- ω -nitrostyrol und Phenylazid erhaltenen Triazoline gestaltete sich wie folgt. Sie wurden zunächst in Gegenwart von Platindioxyd mit Hydrazinhydrat behandelt. Dabei wurde nur die am Triazolring gebundene Nitrogruppe hydriert. Durch anschließendes Umsetzen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Palladiumdioxyd auf Calciumcarbonat als Katalysator ließen sich diese Zwischenprodukte in das 1,5-Diphenyl-4-amino- Δ^2 -1,2,3-triazolin überführen, dessen Struktur — unter den oben erwähnten Voraussetzungen — durch Umwandlung in das 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol(III) bereits geklärt war. Somit war bewiesen, daß auch bei der Bildung dieser Triazoline die Addition in der gleichen Richtung stattgefunden hatte wie beim Umsatz des Phenylazids mit dem ω -Nitrostyrol selbst. Man kann daher annehmen, daß auch den anderen, aus kernsubstituierten ω -Nitrostyrolen und Phenylazid gewonnenen Triazolinen die Struktur von 1,5-Diphenyl-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolinen zukommt.

Struktur der Triazole

Eine Strukturaufklärung der bei der Reaktion von ω -Nitrostyrol mit Phenylazid gebildeten Triazole erübrigte sich, da beide aus der Literatur bekannt waren. Wie schon erwähnt wurde, fällt das 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazol in wesentlich größerer Menge an als das isomere 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol. Bei der Reaktion von kernsubstituierten ω -Nitrostyrolen mit Phenylazid konnte nur ein Triazol gefaßt werden. Zur Strukturaufklärung wurden die aus p-Chlor, p-Brom- und o-Chlor- ω -nitrostyrol und Phenylazid erhaltenen Triazole mit Hydrazinhydrat hydriert. Dabei wurde das Halogen reaktiv entfernt und es bildete sich in allen Fällen in sehr guter Ausbeute das 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazol. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch den anderen, unter diesen Reaktionsbedingungen anfallende Triazole diese Struktur zukommt. Lediglich bei dem aus ω -Brom- ω -nitrostyrol und Phenylazid unter Abspaltung von Bromwasserstoff gebildetem Reaktionsprodukt handelt es sich um ein 1,5-Diphenyl-4-nitro-1,2,3-triazol, wie durch Überführen in das bekannte 1,5-Diphenyl-4-amino-1,2,3-triazol⁴) nachgewiesen werden konnte.

Beschreibung der Versuche

1,5-Diphenyl-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (I)

4,5 g (0,03 Mol) ω -Nitrostyrol und 6,0 g Phenylazid werden in 20 cm³ Toluol gelöst und langsam auf 130° aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden bei 130° wurden

zwei Drittel des Lösungsmittels abdestilliert und der verbleibende Rest mit etwa 3 cm³ Methanol versetzt. Nach dem Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich weiteres Rohtriazolin gewinnen. Die vereinigten Kristallisate wurden zur Entfernung des 1, 4-Diphenyl-1, 2, 3-triazols mit einem Gemisch von Benzol und Toluol ausgekocht und anschließend aus Methanol oder Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1,6 g (20% d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. 178°.

$C_{14}H_{12}N_4O_2$ (268,3) ber.: C 62,67; H 4,51; N 20,89;
gef.: C 62,69; H 4,46; N 20,84.

Aus dem Benzol-Toluol-Extrakt des Rohtriazolins ließen sich 0,8 g 1, 4-Diphenyl-1, 2, 3-triazol³⁾ vom Schmp. 185° isolieren. Aus den nach dem Abtrennen des Rohtriazolins verbleibenden, stark schmierigen Mutterlauge ließ sich durch Eingießen in Wasser und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol etwa 0,1 g 1, 5-Diphenyl-1, 2, 3-triazol³⁾ vom Schmp. 113° gewinnen.

