

## UMSETZUNGEN VON $\Delta^2$ -TRIAZOLINEN UND VON RINGKETON-ANILEN MIT ISOCYANATEN UND ISOTHIOCYANATEN

R. HUISGEN, R. GRASHEY,<sup>1</sup> J. M. VERNON<sup>2</sup> und R. KUNZ  
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 2 July 1965)

**Zusammenfassung**—Die  $\Delta^2$ -Triazolone aus Cyclopenten und Arylaziden reagieren erst *nach* der thermischen Stickstoffabgabe, die zu Cyclopentanon-anilen führt, mit Isocyanaten und Isothiocyanaten. Die Produkte sind 1-Arylamino-cyclopenten-carbonsäure-(2)- bzw. -thiocarbonsäure-(2)-amide. Das  $\Delta^2$ -Triazolone aus Norbornen und Phenylazid vereinigt sich mit Phenylisocyanat unter induzierter Stickstoffabgabe zu einem 1:1-Addukt  $C_{20}H_{20}N_2O$ . Spektroskopische und chemische Eigenschaften werden beschrieben; die Konstitutionsermittlung bedarf weiterer Experimente.

**Abstract**— $\Delta^2$ -Triazolones, derived from cyclopentene and aryl azides, react with isocyanates and isothiocyanates giving 1-arylamino-2-carboxamido- and 1-arylamino-2-thiocarboxamido-cyclopentenes respectively. Cyclopentanone anils, which are formed from the triazolones by thermal loss of nitrogen, are intermediates. In contrast, the  $\Delta^2$ -triazolone from norbornene and phenyl azide undergoes induced loss of nitrogen on treatment with phenylisocyanate. The product, a 1:1 adduct less  $N_2$ , has been investigated chemically and spectroscopically; the final structural elucidation however requires further experiments.

VOR 2 Jahren berichteten wir im Rahmen einer Übersicht<sup>3</sup> von orientierenden Versuchen, den nicht-oktettstabilisierten 1,3-Dipol II, der aus der Thermolyse des Norbornen-Phenylazid-Addukts I hervorgehen sollte, abzufangen. Ein mit Phenylisocyanat erhaltenes Produkt entsprach in Analyse und Molekulargewicht einem 1:1-Addukt; die IR-Frequenz stimmte mit der des 1,3-Diphenylimidazolidons-(2) überein, was uns veranlasste, dem Addukt versuchsweise die Harnstoff-Formel III zuzuschreiben. In einem Produkt aus dem Cyclopenten-Phenylazid-Addukt und Phenylsenföhl vermuteten wir<sup>4</sup> ursprünglich den cyclischen Thioharnstoff IV. Seit 1962 wissen wir, dass das Produkt andersartig konstituiert ist.

Eine jüngst erschienene Kurzmitteilung von Baldwin *et al.*<sup>5</sup> befasst sich mit den Umsetzungen von I mit Phenylisocyanat und von V mit Phenylsenföhl; das Produkt der zweiten Reaktion wurde geklärt. Dies veranlasst uns, unser wesentlich grösseres Versuchsmaterial bekanntzugeben. Es hat sich herausgestellt, dass den Reaktionen der  $\Delta^2$ -Triazolone mit Isocyanaten und Senföhlen *keine* 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zugrundeliegen.

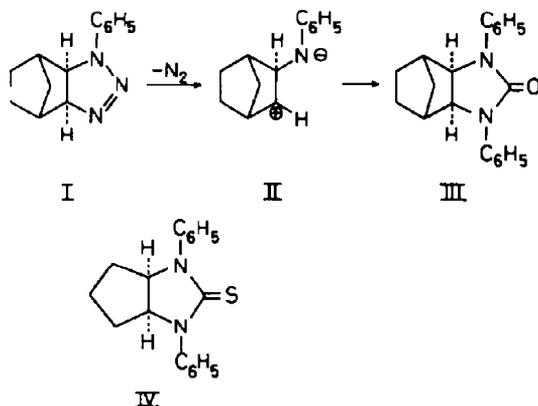
<sup>1</sup> Versuche 1959/60.

<sup>2</sup> Ciba-Fellow; Versuche 1962/63.

<sup>3</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604, und zwar 637 (1963).

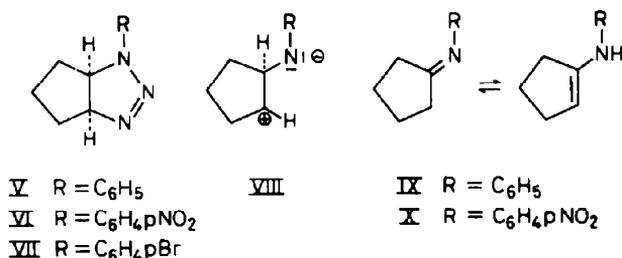
<sup>4</sup> R. Huisgen, *Festschrift zur Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie*, S. 98. Düsseldorf (1960).

<sup>5</sup> J. E. Baldwin, G. V. Kaiser und J. A. Romersberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4509 (1964).



### A. Cyclopentan-Reihe

Nach Alder und Stein<sup>6</sup> geht aus der Thermolyse des 1-Phenyl-4,5-trimethylen- $\Delta^3$ -1,2,3-triazolins (V) unter Stickstoffabgabe Cyclopentanon-anil (IX) hervor. Nahm man den Zerfall von V in *Phenylsenföl* als Solvens vor, resultierten 70% gelber Nadeln der Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ . Die IR-NH-Bande sowie die Farbe lehrten, dass es sich nicht um den cyclischen Thioharnstoff IV, der bei der Addition des 1,3-Dipols VIII an die NC-Doppelbindung des Isothiocyanats zu erwarten war, handeln konnte.



Der Zerfall des Triazolins V in *Phenylsenföl* liess sich volumetrisch mit Hilfe der Stickstoff-Entbindung verfolgen; mit 70 Min. bei  $87^\circ$  war die Halbreaktionszeit die gleiche wie beim Zerfall in Anisol. Das Senföl tritt somit erst *nach* dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Reaktion. Die Vermutung, dass es sich um eine Umsetzung des Produkts, des Cyclopentanon-anils, mit Phenylisothiocyanat handelt, bestätigte sich; mit letzterem lieferte IX bei  $110^\circ$  80% der gleichen Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ .

Es ist bekannt, dass Ringketon-anile über die tautomeren Enamine, hier das 1-Anilino-cyclopenten, Cycloadditionen mit organischen Aziden<sup>6</sup> eingehen. Tatsächlich schliesst sich IX in seiner Umsetzung mit *Phenylsenföl* dem Verhalten etwa des 1-Morpholino-cyclopentens an, das von Fusco *et al.*<sup>7</sup> sowie von Hünig *et al.*<sup>8</sup> untersucht wurde. Das Produkt aus IX ist das 1-Anilino-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XI). Der Anilinorest liess sich gegen den des 2,4-Dinitrophenylhydrazins

<sup>6</sup> K. Alder und G. Stein, *Liebigs Ann.* **501**, 1 (1933).

<sup>7</sup> R. Fusco, G. Bianchetti und S. Rossi, *Gazz. Chim. Ital.* **91**, 825 (1961).

<sup>8</sup> S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, *Chem. Ber.* **95**, 926 (1962).

austauschen; zum gleichen Enhydrazin XII gelangten wir auch aus Cyclopentanon-2-thiocarbonsäure-anilid (XV)<sup>8</sup> mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Phenylsenföhl löste somit eine elektrophile Substitution des 1-Anilino-cyclopentens (IX) aus.

