

184. 1,3-Dipolare Cycloaddition aromatischer Nitril-ylide und Nitril-oxide an Dicyan und Diazocyanide

von Walter Ried* und Maria Fulde¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7,
D-6000 Frankfurt/Main 70

(29. VII. 88)

1,3 Dipolar Cycloaddition of Aromatic Nitrile Ylides and Nitrile Oxides with Cyanogen and Diazocyanides

Nitril ylides **2** generated from the imido-yl chlorides **1** react with cyanogen and aryldiazocyanides to 2,5(4)-diaryl-1*H*-imidazole-4(5)-carbonitriles **3a,b** or 5(4)-(aryloxy)-2,4(5)-diaryl-1*H*-imidazoles **4a-d** and 2,3,5-triaryl-2,3-dihydro-1*H*-1,2,4-triazole-1-carbonitriles **5a-f**, respectively (*Scheme 1*). Reactions of benzonitrile oxides **7** with these dipolarophiles lead to 3,3'-diaryl-5,5'-bi[1,2,4]oxadiazoles **8a-c** or 3-aryl-5-(aryloxy)-1,2,4-oxadiazoles **9a-j** (*Scheme 2*).

Einleitung. – Nitril-ylide und Nitril-oxide, die der Klasse der oktettstabilisierten 1,3-Dipole angehören [2], erwiesen sich als reaktive Partner für aktivierte Nitrile [3]. Unsere Aufmerksamkeit galt elektronenarmen Cyaniden, die ihrer Struktur wegen verschiedene Cycloadditionsmöglichkeiten aufweisen. Diazocyanide besitzen zwei reaktive Gruppierungen: Azo- und Nitril-Gruppe, die zwei Reihen von Cycloaddukten denkbar machen. Dicyan ist ausser zu Additionen an die Nitril-Gruppen auch bedingt zu 'criss-cross'-Reaktionen fähig [4]. Eine Übersicht der Nitril-ylid-Additionen an Nitrile und Azoverbindungen ist in [5a] gegeben, und Nitril-oxid-Anlagerungen an Nitrile sind in [5b] zusammengestellt.

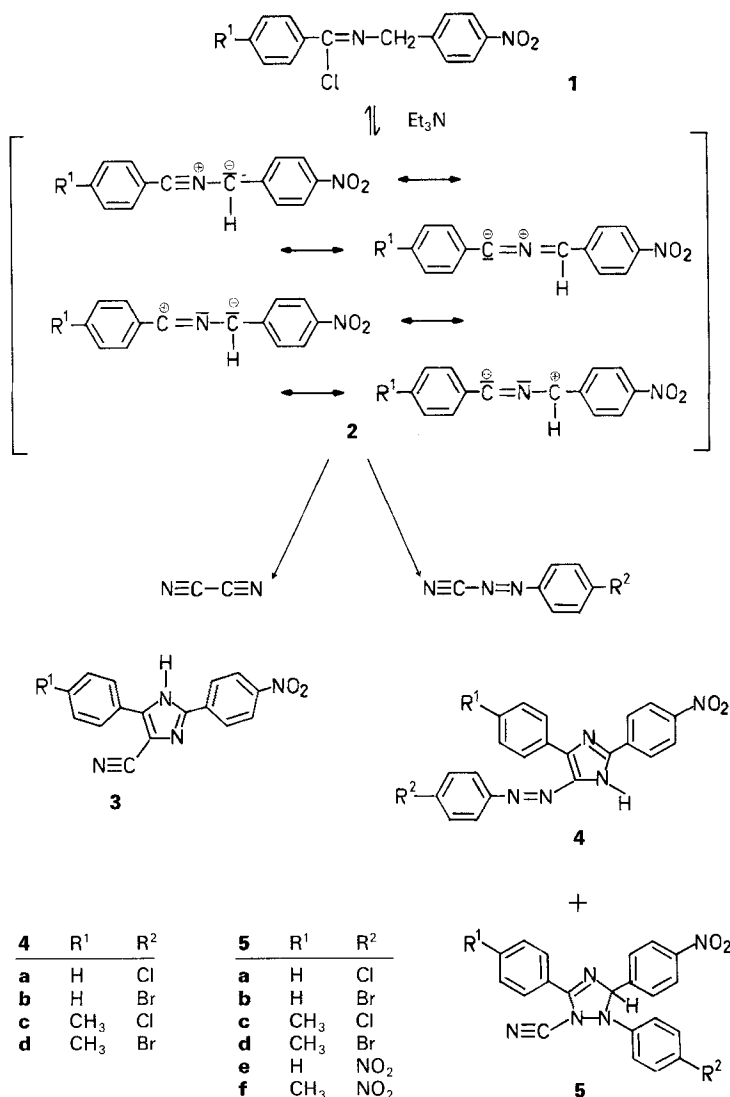
Synthese und Strukturaufklärung von Imidazolcarbonitrilen 3a,b, (Aryloxy)imidazolen 4a-d und Triazolcarbonitrilen 5a-f. – In unseren Untersuchungen setzten wir die aus *N*-(4-Nitrobenzyl)-benzimidoyl-chloriden **1** durch die Einwirkung von Et₃N freigesetzten Benzonitrilio-(4-nitrobenzylide) **2** mit Dicyan um. Dabei entstanden schwerlösliche, hochschmelzende 1*H*-Imidazolcarbonitrile **3a,b** (*Schema 1*). Die Bildung von Bi-imidazolen wurde nicht beobachtet.

