[4] *A. E. Siegrist & J. Garmatter* (*CIBA-GEIGY AG*), Schweiz. Patentanmeldung 71-13993 vom 24. 9. 1971; *A. E. Siegrist* (*CIBA-GEIGY AG*), US. Pat. 3697513 (Schweiz. Prior. 21. 4. 1967).
[5] *M. Sommelet*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *157*, 852 (1913).
[6] *W. Sahm, E. Schinzel & G. Rösch* (*Farbwerke Hoechst AG*), Deutsch. Offenlegungsschrift 2238734 vom 13. 8. 1971.
[7] *L. Horner, H. Hoffmann & H. G. Wippel*, Deutsch. Pat. 1079030 (3. 6. 1958); *L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel & G. Klahre*, Chem. Ber. *92*, 2499 (1959).
[8] *A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber*, Helv. *52*, 2521 (1969).
[9] *H. Meerwein, E. Büchner & K. van Emster*, J. prakt. Chem. [2], *152*, 237 (1939).
[10] *A. E. Siegrist*, Helv. *57*, 81 (1974).
[11] *M. S. Bloom & J. A. Hill* (*Eastman Kodak Co.*), US. Pat. 3458506 (US. Prior. 31. 10. 1967).
[12] *A. E. Siegrist & R. Zweidler*, Helv. *55*, 2300 (1972).
[13] *M. Brunold & A. E. Siegrist*, Helv. *55*, 818 (1972).
[14] *A. E. Siegrist*, Helv. *55*, 2893 (1972).
[15] *G. Drefahl & G. Plötner*, Chem. Ber. *91*, 1280 (1958).
[16] *G. Drefahl & W. Hartrodt*, J. prakt. Chem. [4], *4*, 124 (1956).

---

152. Photoinduzierte 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Phenyl-2*H*-azirinen an Azodicarbonsäure-diäthylester

32. Mitteilung über Photoreaktionen[1])

von **Paul Gilgen**[2]), **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(28.XI. 73)

Summary. Irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl- (**1a**), 2,3-diphenyl-2*H*-azirine (**1b**) or the azirine-precursors 1-azido-1-phenyl-propene (**2a**) and 1-azido-1-phenyl-ethylene (**2b**), respectively, in benzene in the presence of azodicarboxylic acid diethylester, yields the corresponding 1,2-carbethoxy-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolines **4a–d** (*Scheme 1*).

Refluxing **4** (**a**, **c** or **d**) in 0,2–0,4 M aqueous ethanolic potassium hydroxide leads to the formation of the 1-carbethoxy-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolines **6** (**a**, **c** or **d**). Under the same conditions **4b** is converted to 3,5-diphenyl-1,2,4-triazole (**7b**, *Scheme 2*). In 10 M aqueous potassium hydroxide solution heating of either **4** (**c** or **d**) or **6** (**c** or **d**) yields the 3-phenyl-1,2,4-triazoles **7** (**c** or **d**).

Photolysis of 1-carbethoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazoline (**6a**) in benzene in the presence of oxygen and trifluoroacetic acid methylester gives the 5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trifluoromethyl-3-oxazoline (**13**, *Scheme 5*). 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1,2,4-triazole seems to be the intermediate, which on losing nitrogen gives the benzonitrile-isopropylide (**3a**).

Im Rahmen der Arbeiten über die Photochemie von 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** [1–6] (und dort zitierte Literatur) untersuchten wir deren Reaktion mit Azodicarbonsäure-diäthylester (ADDÄ).

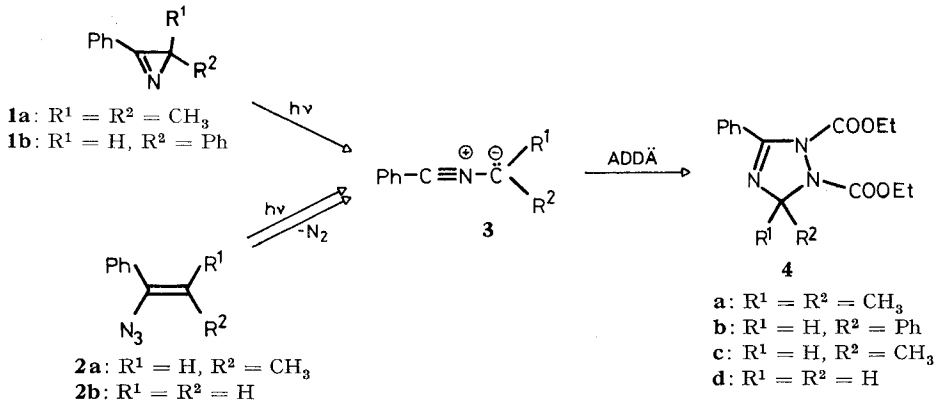
Bestrahlung einer $4{,}43 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) in Gegenwart von 0,93 Mol-Äqu. Azodicarbonsäure-diäthylester (ADDÄ) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex während 5 Std. lieferte nach chromatographischer Reinigung in 70proz. Ausbeute 1,2-Dicarbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin (**4a**) als zähes Öl (*Schema 1*).