1, 5-Diphenyl-4-amino-1²-1, 2, 3-triazolin (II)

a) 2,7 g (0,01 Mol) I wurden in 30 cm³ Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe einer vorher mit Wasserstoff gesättigten Aufschlämmung von 0,3 g Platindioxyd auf Aktivkohle wurde bei 30° unter Schütteln hydriert, bis die berechnete Menge von etwa 700 cm³ Wasserstoff aufgenommen war. Nach dem Absaugen des Katalysators wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2,0 g (84% d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. 126°.

b) Zu einer Lösung von 2,7 g (0,01 Mol) I in 200 cm³ Alkohol wurden bei 40° 1,5 g Hydrazinhydrat und eine Spatelspitze Platindioxyd auf Aktivkohle gegeben. Unter heftigem Aufschäumen trat die Reaktion ein. Nach 15 Minuten ließ die Gasentwicklung nach. Es wurde noch kurze Zeit unter gelegentlichem Schütteln auf 45° erwärmt. Nach Zugabe einer geringen Menge Katalysator wurde noch 5 Minuten unter Rückfluß gekocht, der Katalysator abgesaugt, die Lösung eingengt, mit Aktivkohle behandelt und in heißes Wasser eingegossen. Die anfallende Substanz ließ sich aus Alkohol/Wasser umkristallisieren. Ausbeute 2,3 g (96% d. Th.).

$C_{14}H_{14}N_4$ (238,3) ber.: C 70,56; H 5,92; N 23,51;
gef.: C 70,68; H 5,95; N 23,53.

1, 5-Diphenyl-1, 2, 3-triazol (III)

2,4 g (0,01 Mol) II wurden unter Erwärmen in 50 cm³ Alkohol gelöst, mit 1 cm³ konz. Salzsäure versetzt und auf 0° gekühlt. Unter Rühren wurde zu dem ausgefallenen Hydrochlorid 0,01 Mol Natriumnitrit gegeben; dabei bildete sich eine gelbe Verbindung, die sich beim Erwärmen der Lösung auf 50° unter heftiger Gasentwicklung weiter umwandelte. Das mit Schmierer verunreinigte Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,9 g (86% d. Th.), Schmp. 113°; Lit.³⁾: Schmp. 113°.

1-Phenyl-4-(p-Chlorphenyl)-1, 2, 3-triazol (IV)

1,8 g (0,01 Mol) p-Chlor- ω -nitrostyrol wurden mit 2,6 g Phenylazid in 20 cm³ Toluol 17 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in heißem Alkohol aufgenommen, mit Aktivkohle behandelt und zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt. Ausbeute 0,8 g (31% d. Th.), farblose Blättchen, Schmp. 221°.

$C_{14}H_{10}ClN_3$ (255,7) ber.: C 65,76; H 3,94; N 16,44;
gef.: C 65,51; H 3,85; N 16,33.

1,4-Diphenyl-1,2,3-triazol (V)

Eine Lösung von 2,6 g (0,01 Mol) IV in 150 cm³ Alkohol wurde mit 1 cm³ 5proz. alkoholischer Kalilauge versetzt und auf 55° erwärmt. Nach Zugabe von 1,5 g Hydrazinhydrat und einer Spatelspitze Palladiumdioxid auf Calciumcarbonat als Katalysator trat in kurzer Zeit heftige Gasentwicklung ein. Nach beendeter Umsetzung wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung weitgehend eingengt und anschließend in Wasser eingegossen. Ausbeute 2,1 g (96% d. Th.), Schmp. 185°; Lit.³⁾: Schmp. 185°.

1-Phenyl-5-(p-chlorphenyl)-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (VI)

Aus den alkoholischen Mutterlaugen von IV. Ausbeute 0,2 g (6% d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 176°.

$C_{14}H_{11}ClN_4O_2$ (302,7)	ber.: C 55,55; H 3,66; N 18,51;
	gef.: C 55,46; H 3,61; N 18,73.

