

## Unterschiedliche Reaktivitäten substituierter Nitrilimine\*

(1.3-Dipolare Cycloadditionen, 33. Mitt.<sup>1</sup>)

Von

**Rolf Huisgen, Klaus Adelsberger<sup>2</sup>, Ernst Aufderhaar<sup>3</sup>, Hans Knapfer<sup>4</sup>  
und Günter Wallbillich<sup>5</sup>**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. April 1967)

Disubstituierte Nitrilimine sind nicht isolierbar; das verbietet einen kinetischen Vergleich ihrer 1.3-dipolaren Aktivität. 16 Nitrilimine, aus den Hydrazid-halogeniden mit Triäthylamin freigesetzt, wurden daher in ihrer Additionsbereitschaft gegenüber 12 Dipolarophilen fallender Aktivität verglichen. Elektronenanziehende Substituenten am Nitrilimin-Kohlenstoff und Stickstoff stabilisieren den Grundzustand, vermindern die 1.3-Dipol-Aktivität und fördern das Auftreten tetrasubstituierter 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine (formale Dimere der Nitrilimine). Mindestens drei verschiedene Reaktionswege von den Hydrazid-halogeniden zu den 1.4-Dihydotetrazinen sind nachweisbar.

Disubstituted nitrilimines cannot be isolated; this prevents a kinetic comparison of their 1.3-dipolar activity. Therefore 16 nitrilimines, liberated from hydrazide halides with triethylamine, have been compared in their readiness to undergo cycloadditions with 12 dipolarophiles of decreasing activity. Electron-attracting substituents on the nitrilimine carbon and nitrogen stabilize the ground state, reduce the 1.3-dipolar activity and promote the formation of tetrasubstituted 1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazines. Experimental evidence reveals at least three different reaction paths from hydrazide halides to 1.4-dihydotetrazines.

\* Herrn Prof. *F. Wessely* mit aufrichtigen Wünschen zum 70. Geburtstag.

<sup>1</sup> 32. Mitt.: *R. Huisgen, G. Szeimies* und *L. Möbius*, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

<sup>2</sup> Dissertat. *K. Adelsberger*, Univ. München 1965.

<sup>3</sup> Versuche München 1963.

<sup>4</sup> Dissertat. *H. Knapfer*, Univ. München 1963.

<sup>5</sup> Dissertat. *G. Wallbillich*, Univ. München 1961, und Versuche 1962.



Additionsspektrum des Diphenylnitrilimins durch elektronenanziehende und elektronenliefernde Substituenten beeinflusst?

3. Die Cycloadditionen der Nitrilimine beanspruchen, da einfach und mit guten Ausbeuten durchführbar, präparatives Interesse. Sie haben bereits die Synthese neuer 5gliedriger Heterocyclen ermöglicht und bieten einen besseren Zugang zu zahlreichen bekannten Ringsystemen. Die Variationsbreite der Substituenten am Nitrilimin-Skelett ist für die präparative Bedeutung entscheidend.

Der Reaktionsvergleich kann nicht mit kinetischen Messungen geführt werden, da sämtlichen bislang untersuchten Nitrilimininen, vom Grundkörper<sup>8</sup> abgesehen, keine für eine Isolierung ausreichende Stabilität zukommt. Der Nachweis des Diphenylnitrilimins als Zwischenstufe gründet sich auf das kinetische Konkurrenzprinzip<sup>9</sup>. Die Konkurrenz von Dipolarophilen-Paaren um Diphenylnitrilimin *in situ* ermöglichte auch die Aufstellung einer Aktivitätsreihe für mehr als 40 Dipolarophile<sup>10</sup>. Die freien Nitrilimine sind kurzlebig und zeigen interessante intermolekulare Veränderungen<sup>11, 12</sup> sowie Ringschlußreaktionen<sup>13, 14</sup>.

In Ermangelung besserer Methoden haben wir die Additionsbereitschaft substituierter Nitrilimine, vor allem gegenüber weniger aktiven Dipolarophilen, gewissermaßen abgetastet. Auch wenn die Cycloadditionen unter Standardbedingungen (meist in Benzol, 80°) vorgenommen wurden, bieten die Ausbeuten ein unbefriedigendes Maß für die Additionsgeschwindigkeit. Nitrilimine können sich zu tetrasubstituierten 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinen dimerisieren. Wenn trotz großen Dipolarophil-Überschusses eine Nitrilimin-Dimerisation beobachtet wurde, schlossen wir auf eine verminderte 1.3-dipolare Aktivität. Der Vergleich von Addukt- und Dihydro-tetrazin-Ausbeute vermag aber auch nur als qualitatives Maß für die Bereitschaft der Nitrilimine zur 1.3-Dipolaren Cycloaddition zu dienen. Die Voraussetzung konstanter Geschwindigkeit der Bildung von Dihydro-tetrazinen ist nämlich nur eine grobe Näherung; außerdem können die Dihydro-tetrazine, wie weiter unten gezeigt, auch auf anderen Wegen aus den Nitrilimin-Generatoren entstehen.

<sup>9</sup> J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).

<sup>10</sup> A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

<sup>11</sup> R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer und R. Schmidt, Ann. Chem. **653**, 105 (1962).

<sup>12</sup> R. Huisgen, E. Aufderhaar und G. Wallbillich, Chem. Ber. **98**, 1476 (1965).

<sup>13</sup> M. S. Gibson, Tetrahedron [London] **18**, 1377 (1962); I. T. Barnish und M. S. Gibson, Chem. and Ind. **1965**, 1699.

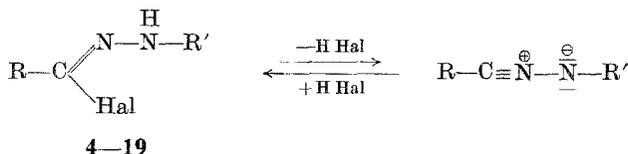
<sup>14</sup> R. Huisgen und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 71 (1967); dort frühere Literatur.

### B. Umsetzungen substituierter Nitrilimine mit Dipolarophilen

Als Ausgangsmaterial dienten die Hydrazid-halogenide 4—19. Die Überführung der Carbonsäure-hydrazide in die Hydrazid-chloride erfolgte mit Phosphorpentachlorid in Äther oder mit siedendem Phosphoroxychlorid; nur im ersten Fall bedurfte es einer „Phenolyse“ phosphorhaltiger Zwischenstufen<sup>15</sup>.

Bei der Behandlung der Hydrazid-halogenide mit Triäthylamin tritt das Nitrilimin in kleiner Gleichgewichtskonzentration auf, aus der es mit Hilfe des Dipolarophils abgefangen wird. Die Absecheidung des Triäthylammoniumchlorids erfolgt daher um so rascher, je aktiver der Dipolarophil ist<sup>16</sup>.

Die Resultate der Umsetzungen finden sich in Tab. 1 nach fallender Aktivität der 12 verwendeten Dipolarophile geordnet. Die hinter den Dipolarophilen eingefügten  $k_2$ -Werte sind die relativen Additionskonstanten des Diphenylnitrilimins, bezogen auf Crotonsäure-äthylester = 1,0<sup>10</sup>.



	R	R'	Hal
4	(4)-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
5	CH <sub>3</sub> -CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(2)	Cl
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(4)	Cl
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (2)	Cl
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (4)	Cl
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (2,4)	Br
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2,4)	Cl
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (2,4,6)	Cl
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> (2,4,6)	Br
16	(4)-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (4)	Cl
17	(4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (4)	Cl
18	CH <sub>3</sub> -CO	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (2,4)	Cl
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (4)	Cl

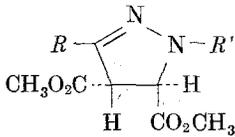
<sup>15</sup> H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 320 (1894); H. v. Pechmann und L. Seeberger, ibid. **27**, 2121 (1894).

<sup>16</sup> Kinetische Untersuchungen: R. Huisgen, A. Eckell und D. Grashey, unveröffentlicht.

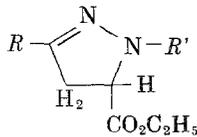
Während die Standardversuche in siedendem Benzol durchgeführt wurden, empfahl es sich, die Umsetzungen mit den reaktionsträgsten Dipolarophilen der Reihe, Cyclohexen und Benzonitril, im überschüssigen Dipolarophil als Solvens vorzunehmen. Entsprechend verfuhr man bei einem Teil der Cycloadditionen an Inden und Cyclopenten.

Die Ausbeuteangaben beziehen sich fast immer auf die kristallisierten Reinaddukte, die analysiert wurden. Die  $\Delta^2$ -Pyrazoline sind je nach Substitution farblos bis tiefrot und zeigen eine charakteristische Fluoreszenz. Die 1.2.4-Triazole sind farblos.

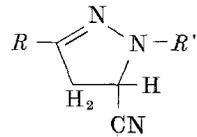
Die Konstitutionen wurden meist in Analogie zu den gesicherten Strukturen der Diphenylnitrilimin-Addukte angenommen. In einigen



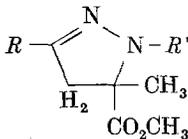
20-26



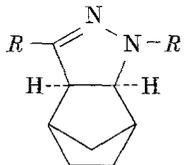
27-32



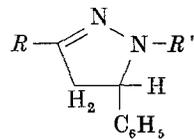
33,34



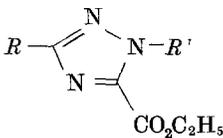
35,36



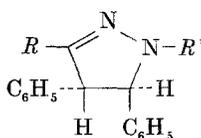
37-49



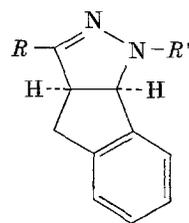
50-54



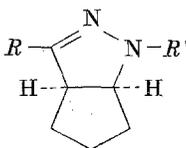
55,56



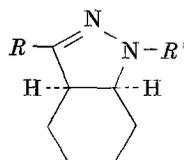
57-59



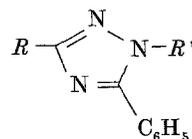
60-67



68-74



75-80



81-86

Tabelle 1. Umsetzungen substituierter Nitrilimine mit Dipolarophilen in siedendem Benzol. Arbeitsweise *A*: Langsames Zutropfen des Triäthylamins; *B*: Zusatz der Base auf einmal. Abweichende Bedingungen in Klammern

Arbeitsweise (Solvens) [Temp., °C]	1,3-Dipolares Cycloaddukt		Weitere Produkte
	Ausb., %	Formel R, R'	
<i>a) Fumarsäure-dimethylester</i> ( $k_2 = 287$ )			
<i>B</i> [20°]	99	<b>20</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6</sup>	
<i>A</i>	66	<b>21</b> CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>B</i>	89	<b>22</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(2)	
<i>B</i>	93	<b>23</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	
<i>B</i>	94	<b>24</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>A</i> (Acetonitril)	71	<b>25</b> (4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>A</i>	73	<b>26</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>b) Acrylsäure-äthylester</i> ( $k_2 = 48$ )			
<i>B</i> [20°]	85	<b>27</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6, 17</sup>	
<i>A</i>	69	<b>28</b> CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>A</i> (Cyclohexen)	3	<b>29</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	79% <b>104</b>
<i>B</i>	100	<b>29</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	
<i>B</i> [20°]	86	<b>30</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (2,4)	
<i>B</i> (Acrylester)	82	<b>31</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (2,4,6) <sup>17</sup>	
<i>A</i>	80	<b>32</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>B</i>	90	<b>32</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>B</i> [20°]	86	<b>32</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>c) Acrylnitril</i>			
<i>B</i> [20°]	85	<b>33</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6</sup>	
<i>B</i>	56	<b>34</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(2)	
<i>d) Methacrylsäure-methylester</i> ( $k_2 = 17$ )			
<i>B</i>	94	<b>35</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>17</sup>	
<i>B</i>	98	<b>36</b> (4)-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>e) Norbornen</i> ( $k_2 = 3,12$ )			
<i>B</i> [20°]	99	<b>37</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6</sup>	
<i>A</i>	88	<b>38</b> (4)-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>A</i>	84	<b>39</b> CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>A</i>	84	<b>40</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>B</i> (THF, 20°)	75	<b>40</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>A</i> (Norbornen, 95°)	76	<b>41</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>B</i>	33	<b>41</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<i>B</i> [45°]	40	<b>41</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

<sup>17</sup> R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

Fortsetzung (Tabelle 1)

Arbeitsweise (Solvens) [Temp., °C]	1,3-Dipolares Cycloaddukt		Weitere Produkte
	Ausb., %	Formel R, R'	
B	92	<b>42</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(2)	
B	91	<b>43</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	
B	97	<b>44</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
A	79	<b>45</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (2.4)	
B [20°]	72	<b>45</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (2.4)	
A (Norbornen, 95°)	42	<b>46</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2.4)	
A (Acetonitril, 80°)	53	<b>47</b> (4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
B (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°)	76	<b>47</b> (4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
A	58	<b>48</b> CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (2.4)	
A	84	<b>49</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
B [20°]	76	<b>49</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
B (THF, 20°)	14	<b>46</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	57% <b>101</b>
A (THF, 66°)	69	<b>49</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	

f) Styrol ( $k_2 = 1,62$ )