---

[1]) 31. Mitt., siehe [1].
[2]) Teil der geplanten Dissertation *P. Gilgen*, Universität Zürich.

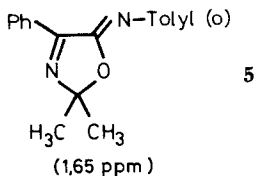
Das UV.-Spektrum (Äthanol) von **4a** weist ein Absorptionsmaximum bei 237 nm ($\log \varepsilon = 4{,}12$) und eine langwellige Schulter bei 270 nm ($\log \varepsilon \approx 3{,}4$) auf (Tab. 1). Im IR.-Spektrum (CCl_4) treten zwei deutlich voneinander getrennte Estercarbonylbanden bei 1760 und 1725 cm^{-1} auf, während die —C=N-Bindung bei 1645 cm^{-1} absorbiert (Tab. 1). Das NMR.-Spektrum (CCl_4) weist im Bereich der aromatischen Protonen zwei Multiplette auf, die 2H bzw. 3H entsprechen und um 7,8 bzw. 7,35 ppm zentriert sind (Tab. 1). In Analogie zu 4-Phenyl-3-oxazolinen [1] kann das Multiplett bei tieferem Feld den zwei *ortho*-ständigen Protonen des Phenylrestes an C(3) des Δ^3-1,2,4-Triazolins zugeordnet werden. Die Estermethylengruppen an N(1) und N(2) absorbieren bei 4,20 bzw. 4,09 ppm als Quartette und die Estermethylgruppen bei 1,32 bzw. 1,12 ppm (*t*).

Schema 1



ADDÄ = Azodicarbonsäure-diäthylester

Die beiden Methylgruppen an C(5) treten als Singulett bei 1,63 ppm auf, was in guter Übereinstimmung mit der beobachteten chemischen Verschiebung der Methylgruppen an C(2) in 4-Phenyl-3-oxazolinen [1] wie z.B. in **5** [7] steht. Das Massenspektrum weist neben dem Molekel-

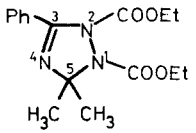
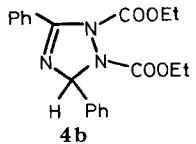
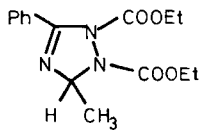
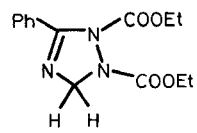


5

ionenpik bei *m/e* 319 intensive Fragmentionenpike bei 232, 188, 160, 145 ($C_6H_5CNC(CH_3)_2^+$) und 104 ($C_6H_5CNH^+$) auf. Die beiden letzten findet man auch in den Massenspektren aller übrigen bisher beschriebenen 5-gliedrigen Heterocyclen, die aus der photochemischen Addition des 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirins (**1a**) an C,X-Doppelbindungen (X = O, N) hervorgehen (vgl. z.B. [1] [7] [8]) als Hauptpike. Dabei entspricht die Fragmentierung zu *m/e* 145 der Umkehrung der Additionsreaktion. *m/e* 232 kann durch die Abspaltung des Fragmentes $C_3H_5NO_2$ aus dem Molekelionenpik erklärt werden; nach Verlust der zweiten Estergruppe resultiert daraus *m/e* 160.

In analoger Weise wie **1a** reagierten 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) sowie die Azirinvorläufer [9] [10] 1-Azido-1-phenylpropen (**2a**) bzw. 1-Azido-1-phenyläthylen (**2b**) bei der Bestrahlung in Gegenwart von ADDÄ (*Schema 1*). Die Ausbeuten an Δ^3-1,2,4-Triazolinen des Typs **4** lagen dabei zwischen 50 und 70%. Die spektralen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Spektrale Daten der 1,2-Dicarbäthoxy-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazoline* **4a–d**