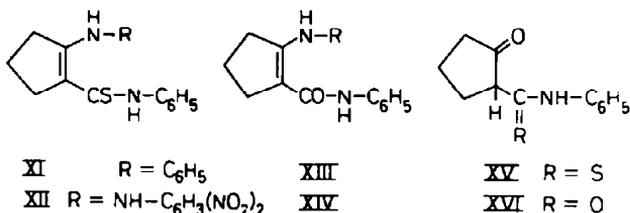


TABELLE 1. REAKTIONEN DER 1-ARYL-4,5-TRIMETHYLEN- $\Delta^4$ -1,2,3-TRIAZOLINE UND DER CYCLOPENTANON-ANILE MIT ISOTHIOCYANATEN UND ISOCYANATEN

Ausgangs- material	R	R'	Produkt % Ausb.	Schmp.	Formel
(a) Umsetzungen mit Isothiocyanaten					
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	131-132 <sup>b</sup>	XI
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	131-132 <sup>c</sup>	XI
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	60	91-92 <sup>c</sup>	XVII
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>		105-106 <sup>c</sup>	XVIII
VI	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	188-190 <sup>c</sup>	XIX
X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	99	188-190 <sup>c</sup>	XIX
VI	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	10	252-256 <sup>c</sup>	XX
VI	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	54	189-190 <sup>c</sup>	XXI
VII	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pBr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	163-164 <sup>c</sup>	XXII
VII	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pBr	CH <sub>3</sub>	51	132.5-133 <sup>c</sup>	XXIII
(b) Umsetzungen mit Isocyanaten					
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60	124-125 <sup>b</sup>	XIII
VI	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	219-220 <sup>c</sup>	XXIV
X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	218-220 <sup>c</sup>	XXIV
VI	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pNO <sub>2</sub>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	45	224-225 <sup>c</sup>	XXV
VII	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pBr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62	185-186 <sup>c</sup>	XXVI

Phenylisocyanat setzte sich bereits bei 40° mit IX in analoger Weise zu 60% XIII um. Das mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erhaltene Derivat XIV stimmte mit den Literaturangaben<sup>9</sup> überein.

Analoge Enamin-thiocarbonamide gingen aus den Reaktionen des Triazolins V oder des Anils IX mit Methyl- bzw. Allylsenföhl hervor. Wir studierten auch die Einwirkung von Senföhlen und Isocyanaten auf die kernsubstituierten Triazoline VI und VII bzw. auf Cyclopentanon-[4-nitro-anil] (X) (Tab. 1). Das aus VI und aus X mit Phenylisocyanat erhaltene 1-[4-Nitro-anilino]-cyclopenten-2-carbonsäure-anilid

<sup>8</sup> D. H. Johnson, *J. Chem. Soc.* 1624 (1958).

(XXIV) wurde zu Cyclopentanon-2-carbonsäure-anilid (XVI) hydrolysiert, das wiederum mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin das Enhydrazin XIV lieferte. Zu den Ausbeuten der Tab. 1 ist zu bemerken, dass die meisten Versuche nur einmal ausgeführt wurden.

Schon die Elektronen- und Schwingungsspektren wiesen darauf hin, dass die Verbindungen XI, XIII, XVII-XXVI nicht als Ringketon-imine, sondern als *Enamine* vorliegen; beispielsweise sind die Nitroverbindungen XIX und XXIV tiefrot. Eine

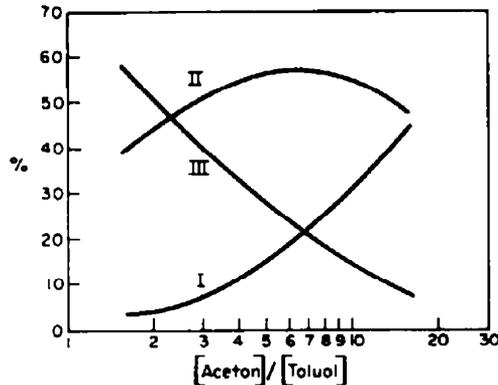
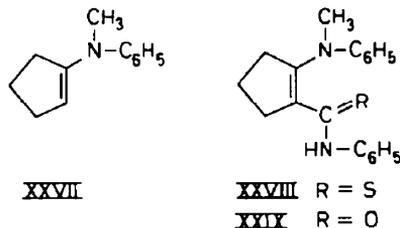


FIG. 1. Lichtabsorption des 1-Anilino- (XI) und des 1-[N-Methyl-anilino]-cyclopentan-2-thiocarbonylanilids (XXVIII) in Äthanol

einfache Beweismöglichkeit vermuteten wir im spektralen Vergleich der Anilino-Verbindung XI mit dem N-Methylanilin-Abkömmling XXVIII, dessen Enaminstruktur zwangsläufig ist. Die Lichtabsorption ist überraschend verschieden; dass das charakteristische Absorptionsmaximum von XI bei  $380\text{ m}\mu$  im Spektrum von XXVIII völlig fehlt (Fig. 1), ist möglicherweise auf eine sterische Mesomeriehemmung in letzterem zurückzuführen. Vermutlich wird in XI eine coplanare Einstellung der Substituenten an der Doppelbindung durch eine intramolekulare H-Verbrückung sogar begünstigt.



Eine klare Entscheidung zugunsten des Enamin-Tautomeren ermöglichten die NMR-Spektren (Deuteriochloroform, TMS als innerer Standard). In XI und XIII sind die Multipletts der allylständigen Methylengruppen (Positionen 3 und 5 des Cyclopentanringes) klar getrennt von denen der isolierten Methylengruppe (Position 4), die bei höherem Feld erscheinen; im Einklang mit der Erwartung beträgt das Flächenverhältnis 4:2. Gleiches gilt für die N-Methylanilino-Verbindung XXVIII. Die Imin-Tautomeren können somit, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Mass auftreten.

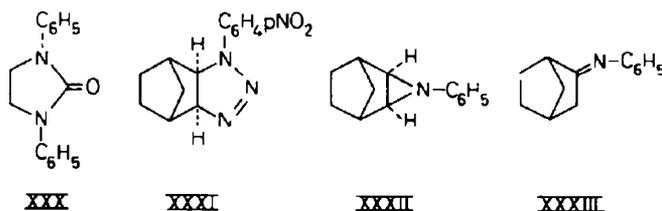
Nicht minder eindeutig sprach das NMR-Spektrum von XVI gegen die Enol-, aber für die Ketoform des Cyclopentanon-carbonsäure-anilids. Die Methylen-Multipletts rücken zusammen. Bei  $6.88 \tau$  findet sich das Triplett des tert. Protons in 2-Position. Das Flächenverhältnis des tert. H und der Methylenwasserstoffe fand man zu 1:5.8 (ber. 1:6).

Dass die Enaminisierung bei strukturanalogen Verbindungen stärker ausgeprägt ist als die Enolisierung, deckt sich mit den Erfahrungen bei anderen Systemen, beispielsweise beim Acetessigester bzw.  $\beta$ -Amino-crotonsäureester.

### B. Norbornan-Reihe

Erhitzte man 1-Phenyl-4,7-methano-hexahydro-benzotriazol (I) mit Phenylisocyanat auf  $150^\circ$ , so wurden unter Stickstoffaustritt 68% einer farblosen Verbindung  $C_{20}H_{20}N_2O$  gebildet. Die IR-Bande bei  $1696/cm$  liess zunächst an den cyclischen Harnstoff III denken, zumal 1,3-Diphenyl-imidazolidon-(2) (XXX) bei  $1682/cm$  absorbierte. Schon der UV-Vergleich liess Zweifel aufkommen, da das Addukt  $C_{20}H_{20}N_2O$  bei  $242 m\mu$  ( $\epsilon = 19,200$ ), XXX dagegen bei  $264 m\mu$  ( $\epsilon = 33,200$ ) absorbierte.