B [60°]	98	<b>50</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6</sup> , <sup>18</sup>
B	72	<b>51</b> CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
A	77	<b>52</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
B (Styrol, 45°)	91	<b>53</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
B	99	<b>54</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(2)

g) Cyanameisensäure-äthylester ( $k_2 = 1,4$ )

B	97	<b>55</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>11</sup>	
A	6	<b>56</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	53% <b>101</b>

h) trans-Stilben ( $k_2 = 0,25$ )

B	86	<b>57</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6</sup>
B	89	<b>58</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)
B	79	<b>59</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)

i) Inden ( $k_2 = 0,18$ )

B	78	<b>60</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>6</sup>
A	54	<b>61</b> CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
A	72	<b>62</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
A (Inden, 100°)	20	<b>63</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
A (Inden, 100°)	67	<b>64</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)
A (Inden, 100°)	97	<b>65</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (2.4.6)
A (Inden, 100°)	93	<b>66</b> (4)-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)
A (Inden, 100°)	56	<b>67</b> (4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)

<sup>18</sup> J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

Fortsetzung (Tabelle 1)

Arbeitsweise (Solvens) [Temp., °C]	1.3-Dipolares Cycloaddukt			Weitere Produkte
	Ausb., %	Formel	R, R'	
<i>k) Cyclopenten (k<sub>2</sub> = 0,16)</i>				
B	78	<b>68</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>9</sup>	
A	28	<b>69</b>	CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
B	40	<b>69</b>	CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
A	53	<b>70</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
B (Cyclopenten, 100°)	28	<b>71</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
B (Cyclopenten, 100°)	94	<b>72</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	
B (Cyclopenten, 100°)	99	<b>73</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
B (Cyclopenten, 100°)	90	<b>74</b>	(4)-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
<i>l) Cyclohexen; Dipolarophil als Solvens (k<sub>2</sub> = 0,015)</i>				
B [70°]	58	<b>75</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>19</sup>	
A [80°]	0	<b>75</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75% <b>103</b>
A [83°]	40	<b>76</b>	CH <sub>3</sub> CO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
B [83°]	72	<b>77</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	
A [83°]	0	<b>77</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	82% <b>104</b>
A [83°]	71	<b>78</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
A [83°]	69	<b>79</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (2.4.6)	
A [83°]	0	<b>80</b>	(4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	77% <b>17</b>
<i>m) Benzonitril; Dipolarophil als Solvens (k<sub>2</sub> = 0,0066)</i>				
B [100°]	72	<b>81</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>11</sup>	
A [100°]	30	<b>82</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	
A [100°, 1 Stde.]	61	<b>83</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	24% <b>105</b>
A [90°, 20 Stdn.]	82	<b>83</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	
A [100°]	62	<b>84</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (2.4.6)	
A [100°]	58	<b>85</b>	(4)-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	9% <b>106</b>
A [100°]	0	<b>86</b>	(4)-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	86% <b>107</b>

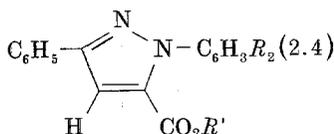
Fällen bewiesen wir die übereinstimmende Additionsrichtung. So wurde der 3-Phenyl-1-(2.4-dibrom-phenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonsäure-(5)-äthylester (**30**) mit Chloranil zu **87** dehydriert, mit Wasserstoff und Nickel in alkalischem Medium in die bekannte 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (**88**) übergeführt.

Die Styrol-Addukte **51** und **52** wurden zu den bekannten Pyrazolen **89** und **90** dehydriert und diese mit authent. Präparaten identifiziert. Analog aromatisierten wir das aus 3-Chlor-1.5-diphenyl-formazan (**7**) und Styrol erhaltene Pyrazolin **53** mit Chloranil zu **91**. Katalytisch erregter Wasserstoff spaltete die Benzolazo-Verbindung **91** zu Anilin und 3-Amino-1.5-di-

<sup>19</sup> R. Huisgen, H. Knapfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

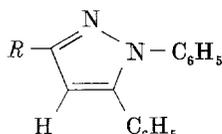
phenyl-pyrazol (92). Dessen Desaminierung zum bekannten 1.5-Diphenyl-pyrazol (93) enthält den Beweis der Additionsrichtung des Nitrilimins. Schließlich wurde auch das 3.5-Diphenyl-1-(2-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin (54) mit Natrium und Äthanol zum (bekannten) Pyrazol 94 entchlort.

Alle hier untersuchten Nitrilimine befolgen bei der Cycloaddition die gleichen Orientierungsregeln wie Diphenylnitrilimin. Allerdings wurden nur solche Dipolarophile eingesetzt, die Diphenylnitrilimin mit eindeutiger Additionsrichtung aufnehmen.



87: R=Br, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

88: R=R'=H



89: R=CH<sub>3</sub>CO

90: R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C

91: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N

92: R=NH<sub>2</sub>

93: R=H

94: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

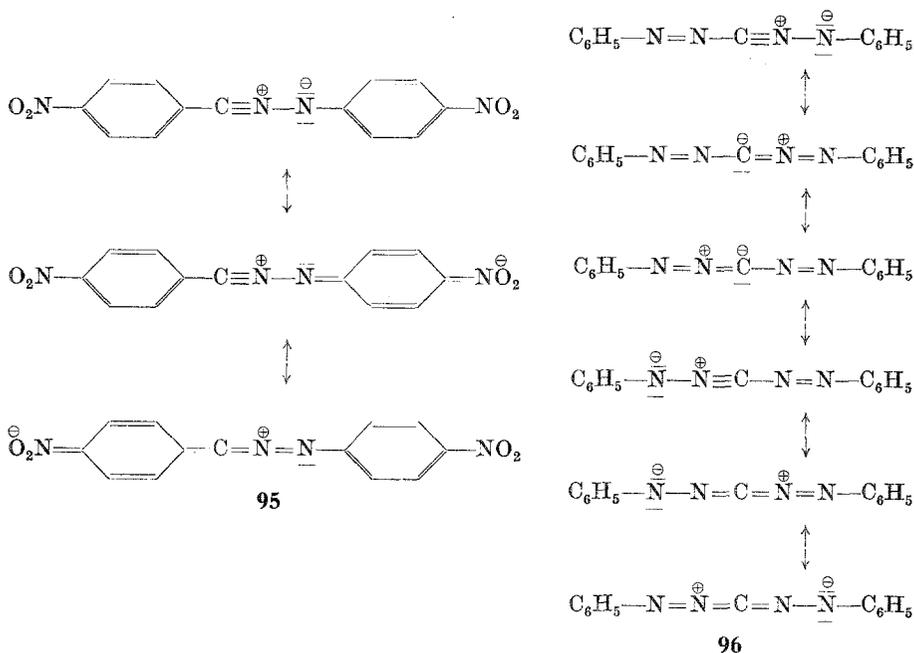
### C. Abgestufte Additionsbereitschaft der Nitrilimine

Unter den Nitrilimininen, die aus 4—19 durch Dehydrohalogenierung hervorgingen, fand sich keines, das Diphenylnitrilimin im Additionsvermögen klar übersteigt. Wann kann man eine Verminderung der 1.3-dipolaren Aktivität des Diphenylnitrilimins erwarten? Betrachtet man die Oktett-Grenzformeln von 2, so sieht man, daß sich die negative Ladung zu beiden Seiten des zentralen Onium-Stickstoffs verteilt. Mit einer Stabilisierung des Nitrilimin-Grundzustandes ist also zu rechnen, wenn beide Substituenten einen Teil der negativen Ladung zu übernehmen vermögen.

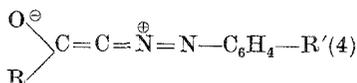
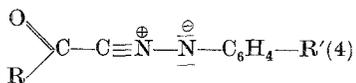
Mit steigender Stabilisierung des Nitrilimin-Grundzustandes sollte die 1.3-dipolare Aktivität des Nitrilimins abnehmen. Als Folge wäre eine zunehmende Stationärkonzentration des Nitrilimins in der den Dipolarophil enthaltenden Lösung und damit eine begünstigte Dimerisation zu tetra-substituierten 1.4-Dihydro-tetrazinen zu erwarten. Auch anderweitige intermolekulare Folgereaktionen zweier Moleküle Nitrilimin gehen auf Kosten des 5gliedrigen 1.3-Cycloaddukts.

Vor allem beidseitige Kernsubstitution des Diphenylnitrilimins durch elektronenanziehende Gruppen hatte den erwarteten Erfolg. Di-(4-nitrophenyl)-nitrilimin (95) lieferte schon mit Dimethylfumarat, Norbornen oder Inden geringere Pyrazolin-Ausbeuten als Diphenylnitrilimin. Mit Cyclohexen oder Benzonitril — in ihrer Additionskonstante an 3 stehen diese um den Faktor 11 bzw. 24 hinter Inden zurück — waren keine Cycloaddukte mehr faßbar. Nach der Behandlung mit Cyclohexen wurde der größte Teil des Ausgangsmaterials 17 zurückgewonnen, während in Benzonitril bei 100° 66% Tetra-(4-nitrophenyl)-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (107) auftraten.

In noch höherem Maß trat dieses Phänomen beim C-Benzolazo-N-phenyl-nitrilimin **96** in Erscheinung. Eine Mesomerie zwischen 6 Oktett-Grenzformeln hat weitgehende Ladungsverteilung und wohl lineare Aus-



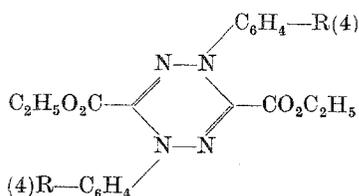
richtung des zentralen 5-Atom-Skeletts zur Folge. Norbornen und Styrol gaben gute Ausbeuten an den 3-Benzolazo- $\Delta^2$ -pyrazolinen. Aber schon bei Inden und Cyclopenten sank die Pyrazolin-Ausbeute auf 20 bzw. 28%. *Fusco* und *Romani*<sup>20</sup> stellten 1948 aus 3-Chlor-1.5-diphenyl-formazan (**7**) und den Natriumsalzen von  $\beta$ -Diketonen Benzolazo-pyrazole her; sie vermuteten bereits **96** als Zwischenstufe.



**97**: R = CH<sub>2</sub>CO, R' = H

**98**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, R' = H

**99**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, R' = NO<sub>2</sub>



**100**: R = H

**101**: R = NO<sub>2</sub>

<sup>20</sup> R. *Fusco* und R. *Romani*, Gazz. chim. ital. **78**, 332 (1948).

Auch die Nitrilimine **97** und **98** mit Keton- oder Carbonester-Funktion am Kohlenstoff entfalteten nur mäßige 1.3-dipolare Aktivität. Recht eindeutig wirkte sich die Einführung einer Nitrogruppe in das N-Phenyl von **98** aus. Unter exakt gleichen Bedingungen setzten wir **98** und **99** aus den Hydrazid-chloriden **6** und **19** in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Norbornen frei. Während **98** 75% Norbornen-Addukt **40** ergab, traten bei **99** 57% des Dihydotetrazins **101** neben nur 14% Norbornen-Addukt **49** auf (Tab. 1). In Abwesenheit von Norbornen erhielt man auch aus **6** über **98** das Dihydotetrazin **100**.

Tabelle 2. Reaktionen des Oxalsäure-äthylester-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorids (**19**) mit Norbornen und Triäthylamin

Ver- such	Solvens, Temp.	<b>19</b> *	Norbor- nen*	Triäthylamin*, (Zugabezeit)	% Addukt <b>49</b>	% <b>101</b>
<i>a</i>	Benzol, 80°	65	650	230 (90 Min.)	84	—
<i>b</i>	Benzol, 20°	65	650	230 (1mal)	76	—
<i>c</i>	THF, 66°	61	610	460 (120 Min.)	69	—
<i>d</i>	THF, 20°	61	610	230 (1mal)	60	—
<i>e</i>	THF, 20°	220	780	1050 (1mal)	14	57
<i>f</i>	THF, 20°	200	2000	950 (1mal)	38	27
<i>g</i> <sup>12</sup>	THF, 20°	61	0	220 (1mal)	—	62

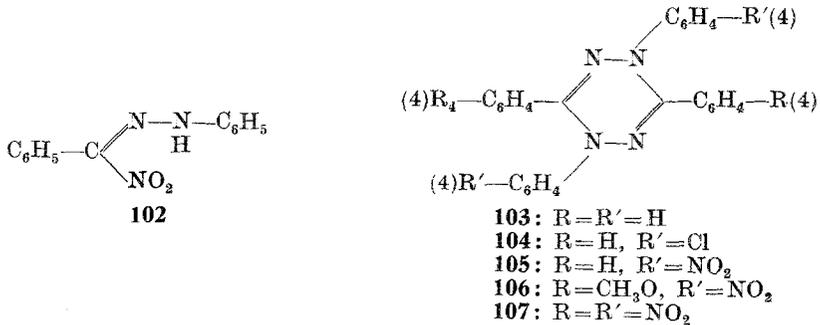
\* Konzentration in mMol/l.