Verbindung	UV. (EtOH) λ_{max} (log ε)	IR. (CCl_4) Esterbanden >C=N–	100-MHz-NMR.[a])			
			aromat. H	Estermethylen	Estermethyl	H bzw. CH_3 an C(5)
 **4a**	237 (4,12) 270 (S[b]); 3,44)	1760 1725 1645	7,9–7,7; *m* (2H) 7,5–7,2; *m* (3H)	4,20 und 4,09 je *q*, J = 7,0	1,32 und 1,12 je *t*, *J* = 7,0	1,63; *s* (2 CH_3)
 **4b**	238 (4,15) 273 (S; 3,50)	1750 1730 1640	7,95–7,7; *m* (2H) 7,6–7,1; *m* (8H)	4,5–3,85; *m* (4H)	1,34 und 1,02 je *t*, *J* = 7,0	6,77; *s* (1H)
 **4c**	238 (4,11) 270 (S; 3,56)	1750 1732 1642	7,95–7,65; *m* (2H) 7,55–7,15; *m* (3H)	4,5–3,95; *m* (4H)	1,34 und 1,17 je *t*, *J* = 7,0	5,81; *q* (1H) 1,33; *d* (1 CH_3) *J* = 6,0
 **4d**[c])	237 (4,10) 272 (S; 3,52)	1740 (breit) 1640	7,9–7,65; *m* (2H) 7,5–7,2; *m* (3H)	4,27 und 4,13 je *q*, *J* = 7,0	1,34 und 1,16 je *t*, *J* = 7,0	5,30; breites *s* (2H)

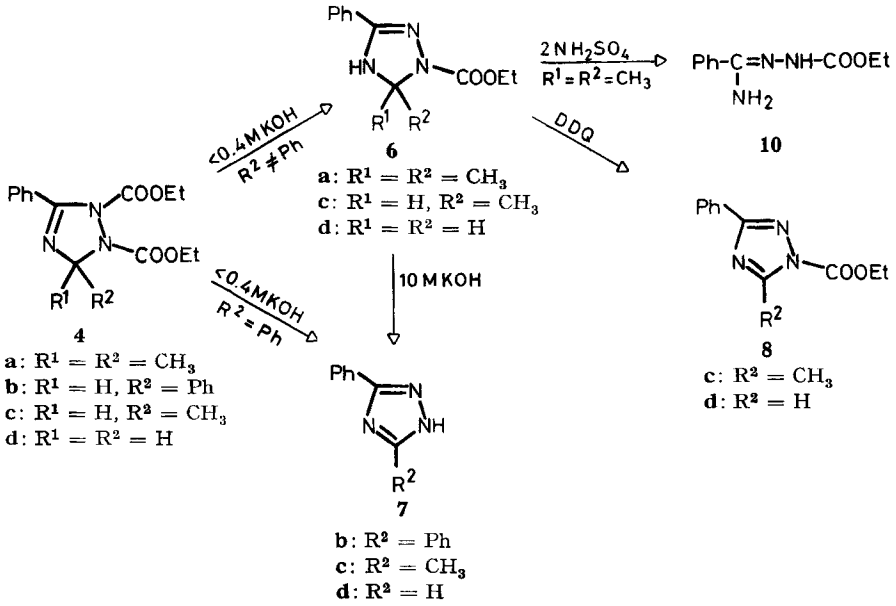
a) NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; Kopplungskonstanten in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett und *m* = Multiplett.

b) S = Schulter.

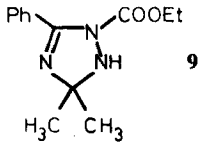
c) IR.- und NMR.-Spektrum in Chloroform bzw. Deuteriochloroform.

Erhitzen der Δ^3-1,2,4-Triazoline **4a,c** und **d** mit 0,2–0,4M KOH in wässerigem Alkohol unter Rückfluss, gefolgt von Aufarbeitung unter sauren Bedingungen, bewirkte Verseifung und Decarboxylierung der sterisch weniger gehinderten Carbäthoxygruppe an N(2), wobei die 1-Carbäthoxy-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazoline **6a,c** und **d** entstanden (*Schema 2*).

Schema 2



Das UV.-Spektrum (Äthanol) der 5,5-Dimethylverbindung **6a** weist zwei Absorptionsmaxima bei 312 und 230 nm ($\log \varepsilon = 3{,}89$ bzw. 4,21) und ein Minimum bei 256 nm ($\log \varepsilon = 3{,}08$) auf. Das langwellige Maximum steht mit der vorgeschlagenen Struktur des Δ^2-1,2,4-Triazolins **6a** in Einklang und kann mit einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an N(1) mit dem Phenylamidiminsystem erklärt werden. Vergleichsweise zeigt 1,3,4,5-Tetraphenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin λ_{max} 359 und 258 nm ($\log \varepsilon = 4{,}0$ bzw. 4,2) [11]. Dagegen würde man für die alternative Struktur **9** ein analoges UV.-Spektrum erwarten, wie es für die Dicarbäthoxyverbindung **4a** gefunden wurde.