Die Verbindung  $C_{20}H_{19}N_3O_3$ , die analog aus dem 4-Nitro-phenylazid-Addukt XXXI des Norbornens hervorging, war isomer, aber nicht identisch, mit dem Produkt aus I und 4-Nitro-phenylisocyanat. Die beiden N-Arylreste liegen also nicht in gleicher Bindungsweise vor; die symm. Formel III scheidet aus.



Die Lichtabsorption und das Fehlen der infraroten NH-Bande sprachen gegen ein XIII entsprechendes Carbonsäure-anilid, also gegen eine Analogie zum Verhalten des Triazolins V.

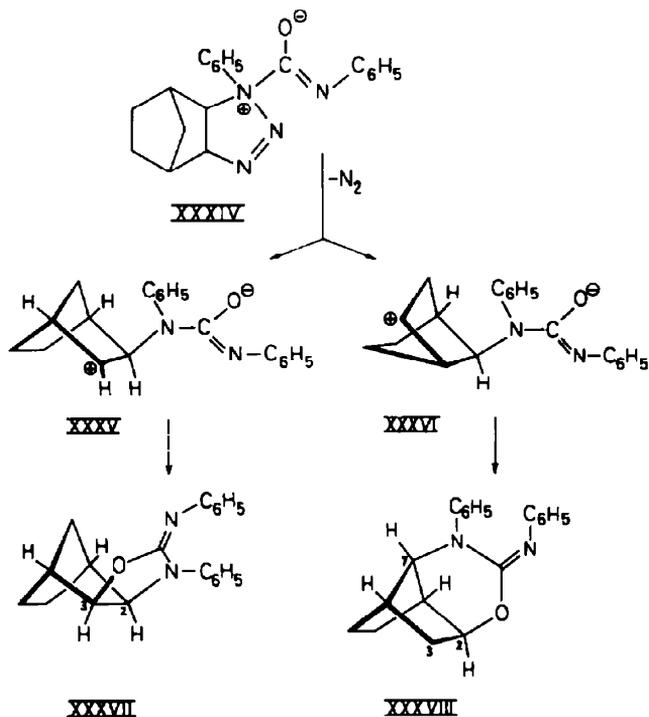
Unterwarf man das Triazolin I zunächst der Thermolyse—diese ergab das Aziridin XXXII und Norcampher-anil (XXXIII) im Gemisch<sup>10</sup>—und setzte dann mit Phenylisocyanat um, so war die Verbindung  $C_{20}H_{20}N_2O$  nicht erhältlich. Das reine Aziridin erwies sich im gesonderten Versuch als resistent gegenüber Phenylisocyanat bei  $150^\circ$ . Damit schieden XXXII und XXXIII als Zwischenstufen aus.

Die Stickstoffentwicklung aus I bei  $150^\circ$  in *p*-Cymol erfuhr auf Zusatz von 10% Phenylisocyanat zum Solvens hin eine Beschleunigung auf das Doppelte. In reinem Phenylisocyanat trat eine Steigerung der RG-Konstante auf das 3-4 fache auf. Schon dieser *induzierte Zerfall* macht es unwahrscheinlich, dass der 1,3-Dipol II, die hypothetische Zwischenstufe der I-Thermolyse, am Reaktionsgeschehen mit Phenylisocyanat beteiligt ist.

Angesichts der Säureempfindlichkeit der  $\Delta^2$ -Triazolone könnte XXXIV für den induzierten Zerfall verantwortlich sein. Aus dem innermolekularen Valenzausgleich von XXXV oder dem umgelagerten Carbonium-Zwitterion XXXVI könnten XXXVII

<sup>10</sup> R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, *Chem. Ber.*, im Druck.

oder XXXVIII hervorgehen. Eine bevorzugte Vereinigung des Carboniumzentrums in XXXV oder XXXVI mit dem anionischen Sauerstoff, verglichen mit der Stickstoff-Funktion, hat enge Analogien.<sup>11</sup> Die intensive IR-Bande der Verbindung  $C_{20}H_{20}N_2O$  bei 1696/cm wäre mit XXXVII oder XXXVIII vereinbar; exocyclische C=N-Bindungen verursachen ähnlich intensive IR-Absorptionen wie Carbonylgruppen.<sup>12</sup>



Das kernmagnetische Resonanzspektrum (Fig. 2) ist mit dem cyclischen Isoharnstoffäther XXXVII unvereinbar. Die 2- und 3-ständigen *endo*-Protonen des Norbornan-Systems koppeln bekanntlich nicht mit dem Brückenkopf-H und sollten daher in XXXVII zu zwei symm. Dubletts führen. Diese liegen beispielsweise beim *exo*-Phenylazid-Addukt I bei 5.49 und 6.35 $\tau$  mit  $J = 9.3$  Hz. Die Verbindung  $C_{20}H_{20}N_2O$  zeigt dagegen bei 4.65 und 6.03 $\tau$  zwei je einem Proton entsprechende Quadrupletts mit Koppelungskonstanten 5.3 und 2.2 Hz bzw. 6.0 und 2.2 Hz. Der kleine  $J$ -Wert könnte auf eine gemeinsame Koppelung (evtl. Long range-Koppelung) zurückgehen. Der Unterschied der grossen Koppelungskonstante dürfte ausserhalb der Messfehler liegen.

Auch die Struktur XXXVIII passt nicht recht auf das NMR-Spektrum. Zwar wurde eine Long range-Koppelung des *endo*-2-H mit dem *anti*-7-H bei einigen Bicyclo[2.2.1]heptan-Derivaten nachgewiesen.<sup>13</sup> Jedoch liesse das 2-H und 7-H in XXXVIII eine höhere Aufspaltung als die zum Quadruplett erwarten. Andererseits würden die breiten, zusammenfliessenden Signale bei 7.20 und 7.36 $\tau$  in Lage und

<sup>11</sup> R. Huisgen, H. J. Sturm und M. Seidel, *Chem. Ber.* **94**, 1555 (1961).

<sup>12</sup> Beispielsweise tritt die starke C=N-Bande des 2,4-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolon-(5)-anils bei 1694/cm auf: R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, *Chem. Ber.* **97**, 1085 (1964).

<sup>13</sup> J. Meinwald und Y. C. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2514 (1963).

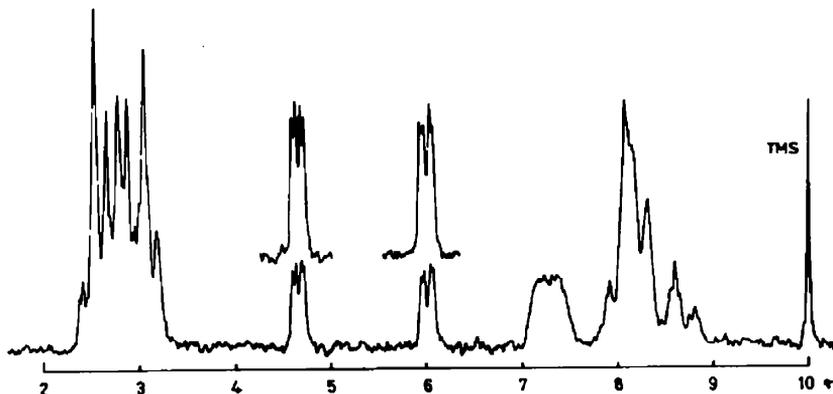
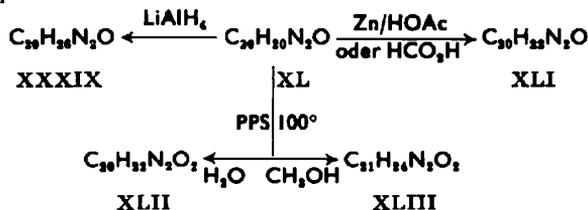


FIG. 2. NMR-Spektrum der Verbindung  $C_{20}H_{22}N_2O$  bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

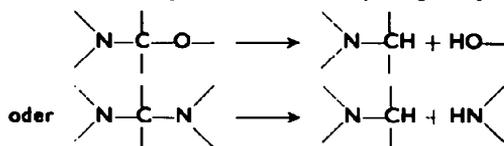
Habitus den Brückenkopfprotonen geeigneter Norbornan-Abkömmlinge (7·27 und 7·39 $\tau$  bei 1) entsprechen.