Das System Oxalsäure-äthylester-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (**19**) + Norbornen wird in Tab. 2 näher beleuchtet. Die Versuche *a—d* lehrten, daß weder der Wechsel von Benzol zu Tetrahydrofuran, noch die Temperatur, noch die Zugabeweise des Triäthylamins (langsam zutropfen oder auf einmal) das Resultat (60—84% Norbornen-Addukt) drastisch beeinflussen. Steigerte man aber die Konzentration von **19** um den Faktor 3,5 (Versuch *e*), dann lief die Bildung des Dihydotetrazins **101** derjenigen des Norbornen-Addukts den Rang ab. Mit einer Verdreifachung der Norbornen-Konzentration (Versuch *f*) ließ sich dieser Effekt wieder teilweise kompensieren. Man gewinnt den Eindruck, daß die Dihydotetrazin-Bildung eine erhöhte Stationärkonzentration labiler Zwischenstufen erfordert.

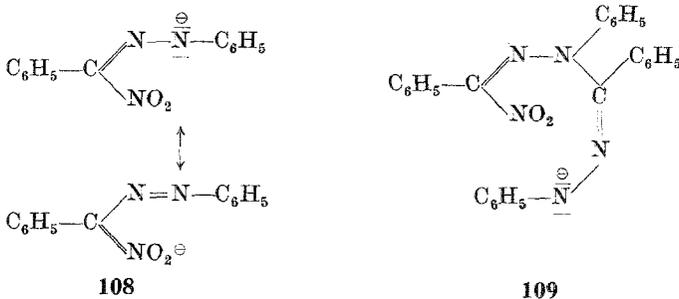
Des weiteren sei den Daten der Tab. 1 entnommen, daß eine starke Belastung des Nitrilimin-N-phenyls mit Substituenten die 1.3-Dipolare Cycloaddition nicht zu unterdrücken vermag. C-Phenyl-N-(2.4.6-trichlorphenyl)-nitrilimin trat mit so trägen Dipolarophilen wie Cyclohexen oder Benzonitril in guter Ausbeute zusammen. Selbst das Nitrilimin mit 2.4.6-Tribromphenyl am Stickstoff bildete noch normale Addukte mit Methylacrylat<sup>17</sup> oder gar mit 1.1-Diphenyl-äthylen<sup>18</sup>.

### D. Die 1,4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine und ihre Bildung

Gehen die 1,4-Dihydro-tetrazine wirklich auf eine Dimerisation der Nitrilimine zurück? Diese Auffassung vertraten *Bamberger* und *Grob*<sup>21</sup> schon 1901. Die Autoren behandelten ( $\alpha$ -Nitro-benzyliden)-phenylhydrazin (**102**) mit Natriummethylat in Methanol und erhielten 39% **103**; sie formulierten dies über einen „Molekularrest  $C_6H_5-C-N=N-C_6H_5$ “.



Das gleiche Tetraphenyl-1,4-dihydro-tetrazin (**103**) isolierten wir zu 40% bei der Behandlung von **102** mit Triäthylamin und Natriumjodid bei 20°. In Gegenwart von Dipolarophilen gelangte man unter diesen Bedingungen zu Cycloaddukten des freien Diphenylnitrilimins (Nachweis mit Konkurrenz-Methode<sup>9</sup>) anstelle von **103**. Damit ist sichergestellt, daß mindestens *eine* Molekel Nitrilimin am Aufbau des Dihydro-tetrazins beteiligt ist.

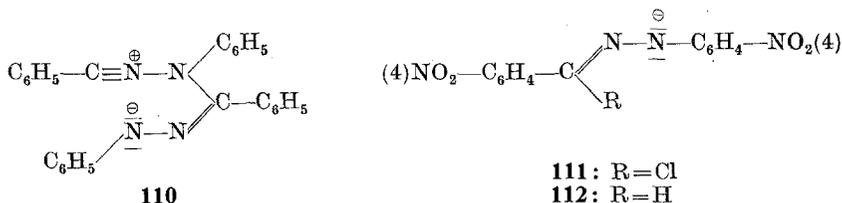


Sehr wahrscheinlich ist der zweite Baustein das Anion **108**, das mit freiem **3** zum Anion **109** zusammentritt, welches unter nucleophiler Verdrängung des Nitrit-ions den Ring zu **103** schließt. Eine thermische Dimerisation eines 1,3-Dipols nach dem Schema  $3 + 3 \rightarrow 6$  ist als einstufige Mehrzentren-Addition auf Grund der *Woodward-Hoffmann-Regeln*<sup>22</sup> ver-

<sup>21</sup> *E. Bamberger* und *J. Grob*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 523 (1901).

<sup>22</sup> *R. Hoffmann* und *R. B. Woodward*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

boten. Die zweistufige Addition muß notwendig mit dem nucleophilen Angriff des Nitrilimin-Stickstoffs auf den Kohlenstoff der zweiten Nitrilimin-Molekel einsetzen, also über **110** erfolgen. Die höhere Nucleophilie des Anions **108** macht nun den Weg über **109** wahrscheinlicher.



In der Tat vollzog sich die Dihydotetrazin-Bildung besonders glatt aus solchen Nitrilimin-Generatoren, die eine erhöhte Acidität besitzen. Das Hydrazidechlorid **17** lieferte in Acetonitril mit Triäthylamin — in Gegenwart von aktiven Dipolarophilen erhielt man Cycloaddukte (Tab. 1) — 71% des Tetra-(4-nitrophenyl)-dihydotetrazins **107**. Die grüne Farbe der Lösung ist die des Anions **111**. Bei  $-78^\circ$  war die grüne Farbe über mehrere Stunden beständig. Die Farbe ist die gleiche, die auch bei der Behandlung des 4-Nitro-benzaldehyd-(4-nitro-phenylhydrazons) in Dimethylformamid mit Triäthylamin auftritt (**112**).

Der Weg über **110** zu **103** ist möglich und wird dann besprochen, wenn kein stärker nucleophiler Partner zur Verfügung steht. Aus der Thermo-

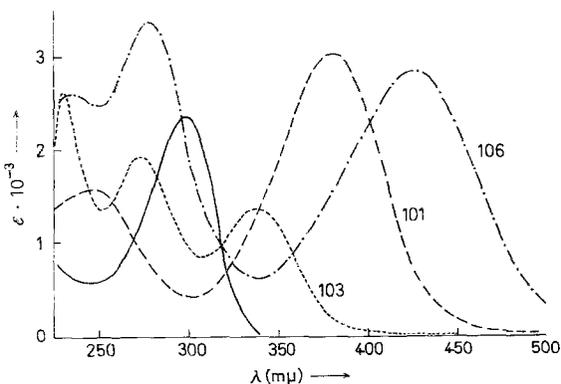


Abb. 1. Lichtabsorption des 1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazins (—) und der tetra-substituierten 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine **101**, **103** und **106** in  $\text{CHCl}_3$ .

lyse des Diphenyl-tetrazols (**2**) in Benzylcyanid gingen 14% **103** hervor<sup>23</sup>. Kapitel E zeigt, daß noch weitere Wege zu den Dihydotetrazinen offenstehen.

<sup>23</sup> R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961).

Die Konstitution der formalen Dimeren der Nitrilimine kann als gesichert gelten. Wir führten **100** und **101** in das strukturell eindeutige 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin<sup>12, 24</sup> über. Für die Tetraaryl-1.4-dihydrotetrazine **103—107** läßt sich die Analogie im Bildungsweg anführen. Die Darstellung solcher Verbindungen bei der Jodierung<sup>21</sup> oder Bromierung<sup>25</sup> des Benzaldehyd-phenylhydrazons in basischem Medium verläuft vermutlich ebenfalls über die Stufe der Hydrazid-Halogenide. Die Lichtabsorption der tetrasubstituierten 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine hängt übrigens erstaunlich stark von der Natur der Substituenten ab (Abb. 1).

### E. Einfluß der Aminzugabe; weitere Wege zu 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinen

Bei den bisher vornehmlich besprochenen Nitrilimininen mit elektronenziehenden Substituenten hatte es kaum Einfluß auf die Ausbeute an Cycloaddukt, ob man zur Freisetzung aus dem Hydrazidchlorid das Triäthylamin langsam zutropfte (Arbeitsweise *A*) oder auf einmal zugab (Arbeitsweise *B* der Tab. 1).

Von entscheidendem Einfluß erwies sich die Art der Aminzugabe aber beim Arbeiten mit Benz-phenylhydrazid-chlorid (**1**) und Benz-(4-chlor-phenylhydrazid)-chlorid (**9**), wie die Daten der Tab. 1 sowie die Tab. 3 und 4 dartun.

Tabelle 3. Umsetzungen des Benz-(4-chlorphenylhydrazid)-chlorids (**9**) mit Aminen in Cyclohexen bei 80°

Ver- such	6,00 mMol <b>9</b> in . . . cm <sup>3</sup> Cyclohexen	mMol Triäthyl- amin	in cm <sup>3</sup> Cyclohexen	Zugabe in Stdn.	% Ausbeuten Cyclo- addukt <b>77</b>	Dimeres <b>104</b>
<i>a</i>	20	24	—	auf einmal	72	
<i>b</i>	12	6 + 18	2,5 7,5	4 2	—	82
<i>c</i>	12	24	10	1		60
<i>d</i>	20	96	10	10 (invers)	48	
<i>e</i>	10	24 Pyridin	10	13		65

Rückflußkochen von **9** mit 4 Moläquivv. Triäthylamin in Cyclohexen ergab 72% des Cyclohexen-Addukts **77**. Ließ man dagegen das Amin innerhalb 6 Stdn. in die bei 80° gerührte Lösung von **9** in Cyclohexen einfließen, gelangte man zu 83% des Dihydrotetrazins **104**! Auch die

<sup>24</sup> W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3389.

<sup>25</sup> F. D. Chattaway und A. J. Walker, J. chem. Soc. [London] **127**, 975 (1925).

schwächere Base Pyridin, in 13 Stdn. zugetropft, erlaubte nur die Isolierung von **104** (Tab. 3).

Äthylacrylat zeigt in der Konkurrenz mit Cyclohexen um **3** eine 3200mal höhere dipolarophile Aktivität<sup>10</sup>. Man erzielte eine quantitative Ausbeute am Pyrazolin **29**, wenn man der siedenden Benzollösung von **9** und 2 Äquiv. Äthylacrylat auf einmal 4 Moläquiv. Triäthylamin zusetzte. Erstreckte sich die Aminzugabe zur Lösung von **9** und Acrylsäureester in Cyclohexen dagegen über 4,5 Stdn., dann trat die Bildung des Cycloaddukts **29** (3%) ganz hinter der des Dihydotetrazins **104** (79%) zurück.

Tabelle 4. Umsetzungen von 6,00 mMol Benz-phenylhydrazid-chlorid (**1**) mit 24 mMol Triäthylamin bei 80°

Versuch	1 in ... cm <sup>3</sup> Solvens	Amin in ... cm <sup>3</sup> Solvens (Zutropfzeit, Stdn.)	% Ausbeute	
			<b>1</b>	<b>103</b>
a	10 Cyclohexen	10 Cyclohexen (18)		75
b	10 Benzol + 24 mMol Cyclohexen	10 Benzol (15)	11	23
c	10 Benzol + 6 mMol Cyclohexen	10 Benzol (15)	16	<1
d	10 Cyclohexan + 24 mMol Cyclohexen	10 Cyclohexan (17)		49
e	10 Cyclohexan	10 Cyclohexan (18)	45	<1

Auf eine aktive Rolle des Cyclohexens bei der Bildung des Dihydotetrazins wiesen Versuche mit Benz-phenylhydrazid-chlorid (**1**). Aminzugabe auf einmal führte hier zu 58% Pyrazolin **75**<sup>19</sup>. Tropfte man dagegen 4 Moläquiv. Triäthylamin in 18 Stdn. in die Cyclohexenlösung von **1** ein, waren 75% Tetraphenyl-dihydotetrazin **103** das Resultat. Tauschte man nun das Cyclohexen in steigendem Maß gegen Benzol oder Cyclohexan aus, ging die Ausbeute an **103** drastisch zurück; Ausgangsmaterial **1** wurde zurückisoliert (Tab. 4).

Die Rolle des Cyclohexens und der Chemismus dieses dritten Weges zu den Dihydotetrazinen sind noch ungeklärt. Das Ausbleiben der Cycloaddition an Acrylsäureester läßt keinen Zweifel daran, daß hier die Stufe des Nitrilimins gar nicht erreicht wird. Dieser dritte Weg scheint an recht enge strukturelle Grenzen hinsichtlich des Hydrazid-chlorids gebunden zu sein. Aus Benz-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (**11**) und Cyclohexen erhielt man bei langsamer oder bei rascher Zugabe des Triäthylamins nur das 5gliedrige Cycloaddukt **78**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen. Für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen gebührt unser Dank Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz.

## Experimenteller Teil

### Carbonsäure-hydrazid-halogenide

*Benz-phenylhydrazid-chlorid (1)*<sup>6, 15</sup>

*4-Chlorbenz-phenylhydrazid-chlorid (4)*<sup>11</sup>

*Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid (5)*<sup>26</sup>

IR (KBr): C=O 1675, C=N 1530, arom. CH-Wagging 685, 751 cm<sup>-1</sup>.

*Oxalsäure-äthylester-phenylhydrazid-chlorid (6)*<sup>27</sup>

IR (KBr): C=O 1710, C=N 1548 cm<sup>-1</sup>.