H,H-COSY-, H,C-COLOC- und NOE-Experimente erlauben die Zuordnung der H- und C-Atome und die Aufklärung der Struktur der Cycloaddukte (s. *Exper. Teil*). Die zwischen dem Imidazol-Proton und den beiden *o*-ständigen Protonen der Aryl-Reste beobachteten NOE-Effekte lassen annehmen, dass das Produkt überwiegend in der (1*H*-Imidazol-4-carbonitril)-Form vorliegt. Das MS von **3a** und **3b** bietet einen Hinweis auf die Additionsrichtung von Dicyan. Die Peaks C₉H₅N⁺ bzw. C₁₀H₇N⁺ bestätigen einen Fragmentationsweg, der über [C₆H₅-C≡C-CN]⁺ bzw. [CH₃-C₆H₄-C≡C-CN]⁺ verläuft und die ursprüngliche Verknüpfung des Nitrophenyl-Rings an C(2) des Imidazols voraussetzt.

Bei den Reaktionen von Nitril-yliden mit Diazocyaniden entstanden in den meisten Fällen aromatische 5(4)-Aryloxy-1*H*-imidazole **4a-d** sowie 2,3-Dihydro-1*H*-1,2,4-tria-

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von M.F. [1].

Schema 1

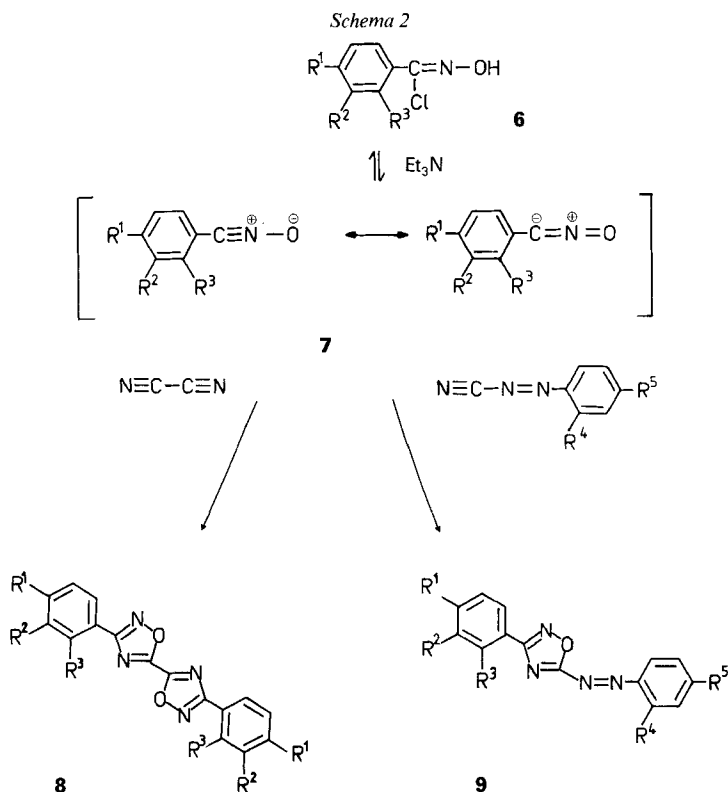


zol-1-carbonitrile **5a-f**. Die Umsetzungen mit dem sehr reaktiven 4-Nitrobenzoldiazo-cyanid führten ausschliesslich zu den Triazol-Derivaten **5e-f**. Durch die Isomerisierung der Nitril-ylide [6] sowie zwei mögliche Additionsrichtungen können jeweils vier Strukturen in Erwägung gezogen werden. Dass es sich beim Cycloaddukt nur um ein Isomer handelt, liess sich anhand der NMR-Untersuchungen beweisen.

Die Aufklärung der Struktur erfolgt am Beispiel von 2-(4-Bromophenyl)-2,3-dihydro-3-(4-nitrophenyl)-5-(*p*-tolyl)-1*H*-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5d**), dessen ¹H-NMR-Spektrum ein gut interpretierbares *AA'XX'*-System darstellt. Die Ergebnisse der H,H-COSY-, H,C-COLOC- und NOE-Experimente liefern die Zuordnung der H-

und C-Atome in den Aryl-Ringen und damit die Aufschlüsse über die Kopplung zwischen dem Methinproton H–C(3) und den *o*-ständigen Protonen im NO₂-substituierten Aryl-Ring (s. *Exper. Teil*). Zwischen H–C(3) und den *o*-ständigen Protonen des Br- und NO₂-substituierten Aryl-Rings werden NOE-Effekte beobachtet. Die Aussage über die Lage der CN-Gruppe ermöglicht die festgestellte weitreichende Kopplung zwischen dem *ipso*-C-Atom C(1^m) des halogeno-substituierten Aryl-Rings und H–C(3) des Triazol-Rings. Zusätzlich ist CN im H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum als ein *d* mit $J = 2,2 \pm 0,1$ Hz zu sehen. Die Aufspaltung erfolgt durch die 4-Bindungen-Kopplung mit H–C(3) [7].

Die Aufklärung der Strukturen in der (Arylazo)imidazol-Reihe **4a–d** anhand NMR-Untersuchungen von **4c** und **4d** verläuft analog. Anders als bei **3b** werden keine NOE-Effekte zwischen dem Imidazol-Proton H–C(1) und den *o*-ständigen Protonen der Halo-



6, 7, 8	R ¹	R ²	R ³
a	H	H	H
b	F	H	H
c	H	H	F

9	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	H	H	H	H	Cl
b	H	H	H	H	NO ₂
c	H	H	H	NO ₂	Cl
d	H	F	H	H	NO ₂
e	F	H	H	H	Cl
f	F	H	H	H	NO ₂
g	NO ₂	H	H	H	Cl
h	NO ₂	H	H	NO ₂	Cl
i	NO ₂	H	H	H	NO ₂
j	H	H	NO ₂	NO ₂	Cl

geno- und NO₂-substituierten Aryl-Reste beobachtet. Das Tautomeriegleichgewicht scheint auf der Seite von 5-(Arylazo)imidazol zu liegen. Die reduktive Spaltung der Azobindung in **4a** führt zum schon beschriebenen 2-(4-Nitrophenyl)-5(4)-aryl-1*H*-imidazol-4(5)-amin [8].