Die Hydrolyse der Verbindung  $C_{20}H_{20}N_2O$  (XL) mit wässr. Säuren war nicht erfolgreich. Dagegen erbrachte die Behandlung mit Polyphosphorsäure bei  $100^\circ$  zu 67% das um  $H_2O$  reichere Produkt XLII. Die IR-Bande der Chloroformlösung bei  $3302/cm$  ist vermutlich einer NH-Schwingung zuzuordnen. In Absorptionen bei  $1659$  und  $1558/cm$  könnten Amidbanden I und II eines sek. Carbonamids vorliegen. Zwei schlecht aufgelöste Dubletts des NMR-Spektrums bei  $4\cdot76$  und  $5\cdot72\tau$  entsprechen zwei Protonen. XXXVIII sollte bei Hydrolyse unter C—O—Bindungslösung ein Diphenylharnstoff-Derivat mit 2-Hydroxy-norbornyl-Rest geben; die  $1558/cm$ -Bande bliebe ungeklärt.

Arbeitete man übrigens nach der Polyphosphorsäure-Behandlung von XL mit Methanol auf, gelangte man zu einer um  $CH_3OH$  reicheren Verbindung XLIII in 92-proz. Ausbeute. Das NMR-Spektrum zeigt die O-gebundene Methylgruppe und ist im übrigen dem von XLII sehr ähnlich.

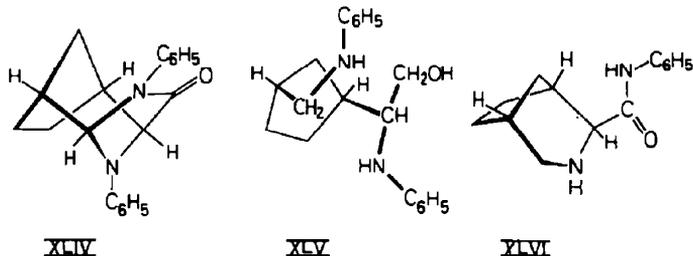
Während XL in Essigester in Gegenwart von Palladiumkohle keinen Wasserstoff aufnahm, erbrachte die Behandlung mit Zinkstaub in Eisessig zu 66% eine Dihydroverbindung XLI. Das IR-Spektrum mit NH-Bande bei  $3310/cm$  und 2 Absorptionen bei  $1665$  und  $1542$ , möglicherweise Amidbanden I und II, ist dem von XLII überraschend ähnlich. Dass die gleiche Verbindung XLI aus XL auch mit siedender Ameisensäure erhalten wurde, spricht für eine Hydrogenolyse folgenden Typs:



Die Resistenz von XLI gegenüber Acetanhydrid oder Benzoylchlorid-Pyridin legte nahe, dass die neue NH-Gruppe einem Carbonamid angehört.

Als einzige Umsetzung von XL beschrieben Baldwin *et al.*<sup>5</sup> eine Reduktion mit LAH zu einem Öl  $C_{20}H_{22}N_2$ . In unseren Händen nahm die Reduktion mit dem komplexen Hydrid einen anderen Verlauf. LAH in Tetrahydrofuran überführte XL zu 56–68% in eine kristalline Hexahydroverbindung XXXIX ohne Verlust einer Sauerstoff- oder Stickstoff-Funktion. Das IR-Spektrum (KBr) weist OH- und NH-Bande bei 3525 und 3340/cm auf; wie erwartet, tritt keine Absorption im Carbonylgebiet auf.

Jüngst schlugen Baldwin *et al.*<sup>14</sup> aufgrund der NMR-Daten die Struktur XLIV für die Verbindung  $C_{20}H_{20}N_2O$  (oben XL) vor. Diese Formel, so spekulativ sie auch sein mag, enthält das Strukturelement eines acylierten  $\alpha$ -Diamins. Im Gegensatz zu XXXVIII ist hier ein Hexahydroderivat noch denkbar; das Ergebnis der Reduktion mit komplexem Hydrid wäre gemäss XLV zu formulieren. Für das Dihydroderivat XLI würde sich die Struktur XLVI ergeben. Es sei allerdings nicht verschwiegen, dass sich die NMR-Spektren nur schwer mit XLV und XLVI vereinbaren lassen.



Die Klärung der "unorthodoxen" Reaktion des Triazolins I mit Phenylisocyanat bedarf noch weiterer Versuche.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Ausgangsmaterialien und Hilfsstoffe

4,7-Methano-1-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-benzotriazol (I);<sup>10</sup>

4,5-Trimethylen-1-[4-nitro-phenyl]-4,5-dihydro-1,2,3-triazol (VI)

Aus 3·20 g 4-Nitro-phenylazid, in 10 ccm Benzol gelöst, und 18·2 g Cyclopenten erhielten wir nach 30 tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. im Dunkeln 4·39 g VI (97%) mit Zers.-P. 134–136°. Die aus  $CHCl_3$ -MeOH umgelösten blassgelben Kristalle schmolzen bei 138–139° u. Zers. ( $C_{11}H_{13}N_4O_2$  (232·2) Ber: C, 56·89; H, 5·21; N, 24·13. Gef: C, 56·80; H, 5·47; N, 23·79%.)

4,5-Trimethylen-1-[4-brom-phenyl]-4,5-dihydro-1,2,3-triazol (VII)

Das schon beschriebene Addukt<sup>4</sup> zeigte Schmp. 118° u. Zers.; bei der Schmp.-Angabe 222°<sup>8</sup> dürfte es sich um einen Irrtum handeln.

4,7-Methano-1-[4-nitro-phenyl]-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-benzotriazol (XXXI)

Die Umsetzung von 16·4 g 4-Nitro-phenylazid (100 mMol) und 9·9 g Norbornen (105 mMol) in Aceton vollzog sich unter Selbsterwärmung. Nach 24 Stdn. waren 19·02 g (74%) des gelben Addukts auskristallisiert. Der Schmp. 169° u. Zers. änderte sich beim Umlösen aus  $CHCl_3$ -MeOH nicht mehr. ( $C_{18}H_{14}N_4O_2$  (258·3) Ber: C, 60·45; H, 5·46; N, 21·70. Gef: C, 60·82; H, 5·69; N, 21·62%.)

<sup>14</sup> J. E. Baldwin, G. V. Kaiser und J. A. Romersberger, *Abstr. 149th Meeting der ACS*, S. 27 P. Detroit, April (1965).

*Cyclopentanon-[4-nitro-anil] (X)*

Verbindung VI (5.0 g) wurde in kleinen Quantitäten in einen auf 140° erhitzten Kolben unter Stickstoff eingetragen, wobei stürmische Zersetzung stattfand. Bei 120–128° (Bad)/0.005 Torr gingen 1.3 g orangefarbenes Öl (30%) über, das im Kühlschrank kristallin erstarrte. 2,4-Dinitrophenylhydrazin in wässr.-äthanol. Schwefelsäure überführte in die bei 143–144° schmelzenden Nadeln des Cyclopentanon-[2,4-dinitro-phenylhydrazons], die in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einer authent. Probe übereinstimmen.