*3-Chlor-1.5-diphenyl-formazan (7)*<sup>28</sup>

*Benz-(2-chlor-phenylhydrazid)-chlorid (8)*<sup>29</sup>

*Benz-(4-chlor-phenylhydrazid)-chlorid (9)*

In die eisgekühlte Lösung von 15,0 g (105 mMol) 4-Chlor-phenylhydrazin in 75 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin rührte man 15,0 g (107 mMol) Benzoylchlorid in 30 Min. ein. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. versetzte man mit 250 cm<sup>3</sup> Eiswasser, filtrierte und erhielt nach 2maligem Umkristallisieren aus wäbr. Methanol unter Kohlezusatz 13,5 g (52%)  $\beta$ -(4-Chlorphenyl)-benzhydrazid mit Schmp. 152—154° (Lit.<sup>30</sup> 153°).

11,0 g (44,5 mMol) davon versetzte man in 15 cm<sup>3</sup> absol. Äther mit 11,0 g (53 mMol) PCl<sub>5</sub>, worauf sich die Komponenten unter Selbsterwärmung lösten. Nach 30 Min. Rückflußkochen und 15 Stdn. bei Raumtemp. ließ man das Gemisch langsam in die Lösung von 18 g Phenol in 15 cm<sup>3</sup> Äther einfließen. 30 Min. später gab man 40 cm<sup>3</sup> Methanol zu und engte auf dem Dampfbad bis zur Innentemp. von 65° ein. Beim Erkalten schieden sich 6,6 g (56%) **9** mit Schmp. 109—111° ab. Nach 3maligem Umlösen aus Acetonitril schmolzen die farblosen Kristalle bei 111—112°.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58,89, H 3,80, N 10,57.

Gef. C 59,14, H 4,08, N 10,55.

*Benz-(2-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (10)*<sup>31</sup>

1,40 g (5,45 mMol)  $\beta$ -(2-Nitrophenyl)-benzhydrazid<sup>32</sup> kochte man 3 Stdn. mit 10 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> unter Rückfluß und dampfte anschließend unter 10 Torr zur Trockne ein. Aus Benzol/Cyclohexan kamen 1,03 g (68%) **10** mit Schmp. 151—154°. Die aus Cyclohexan umgelösten orangefarbenen Nadeln schmolzen bei 157—158,5°.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 56,63, H 3,67, N 15,27.

Gef. C 56,48, H 3,89, N 15,04.

<sup>26</sup> P. W. Neber und H. Wörner, Ann. Chem. **526**, 173 (1936).

<sup>27</sup> D. A. Bowack und A. Lapworth, J. chem. Soc. [London] **87**, 1854 (1905).

<sup>28</sup> R. Fusco und R. Romani, Gazz. chim. ital. **76**, 419 (1946).

<sup>29</sup> R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, Chem. Ber. **97**, 1085 (1964).

<sup>30</sup> G. Ponzio und G. Charrier, Gazz. chim. ital. **39**, I, 625 (1909).

<sup>31</sup> Versuche von J. A. Zoltevicz, München 1961.

<sup>32</sup> A. Bischler, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2801 (1899).

*Benz-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (11)*<sup>29</sup>

*Benz-(2.4-dibrom-phenylhydrazid)-bromid (12)*<sup>25</sup>

*Benz-(2.4-dinitro-phenylhydrazid)-chlorid (13)*

2,50 g (8,28 mMol)  $\beta$ -(2,4-Dinitrophenyl)-benzhydrazid<sup>33</sup> wurden mit 20 cm<sup>3</sup> frisch destill. POCl<sub>3</sub> 17 Std. rückfließend gekocht. Vom erkalteten Gemisch saugte man 2,29 g ab, die aus Benzol umkristallisiert wurden zu 2,05 g (77%) orangegelber Nadeln mit Schmp. (Zers.) 221—223°. IR (KBr): C=N (?) 1575, 1586; NO<sub>2</sub> 1305, 1327, 1500 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 48,69, H 2,84. Gef. C 48,39, H 3,03.

*Benz-(2.4.6-trichlor-phenylhydrazid)-chlorid (14)*<sup>34</sup>

*Benz-(2.4.6-tribrom-phenylhydrazid)-bromid (15)*<sup>35</sup>

*4-Methoxybenz-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (16)*

In 13,5 g (83 mMol) 4-Nitro-phenylhydrazin in 75 cm<sup>3</sup> Pyridin tropfte man bei 0° 13,6 g (80 mMol) Anisoyl-chlorid in 10 Min. ein, bewahrte 2 Tage bei 20° auf und setzte 250 cm<sup>3</sup> Wasser zu. Nach 48 Std. wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 22,0 g (96%)  $\beta$ -Anisoyl-(4-nitro-phenylhydrazid) mit Zers.-P. 241—242°. Aus wäbr. Dimethylformamid (DMF) in hellgelben Blättchen (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\*).

6,00 g (20,9 mMol) vorsteh. Hydrazids lösten sich in 80 cm<sup>3</sup> frisch destill. POCl<sub>3</sub> während 70min. Rührens bei 90°. Im Kühlschrank schieden sich 4,46 g braune Nadeln ab; nach Umlösen aus 125 cm<sup>3</sup> Toluol 4,13 g (65%) gelbes **16** mit Zers.-P. 202—204°.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 55,00, H 3,96, N 13,75.  
Gef. C 55,28, H 4,40, N 13,45.

*4-Nitro-benz-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (17)*

2,00 g (6,6 mMol)  $\beta$ -(4-Nitrophenyl)-4-nitro-benzhydrazid<sup>36</sup> wurden mit 5,0 g PCl<sub>5</sub> und 5 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> bis zur klaren Lösung rückflußgekocht. Nach dem Erkalten gab man in 15 g Phenol in 10 cm<sup>3</sup> Äther ein und setzte nach 10 Min. 50 cm<sup>3</sup> Methanol zu. 2,0 g (94%) **17** schieden sich ab; nach Umlösen aus DMF/Methanol gelbe verfilzte Nadeln mit Zers.-P. 260—262° (Verfärbung ab 220°).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 48,69, H 2,84, N 17,47.  
Gef. C 49,00, H 3,02, N 17,51.

*Brenztraubensäure-(2.4-dichlor-phenylhydrazid)-chlorid (18)*<sup>26</sup>

*Oxalsäure-äthylester-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (19)*<sup>37</sup>

IR (KBr): C=O 1711; C=N 1563; NO<sub>2</sub> 1330, 1528 cm<sup>-1</sup>.

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

<sup>29</sup> Th. Curtius und M. Mayer, J. prakt. Chem. [2] **76**, 369 (1907).

<sup>34</sup> J. E. Humphries, H. Humble und R. Evans, J. chem. Soc. [London] **1925**, 1304.

<sup>35</sup> J. E. Humphries, E. Bloom und R. Evans, J. chem. Soc. [London] **123**, 1766 (1923).

<sup>36</sup> G. Lockemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1911 (1942).

<sup>37</sup> R. Huisgen und H. J. Koch, Ann. Chem. **591**, 200 (1955).

### 1.3-Disubstituierte $\Delta^2$ -Pyrazolin-dicarbonsäure-(4.5-*trans*)-dimethylester aus Fumarsäure-dimethylester

#### 1-Phenyl-3-acetyl- (21)

In die siedende Lösung von 0,590 g (3,0 mMol) **5** und 2,16 g (15 mMol) Fumarsäure-dimethylester in 9 cm<sup>3</sup> wasserfr. Benzol tropfte man 1,5 cm<sup>3</sup> (10,7 mMol) Triäthylamin in 3 cm<sup>3</sup> Benzol in 30 Min. ein. Nach 1stdg. Rückflußkochen und 15 Stdn. bei 20° saugte man von Triäthylammoniumchlorid ab und entfernte Lsm. und überschüss. Fumarester unter 10 Torr. Das bei 150—180° (Bad)/0,001 Torr aus dem Mikrokölbchen übergehende gelbe Öl kristallisierte aus Diisopropyläther: 600 mg (66%) mit Schmp. 83—93°. Chromatographie an Silikagel, Elution mit Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) und Umlösen aus Petroläther (*P.Ä.*, 65—90°) gab gelbe, lebhaft fluoreszierende Prismen mit Schmp. 101—102°. IR (KBr): Ester-C=O 1730, 1755; Keton-C=O 1653, arom. CH-Wagging 690, 755/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 59,20, H 5,30, N 9,21.  
Gef. C 59,13, H 5,54, N 9,38.

#### 3-Phenyl-1-(2-chlorphenyl)- (22)

Der siedenden Lösung von 530 mg (2,00 mMol) **8** und 1,5 g (10,4 mMol) Dimethyl-fumarat in 6 cm<sup>3</sup> Benzol gab man auf einmal 0,7 cm<sup>3</sup> (5,0 mMol) Triäthylamin zu, worauf die Abscheidung des Triäthylammoniumchlorids momentan einsetzte; 273 mg (99%) davon wurden nach 2stdg. Kochen abgesaugt. Nach Abziehen des Solvens und des Dipolarophil-Überschusses kamen aus Methanol 663 mg (89%) farblose, blaßgrün fluoreszierende Prismen mit Schmp. 98—100°. Das mehrfach aus Methanol umgelöste Pyrazolin schmolz bei 100—101°.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61,21, H 4,60, N 7,52.  
Gef. C 61,26, H 4,80, N 7,46.

#### 3-Phenyl-1-(4-chlorphenyl)- (23)

Wie für **8** vorstehend beschrieben, brachte man 2,00 mMol **9** zur Reaktion. Aus Methanol kristallisierten 694 mg (93%) grünlich fluoreszierender Nadeln; Schmp. 148—150°.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61,21, H 4,60, N 7,52.  
Gef. C 61,09, H 4,69, N 7,50.

#### 3-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)- (24)

Der gleichen Arbeitsweise bedienen wir uns zur Umsetzung von 1,00 g (3,63 mMol) **11** mit 2,5 g Dimethyl-fumarat und 1,5 cm<sup>3</sup> Triäthylamin in 15 cm<sup>3</sup> sied. Benzol. Aus Methanol kamen 1,31 g (94%) mit Schmp. 164—165°. Die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol umgelösten gelben, verfilzten Nadeln (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>\*) schmolzen bei 164,5—165,5°.

#### 1,3-Di-(4-nitrophenyl)- (25, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)\*

Zur siedenden Suspension von 320 mg (1,00 mMol) **17** und 1,0 g (7,0 mMol) Dimethyl-fumarat in 15 cm<sup>3</sup> Acetonitril ließ man in 1 Stde. 0,5 cm<sup>3</sup> (3,6 mMol)

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Acetonitril tropfen; an der Eintropfstelle trat für kurze Zeit die grüne Farbe des Anions **111** auf. Nach weiterem 1stdg. Kochen und 3 Stdn. bei Raumtemp. saugte man 283 mg gelbe Nadeln ab, aus der Mutterlauge weitere 20 mg (zus. 71%). Zers.-P. 242—243° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol).

*1-(4-Nitrophenyl)-3-äthoxycarbonyl-* (**26**)

In die Lösung von 544 mg (2,00 mMol) **19** und 2,88 g (20 mMol) Dimethylfumarat in 10 cm<sup>3</sup> sied. Benzol ließ man in 90 Min. 1,0 cm<sup>3</sup> Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Benzol einfließen. Nach weiterem 2stdg. Kochen filtrierte man 255 mg (93%) Triäthylammoniumchlorid ab und verdampfte Solvens und Dipolarophil. Aus Äthanol kamen 555 mg (73%) tiefgelber Polyeder. Schmp. 113 bis 114,5° (Benzol/*P*Ä). IR (KBr): C=O 1700, 1748; NO<sub>2</sub> 1335, 1512; arom. CH-Wagging 748 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 50,66, H 4,52, N 11,08.  
Gef. C 51,16, H 4,51, N 11,25.

1.3. Disubstituierte Δ<sup>2</sup>-Pyrazolin-carbonsäure-(5)-äthylester  
aus Acrylsäure-äthylester

*1-Phenyl-3-acetyl-* (**28**)

Der siedenden Lösung von 590 mg (3,00 mMol) **5** und 1,5 g (15 mMol) Äthyl-acrylat in 9 cm<sup>3</sup> Benzol setzte man in 30 Min. 1,5 cm<sup>3</sup> Triäthylamin in 3 cm<sup>3</sup> Benzol tropfenweise zu. Nach 1stdg. Kochen und 15 Stdn. bei 20° wurde von 405 mg (98%) Triäthylammoniumchlorid abgesaugt; flüchtige Komponenten entfernte man im Vak. Bei 120—150° (Bad)/0,001 Torr ging das Addukt als gelbes Öl über, das aus Diisopropyläther kristallisierte: 535 mg (69%) gelbe Prismen, Schmp. 78,5—79,5° (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*).

*3-Phenyl-1-(4-chlorphenyl)-* (**29**)

Arbeitsweise *B*: 1,59 g (6,0 mMol) **9** und 1,20 g (12,0 mMol) Äthyl-acrylat in 20 cm<sup>3</sup> sied. Benzol versetzte man auf einmal mit 3,37 cm<sup>3</sup> (24,0 mMol) Triäthylamin; 2 Min. später begann die Abscheidung des Amin-hydrochlorids. Nach 5 Stdn. Kochen unter N<sub>2</sub> wurde von 755 mg (92%) Triäthylammoniumchlorid abgesaugt. Aufarbeitung ohne Addukt-Destillation ergab 1,97 g (100%) **29** mit Schmp. 127—129,5°, rein 131—132° (Cyclohexan). Die blaugrüne Fluoreszenz gibt den Drusen am Tageslicht eine blaßgrüne Farbe.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65,75, H 5,21, N 8,52.  
Gef. C 65,51, H 5,20, N 8,15.