Für unsere Untersuchungen von Nitril-oxiden nahmen wir leicht zugängliche, substituierte Benzhydroximoyl-chloride **6** [9]. Durch die Einwirkung einer Hilfsbase entstanden Benzonitril-oxide **7**, die sowohl zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen als auch zur Dimerisierung zu Diarylfuroxanen fähig sind [9] [10]. Dicyan reagierte mit Benzonitril-oxiden **7** zu farblosen, fast unlöslichen Bi[1,2,4]oxadiazolen **8a–c**. Im Falle des 4-Nitrophenyl-Derivates blieb die Reaktion aus und das abfiltrierte 4-Nitrobenzonitril-oxid dimerisiert sich bei Raumtemperatur zum Furoxan. Die Entstehung von 1,2,4-Oxadiazolen-5-carbonitrilen wurde nicht beobachtet.

Die von uns durchgeführten Cycloadditionen von Nitril-oxiden an Diazocyanide vollzogen sich leicht und lieferten in hohen Ausbeuten die 5-(Arylazo)-1,2,4-oxadiazole **9a–j**. Das Dimerisationsprodukt, Diarylfuroxan, wurde nur selten beobachtet, was durch eine verhältnismässig hohe dipolarophile Aktivität der Diazocyanide zu erklären ist. Trotz variiertter Reaktionsbedingungen stellt man fest, dass sich gegenüber den in Lösung instabilen 1,2,3,5-Oxatriazolen [11] bevorzugt die 1,2,4-Oxadiazole bildeten.

Wir danken der *Degussa AG* und der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden sowie dem *Fonds der chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Schmp.: Kupferblock, unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): *Perkin-Elmer-398*-IR-Spektrometer, Angaben in cm⁻¹. ¹H-NMR-Spektren: *Bruker WH 270* (270 MHz); TMS innerer Standard, δ -Werte in ppm. ¹³C-NMR-Spektren: *Bruker AH 300* (300 MHz), δ -Werte in ppm. MS (70 eV): *Varian CH 7*. Elementaranalysen: *Heraeus CHN-Rapid*. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, *Macherey-Nagel*, 0,063–0,2 mm.

2. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Imidazolcarbonitrile 3a, b*. In eine auf –30° gekühlte Lsg. von 5 mmol des jeweiligen Arenimidoyl-chlorids **2** in 300 ml abs. THF wird 1 h Dicyan [12] eingeleitet. Nach Sättigung der Lsg. tropft man bei etwas verringertem Dicyan-Strom 5 mmol (0,5 g) Et₃N zu. Das Gemisch wird noch 48 h gerührt, wobei es sich auf RT. erwärmt (DC-Kontrolle). Das ausgefallene Et₃N·HCl wird abfiltriert und das Lsgm. entfernt. Reinigung durch Säulenchromatographie (CHCl₃/AcOEt 9:1) ergibt gelbes **3a** bzw. **3b**.

2-(4-Nitrophenyl)-5(4)-phenyl-1*H*-imidazol-4(5)-carbonitril (**3a**): 0,36 g (25%) gelbe Kristalle. Schmp. 341–342° (Zers.). IR: 3240*m* (NH), 2220*s* (C≡N), 1605*w*, 1600*m*, 1580*w*, 1560*w* (C=N, C=C), 1515*s*, 1345*s* (NO₂). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 7,52–7,66 (*m*, 3 H von Ph); 7,90–7,93 (*m*, 2 H von Ph); 8,32–8,43 (*m*²), 2 H_o, 2 H_m von NO₂C₆H₄); 13,87 (*s*, NH). MS (70 eV): 290, 291, 292 (65, 31, 6, *M*⁺); 260 (3, *M*⁺ – NO); 244 (11, *M*⁺ – NO₂); 232 (3, *M*⁺ – NO – CO); 148 (8, NO₂C₆H₄CN); 141 (6, C₆H₅C₂NCN); 127 (3, C₆H₅C₂CN); 122 (6, NO₂C₆H₄); 103 (78, C₆H₅CN); 42 (100). Anal. ber. für C₁₆H₁₀N₄O₂ (290,28): C 66,20, H 3,47, N 19,30; gef.: C 66,29, H 3,56, N 19,34.

2-(4-Nitrophenyl)-5(4)-(p-tolyl)-1*H*-imidazol-4(5)-carbonitril (**3b**): 0,41 g (27%) gelbe Kristalle. Schmp. 328–329° (Zers.). IR: 3250*s* (NH), 2220*s* (C≡N), 1605*w*, 1600*m*, 1580*m*, 1560*w* (C=N, C=C), 1515*s*, 1345*s* (NO₂). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 2,40 (*s*, CH₃); 7,42 (*m*²), 2 H_m von CH₃C₆H₄); 7,80 (*m*²), 2 H_o von CH₃C₆H₄); 8,31 (*m*²), 2 H_o von NO₂C₆H₄); 8,38 (*m*²), 2 H_m von NO₂C₆H₄); 13,74 (*s*, NH). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO)³): 21,0 (CH₃); 116,1 (CN); 124,3 (C(3',5'))); 126,2 (C(5)); 126,6 (C(2'',6''))); 126,9 (C(2',6'))); 129,6 (C(1''))); 129,8 (C(3'',5''))); 134,5

²) AA'XX' bzw. AA'BB'-System.

³) Einfach gestrichene Lokanten beziehen sich immer auf den Aryl-Rest NO₂C₆H₄, zweifach gestrichene auf R¹C₆H₄ und dreifach gestrichene auf R²C₆H₄.