*1-[N-Methyl-anilino]-cyclopenten (XXVII)*

Cyclopentanon-diäthylketal<sup>15</sup> (15.8 g; 100 mMol) und 15.8 g N-Methyl-anilin (148 mMol) wurden an einer kleinen Kolonne erhitzt, bis nach 4 Stdn. bei einer Badtemperatur von 220° kein Destillat mehr auftrat. Nach Abziehen überschüssigen N-Methylanilins destillierte das Enamin XXVII als farbloses Öl bei 126–127°/13 Torr: 13.5 g (78%) mit  $n_D^{20}$ : 1.5703. An der Luft rasche Gelbfärbung. IR(Film): Starke Enamin-C=C bei 1635/cm. ( $C_{12}H_{14}N$  (173.3) Ber: C, 83.19; H, 8.73; N, 8.09. Gef: C, 83.11; H, 8.98; N, 8.26%.)

*Triazolin V, Cyclopentanon-anil**1-Anilino-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XI)*

(a) Verbindung V<sup>6</sup> (2.81 g; 15.0 mMol) wurde in 17.9 ccm Phenylsenföl gelöst und im 100°-Bad erhitzt; die Gasentwicklung war nach 8 Stdn. beendet. Die braune Lösung wurde i.Hochvak. von überschüss. Senföl befreit. Umlösen des kristallinen Rückstandes aus MeOH erbrachte 3.05 g (70%) mit Schmp. 130.5–132°; aus  $CHCl_3$ -MeOH kamen goldgelbe Spiesse mit Schmp. 131–132° (Lit.<sup>5</sup> 128.5–130°). IR(KBr): Die 3 Banden bei 1571, 1590 und 1605/cm sind der CC-Doppelbindung und den arom. Kernen zuzuschreiben; NH 3370/cm. UV(EtOH): Maximum bei 380 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.41) und Schulter bei 310 m $\mu$  (4.00). NMR-Spektrum (60 MHz,  $CDCl_3$ ): Von den beiden als Triplets zu erwartenden Signalen der allylständigen Methylengruppen sind vier Banden bei 7.1–7.5 $\tau$  erkennbar. Das 4-ständige Methylen sollte zu einem Triplet von Triplets führen; vier Banden mit Feinstruktur treten zwischen 8.0 und 8.3 $\tau$  auf. Die NH-Gruppen sind nicht zu erkennen. ( $C_{12}H_{12}N_2S$  (294.4) Ber: C, 73.43; H, 6.16; N, 9.52. Gef: C, 72.99; H, 6.15; N, 10.00%.)

(b) Cyclopentanon-anil (2.00 g; 12.6 mMol) und 5.0 g Phenylsenföl wurden 4.5 Stdn. auf 110° erwärmt und 2 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Anreiben mit Äther gab 2.95 g (80%) der leuchtendgelben Kristalle mit Schmp. 129.5–130.5°. Nach Umlösen aus MeOH stimmten Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit obigem Präparat überein.

*1-[2,4-Dinitro-phenylhydrazino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XII)*

(a) Verbindung XI (1.00 g) wurde mit der Lösung von 1.00 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 150 ccm EtOH, 40 ccm Wasser und 8 ccm konz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Umlösen aus Äthanol erhielten wir 0.70 g dunkelrote Nadeln mit Schmp. 163°. IR (KBr): NH 3300/cm; C=O 1665/cm; scharfe gleichstarke Banden bei 1593 und 1613/cm;  $NO_2$  1335 und 1504/cm. ( $C_{18}H_{11}N_4O_6S$  (399.4) Ber: C, 54.13; H, 4.29; N, 17.53. Gef: C, 54.25; H, 4.45; N, 16.97%.)

(b) Zur gleichen Verbindung XII gelangten wir aus Cyclopentanon-2-thiocarbonsäure-anilid (XV)<sup>6</sup> mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin; Übereinstimmung in Schmp. und Misch-Schmp.

*1-Anilino-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-[N-methylamid] (XVII)*

Cyclopentanon-anil (2.00 g) und 6.0 g Methylsenföl lieferten nach 5-stdg. Erhitzen auf 110° unter Stickstoff, Einengen i.Vak. und Anreiben mit Äther 1.75 g (60%) gelbe Nadeln, die nach Umlösen aus 90-proz. MeOH bei 91–92° schmelzen. IR (KBr): NH bei 3430/cm; drei fast gleichstarke, scharfe Banden bei 1574, 1594 und 1612/cm. ( $C_{13}H_{14}N_2S$  (232.3) Ber: C, 67.21; H, 6.94; N, 12.06. Gef: C, 67.16; H, 7.12; N, 11.93%.)

*1-Anilino-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-[N-allyl-amid] (XVIII)*

Das aus dem Addukt V und überschüssigem Allylsenföl bei 100° erhaltene Rohprodukt wurde auf Ton abgepresst und mehrfach aus MeOH umgelöst; gelbe Nadeln mit Schmp. 105–106°. ( $C_{14}H_{16}N_2S$  (258.4) Ber: C, 69.72; H, 7.02; N, 10.84. Gef: C, 69.74; H, 7.15; N, 10.85%.)

<sup>15</sup> J. Böeseken und F. Tellegen, *Rec. Trav. Chim.* **57**, 133 (1938).

*1-Anilino-cyclopenten-2-carbonsäure-anilid (XIII)*

Verbindung IX (1.80 g) und 5.0 g Phenylisocyanat erstarrten nach 4.5 Stdn. bei 40° und 2 Tagen bei 20° zum Kristallkuchen. Beim Digerieren mit CCl<sub>4</sub> blieben 0.77 g Diphenylharnstoff ungelöst. Phenylisocyanat (2.4 g) wurde durch Destillation zurückgewonnen. Umlösen des kristallinen Rückstandes aus Cyclohexan ergab 1.88 g (60%) XIII in cremefarbenen, zu Drusen vereinigten Nadeln mit Schmp. 124–125°. IR (KBr): NH bei 3405/cm, 4 etwa gleichstarke Banden bei 1570, 1593, 1612 und 1635/cm. NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Im Gebiet der Allylprotonen treten fünf relativ breite Banden bei 7.1–7.6τ auf. Die 4-ständige Methylengruppe führt zu einem Multipllett mit fünf zwischen 7.96 und 8.4τ erkennbaren Banden. Die 10 aromatischen Protonen verursachen ein sehr kompliziertes Multipllett bei 2.25 und 3.3τ. (C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (278.3) Ber: C, 77.67; H, 6.52; N, 10.07. Gef: C, 77.71; H, 6.48; N, 10.50%.)

Das aus XIII mit dem äthanolisch-schwefelsauren Reagens erhaltene 2-Carboxanilido-cyclopentanon-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (XIV) kam aus EtOH in orange-gelben, bei 187–188° schmelzenden Nadeln; Misch-Schmp. mit authent. Präparat ohne Depression.

*Triazolol VI, Cyclopentanon-[4-nitro-anil]**1-[4-Nitro-anilino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XIX)*

(a) 930 mg VI und 10 ccm Phenylsenföl lieferten im 120°-Bad in wenigen Min. das erwartete Stickstoffvolumen. Abziehen des überschüssigen Senföls hinterliess tiefrote Kristalle, die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH umgelöst wurden: 1.26 g (93%) mit Schmp. 188–190°. IR (KBr): NH 3390/cm. Eine starke breite Bande bei 1583/cm ist der bei *p*-Nitranilin-Derivaten besonders starken Benzolschwingung zuzuordnen. Eine scharfe Bande bei 1616/cm geht möglicherweise auf die Enamin-C=C-Valenzschwingung zurück. (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (339.4) Ber: C, 63.69; H, 5.05; N, 12.38. Gef: C, 63.56; H, 5.12; N, 12.66%.)