Arbeitsweise *A*: In die unter N<sub>2</sub> rückflußsiedende Lösung von 1,59 g (6,0 mMol) **9** und 1,20 g (12,0 mMol) Acrylsäureester in 12 cm<sup>3</sup> Cyclohexen rührte man in 2,5 Stdn. 0,84 cm<sup>3</sup> (6,0 mMol) Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen ein; in weiteren 2 Stdn. gab man noch 2,5 cm<sup>3</sup> (18 mMol) Triäthylamin in 5 cm<sup>3</sup> Cyclohexen zu. 744 mg (90%) Triäthylammoniumchlorid wurden abfiltriert, das Solvens im Vak. entfernt. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol kamen 1,08 g (79%) orangefarbenes *3.6-Diphenyl-1.4-di-(4-chlorphenyl)-1.4-dihydro-1.2.4.5-*

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

tetrazin (**104**) mit Zers.-P. 241—242°. UV-Maxima in Dioxan (log  $\epsilon$ ): 273 m $\mu$  (4,26), 335 m $\mu$  (4,23), Schulter bei 223 m $\mu$  (4,54). IR (KBr): C=N 1565 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (457,4). Ber. C 68,28, H 3,97, N 12,25.

Gef. C 68,29, H 4,09, N 11,83.

Mol.-Gew. 465 (osmometr. in Benzol, 37°)

Aus der Mutterlauge isolierte man 54 mg (3%) **29** mit Schmp. 130—132°.

### 3-Phenyl-1-(2,4-dibrom-phenyl)- (**30**)

Bei Zugabe von 1,5 cm<sup>3</sup> (11 mMol) Triäthylamin zu 1,33 g (3,08 mMol) **12** und 14 mMol Äthylacrylat in 10 cm<sup>3</sup> Benzol bei Raumtemp. schied sich unter Selbsterwärmung Triäthylammoniumbromid ab; nach 24 Stdn. 535 mg (96%). Bei 195—215° (Bad)/0,001 Torr destillierten 1,36 g; aus Äthanol daraus 1,19 g (86%) **30** in farblosen Würfeln, Schmp. 77,5—78,5°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 47,82, H 3,57, N 6,20.

Gef. C 48,02, H 3,61, N 6,64.

Dehydrierung von **30**: 678 mg (1,50 mMol) **30** und 550 mg (2,25 mMol) Chloranil kochte man 5 Stdn. in 15 cm<sup>3</sup> Trichlorbenzol (techn.). Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. saugte man Tetrachlorhydrochinon ab und zog nach Benzolzusatz portionsweise mit *n*-NaOH aus, bis die wäßrige Phase sich nicht mehr violett färbte. Der Rückstand der organ. Phase erbrachte aus Äthanol 671 mg (99%) farblosen 3-Phenyl-1-(2,4-dibrom-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (**87**), Schmp. 109,5—110,5°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 48,02, H 3,14, N 6,22.

Gef. C 48,41, H 3,33, N 6,00.

Entbromung von **87**: 225 mg (0,50 mMol) **87** hydrierte man in 20 cm<sup>3</sup> 7,5proz. methanol. KOH 4 Stdn. in Gegenwart von Raney-Nickel. Das Filtrat versetzte man mit Wasser und Äther. Die wäßr. Phase ergab mit HCl 1,3-Di-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (**88**), die aus wäßr. Methanol umgelöst wurde: 104 mg (79%) mit Zers.-P. 227—229°. Identifizierung<sup>6</sup> mit Mischschmp. und IR-Spektrum.

### 1-(4-Nitrophenyl)-3-äthoxycarbonyl- (**32**, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)\*

Arbeitsweise A: 544 mg (2,00 mMol) **19** und 2,0 g (20 mMol) Äthylacrylat kochte man in 10 cm<sup>3</sup> Benzol. In 130 Min. wurde 1,0 cm<sup>3</sup> (7,2 mMol) Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Benzol zugetropft. Nach 2stdg. Sieden und 15 Stdn. bei Raumtemp. filtrierte man 263 mg (95%) Triäthylammoniumchlorid. Aus Diisopropyläther/Äthanol kamen 535 mg (80%) **32** mit Schmp. 109—111,5°. Umlösen aus Benzol/P $\ddot{A}$  gab orangegelbe derbe, bei 112—113° schmelzende Prismen. IR (KBr): Ester-C=O 1730; NO<sub>2</sub> 1300, 1511; arom. CH-Wagging 840, 852 cm<sup>-1</sup>.

Arbeitsweise B: Wie oben, jedoch Zugabe des Triäthylamins auf einmal; 600 mg (90%) **32** mit Schmp. 109—111°. Der gleiche Versuch bei Raumtemp. (15 Stdn. Schütteln) erbrachte 580 mg (86%) **32**.

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

## Acrylnitril

*3-Phenyl-1-(2-nitrophenyl)-5-cyan- $\Delta^2$ -pyrazolin (34)*<sup>31</sup>

0,91 mMol **10** wurden mit 2,0 cm<sup>3</sup> Acrylnitril, 5 cm<sup>3</sup> Benzol und 1,0 cm<sup>3</sup> Triäthylamin unter Zusatz von etwas Hydrochinon 3 Stdn. rückflußgekocht. Aus Äthanol 150 mg (56%) gelbe Tafeln mit Schmp. 200,5—201,5°.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65,75, H 4,14, N 19,17.  
Gef. C 66,87, H 4,24, N 19,21.

## Methacrylsäure-methylester

*5-Methyl-1-phenyl-3-(4-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methyl-ester (36)*

3,00 mMol **4** und 9,00 mMol des ungesätt. Esters wurden in 8 cm<sup>3</sup> sied. Benzol auf einmal mit 10,7 mMol Triäthylamin versetzt und 4 Stdn. gekocht. Das Addukt destillierte man bei 160—200° (Bad)/0,001 Torr. Aus Methanol 969 mg (98%) blaßgelbe derbe Stäbchen mit Schmp. 101—102,5°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65,75, H 5,21, N 8,52.  
Gef. C 65,99, H 5,21, N 8,39.

## 1.3-Disubstituierte 4.7-Methano-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-indazole aus Norbornen

*1-Phenyl-3-(4-chlorphenyl)- (38)*

Der Lösung von 530 mg (2,00 mMol) **4** und 0,50 g (5,3 mMol) Norbornen in 4 cm<sup>3</sup> sied. Benzol tropfte man 1,0 cm<sup>3</sup> (7,2 mMol) Triäthylamin zu. Nach 3stdg. Kochen filtrierte man 262 mg (95%) Triäthylammoniumchlorid. Der Lösungsmittelrückstand kam aus Äthanol in grünlichgelben Nadeln: 570 mg (88%), Schmp. 165,5—167°.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>. Ber. C 74,41, H 5,93, N 8,68,  
Gef. C 74,43, H 6,13, N 8,27.

*1-Phenyl-3-acetyl- (39, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O) \**

Aus 590 mg (3,00 mMol) **5** und 10,6 mMol Norbornen in 6 cm<sup>3</sup> sied. Benzol mit 7,2 mMol Triäthylamin erhielt man nach Destillation bei 120—130° (Bad)/0,001 Torr 695 mg orangefarbenes Öl; daraus mit P<sub>A</sub> (30—60°) 642 mg (84%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 119,5—121°.

*2.4-Dinitrophenylhydrazon von 39*: schwarzviolette Nadeln, dunkelrot löslich. Zers.-P. 228,5—230° (Äthanol/Essigester).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60,82, H 5,10. Gef. C 61,16, H 5,35.

*1-Phenyl-3-äthoxycarbonyl- (40)*

Die Zugabe von 1,0 cm<sup>3</sup> (7,2 mMol) Triäthylamin in 2 cm<sup>3</sup> Benzol zur rückflußsiedenden Lösung von 453 mg (2,00 mMol) **6** und 10,6 mMol Norbornen in 6 cm<sup>3</sup> Benzol erfolgte in 30 Min.; es wurde noch 1 Stde. gekocht,

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

dann 12 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. 265 mg (96%) Triäthylammoniumchlorid; aus 75proz. wäbr. Äthanol 477 mg (84%) blaßgrüngelbe Nadeln ( $C_{17}H_{20}N_2O_2^*$ ), Schmp. 82,5—84°.

Ein zweiter Versuch wurde in *THF* bei Raumtemp. mit einmaliger Zugabe des Triäthylamins ausgeführt. Nach 3 Tagen 85% Triäthylammoniumchlorid und 75% **40**.

### 3-Benzolazo-1-phenyl- (41)

Arbeitsweise *B*: 517 mg (2,00 mMol) **7** und 1,00 g (10,6 mMol) Norbornen in 6 cm<sup>3</sup> Benzol kochte man 2 Stdn. mit 7,2 mMol Triäthylamin. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. 269 mg Triäthylammoniumchlorid und aus Äthanol 211 mg (33%) rote, bei 154—155° schmelzende Nadeln ( $C_{20}H_{20}N_4^*$ ).

Ein zweiter, gleichartiger Versuch wurde 44 Stdn. bei 45° und 5 Tage bei 20° gehalten. Ausb. 40% **41**.

Arbeitsweise *A*: Der im 100°-Bad befindlichen Lösung von 1,55 g (6,0 mMol) **7** in 16 g Norbornen ließ man unter  $N_2$  in 1 Stde. 24,0 mMol Triäthylamin in 6 g Norbornen zufließen. Nach 8 Stdn. bei 100° und nach Chromatographie aus Benzol an Aluminiumoxid gewann man 1,44 g (76%) **41** mit Schmp. 148—149°.

### 3-Phenyl-1-(2-chlorphenyl)- (42)

Nach 2stdg. Kochen von 2,00 mMol **8** mit 10,6 mMol Norbornen und 5 mMol Triäthylamin in 6 cm<sup>3</sup> Benzol und nach 15 Stdn. bei Raumtemp. isolierte man 273 mg (100%) Triäthylammoniumchlorid und 592 mg (92%) farblose, grün fluoreszierende Nadeln; Schmp. 101—102° (Methanol).

$C_{20}H_{19}ClN_2$ . Ber. C 74,41 H 5,93, N 8,68.

Gef. C 74,70 H 6,09, N 8,44.

### 3-Phenyl-1-(4-chlorphenyl)- (43)

Ebenso aus 2,00 mMol **9** 585 mg (91%) grün fluoreszierender, bei 119—121° schmelzender Nadeln.

$C_{20}H_{19}ClN_2$ . Ber. C 74,41, H 5,93, N 8,68.

Gef. C 74,23, H 5,91, N 8,59.

### 3-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)- (44)

Wie vorstehend setzte man 1,00 g (3,63 mMol) **11** mit 21 mMol Norbornen und 11 mMol Triäthylamin 2 Stdn. in 16 cm<sup>3</sup> sied. Benzol um. 501 mg (100%) Triäthylammoniumchlorid und 1,17 g (97%) orangefarbene Nadeln, die nach Umlösen aus  $CH_2Cl_2$ /Methanol bei 198,5—200,5° schmolzen ( $C_{20}H_{19}N_3O_2^*$ )

### 3-Phenyl-1-(2,4-dibrom-phenyl)- (45)

563 mg (1,30 mMol) **12** wurden mit 5,3 mMol Norbornen und 7,2 mMol Triäthylamin in 4 cm<sup>3</sup> Benzol 4 Tage bei Raumtemp. umgesetzt: 241 mg (102%) Triäthylammoniumbromid und 418 mg (72%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 114—115° (Äthanol). UV-Maxima in  $CHCl_3$  (log  $\epsilon$ ): 231 m $\mu$  (4,07), 271 m $\mu$  (3,70), 347 m $\mu$  (4,29), Schulter bei 325 m $\mu$  (4,12). Verglichen mit dem

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

Grundkörper **37** ist das langwellige Maximum um 23  $\mu$  hypsochrom verschoben, wohl als Folge der Coplanaritäts-Störung. Das Verschwinden der typischen Pyrazolin-Fluoreszenz bei **45** hat wohl die gleiche Ursache.

$C_{20}H_{18}Br_2N_2$ . Ber. C 53,84, H 4,07, N 6,28.

Gef. C 53,97, H 4,17, N 6,18.

Ein Versuch in sied. Benzol mit Zutropfen des Amins erbrachte 457 mg (79%) **45**.

### 3-Phenyl-1-(2,4-dinitro-phenyl)- (**46**)

1,92 g (6,0 mMol) **13** wurden in 16  $cm^3$  sied. Norbornen mit 24 mMol Triäthylamin in 6 g Norbornen in 60 Min. tropfenweise versetzt. Nach 8 Stdn. im 100°-Bad und Abziehen flüchtiger Anteile im Vak. chromatographierte man aus Benzol an neutralem Aluminiumoxid und isolierte 960 mg (42%) orangefarbene Kristalle ( $C_{20}H_{18}N_4O_4^*$ ); Schmp. 206—209° (Benzol).