1-Phenyl-5-(p-chlorphenyl)-4-amino- Δ^2 -1,2,3-triazolin (VII)

3,0 g (0,01 Mol) VI wurden wie bei II unter b) beschrieben hydriert. Ausbeute nahezu quantitativ, farblose Nadeln, Schmp. 165°.

$C_{14}H_{13}ClN_4$ (272,7)	ber.: C 61,66; H 4,81; N 20,54;
	gef.: C 61,43; H 5,01; N 20,56.

2,7 g (0,01 Mol) VII wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst, mit 1 cm³ 5proz. alkoholischer Kalilauge, 1,5 g Hydrazinhydrat und einer Spatelspitze Palladiumdioxid auf Calciumcarbonat versetzt. Nach dem Abklingen der heftigen Gasentwicklung wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat eingengt und mit Wasser versetzt. Es konnten 2,3 g (96% d. Th.) II isoliert werden.

1-Phenyl-4-(p-Bromphenyl)-1,2,3-triazol (VIII)

Die Darstellung erfolgte wie bei IV beschrieben aus 2,3 g (0,01 Mol) p-Brom- ω -nitrostyrol. Ausbeute 1,8 g (60% d. Th.), farblose Blättchen, Schmp. 224°.

$C_{14}H_{10}BrN_3$ (300,2)	ber.: C 56,01; H 3,36; N 14,00;
	gef.: C 56,21; H 3,73; N 13,85.

Die Substanz lieferte bei der Hydrierung wie bei V beschrieben V in nahezu quantitativer Ausbeute.

1-Phenyl-5-(p-bromphenyl)-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (IX)

Ließ sich aus den alkoholischen Mutterlaugen von VIII isolieren. Ausbeute 0,5 g (14% d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 179°.

$C_{14}H_{11}BrN_4O_2$ (347,2)	ber.: C 48,43; H 3,20; N 16,14;
	gef.: C 48,71; H 2,93; N 16,33.

1-Phenyl-5-(p-bromphenyl)-4-amino- Δ^2 -1,2,3-triazolin (X)

3,5 g (0,01 Mol) IX wurden wie bei II unter b) beschrieben hydriert. Ausbeute nahezu quantitativ, farblose Nadeln, Schmp. 171°.

$C_{14}H_{13}BrN_4$ (317,2)	ber.: C 53,01; H 4,13; N 17,67;
	gef.: C 52,80; H 4,44; N 17,63.

Die Substanz lieferte unter den bei VII angegebenen Bedingungen bei der Hydrierung in quantitativer Ausbeute II.

1-Phenyl-4-(o-chlorphenyl)-1,2,3-triazol (XI)

1,8 g (0,01 Mol) o-Chlor- ω -nitrostyrol lieferten unter den gleichen Bedingungen wie bei IV beschrieben 1,5 g (59% d. Th.), glänzende Blättchen, Schmp. 132°.

$C_{14}H_{10}ClN_3$ (255,7) ber.: C 65,76; H 3,94; N 16,44;
gef.: C 65,29; H 4,81; N 16,39.

Die Substanz lieferte bei der Hydrierung wie bei V beschrieben V in nahezu quantitativer Ausbeute.

1-Phenyl-5-(o-chlorphenyl)-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (XII)

Aus den Mutterlaugen von XI. Ausbeute 0,5 g (20% d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. 158°.

$C_{14}H_{11}ClN_4O_2$ (302,7) ber.: C 55,55; H 3,66; N 18,51;
gef.: C 55,81; H 3,47; N 18,71.

1-Phenyl-4-(o-bromphenyl)-1,2,3-triazol (XIII)

Die Darstellung erfolgte wie bei IV beschrieben aus 2,3 g (0,01 Mol) o-Brom- ω -nitrostyrol. Ausbeute 1,0 g (33% d. Th.), farblose Kristalle, Schmp. 135°.

$C_{14}H_{10}BrN_3$ (300,2) ber.: C 56,01; H 3,36; N 14,00;
gef.: C 56,06; H 3,62; N 14,18.