(b) Wir erhitzen 205 mg X und 600 mg Phenylsenföl 20 Min. auf 130° und isolierten nach Erkalten 335 mg dunkelrote Tafeln (99%); nach Umlösen aus CHCl<sub>3</sub>-MeOH 250 mg, die in Schmp. und Misch-Schmp. mit obigem Präparat übereinstimmten.

*1-[4-Nitro-anilino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-[N-methyl-amid] (XX)*

(a) Die Gasentwicklung beim Erhitzen von 930 mg des Triazolins VI mit 8 ccm Methylsenföl auf 126° war nach 30 Min. abgeschlossen. Nach Einengen führte Umlösen des Rückstandes aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH zu 115 mg (10%) rotorangefarbener Nadeln, die bei 252–256° u.Zers. schmolzen. IR (KBr): Enamin-C=C bei 1642/cm, Aromatenbande bei 1607/cm; NO<sub>2</sub> 1327 und 1508/cm; NH 3440/cm. (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (277.3) Ber: C, 56.30; H, 5.45; N, 15.15. Gef: C, 56.62; H, 5.77; N, 14.92%.)

(b) Die gleichen roten Nadeln, ebenfalls in geringer Ausbeute, entstanden, als 0.70 g X mit 1.0 g Methylsenföl 20 Min. auf 105° erhitzt wurden.

*1-[4-Nitro-anilino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-[N-allylamid] (XXI)*

Verbindung VI (0.93 g) und 10 ccm Allylsenföl wurden in ein 128°-Bad gebracht, worauf in 30 Min. 1 Moläquiv. Stickstoff austrat. Nach Abdestillieren des Senföls unter 12 Torr lösten wir den Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH zu 650 mg (54%) tiefroten, derben Nadeln vom Schmp. 189–190° um. (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (303.4) Ber: C, 59.38; H, 5.65; N, 13.85. Gef: C, 59.28; H, 5.62; N, 13.71%.)

*1-[4-Nitro-anilino]-cyclopenten-2-carbonsäure-anilid (XXIV)*

(a) Bei 127° war die Stickstoffentwicklung aus 930 mg VI und 10 ccm Phenylisocyanat nach 15 Min. beendet. Unbeschadet der Kristallabscheidung entfernten wir das überschüssige Isocyanat i. Wasserstrahlvak. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH kamen in mehreren Anteilen 1.01 g XXIV (78%); nach Umlösen aus CHCl<sub>3</sub>-MeCN schmolzen die purpurroten Nadeln bei 219–220° u.Zers. Ein weiterer Versuch, bei dem 5 Stdn. im 90°-Bad erhitzt wurde, lieferte nur 15% XXIV. IR (KBr): NH 3430/cm, Amid I 1640/cm, Amid II 1538/cm, starke Aromatenbanden bei 1507 und 1597/cm. (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (323.3) Ber: C, 66.86; H, 5.30; N, 13.00. Gef: C, 66.61; H, 5.30; N, 13.57%.)

(b) 300 mg des *p*-Nitroanisils X wurden mit 600 mg Phenylisocyanat unter Stickstoff 20 Min. im 130°-Bad erwärmt und lieferten 370 mg (78%) des Addukts XXIV mit Schmp. 218–220° u.Zers., durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich identifiziert.

*Überführung in Cyclopentanon-2-carbonsäure-anilid (XVI)*

Verbindung XXIV (1.00 g) in 100 ccm  $\text{CHCl}_3$  wurde mit 12 ccm 4 N HCl 6 Stdn. geschüttelt. Der Rückstand der gewaschenen Chloroformlösung kristallisierte aus Äther bei  $-80^\circ$ . Nach Umlösen aus Cyclohexan-Äthylacetat gelangten wir zu 270 mg (43%) blassgelben Stäbchen mit Schmp.  $101-103^\circ$  ( $102-104^\circ$ ,<sup>6</sup>  $103^\circ$ ,<sup>7</sup>  $104^\circ$ <sup>16</sup>). Die Identifikation erfolgte mit einem Präparat, das durch Hydrolyse des 1-Morpholino-cyclopenten-2-carbonsäure-anilids<sup>8</sup> gewonnen wurde. IR (KBr): NH bei 3270/cm, Keton-C=O 1742/cm, Amid I 1648/cm, Amid II 1540/cm. UV (Dioxan): Maximum bei 243 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.16$ ) und Schulter bei 281 m $\mu$  (3.15). NMR-Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Sehr kompliziertes Multipllett der 6-Methylenwasserstoffe zwischen 7.4 und 8.3 $\tau$ . Tripllett des 2-ständigen tert. H bei 6.88 $\tau$  mit Koppelungskonstante 9.0 Hz. Das orangegelbe 2,4-Dinitrophenylhydrazon XIV schmolz bei  $187-188^\circ$  (Lit.<sup>9</sup>  $190^\circ$ ) und war mit dem aus XIII bereiteten Präparat identisch.

*1-[4-Nitro-anilino]-cyclopenten-2-carbonsäure-[1-naphthylamid] (XXV)*

Verbindung VI (930 mg) in 8 g 1-Naphthyl-isocyanat entwickelte in 3 Stdn. bei  $90-95^\circ$  1.1 Moläquiv. Gas. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 675 mg (45%) orangebraune Kristalle mit Zers.P.  $224-225^\circ$  (Dioxan). ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (373.4) Ber: C, 70.76; H, 5.13; N, 11.26. Gef: C, 70.56; H, 5.32; N, 11.23%.)

*Triazolin VII**1-[4-Brom-anilino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XXII)*

Verbindung VII (800 mg) wurde in 10 ccm Phenylsenföl bei  $118^\circ$  thermolysiert. Aus  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 950 mg (85%) zitronengelbe, glitzernde Spiesse mit Schmp.  $163-164^\circ$  unter Verfärbung. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{S}$  (373.3) Ber: C, 57.91; H, 4.59; N, 7.50. Gef: C, 57.94; H, 4.65; N, 7.21%.)

*1-[4-Brom-anilino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-[N-methylamid] (XXIII)*

Triazolin VII (1.065 g) lieferte beim 1-stdg. Erwärmen in 8.0 g Methylsenföl auf  $112^\circ$  1.09 Moläquiv. Stickstoff. Umlösen des Eindampfrückstandes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH erbrachte 633 mg (51%) feine gelbe Nadeln mit Schmp.  $132.5-133^\circ$ . IR (KBr): NH 3410/cm; eine starke Bande bei 1620/cm ist vermutlich der Enamin-C=C zuzuordnen; Aromatenbande mittelstark bei 1598/cm. ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrN}_2\text{S}$  (311.3) Ber: C, 59.15; H, 4.86; N, 9.00. Gef: C, 59.32; H, 5.02; N, 8.21%.)

*1-[4-Brom-anilino]-cyclopenten-2-carbonsäure-anilid (XXVI)*

Wir unterwarfen 3.00 mMol VII in 9 ccm Phenylisocyanat 1.5 Stdn. bei  $110^\circ$  der thermischen Stickstoffabspaltung und erhielten aus  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 661 mg (62%) blassgelbe, bei  $185-186^\circ$  schmelzende Kristalle. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$  (357.3) Ber: C, 60.50; H, 4.80; N, 7.84. Gef: C, 60.55; H, 4.89; N, 7.85%.)