### 1,3-Di-(4-nitrophenyl)- (**47**)

Die Umsetzung von 321 mg (1,00 mMol) **17** und 10,6 mMol Norbornen in 20  $cm^3$  sied.  $CH_2Cl_2$  mit 2,9 mMol Triäthylamin erbrachte nach 4stdg. Kochen 286 mg (76%) rote Blättchen ( $C_{20}H_{18}N_4O_4^*$ ); Zers.-P. 284—285° ( $CH_2Cl_2$ /Methanol).

Bei einem zweiten Versuch in sied. Acetonitril wurde das Triäthylamin in 1 Stde. zugetropft: 53% **47**.

### 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-3-acetyl- (**48**)

797 mg (3,00 mMol) **18** wurden nach Methode A mit 10,6 mMol Norbornen und 7,2 mMol Triäthylamin in 6  $cm^3$  Benzol zur Reaktion gebracht (90 Min. Kochen); quantitativ. Triäthylammoniumchlorid. Bei 155—170° (Bad)/0,003 Torr gingen 891 mg orangefarbenes zähes Öl über, das in  $P\ddot{A}$  mit etwas Aluminiumoxid behandelt wurde: 564 mg (58%) leicht lösliche, blaßgrünliche Nadeln mit Schmp. 77—79° ( $P\ddot{A}$ , 40—80°).

$C_{16}H_{16}Cl_2N_2O$ . Ber. C 59,45, H 4,99, N 8,67.

Gef. C 59,50, H 4,84, N 8,68.

### 1-(4-Nitrophenyl)-3-äthoxycarbonyl- (**49**)

Die Versuchsbezeichnungen sind die der Tab. 2.

a) Der sied. Lösung von 544 mg (2,0 mMol) **19** und 20 mMol Norbornen in 20  $cm^3$  Benzol tropfte man in 90 Min. 1,0  $cm^3$  (7,2 mMol) Triäthylamin in 10  $cm^3$  Benzol zu. Die Abscheidung des Triäthylammoniumchlorids begann nach 25 Min.; nach 2stdg. Kochen und 12 Stdn. bei Raumtemp. wurden 247 mg (90%) abgesaugt. Den Eindampfrückstand kristallisierte man aus Benzol/ $P\ddot{A}$  um: 550 mg (84%) hellbraune derbe Prismen des Addukts **49** ( $C_{17}H_{19}N_3O_4^*$ ); Schmp. 193—194°. IR (KBr): C=O 1704; C=N 1565;  $NO_2$  1320, 1504; arom. CH-Wagging 846  $cm^{-1}$ .

b) Der gleiche Versuch wurde bei Raumtemp. mit einmaliger Zugabe des Triäthylamins und 48 Stdn. Schütteln wiederholt. Nach weiteren 11 Tagen

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

bei Raumtemp. isolierte man 253 mg (92%) Triäthylammoniumchlorid und 500 mg (76%) **49**.

c) Der sied. Lösung von 1,50 mMol **19** und 15 mMol Norbornen in 15 cm<sup>3</sup> THF ließ man in 2 Stdn. 11 mMol Triäthylamin in 7,5 cm<sup>3</sup> THF zufließen. Nach 18stdg. Kochen isolierte man 91% Triäthylammoniumchlorid und 340 mg (69%) **49** mit Schmp. 191—193°.

d) Versuch c wurde mit einmaliger Zugabe von 5,5 mMol Triäthylamin und sonst gleichen Konzentrationen bei Raumtemp. wiederholt. Nach 13täg. Aufbewahren ergab die übliche Aufarbeitung 295 mg (60%) **49** mit Schmp. 188—192°.

e) Aus 408 mg (1,50 mMol) **19**, 5,3 mMol Norbornen und 7,2 mMol Triäthylamin in 5,0 cm<sup>3</sup> wasserfr. THF bei Raumtemp. saugte man nach 5 Tagen ein Kristallgemisch ab, aus dem Wasser 200 mg (97%) Triäthylammoniumchlorid herauslöste; 165 mg **101** mit Schmp. 232—235° blieben zurück. Der Eindampfrückstand des Filtrats gab aus Benzol weitere 35 mg, zusammen 57%, 1,4-Di-(4-nitrophenyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-dicarbon säure-(3,6)-diäthylester (**101**)<sup>12</sup>; nach mehrfachem Umlösen aus Eisessig schmolzen die orangefarbenen Spieße bei 236—237,5° unter teilw. Zers.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden aus Benzol an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-stufe II) chromatographiert, wobei eine orangefarbene Zone 70 mg (14%) **49** mit Schmp. 190—192° erbrachte.

f) Genau wie Versuch e, jedoch mit 15 mMol Norbornen. Ausb. 94 mg (27%) Dihydro-tetrazin **101** und 190 mg (39%) Addukt **49**.

## Styrol

### 1,5-Diphenyl-3-acetyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (**51**)

3,00 mMol **5** kochte man 3 Stdn. mit 1,5 cm<sup>3</sup> (13 mMol) Styrol und 10,7 mMol Triäthylamin in 6 cm<sup>3</sup> Benzol. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. saugte man von 415 mg (100%) Triäthylammoniumchlorid ab. Das bei 155—190° (Bad)/0,001 Torr übergehende rote Öl kristallisierte aus P $\dot{A}$  (40—80°): 572 mg (72%) gelbe Spieße, Schmp. 104,5—106,5°.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 77,25, H 6,10, N 10,60.  
Gef. C 76,93, H 5,93, N 10,62.

Dehydrierung von **51**: 1,06 g (4,00 mMol) **51** wurden mit 1,6 g (6,5 mMol) Chloranil in 10 cm<sup>3</sup> Xylol 24 Stdn. gekocht. Nach 4 Tagen im Kühlschrank saugte man 3,7 mMol Tetrachlorhydrochinon ab, schüttelte portionsweise mit 4proz. KOH aus, wusch mit Wasser und destillierte den Rückstand der organ. Phase. Aus dem bei 155—170° (Bad)/0,001 Torr übergehenden, braunroten Öl (1155 mg) schieden sich mit P $\dot{A}$  (40—60°) 607 mg (58%) des farblosen 1,5-Diphenyl-3-acetyl-pyrazols (**89**, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O\*) ab; Schmp. 88,5—89,5°.

Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum bestätigen die Identität mit einem authent. Präparat<sup>38</sup> (Lit.-Schmp. 88°).

### 1,5-Diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (**52**)

Der sied. Lösung von 2,00 mMol **6** und 8,7 mMol Styrol in 6 cm<sup>3</sup> Benzol tropfte man in 50 Min. 7,2 mMol Triäthylamin in 2 cm<sup>3</sup> Benzol zu. Nach

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

<sup>38</sup> A. Bischler, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1881 (1893).

1stdg. Kochen und 18 Stdn. bei Raumtemp. isolierte man 92% Triäthylammoniumchlorid und 454 mg (77%) blaßgelbe Stäbchen ( $C_{18}H_{18}N_2O_2^*$ ); Schmp. 90—91° (90proz. Äthanol).

*Dehydrierung von 52*: Reaktion mit Chloranil in sied. Xylol und Aufarbeitung wie oben. Das braune, bei 170—185° (Bad)/0,003 Torr erhaltene Destillat kristallisierte aus *P*Ä (40—80°): 72% farbloser *1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (90)*; Schmp. 87,5—88,5°. Die Mischprobe und das IR-Spektrum dienten der Identifizierung mit einem aus 3-Benzoyl-brenztraubensäure-äthylester und Phenylhydrazin<sup>39</sup> bereiteten Präparat (Lit.-Schmp. 90°).

### *3-Benzolazo-1.5-diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (53)*

430 mg (1,66 mMol) **7** in 15 cm<sup>3</sup> Styrol wurden mit 7,2 mMol Triäthylamin 24 Stdn. auf 45° erwärmt: 221 mg (97%) Triäthylammoniumchlorid, aus Äthanol 492 mg (91%) rote Nadeln, Schmp. 174—175°. *Duffin* und *Kendall*<sup>40</sup> gaben für **47**, durch Azokupplung des 1.5-Diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolins gewonnen, Schmp. 154° an. Die Schmp.-Angabe stellte sich als irrtümlich heraus; die IR-Spektren sind identisch<sup>41</sup>.

$C_{21}H_{18}N_4$ . Ber. C 77,27, H 5,56, N 17,17.  
Gef. C 77,52, H 5,96, N 17,22.

*Dehydrierung von 53*: 2,00 mMol **53** kochte man mit 2,4 mMol Chloranil 8 Stdn. in 5 cm<sup>3</sup> Xylol und arbeitete wie üblich auf. Aus Äthanol kamen 606 mg (93%) *3-Benzolazo-1.5-diphenyl-pyrazol (91, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>\*)* in orangefelben, bei 125,5—127,5° schmelzenden Prismen.

*3-Amino-1.5-diphenyl-pyrazol (92)*: 1,00 mMol **91** nahm in 40 cm<sup>3</sup> Essigester in Gegenwart von Raney-Nickel in 3 Stdn. 1,02 Moläquiv. H<sub>2</sub> auf. Bei der Destillation gingen zunächst 76 mg Anilin über, als Benzanilid identifiziert. Bei 165—180° (Bad)/0,001 Torr folgten 253 mg hellgelbes Öl; aus Äthanol 205 mg (87%) blaßgelbe Kristalle ( $C_{15}H_{13}N_3^*$ ), Schmp. 140—142°.

*Desaminierung von 92*: Die Diazotierung von **92** in HCl gelang nicht. 2,00 mMol **92** löste man in 6,0 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und behandelte bei 0° mit 150 mg (2,2 mMol) NaNO<sub>2</sub> in 4,0 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach 150 Min. goß man auf 80 g Eis, setzte 5 cm<sup>3</sup> 50proz. unterphosphorige Säure zu und bewahrte 48 Stdn. bei 5° sowie 24 Stdn. bei 20° auf. Die filtrierte Lösung wurde mit NaOH neutralisiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgezogen. Dessen Rückstand wurde 2mal bei 125—135° (Bad)/0,001 Torr destilliert: 322 mg (73%) blaßgelbes *1.5-Diphenyl-pyrazol (93)* mit Schmp. 49,5—51,5°. Mischschmp. und IR-Spektrum zeigten die Identität mit einem authent. Präparat (Lit.-Schmp.<sup>39</sup> 56°).

### *3.5-Diphenyl-1-(2-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin (54)*

8,5 mMol Triäthylamin wurden auf einmal der Lösung von 4,00 mMol **8** in 2,0 cm<sup>3</sup> (17 mMol) Styrol und 10 cm<sup>3</sup> sied. Benzol zugesetzt. Nach 4 Stdn.

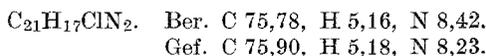
\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

<sup>39</sup> C. Beyer und L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2178 (1887).

<sup>40</sup> G. F. Duffin und J. D. Kendall, J. chem. Soc. [London] **1954**, 408.

<sup>41</sup> Wir danken Herrn Dr. Duffin, Ilford/Essex, für den IR-Vergleich der beiden Präparate.

Kochen isolierte man 546 mg (99%) Triäthylammoniumchlorid und nach Destillation bei 170—190° (Bad)/0,003 Torr 1,32 g (99%) hellgelbes Öl, dessen IR-Spektrum mit dem der Analysenprobe identisch war. Aus Methanol bei —15° farblose, violett fluoreszierende Blättchen, Schmp. 87,5—88,5°.



Eine Probe von **54** wurde mit Na in Äthanol zu *1.3.5-Triphenyl-pyrazolin* enthalogeniert: Grüngelbe, bei 136—137° schmelzende Nadeln, ohne Depression in der Mischung mit authent. Material (Lit.-Schmp.<sup>6</sup> 137—138°).

### Cyanameisensäure-äthylester

#### *1-(4-Nitrophenyl)-1.2.4-triazol-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester (56)*

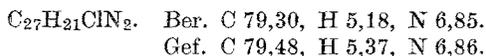
Der sied. Lösung von 1,09 g (4,00 mMol) **19** und 4,0 g (40 mMol) Cyanameisensäure-äthylester in 20 cm<sup>3</sup> Benzol tropfte man in 90 Min. 14,3 mMol Triäthylamin in 20 cm<sup>3</sup> Benzol zu. Nach weiterem 1stdg. Kochen und 2 Tagen bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus Äthanol kristallisierten 495 mg (53%) des Dihydotetrazins **101** in orangegelben Blättchen vom Schmp. 237—238°. Aus dem Mutterlaugen-Rückstand destillierte bei 160 bis 260° (Bad)/0,01 Torr ein orangefarbenes Öl; aus Äthanol schieden sich 75 mg (6%) blaßgelbe, verfilzte Nadeln ab, Schmp. 217—217,5°. IR (KBr): C=O 1728; NO<sub>2</sub> 1342, 1350, 1523; arom. CH-Wagging 856 cm<sup>-1</sup>.



### *trans*-Stilben

#### *3.4.5-Triphenyl-1-(4-chlorphenyl)-4.5(trans)-dihydro-pyrazol (58)*

Aus 2,00 mMol **9** und 6,7 mMol *trans*-Stilben mit 5,0 mMol Triäthylamin in 6 cm<sup>3</sup> sied. Benzol erhielt man nach Entfernung des Dipolarophils im Hochvak. 728 mg (89%) farblose feine Nadeln, Schmp. 132—133° (Äthanol).