1-Phenyl-4-(o-Oxyphenyl)-1,2,3-triazol (XIV)

Die Darstellung erfolgte wie bei IV beschrieben aus 1,6 g (0,01 Mol) o-Oxy- ω -nitrostyrol. Ausbeute 0,7 g (29% d. Th.), farblose Blättchen, Schmp. 213°.

$C_{14}H_{11}N_3O$ (237,3) ber.: C 70,86; H 4,67; N 17,71;
gef.: C 71,14; H 4,90; N 17,88.

1-Phenyl-5-(p-methoxyphenyl)-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (XV)

1,8 g (0,01 Mol) p-Methoxy- ω -nitrostyrol, 2,5 g Phenylazid und 10 cm³ Toluol wurden 17 Stunden auf 130° erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1,0 g (33% d. Th.), gelbe Kristalle, Schmp. 153°.

$C_{15}H_{14}N_4O_3$ (298,3) ber.: C 60,39; H 4,73; N 18,78;
gef.: C 60,55; H 4,50; N 19,02.

1-Phenyl-5-(p-methoxyphenyl)-4-amino- Δ^2 -1,2,3-triazolin (XVI)

3,0 g (0,01 Mol) XV wurden hydriert wie bei II unter b) beschrieben. Ausbeute quantitativ, verfilzende Nadeln, Schmp. 131°.

$C_{15}H_{16}N_4O$ (268,3) ber.: C 67,14; H 6,01; N 20,88;
gef.: C 67,19; H 5,93; N 20,85.

1-Phenyl-5-(p-tolyl)-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (XVII)

Die Darstellung erfolgte wie bei XV beschrieben aus 1,6 g (0,01 Mol) p-Methyl- ω -nitrostyrol. Ausbeute 1,7 g (60% d. Th.), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 149°.

$C_{15}H_{14}N_4O_2$ (282,3) ber.: C 63,81; H 5,00; N 19,85;
gef.: C 64,12; H 4,95; N 19,67.

1-Phenyl-5-(p-dimethylaminophenyl)-4-nitro- Δ^2 -1,2,3-triazolin (XVIII)

Die Darstellung erfolgte wie bei XV beschrieben aus 1,9 g (0,01 Mol) p-Dimethylamino- ω -nitrostyrol jedoch mit Dimethylformamid als Lösungsmittel. Umkristallisiert wurde aus Chlorbenzol. Ausbeute 0,8 g (26% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 238°.

$C_{16}H_{17}N_5O_2$ (311,3) ber.: C 61,73; H 5,50; N 22,50;
gef.: C 61,47; H 5,23; N 22,68.

1,5-Diphenyl-4-nitro-1,2,3-triazol (XIX)

2,3 g (0,01 Mol) ω -Brom- ω -nitrostyrol wurden in 10 cm³ Toluol suspendiert, mit 2,5 g Phenylazid versetzt und 17 Stunden auf 120° erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die abfiltriert wurden; durch Einengen der Mutterlauge ließen sich weitere Kristalle gewinnen. Sie wurden aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1,0 g (37% d. Th.) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 180°.

$C_{14}H_{10}N_4O_2$ (266,3) ber.: C 63,13; H 3,79; N 21,04;
gef.: C 63,26; H 3,99; N 21,12.

1,5-Diphenyl-4-amino-1,2,4-triazol (XX)

2,7 g (0,01 Mol) XIX wurden in 150 cm³ Alkohol gelöst, mit 1,5 g Hydrazinhydrat und einer Spatelspitze Platindioxyd auf Aktivkohle bei 50° versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde nochmals etwas Katalysator zugesetzt und 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung eingengt und in heißes Wasser eingegossen. Ausbeute 2,2 g (93% d. Th.), stäbchenförmige Kristalle, Schmp. 124°; Lit.⁴⁾: Schmp. 124°.

⁴⁾ O. DIMROTH, E. FRISONI u. I. MARSHALL, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3920 (1906).

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1965.