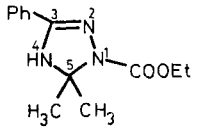
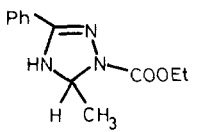
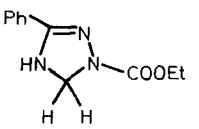


9

Dass sich die Estergruppe im Verseifungsprodukt **6a** an N(1) befindet, wurde im übrigen durch die Hydrolyse mit 2N Schwefelsäure bei 70° bewiesen (*Schema 2*). Dabei isolierte man in 60proz. Ausbeute N-Carbäthoxybenzamidrazon (**10**), das mit unabhängig synthetisiertem Material [12] verglichen wurde[3]).

[3]) Die Verbindung **10** weist im NMR.-Spektrum (vgl. exp. Teil) in d_6-DMSO nur zwei NH-Signale auf: *s* bei 9,20 ppm (1H) und *s* bei 6,30 ppm (2H). Das UV.-Spektrum mit einem Maximum bei 271 nm ($\log \varepsilon = 3{,}93$) ist deutlich langwelliger als das von Benzamidimin (λ_{max} 226 nm, $\log \varepsilon = 3{,}97$) [13]. Aufgrund dieser Daten erscheint die Struktur **10** als gesichert.

Tabelle 2. *Spektrale Daten der 1-Carbäthoxy-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazoline* **6a**, **c** *und* **d**

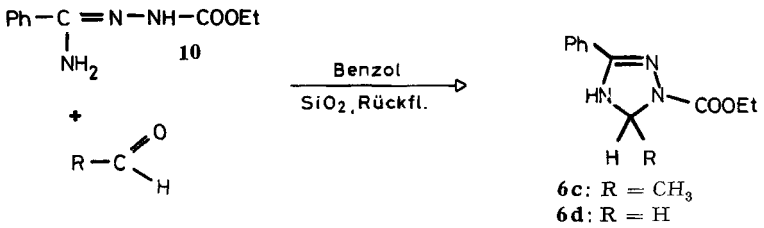
Verbindung	UV. (EtOH) λ_{max} (log ε)	λ_{min} (log ε)	IR. >NH —COOEt >C=N–	100-MHz-NMR.[a] aromat. H	Estermethylen	Estermethyl	H bzw. CH_3 an C(5)	>N—H
 **6a**[b]	312 (3,89) 230 (4,21)	256 (3,08)	3420 3320 1740 1578	7,85–7,6 *m* (2H) 7,5–7,25 *m* (3H)	4,28; *q*, J = 7,0	1,36; *t*, J = 7,0	1,75; *s* (2 CH_3)	5,02; *s*[d]
 **6c**[c]	309 (3,87) 230 (4,17)	257 (3,28)	3420 3310 1700 1575	7,85–7,5 *m* (2H) 7,45–7,0 *m* (3H)	4,10; *q*, J = 6,5	1,24; *t*, J = 6,5	5,58; *q* (1H) 1,40; *d* (1 CH_3), J = 5,0	6,68; *s*[d]
 **6d**[b]	311 (3,89) 230 (4,19)	255 (3,19)	3430 3310 1685 1575	7,85–7,6 *m* (2H) 7,5–7,2 *m* (3H)	4,27; *q*, J = 7,0	1,32; *t*, J = 7,0	5,20; *s* (2H)	5,45; *s*[d]

[a] Siehe Fussnote a) in Tab. 1; Lösungsmittel siehe b) bzw. c).
[b] IR.- und NMR.-Spektren in Chloroform bzw. Deuteriochloroform.
[c] IR.- und NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff.
[d] >N—H austauschbar beim Schütteln mit D_2O.

Im IR.-Spektrum von **6a** (Tab. 2) absorbiert das NH bei 3420 und 3320 cm^{-1}, die Estercarbonylbande erscheint bei 1740 cm^{-1} und die relativ schwache Bande bei 1578 cm^{-1} kann der C=N-Absorption zugeschrieben werden [11] [14]. Das NMR.-Spektrum (Tab. 2) weist bei 7,85–7,6 und 7,5–7,25 ppm wiederum die charakteristischen Multiplette für 2 bzw. 3 aromat. H des Phenylringes an C(3) auf. Das breite Singulett bei 5,02 ppm, das beim Schütteln mit D_2O verschwindet, kann dem Proton an N(4) zugeordnet werden. Die Estergruppe absorbiert bei 4,28 (*q*) und 1,36 (*t*) ppm, während die zwei Methylgruppen an C(5) als Singulett bei 1,75 ppm erscheinen. Im Massenspektrum tritt neben dem Molekelionenpik (*m/e* 247) als Basispik *m/e* 160 auf, was der Abspaltung von $C_3H_5NO_2$ entspricht.