#### *3.4.5-Triphenyl-1-(4-nitrophenyl)-4.5(trans)-dihydro-pyrazol (59)*

Die 7stdg. Reaktion von 3,63 mMol **11**, 14 mMol Stilben und 11 mMol Triäthylamin, auf einmal zugesetzt, in 15 cm<sup>3</sup> Benzol erbrachte aus Methanol 1,20 g (79%) gelbbraune Rhomboeder (C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>\*); Schmp. 170—172° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol).

### 1.3-Disubstituierte 3a.8b-Dihydro-4H-indeno[1.2-c]pyrazole aus Inden

#### *1-Phenyl-3-acetyl- (61)*

3,00 mMol **5** und 1,74 g (15 mMol) Inden in 9 cm<sup>3</sup> sied. Benzol versetzte man in 45 Min. tropfenweise mit 11 mMol Triäthylamin in 3 cm<sup>3</sup> Benzol und kochte

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

noch 4 Stdn. unter Rückfluß. Aus dem abgesaugten Festkörper löste man 385 mg (93%) Triäthylammoniumchlorid mit Wasser heraus; 265 mg **61** blieben zurück. Aus der Lösung weitere 180 mg Addukt, zusammen 54%. Aus Benzol gelbe fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 215—216°. IR (KBr): C=O 1641, C=N 1521, arom. CH-Wagging 690, 728, 749  $\text{cm}^{-1}$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$  s 7,59  $\tau$ , Pyrazolin-5-H d 3,94 mit  $J_{45} = 10,5$  Hz, 4-H m um 5,8  $\tau$ ,  $\text{CH}_2$  d 6,60  $\tau$  mit  $J = 5,4$  Hz. Das Spektrum beweist die Orientierung.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 78,23, H 5,84, N 10,14.  
Gef. C 78,68, H 6,01, N 9,96.

#### 1-Phenyl-3-äthoxycarbonyl- (**62**)

Wie vorstehend gelangte man aus **6** zu 72% blaßgelber, blau fluoreszierender Prismen (Benzol/ $P\ddot{A}$ ) mit Schmp. 150—151°. Die Additionsrichtung folgt aus dem NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ); erfahrungsgemäß<sup>42</sup> liegen die Signale der  $\Delta^2$ -Pyrazolin-5-H bei tieferem Feld als die der 4-H. Das Dublett bei 4,03  $\tau$  mit  $J_{34} = 10,5$  Hz muß dem Proton in Nachbarschaft zum 1-N zugehören. Das Multipllett des Pyrazolin-4-H wird vom q des Ester- $\text{CH}_2$  bei 5,70  $\tau$  überlagert; Inden- $\text{CH}_2$  d (mit Feinstruktur) 6,59  $\tau$ ; Ester- $\text{CH}_3$  t 8,67  $\tau$  mit  $J = 7,0$  Hz. IR (KBr): C=O 1678, C=N 1536  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 74,49, H 5,92, N 9,15.  
Gef. C 74,74, H 5,99, N 8,98.

#### 3-Benzolazo-1-phenyl- (**63**)

Unter  $\text{N}_2$  ließ man in die Lösung von 3,00 mMol **7** in 6  $\text{cm}^3$  Inden bei 100° 12 mMol Triäthylamin in 2,5  $\text{cm}^3$  Inden langsam eintropfen. Nach 8 Stdn. bei 100° arbeitete man wie üblich auf: 361 mg (88%) Triäthylammoniumchlorid und nach Chromatographie an Aluminiumoxid 203 mg (20%) rote, verfilzte Nadeln ( $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4^*$ ); Schmp. 218—219° (Benzol/ $P\ddot{A}$ ). IR (KBr): C=N 1529 (stark), arom. CH-Wagging 686, 694, 715, 745, 751, 767  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3-Phenyl-1-(4-chlorphenyl)- (**64**)

Der auf 100° erhitzten Lösung von 1,59 g (6,0 mMol) **9** in 12  $\text{cm}^3$  Inden setzte man in 1 Stde. 24 mMol Triäthylamin in 5  $\text{cm}^3$  Inden zu und hielt weitere 8 Stdn. auf 100°: 1,38 g (67%) hellgelbgrüne Nadeln mit Schmp. 195—196° (Benzol). IR (KBr): C=N 1555  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$ . Ber. C 76,62, H 4,97, N 8,12.  
Gef. C 76,85, H 5,24, N 8,00.

#### 3-Phenyl-1-(2,4,6-trichlor-phenyl)- (**65**)

Ebenso verfuhr man mit 2,00 g (6,0 mMol) **14**. Bei 170—200° (Bad)/0,001 Torr gingen 2,40 g (97%) Rohaddukt mit Schmp. 96—102° über. Mehrfaches Umlösen aus Cyclohexan gab blaßgelbe, bei 101—102,5° schmelzende Prismen.

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

<sup>42</sup> R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

IR (KBr): Benzolbande 1597 (schwach), 1500 fehlt; C=N 1558; arom. CH-Wagging und C—Cl 688, 731, 745, 763, 855, 864, 879  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2$ . Ber. C 63,87, H 3,65, N 6,77.  
Gef. C 63,99, H 3,72, N 6,32.

*1-(4-Nitrophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)- (66)*

Die gleiche Arbeitsweise mit 1stdg. Eintragen des Amins und 8 Stdn. bei 100° führte 1,83 g (6,0 mMol) **16** in 2,14 g (93%) Addukt mit Schmp. 226—229° über. Die aus DMF/Äthanol und anschließend aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /PÄ umkristallisierten feinen gelben Nadeln ( $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3^*$ ) schmolzen bei 233 bis 234°. IR (KBr): sehr starke Benzolbande 1599; C=N 1558;  $\text{NO}_2$  1300, 1510  $\text{cm}^{-1}$ .

*1.3-Di-(4-nitrophenyl)- (67)*

Analog setzte man 1,92 g (6,0 mMol) **17** um zu 94% Triäthylammoniumchlorid und 1,34 g (56%) roten verfilzten Nadeln ( $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4^*$ ), Zersp. 316—317° ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äthanol). In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  orangefarbene, in Benzol grüne Fluoreszenz. IR (KBr): C=N 1552;  $\text{NO}_2$  1312, 1327, 1503  $\text{cm}^{-1}$ .

1.3-Disubstituierte 1.3a.4.5.6.6a-Hexahydro-cyclopentapirazole aus Cyclopenten

*1-Phenyl-3-acetyl- (69)*

a) 4,00 mMol **5** kochte man mit 1,36 g (20 mMol) Cyclopenten in 12  $\text{cm}^3$  Benzol und fügte in 50 Min. 22 mMol Triäthylamin in 4  $\text{cm}^3$  Benzol zu; 4 Stdn. Rückflußkochen, 3 Tage bei Raumtemp.; 89% Triäthylammoniumchlorid. Das bei 120—160° (Bad)/0,005 Torr übergehende orangegelbe Öl gab aus Benzol/PÄ 252 mg (28%) gelbe Nadeln ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}^*$ ). Schmp. 104,5 bis 105,5°. IR (KBr): C=O 1642, C=N 1524  $\text{cm}^{-1}$ .

b) In einem zweiten Versuch mit 3,00 mMol **5** und 17 mMol Cyclopenten in 6  $\text{cm}^3$  Benzol wurden 11 mMol Triäthylamin auf einmal zugegeben; 6 Stdn. Rückflußkochen. Das Hochvak.-Destillat wurde aus Benzol an Aluminiumoxid (Akt.-stufe I) chromatographiert und lieferte aus wäbr. Methanol 274 mg (40%) **69**.

*1-Phenyl-3-äthoxycarbonyl- (70)*

In 40 Min. setzte man der sied. Lösung von 3,00 mMol **6** und 15 mMol Cyclopenten in 9  $\text{cm}^3$  Benzol die Mischung von 17 mMol Triäthylamin und 3  $\text{cm}^3$  Benzol zu; 4 Stdn. Kochdauer. Das bei 120—140° (Bad)/0,001 Torr destillierte rötliche Öl kristallisierte aus PÄ: 410 mg (53%) blaßgelbe, fluoreszierende Prismen, Schmp. 67—68°. IR (KBr): C=O 1688; C=N 1533; arom. CH-Wagging 691, 753  $\text{cm}^{-1}$ . UV-Maxima in Äthanol (log  $\epsilon$ ): 240,5  $\text{m}\mu$  (4,02), 302  $\text{m}\mu$  (3,58), 358  $\text{m}\mu$  (4,30).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 69,74, H 7,02, N 10,85.  
Gef. C 70,03, H 7,04, N 10,59.

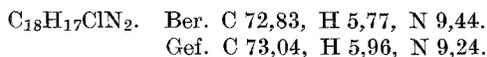
\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

*3-Benzolazo-1-phenyl-* (71)

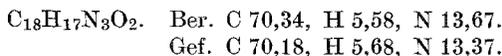
6,00 mMol **7** wurden in 20 cm<sup>3</sup> Cyclopenten mit 24 mMol Triäthylamin im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt; 61% Triäthylammoniumchlorid. Die schwarze Lösung wurde aus Benzol an Aluminiumoxid chromatographiert und brachte 490 mg (28%) weinrote Kristalle (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>\*). Schmp. 129 bis 130° (Cyclohexan). IR (KBr): C=N 1523 (stark), Aromatenbanden 1496, 1598 cm<sup>-1</sup> (stark).

*3-Phenyl-1-(4-chlorphenyl)-* (72)

Mit der gleichen Methode setzte man 6,00 mMol **9** bei 100° um; 101% Triäthylammoniumchlorid. Aus Äthanol 1,68 g (94%) gelbe feine Nadeln, Schmp. 136—137°. IR (KBr): C=N 1546, aromat. CH-Wagging 691, 762, 822 cm<sup>-1</sup>.

*3-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)-* (73)

Ebenso erhielt man aus 6,00 mMol **11** 1,83 g (99%) gelbe Tafeln, die nach 6maligem Umlösen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol bei 167—168° schmolzen. IR (KBr): C=N 1561 als Schulter an der starken Benzolbande bei 1598; NO<sub>2</sub> 1297, 1515 cm<sup>-1</sup>.

*1-(4-Nitrophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-* (74)

Aus 6,00 mMol **16** erbrachte die gleiche Arbeitsweise 96% Triäthylammoniumchlorid und nach Chromatographie aus Benzol an Aluminiumoxid 1,81 g (90%) Addukt. Hellrote glänzende Spieße (C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>\*) mit Schmp. 215 bis 216° (DMF/Äthanol).

### 1.3-Disubstituierte 3a.4.5.6.7.7a-Hexahydro-indazole aus Cyclohexen

*1.3-Diphenyl-* (75)

Die Umsetzung von **1** mit Triäthylamin in Cyclohexen (Arbeitsweise B, 24 Stdn. bei 70°) ergab 58% **75**<sup>19</sup>. Beim langsamen Zutropfen des Amins wurde dieses Addukt nicht erhalten. Die Versuchsbezeichnungen im folgenden sind die der Tab. 4.

a) In die im 80°-Bad gerührte Lösung von 1,38 g (6,00 mMol) **1** in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen tropfte man unter N<sub>2</sub> 24 mMol Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen innerhalb 18 Stdn. ein. Die Aufarbeitung erbrachte 89% Triäthylammoniumchlorid und 876 mg (75%) *1.2.4.5-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin* (**103**); orangegelbe Nadeln mit Schmp. 202—204° aus Benzol/Methanol (Lit.-Schmp.<sup>21</sup> 203—204°). IR (KBr): C=N 1564 cm<sup>-1</sup>.

b) Entsprechend trug man in die Lösung von 6,00 mMol **1** und 2,42 cm<sup>3</sup> (24 mMol) Cyclohexen in 10 cm<sup>3</sup> Benzol im 80°-Bad in 15 Stdn. 24 mMol Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Benzol ein. Die Aufarbeitung lieferte 263 mg Dihydro-tetrazin **103** (23%) und 11% Ausgangsmaterial **1**.

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

c) Bei einem gleichartigen Versuch enthielt die Benzollösung nur 6,0 mMol Cyclohexen. Hier wurden 68% Triäthylammoniumchlorid und 16% **1** isoliert neben wenig **103**. Der Umsatz war also geringer.

d) In die gerührte und auf 80° erhitzte Lösung von 6,00 mMol **1** und 24 mMol Cyclohexen in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexan ließ man in 17 Stdn. 24 mMol Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexan einfließen. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 62% Triäthylammoniumchlorid und 567 mg (49%) des Dihydro-tetrazins **103** mit Schmp. 203—204°.

e) Bei einem Ansatz wie d) unterblieb lediglich der Cyclohexen-Zusatz. Man isolierte nach 18 Stdn. bei 80° nur 22% Triäthylammoniumchlorid, erhielt aber 623 mg (45%) **1** mit Schmp. 125—126,5° (Lit.-Schmp.<sup>6</sup> 129,5—130,5°) zurück; IR-Identifizierung.