*1-[N-Methyl-anilino]-cyclopenten**1-[N-Methyl-anilino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XXVIII)*

Verbindung XXVII (3.46 g) und 2.70 g Phenylsenföl wurden in 10 ccm trockenem Benzol 8 Stdn. unter Stickstoff gekocht. Nach Erkalten saugten wir von 4.88 g (79%) XXVIII ab; aus MeOH gelbe Rhomben mit Schmp.  $114-115^\circ$ . NMR-Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): N-Methyl bei 6.87 $\tau$ ; Allyl-Methylengruppen als Multipllett zwischen 6.9 und 7.6 $\tau$ ; für das isolierte Methylen sind 5 Banden bei 7.8-8.4 $\tau$  erkennbar. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$  (308.4) Ber: C, 73.99; H, 6.54; N, 9.09. Gef: C, 74.43; H, 6.66; N, 9.27%.)

Die Überführung von XXVIII in 1-[2,4-Dinitro-phenylhydrazino]-cyclopenten-2-thiocarbonsäure-anilid (XII) gab die schon oben erwähnten dunkelroten, bei  $163-164^\circ$  schmelzenden Nadeln und diente dem Konstitutionsbeweis.

1-[N-Methyl-anilino]-cyclopenten-2-carbonsäure-anilid (XXIX), aus XXVII und Phenylisocyanat nach 9-stdg. Kochen in Benzol zu 76% als beigefarbenes Kristallpulver erhalten, ist sehr hydrolyseempfindlich. Mehrfaches Umlösen aus Cyclohexan ohne Feuchtigkeitsausschluss führte zu dem bei  $101-102^\circ$  schmelzenden Cyclopentanon-2-carbonsäureanilid (XVI).

<sup>16</sup> B. K. Blount, W. H. Perkin und S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.* 1975 (1929).

*Azid-Addukte des Norbornens**I und Phenylisocyanat*

Beim Eintragen von 10.7 g Norbornen-Phenylazid-Addukt I (50.0 mMol) in 30.0 ccm frisch destilliertes Phenylisocyanat (276 mMol) trat kaum Gasentwicklung auf. Nach Einbringen in ein 150°-Bad setzte Stickstoffentwicklung ein, die nach 7 Stdn. beendet war. Nach Erkalten über Nacht wurde von 10.30 g (68%) farblosen Kristallen abgesaugt, die nach Waschen mit Cyclohexan gegen 155° sinterten und bei 161–163° schmolzen. Nach Umlösen aus Cyclohexan lag der Schmp. der Verbindung  $C_{30}H_{30}N_4O$  (XL) bei 164° (Lit.<sup>5</sup> 162°). IR (KBr): Kein NH, stärkste Bande bei 1696/cm (in  $CHCl_3$  1693/cm); Aromatenbanden bei 1602 und 1501/cm; arom. CH-Wagging bei 689 und 751/cm; weitere starke Banden bei 807, 1194, 1258, 1359 und 1392/cm. ( $C_{30}H_{30}N_4O$  (304.4) Ber: C, 78.91; H, 6.62; N, 9.21. Gef: C, 78.72; H, 6.57; N, 9.43%.)

Aus der Mutterlauge wurde Solvens und überschüss. Isocyanat i.Vak. abdestilliert. Frakt. Kristallisation erbrachte neben *Triphenyl-isocyanurat* etwas *Diphenyl-uretdion* mit Schmp. 173–175° (Misch-Schmp., IR-Vergleich). Führte man die Umsetzung von I mit Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas saurem Aluminiumoxid aus, unterblieb die Di- und Trimerisation des Phenylisocyanats; die Ausbeute an XL stieg aber nicht.

*Prüfung von XXXII und XXXIII als Zwischenstufen*

(a) Das hochvak.-destillierte Thermolyseprodukt (0.40 g) aus I, das XXXII und XXXIII etwa im 5:2-Verhältnis enthält,<sup>10</sup> wurde mit 1.1 g Phenylisocyanat 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Entfernung des Isocyanats unter 10 Torr kristallisierten aus Äthylacetat 0.28 g *Triphenyl-isocyanurat* mit Schmp. 278–280°. Auch durch Animpfen war aus der Mutterlauge die Verbindung  $C_{30}H_{30}N_4O$  (XL) nicht isolierbar.

(b) 3-Phenyl-3-aza-tricyclo[3,2,1,0<sup>4-6</sup>]octan (XXXII<sup>10</sup>; 1.85 g) wurde mit 6.0 ccm Phenylisocyanat nach Zusatz einer Spatelspitze saurem Aluminiumoxid unter Stickstoff 7 Stdn. bei 150° gerührt. Auf einen Vorlauf von Phenylisocyanat folgten bei 100–120° (Bad)/0.02 Torr 1.68 g blassgelbes Öl, dessen IR-Spektrum bis auf zwei, eine geringe Verunreinigung anzeigende Banden mit dem von XXXII identisch war.

*I und 4-Nitro-phenylisocyanat*

Norbornen-Phenylazid-Addukt (I; 4.26 g; 20.0 mMol) und 9.25 g 4-Nitro-phenylisocyanat (60 mMol) wurden in 50 ccm trockenem Anisol 4 Stdn. auf 110–115°, dann noch 4 Stdn. auf 140° erhitzt, wobei Stickstoff entwich und sich ein Niederschlag ausschied. Man saugte von 4,4'-Dinitrodiphenylharnstoff ab und engte die Lösung i.Hochvak. ein. Beim Anreiben des dunklen Rückstandes mit MeOH-Äther isolierten wir 1.89 g (27%) mit Schmp. 164–166°; nach Umlösen schmolzen die gelben Nadeln des Addukts bei 165.5–166°. IR (KBr): Starke C=O- oder C=N-Bande bei 1695 (in  $CHCl_3$  1712/cm);  $NO_2$  bei 1324 und 1502/cm; arom. CH-Wagging bei 688, 747, 757, 848 und 854/cm. UV-Maxima in EtOH: 249 m $\mu$  ( $\epsilon = 17,300$ ) und 346 m $\mu$  ( $\epsilon = 19,700$ ). ( $C_{20}H_{18}N_2O_4$  (349.4) Ber: C, 68.75; H, 5.48; N, 12.03. Gef: C, 68.89; H, 5.65; N, 12.45%.)

*XXXI und Phenylisocyanat*

Verbindung XXXI (775 mg; 3.0 mMol) wurde mit 10 ccm Phenylisocyanat im 150°-Bad erhitzt, worauf in 75 Min. 3.4 mMol Gas austraten. Nach Einengen i.Vak. kristallisierte der gelbe Rückstand beim längeren Aufbewahren aus Benzol: 290 mg (28%) blassgelbe Nadeln, die nach Umlösen aus  $CH_2Cl_2$ -MeOH bei 190.5–191.5° schmolzen. IR (KBr): Gleichstarke Banden bei 1704 (C=O oder C=N), 1597 (aromat. Kern), 1500 (aromat. Kern und asym.  $NO_2$ ) und 1332/cm (symm.  $NO_2$ ); arom. CH-Wagging bei 686, 750 und 826/cm. UV (EtOH): Maxima bei 355 m $\mu$  ( $\epsilon = 14,000$ ) und 234 m $\mu$  ( $\epsilon = 12,600$ ). ( $C_{20}H_{18}N_2O_4$  (349.4) Ber: C, 68.75; H, 5.48; N, 12.03. Gef: C, 68.75; H, 5.51; N, 11.60%.)