Die spektralen Daten der Verbindungen **6c,d** sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Diese bisher in der Literatur nicht beschriebenen Triazoline konnten durch Kondensation von N-Carbäthoxy-benzamidrazon (**10**) mit Acetaldehyd bzw. Formaldehyd in Benzol in Gegenwart von Kieselgel als Katalysator synthetisiert werden[4]) (*Schema 3*). Die Ausbeuten betrugen 75%.

Schema 3



6c: R = CH_3
6d: R = H

Dehydrierung von **6c** bzw. **d** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) in Benzol lieferte 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-phenyl- bzw. 1-Carbäthoxy-3-phenyl-1,2,4-triazol (**8c** bzw. **d**).

Die UV.-Spektren (Äthanol) weisen neben dem für 3-Phenyl-1,2,4-triazole charakteristischen Maximum [15] um 250 nm ($\log \varepsilon \approx 4{,}2$) eine langwellige Schulter bei 275 nm und ein Maximum von geringer Intensität bei 284 nm ($\log \varepsilon \approx 3{,}1$) auf. Die Estercarbonylbande erscheint im IR.-Spektrum bei 1762 bzw. 1770 cm^{-1}; im NMR.-Spektrum können der Estergruppe das Quartett bei 4,6 und das Triplett bei 1,5 ppm zugeschrieben werden. Die Methylgruppe bzw. das Proton an C(5) der Verbindungen **8c** bzw. **d** treten als Singulett bei 2,79 bzw. 8,83 ppm auf (s. exp. Teil).

Beim Erhitzen von **6c** und **6d** mit 10M Kalilauge unter Luftzutritt entstanden die in der Literatur beschriebenen 5-Methyl-3-phenyl-(**7c**) [16] (vgl. auch [15]) und 3-Phenyl-1,2,4-triazole (**7d**) [17] (vgl. auch [15]). Die Identifizierung erfolgte aufgrund der spektralen Daten, der Analysen und der Smp., im Falle des Triazols **7d** zudem durch direkten Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material [17].

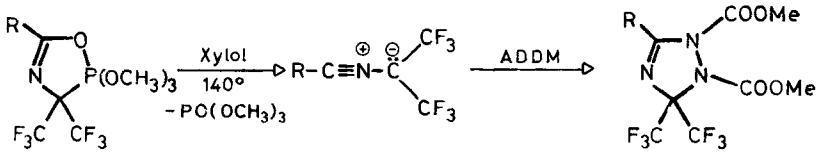
Im Gegensatz zu **4a,c** und **d** ergab **4b** beim 2stdg. Erhitzen mit verdünnter wässerig-alkoholischer Lauge in 54proz. Ausbeute 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (**7b**) [18]. Die Struktur wurde spektroskopisch sowie durch direkten Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material [18] gesichert.

Vor kurzem berichteten *Burger & Einhellig* [19] über die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitril-hexafluorisopropylid-Dipolen, die durch Thermolyse von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen des Typs **11** erhalten worden waren, an die

[4]) Die entsprechende Kondensation mit Ketonen konnte bisher nicht realisiert werden.

N,N-Doppelbindung von Azodicarbonsäure-dimethylester unter Ausbildung der 5,5-Ditrifluormethyl-Δ^3-1,2,4-triazoline **12** (*Schema 4*). Mit Hilfe der Methode von *Burger et al.* können nur Nitril-methylide mit zwei Trifluormethylgruppen erzeugt werden.

Schema 4

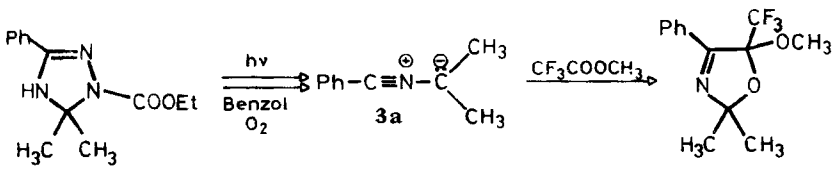


11 **12**

ADDM = Azodicarbonsäure-dimethylester

Zum Schluss sei noch über einen neuen Zugang zum Benzonitril-isopropylid **3a** berichtet[5]). Photolyse von 1-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin (**6a**) in Gegenwart von Sauerstoff und Trifluoressigsäure-methylester gab in 39proz. Ausbeute das bereits bekannte [6] [20] 3-Oxazolin **13**. Mögliches Zwischenprodukt ist 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1,2,4-triazol.