(C(1')); 139,8 (C(4'')); 145,9 (C(2)); 147,6 (C(4')). NOE-Effekte (Einstrahlung $\rightarrow$ NOE): 2,40 (CH_3) $\rightarrow$ 7,42 (2,2%, H_m von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7,42 (H_m von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $\rightarrow$ 2,40 (2,2%, CH_3); 7,80 (4,3%, H_o von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7,80 (H_o von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $\rightarrow$ 7,42 (5%, H_m von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 13,74 (0,6%, NH); 8,31 (H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) $\rightarrow$ 13,74 (1,1%, NH); 13,74 (NH) $\rightarrow$ 7,80 (3,3%, H_o von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 8,31 (5,3%, H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$). H,C-COLOC-Experimente: $J(\text{CH}_3, \text{C}(3'', 5''))$, $J(\text{CH}_3, \text{C}(4''))$ klein; $J(H_m \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(1''))$, $^1J(H_m \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(3'', 5''))$; $^1J(H_o \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(2'', 6''))$, $J(H_o \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(4''))$; $^1J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(2', 6'))$, $J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(2))$, $J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(4''))$; $^1J(H_m \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(3', 5'))$, $J(H_m \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(1'))$. MS (70 eV): 304, 305, 306 (83, 18, 2, M^+); 274, 275 (9, 2, $M^+ - \text{NO}$); 258, 259 (32, 8, $M^+ - \text{NO}_2$); 246 (6, $M^+ - \text{NO} - \text{CO}$), 243 (6, $M^+ - \text{NO}_2 - \text{CH}_3$), 232 (5, $M^+ - \text{NO} - \text{CO} - \text{CH}_3$), 207 (5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CNHCC}_6\text{H}_4\text{O}$), 155 (5, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{NCN}$), 141 (8, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{CN}$), 102 (9, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 91 (12, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 42 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (304,31): C 67,10, H 3,97, N 18,41; gef.: C 66,86, H 4,08, N 18,20.

3. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Arylazo)imidazole **4a–d** und der Triazolcarbonitrile **5a–f**. Zu einer im Eisbad gekühlten Lsg. von 5 mmol des jeweiligen Benzimidoyl-chlorids **2** und 5,5 mmol Diazocyanid in 50 ml abs. THF werden langsam 5 mmol (0,5 g) Et_3N getropft. Nach 24 h wird der abgeschiedene Niederschlag des $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Nach CHCl_3 -Zugabe fällt der Hauptanteil von **4** aus. Aus dem Filtrat werden **4** und **5** säulenchromatographisch (Toluol/AcOEt 10:1) gewonnen. Im Falle von **5e–f** wird anstatt Et_3N Pyridin als Hilfsbase eingesetzt.

5(4)-(4-Chlorophenylazo)-2-(4-nitrophenyl)-4(5)-phenyl-1H-imidazol (**4a**): 0,22 g (11%) gelbe Kristalle. Schmp. 232°. IR: 3400s (NH), 3060w (CH), 1600m, 1560w (C=N, C=C), 1535s, 1340m (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 7,43 (m^2), 2 H_m von ClC_6H_4 ; 7,53–7,67 (m), 3 H von Ph; 7,84 (m^2), 2 H_o von ClC_6H_4 ; 8,32 (m^2), 2 H_m von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 8,44–8,46 (m , 2 H von Ph); 8,61 (m^2), 2 H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 10,53 (s, NH). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}_2$ (403,83): C 62,46, H 3,49, N 17,34; gef.: C 62,18, H 3,55, N 17,08.

5(4)-(4-Bromophenylazo)-2-(4-nitrophenyl)-4(5)-phenyl-1H-imidazol (**4b**): 0,94 g (42%) gelbe Kristalle. Schmp. 227–228°. IR: 3380s (NH), 1590m, 1555m (C=N, C=C), 1530s, 1340s (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,40 (s, NH); 7,53–7,69 (m , 3 H von Ph, 4 H von BrC_6H_4); 8,38 (m^2), 2 H_m von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 8,56–8,60 (m , 2 H von Ph); 8,76 (m^2), 2 H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}_2$ (448,29): C 56,27, H 3,15, N 15,62; gef.: C 56,06, H 3,13, N 15,42.

5(4)-(4-Chlorophenylazo)-2-(4-nitrophenyl)-4(5)-p-tolyl-1H-imidazol (**4c**): 0,31 g (15%) gelbe Kristalle. Schmp. 253–254°. IR: 3400m (NH), 1595m, 1560m (C=N, C=C), 1530s, 1340s (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 2,47 (s, CH_3); 7,38 (m^2), 2 H_m von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 7,46 (m^2), 2 H_m von ClC_6H_4 ; 7,87 (m^2), 2 H_o von ClC_6H_4 ; 8,37 (m^2), 2 H_m von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 8,41 (m^2), 2 H_o von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 8,68 (m^2), 2 H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 10,55 (s, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 21,3 (CH_3); 122,2 (C(2'', 6'')); 123,8 (C(3', 5'')); 127,0 (C(4'')); 128,4 (C(2', 6'')); 128,6 (C(3'', 5'')); 129,4 (C(3'', 5'')); 129,5 (C(2', 6'')); 132,8 (C(1'')); 137,8 (C(1'')); 141,8 (C(1'')); 142,9 (C(4'')); 149,8 (C(4'')); 164,4 (C(5)); 169,0 (C(2)); 171,1 (C(4)). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{O}_2$ (417,86): C 63,24, H 3,86, N 16,76; gef.: C 63,03, H 4,10, N 16,75.