#### 1-Phenyl-3-acetyl- (76)

6,00 mMol **5** in 12 cm<sup>3</sup> sied. Cyclohexen versetzte man unter N<sub>2</sub> in 1 Stde. mit 24 mMol Triäthylamin in 5 cm<sup>3</sup> Cyclohexen. Nach 8stdg. Kochen saugte man von 95% Triäthylammoniumchlorid ab. Das bei 125—150° (Bad)/0,005 Torr übergehende hellrote Destillat (976 mg) kristallisierte nicht. Man führte daher in das dunkelbraunrote 2,4-Dinitro-phenylhydrazon über: 1,01 g (40%), Zersp. 154—156° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59,70, H 5,25, N 19,90.  
Gef. C 58,96, H 5,09, N 19,82.

#### 3-Phenyl-1-(4-chlorphenyl)- (77)

Die Reihenfolge der Versuche ist diejenige der Tab. 3.

a) 1,59 g (6,00 mMol) **9** kochte man mit 24 mMol Triäthylamin und 20 cm<sup>3</sup> Cyclohexen 22 Stdn. unter Rückfluß. Es wurde im Vak. zur Trockne gebracht und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser aufgenommen. Aus der wäbr. Phase isolierte man 788 mg (95%) Triäthylammoniumchlorid, aus der organ. Phase 1,34 g (72%) Addukt. Die mehrfach aus Cyclohexan umgelösten farblosen, grün fluoreszierenden Nadeln schmolzen bei 110—111,5°. IR (KBr): starke Aromatenbanden 1495 und 1599; C=N 1552; arom. CH-Wagging 696, 730, 768, 817 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub> (310,8). Ber. C 73,42, H 6,16, N 9,01.  
Gef. C 73,51, H 6,22, N 8,53.  
Molgew. 316 (osmometr. in Benzol, 37°).

b) Der im 80°-Bad gerührten Lösung von 6,00 mMol **9** in 12 cm<sup>3</sup> Cyclohexen tropfte man 24 mMol Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen derart zu, daß in 4 Stdn. das erste Moläquiv., nach weiteren 2 Stdn. der Überschuß Amin eingetragen war. Die Aufarbeitung mit Wasser/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab 1,13 g (82%) 3,6-Diphenyl-1,4-di-(4-chlorphenyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**104**), das nach mehrfachem Umlösen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol Zersp. 241—242° aufwies (vgl. S. 1936/37).

c) Tropfte man das Triäthylamin in 1 Stde. zu, verfuhr sonst wie bei b, gelangte man zu 60% **104**.

d) In die auf 80° geheizte, gerührte Mischung aus 13,5 cm<sup>3</sup> (96 mMol) Triäthylamin und 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen ließ man in 10 Stdn. 6,00 mMol **9** in 20 cm<sup>3</sup> Cyclohexen einfließen. Nach weiteren 8 Stdn. bei 80° isolierte man 93% Triäthylammoniumchlorid. Der schwarze Rückstand der organ. Phase wurde

auf eine Aluminiumoxid-Säule aufgebracht und mit Methanol eluiert. Aus Cyclohexan kamen 889 mg (48%) **77**, Schmp. 108—109,5°.

e) In die gerührte Lösung von 6,00 mMol **9** in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen tropften unter N<sub>2</sub> bei 80° 1,94 cm<sup>3</sup> (24 mMol) *Pyridin* in 10 cm<sup>3</sup> Cyclohexen in 13 Stdn. ein. Aufarbeitung mit Benzol/Wasser erbrachte 892 mg (65%) Dihydotetrazin **104** (Zersp. 232—236°) und 208 mg (13%) Ausgangsmaterial **9**, Schmp. 100 bis 102°.

### 3-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)- (**78**)

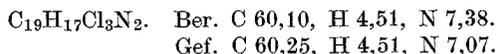
a) Unter N<sub>2</sub> tropfte man 24 mMol Triäthylamin in 5 cm<sup>3</sup> Cyclohexen innerhalb 1 Stde. in die sied. Lösung aus 1,66 g (6,00 mMol) **11** in 12 cm<sup>3</sup> Cyclohexen ein; 96% Triäthylammoniumchlorid. 230 mg einer schwerlöslichen dunkelbraunen Verbindung unbekannter Konstitution hatten sich ebenfalls abgeschieden; nach 6maligem Umlösen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol lila-farbene Nadeln mit Zersp. gegen 270°.

Der Mutterlaugen-Rückstand kristallisierte aus Äthanol: 1,36 g (71%) tiefgelbes Addukt (C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>\*); Schmp. 119—120° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol).

b) Erhöhung der Eintropfzeit des Amins auf 15 Stdn. führte zu 966 mg (50%) **78**.

### 3-Phenyl-1-(2,4,6-trichlor-phenyl)- (**79**)

Zugabe von 24 mMol Triäthylamin in 5 cm<sup>3</sup> Cyclohexen zu 6,00 mMol **14** in 12 cm<sup>3</sup> sied. Cyclohexen in 1 Stde.; 8 Stdn. Rückflußkochen. Bei 190—200° (Bad)/0,001 Torr gingen 1,58 g (69%) gelbes Öl über, das nach wiederholter Hochvak.-Destillation kristallisierte. Aus Äthanol farblose, bei 141—142,5° schmelzende Schuppen.



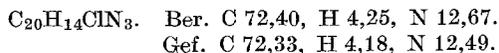
### Versuch zur Darstellung von 1,3-Di-(4-nitrophenyl)- (**80**)

Wie vorstehend behandelte man 1,92 g (6,00 mMol) **17** mit Triäthylamin in sied. Cyclohexen. Die übliche Aufarbeitung gab 1,48 g (77%) Ausgangsmaterial **17** zurück.

## Benzonitril

### 3,5-Diphenyl-1-(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazol (**82**)

In die im 100°-Bad befindliche Lösung von 6,00 mMol **9** in 12 cm<sup>3</sup> Benzonitril rührte man in 1 Stde. 24 mMol Triäthylamin in 5 cm<sup>3</sup> Benzonitril ein und erhitze weitere 8 Stdn. auf 100°. Nach Eindampfen unter 12 Torr ergab die Aufarbeitung mit Wasser/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 787 mg (95%) Triäthylammoniumchlorid. Das organ. Material wurde aus Benzol an Aluminiumoxid chromatographiert und lieferte 593 mg (30%) farblose Schuppen; Schmp. 119—120° (*P.A.*). IR (KBr): arom. Gerüstschwingungen 1442, 1484, 1494 cm<sup>-1</sup>; die 1600-Benzol-schwingung fehlt. CH-Wagging 694, 733, 772, 832 cm<sup>-1</sup>.



\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

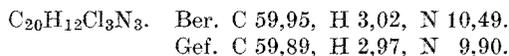
*3.5-Diphenyl-1-(4-nitrophenyl)-1.2.4-triazol (83)*

a) Reaktion von 6,00 mMol **11** und Aufarbeitung wie vorstehend; 96% Triäthylammoniumchlorid. Aus Äthanol kristallisierten 342 mg (24%) rote Nadeln des *3.6-Diphenyl-1.4-di-(4-nitrophenyl)-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazins (105)* mit Zersp. 308—309° (Lit.<sup>21</sup> > 300°). Aus der Mutterlauge gewann man 1,26 g (61%) Addukt **83** mit Schmp. 161—163°. Nach mehrfachem Umlösen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol schmolzen die farblosen derben Spieße (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>\*) bei 165—166°.

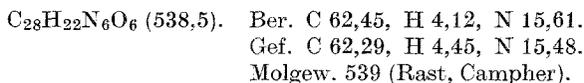
b) Der auf 90° erhitzten Mischung aus 6,00 mMol **11** in 5 cm<sup>3</sup> Benzonitril fügte man 6,0 mMol Triäthylamin in 10 cm<sup>3</sup> Benzonitril in 19 Stdn. zu. Anschließend trug man in 1 Stde. weitere 18 mMol des Amins in 5 cm<sup>3</sup> Benzonitril ein und hielt 8 Stdn. bei 90°. Ausb. 1,69 g (82%) **83**.

*3.5-Diphenyl-1-(2.4.6-trichlor-phenyl)-1.2.4-triazol (84)*

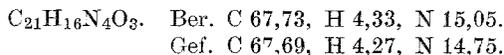
Bei der Umsetzung von 2,00 g (6,0 mMol) **14** verfuhr man, wie für **82** beschrieben. Aus Äthanol kamen 1,49 g (62%) des farblosen **84**, Schmp. 136—137°. Die spontane Kristallisation kam erst nach Destillation bei 195—210° (Bad)/0,001 Torr zustande. IR (KBr): arom. CH-Wagging 686, 723, 738, 783, 798, 813, 827, 859 cm<sup>-1</sup>.

*5-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1.2.4-triazol (85)*

Unter den gleichen Bedingungen erhielt man aus 1,83 g (6,00 mMol) **16**, 95% Triäthylammoniumchlorid und 142 mg (9%) *1.4-Di-(4-nitrophenyl)-3.6-di-(4-methoxyphenyl)-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (106)*. Die orangefarbenen Kristalle zeigten nach mehrfachem Umlösen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äthanol Zersp. 300—302°. UV-Maxima in CHCl<sub>3</sub> (log ε): 235 mμ (4,42), 276 mμ (4,54) und 425 mμ (4,46). IR (KBr): C=N 1560, NO<sub>2</sub> 1320, 1511 cm<sup>-1</sup>.



Aus der Mutterlauge isolierte man nach Klären an Aluminiumoxid 1,31 g (58%) **85**; aus Äthanol farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 173—174°. IR (KBr): arom. Gerüstschwingungen 1480, 1498, 1593, 1611; NO<sub>2</sub> 1334, 1520; arom. CH-Wagging 696, 750, 762, 772, 838, 856 cm<sup>-1</sup>.

*Versuchte Darstellung von 5-Phenyl-1.3-di-(4-nitrophenyl)-1.2.4-triazol (86)*

Bei der gleichen Arbeitsweise ließen sich aus 6,00 mMol **17** lediglich 1,12 g (66%) *1.3.4.6-Tetra-(4-nitrophenyl)-1.2.4.5-tetrazin (107)* fassen. Die aus DMF/Methanol umgelösten roten Kristalle (**86**, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>)\* wiesen Zersp. 340—345° auf. IR (KBr): C=N 1575; NO<sub>2</sub> 1310, 1336, 1517 cm<sup>-1</sup>.

\* Die Analyse (CH, N) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

## Ergänzende Versuche zur Bildung der 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine

*1.2.4.5-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin* (103)<sup>43</sup>

500 mg (2,07 mMol) **102**<sup>44</sup> und 640 mg (4,3 mMol) NaJ löste man in 5 cm<sup>3</sup> Acetonitril und bewahrte nach Zusatz von 7,2 mMol Triäthylamin 2 Tage bei 20° auf. **103** und NaNO<sub>2</sub> wurden abgesaugt, das letztere mit Wasser ausgewaschen. Den Eindampfrückstand des Filtrats digerierte man mit wenig Äthanol und erhielt eine zweite Fraktion, zusammen 160 mg (40%) **103** in gelben Spießeln, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 205—207° schmolzen (Lit.<sup>21</sup> 203—204°).

*1.4-Di-(4-nitrophenyl)-3.6-di-(4-methoxyphenyl)-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin* (106)

a) Die gelbe Lösung von 306 mg (1,0 mMol) **16** in 6,0 cm<sup>3</sup> DMF versetzte man bei 0° mit 7,2 mMol Triäthylamin, worauf die Farbe in tiefrot umschlug. Nach 24 Stdn. hatten sich 115 mg (84%) Triäthylammoniumchlorid und 90 mg (33%) orangerotes **106** mit Zersp. 303—304° abgeschieden. Mehrfaches Umlösen aus DMF/Wasser änderte den Zersp. nicht. Analyse siehe oben unter **85**.

b) 4,45 g (15,5 mMol) *Anisoyl-(4-nitro-phenylhydrazid)* kochte man mit 20 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub> 65 Min. rückfließend, wobei sich die Lösung unter HCl- und SO<sub>2</sub>-Entwicklung dunkelbraun färbte. Nach Abziehen des SOCl<sub>2</sub> im Vak. digerierte man den dunklen Rückstand mit 40 cm<sup>3</sup> heißem Aceton, wobei 1,50 g (36%) **106** zurückblieben. Das mehrfach aus heißem DMF umkristallisierte Präparat zeigte Zersp. 303—304°.

*1.3.4.6-Tetra-(4-nitrophenyl)-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin* (107)

a) 160 mg (0,50 mMol) **17** in 5 cm<sup>3</sup> DMF bei 100° färbten sich auf Zusatz von 0,5 cm<sup>3</sup> Triäthylamin hin sofort dunkelgrün und nach 5 Min. tiefrotbraun. Nach 1 Stde. bei 100° und 15 Stdn. bei Raumtemp. saugte man ab, wusch mit Wasser und erhielt 61 mg **107**; aus dem Filtrat durch Einengen und Umlösen aus DMF/Methanol weitere 28 mg, zusammen 63% des roten **107** mit Zersp. 340—345°.

b) 320 mg (1,0 mMol) des gelben **17** lösten sich in 10 cm<sup>3</sup> sied. Acetonitril auf Zusatz von 0,5 cm<sup>3</sup> Triäthylamin hin mit dunkelgrüner Farbe. Nach 3stdg. Kochen und 2 Stdn. bei 20° filtrierte man 202 mg (71%) **107** mit Zersp. 340—345°.

<sup>43</sup> Versuch von J. S. Clovis, München 1963.

<sup>44</sup> A. F. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 403 (1894); E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1781 (1900).