Schema 5



6a **3a** **13**

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren und der analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. – Herrn *P. Uebelhart* danken wir für experimentelle Mitarbeit und Herrn Prof. *H.-J. Hansen* für wertvolle Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkung. – Die Smp. wurden auf dem Smp.-Apparat «*Mettler FP-2*» bestimmt. UV.-Spektren in 95proz. Äthanol; Angaben der Extremwerte in nm (log ε). Angabe der IR.-Absorptionen in cm^{-1}. NMR.-Spektren bei 100 MHz und wenn nicht anders angegeben in CCl_4 (vgl. Fussnote a) in Tab. 1). Massenspektren (MS.) an einem *CEC*-Gerät des Typs 21–110 B bei 70 eV; Angabe der Pike in *m/e* (rel. %). – Abdampfoperationen mit Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–40°/15 Torr. – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel-SIL-N-HR/UV_{254}-Fertigfolien (*Macherey-Nagel*); Sprühreagens: Kaliumjodoplatinatlösung (*Schlitter*'s-Reagens, vgl. [21]). – Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an PSC-Fertigplatten (Kieselgel F 254, *Merck*). – Präparative Säulenchromatographie an Kieselgel (*Merck*, 0,05–0,2 mm). – Bestrahlungen mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner der Firma *Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau*, vom Typ TQ-150 hinter Pyrex. Lösungsmittel: Benzol (für die Spektroskopie, *Merck*).

[5]) Reaktionen dieses Typs sollen weiter untersucht werden.

1. Bestrahlungsexperimente. – 1.1. *Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin* (**1a**) [22]. 495,9 mg (3,42 mmol) **1a** wurden in 80 ml Benzol gelöst ($c = 4{,}43 \times 10^{-2}$ M) und nach Zugabe von 553 mg (3,18 mmol) Azodicarbonsäurediäthylester (ADDÄ) während 5 Std. bestrahlt, wobei die anfänglich gelbe Lösung sich langsam entfärbte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (RV.) wurde an Kieselgelplatten mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert. Nach Elution der Hauptzone wurde destilliert (110°/10^{-2} Torr), wobei man 766 mg (70%) 1,2-Dicarbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin (**4a**) als zähflüssiges Öl erhielt. – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 1. – MS.: 319 (M^+, 8), 260 (10), 232 (61), 188 (44), 160 (58), 145 (35), 104 (100), 77 (25).

$C_{16}H_{21}N_3O_4$ (319,35) Ber. C 60,17 H 6,63 N 13,16% Gef. C 59,87 H 6,33 N 12,93%

1.2. *Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin* (**1b**) [23]. 400,9 mg (2,00 mmol) **1b** wurden in 80 ml Benzol gelöst ($c = 2{,}60 \times 10^{-2}$ M) und nach Zugabe von 360 mg (2,07 mmol) ADDÄ während 4 Std. bestrahlt. Im DC. konnte die Entstehung eines neuen Produktes verfolgt werden (Rf = 0,30; Pentan/Äther 1:1). Das Lösungsmittel wurde im RV. abgedampft und der Rückstand an Kieselgelplatten mit Pentan/Äther 1:1 chromatographiert. Nach Destillation (155°/10^{-2} Torr) erhielt man 515 mg (67%) 1,2-Dicarbäthoxy-3,5-diphenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin (**4b**) als leicht gelbliches Öl. – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 1. – MS.: 367 (M^+, 9), 295 (28), 250 (12), 222 (50), 193 (100), 174 (22), 165 (14), 146 (38), 119 (26), 105 (55), 90 (86), 77 (62), 73 (41).

$C_{20}H_{21}N_3O_4$ (367,39) Ber. C 65,38 H 5,76 N 11,44% Gef. C 65,55 H 5,95 N 11,27%

1.3. *Bestrahlung von 1-Azido-1-phenyl-propen* (**2a**) [24]. 502,8 mg (3,15 mmol) 1-Azido-1-phenyl-propen (**2a**) wurden in 80 ml Benzol ($c = 3{,}95 \times 10^{-2}$ M) zusammen mit 670 mg (3,85 mmol) ADDÄ während 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (RV.) chromatographierte man mit Pentan/Äther 2:1 (präp. DC.). Nach der Destillation (120°/10^{-2} Torr) erhielt man 670 mg (70%) 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin (**4c**) als farbloses Öl. – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 1.