5(4)-(4-Bromophenylazo)-2-(4-nitrophenyl)-4(5)-(p-tolyl)-1H-imidazol (**4d**): 0,30 g (13%) gelbe Kristalle. Schmp. 258–259°. IR: 3380m (NH), 1590m, 1555m (C=N, C=C), 1530s, 1340s (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 2,40 (s, CH_3); 7,35 (m^2), 2 H_m von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 7,55 (m^2), 2 H_m von BrC_6H_4 ; 7,80 (m^2), 2 H_o von BrC_6H_4 ; 8,32 (m^2), 2 H_m von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 8,36 (m^2), 2 H_o von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 8,64 (m^2), 2 H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 10,38 (s, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 21,0 (CH_3); 114,9 (C(4'')); 122,4 (C(2'', 6'')); 123,5 (C(3', 5'')); 128,3 (C(2'', 6'')); 129,2 (C(3'', 5'')); 129,3 (C(2', 6'')); 131,3 (C(3'', 5'')); 132,7 (C(1'')); 138,1 (C(1'')); 141,7 (C(1'')); 142,7 (C(4'')); 149,6 (C(4'')); 164,2 (C(5)); 168,8 (C(2)); 170,9 (C(4)). H,C-COLOC- und H,C-COSY-Experimente (50°): $J(\text{CH}_3, \text{C}(4''))$; $^1J(H_m \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(3'', 5''))$; $^1J(H_m \text{ von } \text{BrC}_6\text{H}_4, \text{C}(3'', 5''))$; $J(H_m \text{ von } \text{BrC}_6\text{H}_4, \text{C}(1''))$; $J(H_o \text{ von } \text{BrC}_6\text{H}_4, \text{C}(4''))$; $^1J(H_o \text{ von } \text{BrC}_6\text{H}_4, \text{C}(2'', 6''))$; $J(H_o \text{ von } \text{BrC}_6\text{H}_4, \text{C}(3'', 5''))$ klein; $^1J(H_m \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(1''))$; $J(H_m \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(4''))$ klein; $^1J(H_o \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(2', 6''))$; $J(H_o \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(1''))$; $J(H_o \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(4''))$; $J(H_o \text{ von } \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(4))$; $J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(3', 5''))$ klein; $^1J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(2', 6''))$; $J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(4''))$; $J(H_o \text{ von } \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}(2))$. Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrN}_5\text{O}_2$ (462,13): C 57,16, H 3,49, N 15,15; gef.: C 56,94, H 3,59, N 14,98.

2-(4-Chlorophenyl)-2,3-dihydro-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5a**): 0,32 g (16%) farblose Prismen. Schmp. 167–168°. IR: 3060w (CH), 2220s (C=N), 1640s (C=N), 1600m (C=C), 1510s, 1340s (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,45 (s, H–C(3)); 7,15 (m^2), 2 H_o von ClC_6H_4 ; 7,38 (m^2), 2 H_m von ClC_6H_4 ; 7,53–7,60 (m , 2 H von Ph); 7,63–7,71 (m , 1 H von Ph); 7,85 (m^2), 2 H_o von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 8,02–8,07 (m , 2 H von Ph); 8,35 (m^2), 2 H_m von $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}_2$ (403,83): C 62,46, H 3,49, N 17,34; gef.: C 62,58, H 3,48, N 17,44.

2-(4-Bromophenyl)-2,3-dihydro-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5b**): 0,23 g (10%) farblose Kristalle. Schmp. 170–171°. IR: 3100m (CH), 2220s (C=N), 1620s, 1570m (C=N, C=C). $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃): 6,46 (s, H–C(3)); 7,08 (m²), 2 H_o von BrC₆H₄; 7,51–7,60 (m, 2 H_m von BrC₆H₄, 2 H von Ph); 7,64–7,70 (m, 1 H von Ph); 7,86 (m²), 2 H_o von NO₂C₆H₄; 8,03–8,07 (m, 2 H von Ph); 8,34 (m²), 2 H_m von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₂₁H₁₄BrN₅O₂ (448,29): C 56,27, H 3,15, N 15,62; gef.: C 56,13, H 3,09, N 15,48.

2-(4-Chlorophenyl)-2,3-dihydro-3-(4-nitrophenyl)-5-(p-tolyl)-1H-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5c**): 0,84 g (40%) farblose Kristalle. Schmp. 185–187°. IR: 3100w, 3060w, 3030w, 2910w (CH), 2220s (C≡N), 1640s (C=N), 1600m (C=C), 1510s, 1340s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,48 (s, CH₃); 6,43 (s, H–C(3)); 7,14 (m²), 2 H_o von ClC₆H₄; 7,34–7,40 (m, 2 H_m von ClC₆H₄, 2 H_m von CH₃C₆H₄); 7,85 (m²), 2 H_o von NO₂C₆H₄; 7,94 (m²), 2 H_o von CH₃C₆H₄; 8,33 (m²), 2 H_m von NO₂C₆H₄. ¹³C-NMR (CDCl₃)³: 21,8 (CH₃); 96,3 (C(3)); 109,8 (CN); 118,2 (C(2''), 6''); 120,9 (C(1'')); 124,3 (C(3', 5')); 127,2 (C(2', 6'')); 129,3 (C(2'', 6'')); 129,9 (C(3'', 5'')); 130,1 (C(3'', 5'')); 130,7, (C(4'')); 144,8 (C(1'')); 145,0 (C(4'')); 148,0 (C(4'')); 148,3 (C(1'')); 154,3 (C(5)). Anal. ber. für C₂₂H₁₆ClN₅O₂ (417,86): C 63,24, H 3,86, N 16,76; gef.: C 62,97, H 3,76, N 16,54.