*Addukt XL und Polyphosphorsäure*

(a) *Aufarbeitung durch Hydrolyse.* Verbindung XL (1.00 g; 3.28 mMol) wurde mit 10 ccm Polyphosphorsäure 3 Stdn. bei 100–110° gerührt. Man liess in Eiswasser einfließen, saugte ab und isolierte nach Waschen, Trocknen und Umlösen aus  $CH_2Cl_2$ -MeCN 0.71 g Nadelchen (67%) mit

Schmp. 157–159° u. Zers.; nach mehrfachem Umlösen aus Acetonitril Zers.-P. 158–160°. Die Verbindung  $C_{10}H_{12}N_2O_2$  (XLII) ist unlöslich in 2 N HCl oder 2 N NaOH. IR (KBr): Mehrere Banden im NH-Gebiet bei 3100–3300; etwa gleich intensive Absorptionen bei 1500, 1558, 1602 und 1659 (es ist ungewöhnlich, dass die Aromatenbanden die Stärke der Amidbanden I und II erlangen); arom. CH-Wagging bei 684 und 749/cm. NMR (60 MHz, Hexadeutero-dimethylsulfoxid; vgl. unten): Kompliziertes Multiplett arom. Protonen bei 2.3–3.4 $\tau$ ; breites Signal für 1H um 6.65 $\tau$ ; schlecht aufgelöstes Quintuplett um 7.53 $\tau$  (3H); Singulett bei 7.99 $\tau$  (1H); Multiplett bei 8.1–8.9 $\tau$  (5H). ( $C_{10}H_{12}N_2O_2$  (322.4) Ber: C, 74.51; H, 6.88; N, 8.69. Gef: C, 74.26; H, 6.72; N, 8.92%.)

(b) *Aufarbeitung mit Methanol.* Nach Reaktion wie oben rührten wir die polyphosphorsaure Lösung in 120 ccm Methanol ein, bewahrten 1 Stde. bei Raumtemp. auf und zogen dann einen Teil des Methanols i.Vak. ab. Der beim Eingiessen in Wasser ausfallende Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus  $CH_2Cl_2$ -MeOH kristallisiert: 1.01 g (92%) farb. Kristalle mit Schmp. 148–150°. Umlösen aus MeCN erhöhte den Schmp. der Prismen von XLIII nicht mehr. IR (KBr): NH 3290 (in  $CCl_4$  3322), gleichstarke Banden bei 1500, 1553, 1599 und 1672/cm. NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 10 Phenylprotonen als Multiplett zwischen 2.40 und 3.25 $\tau$ , Einprotonen-Dubletts bei 5.16 $\tau$  mit  $J = 3.4$  Hz und bei 5.84 $\tau$  mit  $J = 2.2$  Hz, O—CH<sub>3</sub> 6.48 (s); schlecht aufgelöste Multipletts von zwei Brückenkopfprotonen bei 7.16 und 7.37 $\tau$ ; Multipletts für 7H bei 7.7–8.9 $\tau$ . ( $C_{21}H_{14}N_2O_2$  (336.4) Ber: C, 74.97; H, 7.19; N, 8.33. Gef: C, 74.72; H, 7.12; N, 8.31%.)

#### *Dihydroverbindung $C_{10}H_{12}N_2O$ XLI aus XL*

(a) *Mit Zink-Essigsäure.* Verbindung XL (1.00 g; 3.28 mMol) kochte man in 30 ccm Eisessig mit 2 g Zinkstaub 5 Stdn. unter Rühren. Nach Absaugen wurde mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und mit  $CH_2Cl_2$  ausgezogen. Der kristalline Rückstand der organ. Phase erbrachte aus MeOH in 2 Fraktionen 661 mg mit Schmp. 171–174°. Die reine Verbindung kam aus  $CH_2Cl_2$ -MeOH in bei 173–174° schmelzenden farblosen Nadelbüscheln. IR (KBr): NH 3310 (in  $CCl_4$  3405); etwa gleichstarke Banden bei 1432, 1500, 1542, 1602 und 1665/cm; arom. CH-Wagging bei 682 und 743/cm (Nebenbande bei 760/cm). NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): Phenylprotonen bei 2.5–3.3 $\tau$  (m); 1H 5.63 $\tau$  (d mit  $J = 3.2$  Hz); 1H 6.50 $\tau$  (d mit  $J = 2.9$  Hz), 1H 6.62 $\tau$  (d mit  $J = 2.6$  Hz); je 1H als Multiplett bei 7.0 und 7.58 $\tau$ ; 6H breites Singulett um 8.32 $\tau$ . ( $C_{10}H_{12}N_2O$  (306.4) Ber: C, 78.40; H, 7.24; N, 9.14. Gef: C, 78.41; H, 7.39; N, 9.26%.)

(b) *Mit Ameisensäure.* Verbindung XL (1.00 g) wurde mit 10 ccm 99-proz. Ameisensäure 135 Min. rückflussgekocht. Die grüne Lösung wurde unter 11 Torr eingengt. Mit sied. Äthanol gelang die Abtrennung von 0.54 g Kristallen, die nach Sintern gegen 155° bei 166–169° schmolzen, von grünem Öl. Mehrfaches Umlösen aus EtOH-Cyclohexan ergab blassgelbe Nadeln mit Schmp. 174–175°, in Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter (a) erhaltenen XLI identisch.

Die Verbindung  $C_{10}H_{12}N_2O$  (XLI) ist gegen *Polyphosphorsäure* bei 100–110° resistent, wird aber von konz. HCl in Dioxan in amorphes Material übergeführt. Beim 4-stdg. Kochen mit Raney-Ni in EtOH trat keine Veränderung ein. 1.00 g XLI wurde mit 3 ccm Acetanhydrid in 15 ccm Pyridin 1 Stde. auf 100° erwärmt; beim Eingiessen in Wasser erhielt man 0.99 g XLI zurück. Aus 0.50 g XLI wurden nach 1-stdg. Erwärmen mit 1.0 ccm Benzoylchlorid in 5 ccm Pyridin auf 100° 0.21 g XLI zurückisoliert.

*Reduktion von XL mit Lithiumaluminiumhydrid.* Die Lösung von 1.52 g XL (5.0 mMol) in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde mit 12 ccm-LAH im gleichen Solvens 4 Stdn. rückfließend gekocht. Unter Rühren liess man 40-proz. KOH einfließen, saugte ab und arbeitete mit Wasser- $CH_2Cl_2$  auf. Wir destillierten den Rückstand der organ. Phase bei 210–220°(Bad)/0.003 Torr. Aus Äther oder aus  $CH_2Cl_2$ -MeOH kam ein farbloses, bei 85–87° schmelzendes Kristallpulver (XXXIX); bei 2 Versuchen betrug die Ausb. 56 bzw. 68%. Das Analysenpräparat schmolz bei 89–90° (MeOH). IR (KBr): NH, OH 3340 und 3525 (in  $CCl_4$  3419 und 3635); starke Benzolschwingungen bei 1501 und 1603/cm. NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): Arom. Protonen 2.6–3.6 (m), Multiplettstrukturen bei 6.1–7.3 $\tau$  und 7.7–9.2 $\tau$  (je 8 Protonen). ( $C_{10}H_{12}N_2O$  (310.4) Ber: C, 77.38; H, 8.44; N, 9.03. Gef: C, 77.37; H, 8.20; N, 9.01%.)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung des Arbeitsprogrammes. J. M. Vernon ist der CIBA-Foundation, London, für eine Fellowship, die ihm einen 2 jährigen Aufenthalt in München ermöglichte, zu grossem Dank verpflichtet. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz ausgeführt.