$C_{15}H_{19}N_3O_2$ (305,33) Ber. C 59,00 H 6,27 N 13,76% Gef. C 59,27 H 6,52 N 13,70%

1.4. *Bestrahlung von 1-Azido-1-phenyl-äthylen* (**2b**) [24]. 1,11 g (7,64 mmol) 1-Azido-1-phenyl-äthylen (**2b**) wurden zusammen mit 1,35 g (7,76 mmol) ADDÄ in 160 ml Benzol ($c_{Azid} = 4{,}78 \times 10^{-2}$ M) während 25 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (RV.) wurden an 30 g Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 die nicht umgesetzten Edukte herausgewaschen (roh 180 mg). Nach Herauswaschen der polareren Fraktionen mit Essigester/Äther 1:1 wurden diese eingeengt und der zähflüssige Rückstand auf Kieselgelplatten mit Äther chromatographiert. Elution des Hauptproduktes (grösster Rf-Wert) und anschliessende Destillation (120°/10^{-2} Torr) ergab 950 mg (47% bezogen auf umgesetztes Edukt) eines farblosen, zähflüssigen Öls, das bei 0° langsam kristallisierte. Nach Umkristallisation aus Pentan/Äther erhielt man 1,2-Dicarbäthoxy-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin (**4d**) als farblose Kristalle vom Smp. 99,6–100,7°. – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 1. – MS.: 291 (M^+, 0,3), 247 (7), 219 (50), 174 (24), 146 (100), 117 (71), 104 (81), 77 (55).

$C_{14}H_{17}N_3O_4$ (291,30) Ber. C 57,72 H 5,88 N 14,43% Gef. C 57,58 H 5,83 N 14,41%

2. Verseifungen der Cycloaddukte. – 2.1. *1,2-Dicarbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin* (**4a**). 200 mg (0,63 mmol) **4a** wurden in 12 ml 66proz. Äthanol gelöst, 0,1 g KOH zugefügt und 2 Std. zum Sieden erhitzt. Dann wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit halbkonz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Hierauf schüttelte man mehrmals mit Methylenchlorid aus. Nach Trocknung und Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther chromatographiert (präp. DC.). Die im UV.-Licht stark fluoreszierende Hauptzone wurde eluiert. Der kristalline Rückstand wurde sublimiert (150–170°/10^{-2} Torr) und aus Äther/Methylenchlorid umkristallisiert. Man erhielt 95 mg (61%) 1-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin (**6a**) als farblose Nadeln vom Smp. 187,3–188,2°. – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 2. – MS.: 247 (M^+, 11), 232 (29), 188 (16), 173 (6), 160 (100), 104 (38), 77 (28).

$C_{13}H_{17}N_3O_2$ (247,29) Ber. C 63,14 H 6,93 N 16,99% Gef. C 63,16 H 6,89 N 17,10%

2.1.1. *Saure Hydrolyse von* **6a**. 347 mg **6a** wurden in 15 ml 2N H_2SO_4 während 4 Std. bei 70° gerührt. Danach wurde mit ges. Natronlauge neutralisiert, nach Zugabe von 20 ml Wasser abfiltriert und die Wasserphase 3mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der abfiltrierte Kristall-

brei wurde ebenfalls in Methylenchlorid gelöst und die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung, Eindampfen und Umkristallisation erhielt man 175 mg (60%) **10** als farblose Kristalle, Smp. 127,5–128,5°. Das Material erstarrte bei 135–140° wieder und schmolz erneut bei 320–323°. – UV. (Äthanol): λ_{max} 271 (3,93). – NMR. (d_6-DMSO): 9,20 (*s*, mit D_2O austauschbar; NH); 7,85–7,65 (*m*; 2 aromat. H); 7,45–7,25 (*m*; 3 aromat. H); 6,30 (breites *s*, mit D_2O austauschbar; 2 NH); 4,10 (*q*, J = 7,0 Hz; Estermethylen); 1,22 (*t*, J = 7,0 Hz; Estermethyl). – MS.: 207 (M^+, 74), 162 (7), 161 (13), 134 (52), 118 (14), 104 (35), 103 (100), 92 (15), 77 (44).

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ (207,23) Ber. C 57,96 H 6,32 N 20,28% Gef. C 57,74 H 6,39 N 20,54%

10 erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit nach [12] synthetisiertem N-Carbäthoxybenzamidrazon.

2.2. *1,2-Dicarbäthoxy-3,5-diphenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin* (**4b**). 373 mg (1,02 mmol) **4b** wurden in 12 ml 66proz. Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0,1 g KOH während 2 Std. zum Sieden erhitzt. Danach wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit halbkonz. Salzsäure angesäuert (pH 1) und hierauf mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther chromatographiert (präp. DC.). Den erhaltenen Festkörper kristallisierte man aus Äther/Methylenchlorid oder Aceton/Hexan um: Smp. 192,7–193,3°, 120 mg (54%). Es handelte sich um 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (**7b**), wie der Vergleich mit authentischem Material [17] zeigte (IR., Smp., Mischsmp.). – UV. (Äthanol): λ_{max} 254 (4,30), 235 (4,27); λ_{min} 242 (4,26). – NMR. (d_6-Aceton): 13,56 (breites *s*; NH); 8,3–8,1 (*m*; 4 aromat. H); 7,65–7,35 (*m*; 6 aromat. H). – MS.: 221 (M^+, 86) 193 (4), 118 (100), 110,5 (5), 103 (10), 91 (28), 89 (26), 77 (27).