2-(4-Bromophenyl)-2,3-dihydro-3-(4-nitrophenyl)-5-p-tolyl-1H-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5d**): 0,62 g (27%) farblose Kristalle. Schmp. 200–201°. IR: 3090w, 3070w (CH), 2210s (C≡N), 1635s (C=N), 1600m (C=C), 1505s, 1335s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,46 (s, CH₃); 6,43 (s, H–C(3)); 7,07 (m²), 2 H_o von BrC₆H₄; 7,36 (m²), 2 H_m von CH₃C₆H₄; 7,52 (m²), 2 H_m von BrC₆H₄; 7,85 (m²), 2 H_o von NO₂C₆H₄; 7,93 (m²), 2 H_o von CH₃C₆H₄; 8,32 (m²), 2 H_m von NO₂C₆H₄. ¹³C-NMR (CDCl₃)³: 21,8 (CH₃); 96,3 (C(3)); 109,8 (CN); 118,2 (C(4'')); 118,5 (C(2'', 6'')); 120,9 (C(1'')); 124,3 (C(3', 5')); 127,2 (C(2', 6'')); 129,4 (C(2'', 6'')); 130,1 (C(3'', 5'')); 132,8 (C(3'', 5'')); 144,8 (C(1'')); 145,0 (C(4'')); 148,4 (C(4'')); 148,6 (C(1'')); 154,3 (C(5)). H,C-COLOC- und H,C-COSY-Experimente: *J*(CH₃, C(4'')); *J*(H–C(3), C(3)), *J*(H–C(3), CN) klein; *J*(H–C(3), C(1'')); *J*(H–C(3), C(5)); *J*(H_o von BrC₆H₄, C(4'')); *J*(H_o von BrC₆H₄, C(2'', 6'')); *J*(H_o von BrC₆H₄, C(1'')) klein; *J*(H_m von CH₃C₆H₄, C(1'')); *J*(H_m von CH₃C₆H₄, C(3'', 5'')); *J*(H_m von BrC₆H₄, C(3'', 5'')); *J*(H_m von BrC₆H₄, C(1'')); *J*(H_o von NO₂C₆H₄, C(2', 6'')); *J*(H_o von NO₂C₆H₄, C(4'')); *J*(H_o von CH₃C₆H₄, C(2'', 6'')); *J*(H_o von CH₃C₆H₄, C(4'')); *J*(H_o von CH₃C₆H₄, C(5)); *J*(H_m von NO₂C₆H₄, C(3', 5'')); *J*(H_m von NO₂C₆H₄, C(1')). Anal. ber. für C₂₂H₁₆BrN₅O₂ (462,31): C 57,16, H 3,49, N 15,15; gef.: C 57,27, H 3,52, N 14,97.

2,3-Dihydro-2,3-bis(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5e**): 0,83 g (40%) farblose Kristalle. Schmp. 183–184°. IR: 3100w, 3060m (CH), 2230s (C≡N), 1660s (C=N), 1590s (C=C), 1510s, 1340s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 6,66 (s, H–C(3)); 7,29 (m²), 2 H_o von NO₂C₆H₄; 7,57–7,64 (m, 2 H von Ph); 7,67–7,75 (m, 1 H von Ph); 7,88 (m²), 2 H_m von NO₂C₆H₄; 8,04–8,09 (m, 2 H von Ph); 8,30–8,40 (m, 4 H von NO₂C₆H₄). ¹³C-NMR (CDCl₃): 95,4 (C(3)); 109,3 (CN); 115,3 (t); 123,4 (q); 124,6, 125,9, 127,1, 129,4, 129,5 134,2 (6t); 143,7, 144,3, 148,6, 153,9, 154,2 (5q). Anal. ber. für C₂₁H₁₄N₆O₄ (414,38): C 60,87, H 3,41, N 20,28; gef.: C 60,94, H 3,46, N 20,08.

2,3-Dihydro-2,3-bis(4-nitrophenyl)-5-(p-tolyl)-1H-1,2,4-triazol-1-carbonitril (**5f**): 0,90 g (42%) farblose Kristalle. Schmp. 153–155°. IR: 3100w, 3060m, 3040w (CH), 2920w, 2840w (CH), 2230s (C≡N), 1600s (C=N), 1590s (C=C), 1510s, 1340s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,47 (s, CH₃); 6,63 (s, H–C(3)); 7,27 (m²), 2 H_o von NO₂C₆H₄; 7,39 (m²), 2 H_m von CH₃C₆H₄; 7,86 (m²), 2 H_m von NO₂C₆H₄; 7,94 (m²), 2 H_o von CH₃C₆H₄; 8,29–8,39 (m, 4 H von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₂₂H₁₆N₆O₄ (428,41): C 61,68, H 3,76, N 19,62; gef.: C 61,80, H 3,88, N 19,49.

4. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 5,5'-Bi[1,2,4]oxadiazole **8a–c**. In eine auf –30° gekühlte Lsg. von 10 mmol des jeweiligen Benzhydroximoyl-chlorids **6** in 200 ml Et₂O wird Dicyan [12] eingeleitet. Nach Sättigung der Lsg. tropft man bei etwas verringertem Dicyan-Strom 10 mmol (1,1 g) Et₃N zu. Die Lsg. wird noch 24 h gerührt, wobei sich das Gemisch auf RT. erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und zur Befreiung von Et₃N·HCl mit H₂O gewaschen. Trocknen liefert **8** analysenrein. Die Mutterlauge enthält nur das als Nebenprodukt entstandene Furoxan.

3,3'-Diphenyl-5,5'-bi[1,2,4]oxadiazol (**8a**): 1,54 g (53%) farblose Kristalle. Schmp. 260–261°. IR: 3050m (CH), 1595s, 1580w (C=N, C=C). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 7,65–7,70 (m, 6 arom. H); 8,15–8,19 (m, 4 arom. H). MS (70 eV): 290, 291 (100, 20, M⁺), 187 (10, C₆H₅C₂N₂OCNO), 145 (42, C₆H₅C₂N₂O), 119 (83, C₆H₅CNO), 103 (34, C₆H₅CN), 77 (100, C₆H₅). Anal. ber. für C₁₆H₁₀N₄O₂ (290,28): C 66,20, H 3,47, N 19,30; gef.: C 65,91, H 3,71, N 19,07.

3,3'-Bis(4-fluorophenyl)-5,5'-bi[1,2,4]oxadiazol (**8b**): 0,65 g (20%) farblose Kristalle. Schmp. 216–217°. IR: 3060w (CH), 1600s, 1510s (C=N, C=C). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 7,47–7,54 (m², 4 H_a⁴); 8,20–8,25 (m², 4 H_m⁴). MS (70 eV): 326, 327 (100, 19, M⁺); 205 (14, FC₆H₄C₂N₂OCNO), 163 (44, FC₆H₄C₂N₂O), 137 (52, FC₄H₂C₂N₂), 95 (21, FC₆H₄). Anal. ber. für C₁₆H₈F₂N₄O₂ (326,26): C 58,90, H 2,47, N 17,17; gef.: C 58,64, H 2,71, N 16,92.

3,3'-Bis(2-fluorophenyl)-5,5'-bi[1,2,4]oxadiazol (**8c**): 0,49 g (15%) farblose Kristalle. Schmp. 224–226°. IR: 3060w (CH), 1605s, 1580m, 1570m, 1520s (C=N, C=C). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 7,48–7,59 (m, 4 H, H–C(4,4'),

⁴) Zusätzliche Aufspaltung durch ¹⁹F.

H–C(5,5''); 7,72–7,81 (*m*, 2 H, H–C(6,6'')); 8,16–8,22 (*m*, 2 H, H–C(3,3')). MS (70 eV): 326, 327 (5, 1, *M*⁺); 163 (3, FC₆H₄C₂N₂O), 137 (29, FC₆H₂C₂N₂O), 95 (12, FC₆H₄), 86 (100). Anal. ber. für C₁₆H₆F₂N₄O₂ (326,26): C 58,90, H 2,47, N 17,17; gef.: C 59,02, H 2,72, N 16,94.

5. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Arylazo)-1,2,4-oxadiazole 9a–j.* Zu einer Lsg. von 3 mmol des jeweiligen Benzhydroximoyl-chlorids **7** und 3,3 mmol Diazocyanid in 30 ml Toluol werden 6 ml 1N K₂CO₃ (3 mmol) getropft. Dann wird 2–24 h kräftig gerührt, wobei sich das analysenreine **9** als oranger bis roter Niederschlag abscheidet. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, die org. Phase abgetrennt, getrocknet (MgSO₄) und das Lsgm. abdestilliert. Der Rückstand wird aus AcOEt/CHCl₃ umkristallisiert.

5-(4-Chlorophenylazo)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol (**9a**): 0,65 g (77%) korallenrote Kristalle. Schmp. 164–165°. IR: 3080_w (CH), 1605_w, 1580_s, 1570_w, 1550_s (C=N, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,49–7,61 (*m*, 2 H_o von ClC₆H₄, 3 H von Ph); 8,11 (*m*²), 2 H_m von ClC₆H₄); 8,18–8,23 (*m*, 2 H von Ph). MS (70 eV): 284, 286 (9, 2, *M*⁺); 139 (9, N₂C₆H₄Cl); 111, 113 (36, 13, C₆H₄Cl); 77 (15, C₆H₅); 28 (100). Anal. ber. für C₁₄H₉ClN₃O (284,71): C 59,06, H 3,19, N 19,68; gef.: C 58,91, H 3,34, N 19,41.

5-(4-Nitrophenylazo)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol (**9b**): 0,85 g (96%) orange Nadeln. Schmp. 221–222°. IR: 3105_m (CH), 1610_m, 1590_w, 1550_m (C=N, C=C), 1520_s, 1345_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,26–7,59 (*m*, 3 H von Ph); 8,20–8,24 (*m*, 2 H von Ph); 8,32 (*m*²), 2 H_o von NO₂C₆H₄); 8,48 (*m*²), 2 H_m von NO₂C₆H₄). MS (70 eV): 296, 297 (7, 2, *M*⁺); 148, 149 (21, 8, OCNNC₆H₄O); 121, 122 (19, 2, N₂C₆H₄O); 77 (15, C₆H₅); 28 (100). Anal. ber. für C₁₄H₉N₃O₃ (296,26): C 56,95, H 3,07, N 23,72; gef.: C 56,83, H 3,11, N 23,57.

5-(4-Chloro-2-nitrophenylazo)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol (**9c**): 0,50 g (51%) dunkelorange Nadeln. Schmp. 166–167°. IR: 3090_m (CH), 1590_m, 1570_m, 1550_s (C=N, C=C), 1530_s, 1350_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,51–7,61 (*m*, 3 H von Ph); 7,73–7,76 (*m*, H–C(5') von NO₂(Cl)C₆H₃); 7,80–7,83 (*m*, H–C(6') von NO₂(Cl)C₆H₃); 8,01–8,02 (*m*, H–C(3') von NO₂(Cl)C₆H₃); 8,18–8,21 (*m*, 2 H von Ph). Anal. ber. für C₁₄H₈ClN₃O₃ (329,70): C 51,00, H 2,45, N 21,24; gef.: C 50,92, H 2,49, N 21,52.

3-(3-Fluorophenyl)-5-(4-nitrophenylazo)-1,2,4-oxadiazol (**9d**): 0,65 g (69%) korallenrote Kristalle. Schmp. 195–197°. IR: 3100_m, 3080_w (CH), 1610_m, 1590_m, 1555_s (C=N, C=C), 1520_s, 1345_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,25–7,32 (*m*, H–C(4') von FC₆H₄); 7,50–7,57 (*m*, H–C(5') von FC₆H₄); 7,90–7,94 (*m*, H–C(2') von FC₆H₄); 8,00–8,03 (*m*, H–C(6') von FC₆H₄); 8,32 (*m*²), 2 H_o von NO₂C₆H₄); 8,48 (*m*²), 2 H_m von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₁₄H₈FN₃O₃ (313,25): C 53,68, H 2,57, N 22,36; gef.: C 53,42, H 2,53, N 22,33.

5-(4-Chlorophenylazo)-3-(4-fluorophenyl)-1,2,4-oxadiazol (**9e**): 0,50 g (55%) orange Kristalle. Schmp. 188–189°. IR: 3080_w (CH), 1600_s, 1580_m, 1550_s (C=N, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,18–7,26 (*m*²), 2 H_o von FC₆H₄); 7,55–7,62 (*m*²), 2 H_o von ClC₆H₄); 8,09–8,14 (*m*²), 2 H_m von ClC₆H₄); 8,18–8,25 (*m*²), 2 H_m von FC₆H₄). MS (70 eV): 302, 303, 304 (20, 14, 12, *M*⁺); 111, 113 (100, 34, C₆H₄Cl); 95 (20, C₆H₄F); 76 (34, C₆H₄). Anal. ber. für C₁₄H₈ClFN₃O (302,70): C 55,55, H 2,66, N 18,51; gef.: C 55,30, H 2,66, N 18,30.

3-(4-Fluorophenyl)-5-(4-nitrophenylazo)-1,2,4-oxadiazol (**9f**): 0,50 g (53%) orange, glänzende Nadeln, Schmp. 203–204°. IR: 3100_w, 3080_w (CH), 1600_s, 1550_s (C=N, C=C), 1520_s, 1345_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,25 (*m*²), 2 H_o von FC₆H₄); 8,23 (*m*²), 2 H_m von FC₆H₄); 8,32 (*m*²), 2 H_o von NO₂C₆H₄); 8,48 (*m*²), 2 H_m von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₁₄H₈FN₃O₃ (313,25): C 53,68, H 2,57, N 22,36; gef.: C 53,59, H 2,55, N 22,40.

5-(4-Chlorophenylazo)-3-(4-nitrophenyl)-1,2,4-oxadiazol (**9g**): 0,96 g (97%) blassorange Kristalle. Schmp. 241–242°. IR: 3090_m (CH), 1605_m, 1580_m, 1570_w, 1550_s (C=N, C=C), 1520_s, 1335_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,62 (*m*²), 2 H_o von ClC₆H₄); 8,13 (*m*²), 2 H_m von ClC₆H₄); 8,41 (*s*, 4 H von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₁₄H₈ClN₃O₃ (329,70): C 51,00, H 2,45, N 21,24; gef.: C 50,85, H 2,54, N 21,01.

5-(4-Chloro-2-nitrophenylazo)-3-(4-nitrophenyl)-1,2,4-oxadiazol (**9h**): 1,07 g (95%) orange Kristalle. Schmp. 189–190°. IR: 3090_m, 3070_m (CH), 1610_w, 1585_m, 1555_m (C=N, C=C), 1530_s, 1335_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,75–7,79 (*m*, H–C(5') von NO₂(Cl)C₆H₃); 7,82–7,85 (*m*, H–C(6') von NO₂(Cl)C₆H₃); 8,03–8,04 (*m*, H–C(3') von NO₂(Cl)C₆H₃); 8,40 (*s*, 4 H von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₁₄H₇ClN₅O₅ (374,70): C 44,88, H 1,88, N 22,43; gef.: C 45,05, H 1,94, N 22,26.

3,5-Bis(4-nitrophenyl)-1,2,4-oxadiazol (**9i**): 0,50 g (49%) blassorange Kristalle. Schmp. 224–225°. IR: 3100_m (CH), 1610_m, 1555_m (C=N, C=C), 1530_s, 1345_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 8,34 (*m*², 2 H_o); 8,43 (*s*, 4 arom. H); 8,50 (*m*², 2 H_m). Anal. ber. für C₁₄H₈N₆O₅ (340,26): C 49,42, H 2,37, N 24,70; gef.: C 49,36, H 2,42, N 24,56.

5-(4-Chloro-2-nitrophenylazo)-3-(2-nitrophenyl)-1,2,4-oxadiazol (**9j**): 0,61 g (54%) dunkelrote Stäbchen. Schmp. 175–177°. IR: 3090_m (CH), 1595_w, 1575_m (C=N, C=C), 1530_s, 1335_s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,73–7,84 (*m*, H–C(5'), H–C(6') von NO₂(Cl)C₆H₃, H–C(4'), H–C(5'') von NO₂C₆H₄); 7,92–7,96 (*m*, H–C(6'') von NO₂C₆H₄); 8,02–8,03 (*m*, H–C(3') von NO₂(Cl)C₆H₃); 8,07–8,11 (*m*, H–C(3'') von NO₂C₆H₄). Anal. ber. für C₁₄H₇ClN₅O₅ (374,70): C 44,88, H 1,88, N 22,43; gef.: C 44,73, H 1,91, N 22,38.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Fulde, Teil der geplanten Dissertation, Universität Frankfurt/Main.
- [2] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604; b) R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 357.
- [3] a) R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 31; b) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab, H. J. Sturm, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1307.
- [4] a) A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468, 15; b) H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 243.
- [5] a) H.-J. Hansen, H. Heimgartner, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, John Wiley, New York, 1984, Vol. 1, S. 248–249, S. 271–273; b) P. Caramella, P. Grünanger, *ibid.* S. 361–362.
- [6] a) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1296; b) R. Huisgen, R. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 6, 649.
- [7] M. F. Ahern, A. Leopold, J. R. Beadle, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 551.
- [8] H. Bader, J. D. Downer, P. Driver, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2775.
- [9] H. Metzger, 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, Vol. 10/4, S. 100.
- [10] A. Quilico, *Experientia* **1970**, 26, 1169.
- [11] a) R. Huisgen, H. Blaschke, E. Brunn, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4, 405; b) H. Blaschke, E. Brunn, R. Huisgen, W. Mack, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2841; c) G. A. Lee, to Dow Chemical Co., U.S. Patent 4,268,674, 1979.
- [12] G. J. Janz, H. M. Woodburn, J. T. Pecka, T. J. Dolce, *Inorg. Synth.* **1957**, 5, 43.