$C_{14}H_{11}N_3$ (221,25) Ber. C 75,99 H 5,01 N 18,99% Gef. C 76,08 H 5,14 N 18,76%

2.3. *1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin* (**4c**). 880,3 mg (2,78 mmol) **4c** wurden in 20 ml 50proz. Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0,3 g KOH während 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen säuerte man mit 2N Salzsäure an und schüttelte 3mal mit Methylenchlorid aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert (150°/10^{-2} Torr). Man erhielt 390 mg (58%) 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin (**6c**) als farbloses Öl. – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 2. – MS.: 233 (M^+, 19), 218 (26), 174 (14), 160 (20), 146 (100), 104 (29), 77 (24).

$C_{12}H_{15}N_3O_2$ (233,26) Ber. C 61,78 H 6,48 N 18,02% Gef. C 61,51 H 6,62 N 17,74%

2.3.1. *Dehydrierung von* **6c**. 95 mg (0,41 mmol) 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin (**6c**) wurden in 10 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 200 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) [25] während 2 Std. zum Sieden erhitzt. Dann filtrierte man mit Äther über 15 g Kieselgel. Nach dem Eindampfen wurde mit Pentan/Äther 1:2 chromatographiert (präp. DC.). Nach Umkristallisation aus Äther/Methylenchlorid erhielt man 59 mg (63%) 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-phenyl-1,2,4-triazol (**8c**) als farblose Kristalle vom Smp. 63,5–64,1°. – UV. (Äthanol): λ_{max} 284 (3,03), 275 (S; 3,35), 251 (4,25); λ_{min} 281 (2,91). – IR. ($CHCl_3$): 1762 (Ester). – NMR. ($CDCl_3$): 8,3–8,05 (*m*; 2 aromat. H); 7,55–7,35 (*m*; 3 aromat. H); 4,54 (*q*, J = 7,0 Hz; Estermethylen); 2,79 (*s*; CH_3 an C(5)); 1,49 (*t*, J = 7,0 Hz; Estermethyl). – MS.: 231 (M^+, 53), 159 (100), 131 (27), 118 (57), 104 (46), 77 (32).

$C_{12}H_{13}N_3O_2$ (231,25) Ber. C 62,32 H 5,67 N 18,17% Gef. C 62,60 H 5,64 N 18,37%

2.3.2. *Verseifung von* **6c** *mit 10M Kalilauge*. 95 mg (0,41 mmol) **6c** wurden in 10 ml 10M Kalilauge gegeben und das anfänglich heterogene Gemisch während 10 Std. bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit 2N Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Essigester extrahiert. Nach Waschen der organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde das Lösungsmittel abgedampft (RV.) und das Rohprodukt mittels präp. DC. mit Äther gereinigt. Man erhielt 50,8 mg (78%) farblose Kristalle, die nach Umkristallisation (Methylenchlorid/Äther/Hexan) bei 165–166° schmolzen. Wir schreiben diesem Produkt die Struktur von 5-Methyl-3-phenyl-1,2,4-triazol (**7c**) zu. (Lit. Smp. 164,5° [15]). – UV. (Äthanol): λ_{max} 243 (4,17). – NMR. ($CDCl_3$): 8,1–7,9 (*m*; 2 aromat. H); 7,45–7,25 (*m*; 3 aromat. H); 2,42 (*s*; CH_3). Das NH-Signal konnte nicht lokalisiert werden. – MS.: 159 (M^+, 100), 118 (70), 104 (26), 103 (18), 91 (25), 77 (38).

$C_9H_9N_3$ (159,19) Ber. C 67,90 H 5,70 N 26,40% Gef. C 68,02 H 5,81 N 26,70%

2.3.3. *Synthese von 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin* (**6c**). 500 mg (2,42 mmol) N-Carbäthoxy-benzamidrazon (**10**) in 20 ml Benzol wurden zusammen mit 1 g Kieselgel (*Merck*, 0,05–0,2 mm) und 2 g Acetaldehyd während 8 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Kieselgels wurde mit Benzol gewaschen, im RV. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 30 g Kieselgel mit Äther chromatographiert. Man erhielt 420 mg (75%) eines Öls, das sich nach Destillation (150°/10^{-3} Torr) in allen spektralen Daten (UV., IR., NMR. und MS.) als identisch mit dem bei der Verseifung von **4c** entstehenden Produkt **6c** erwies.

2.4. *1,2-Dicarbäthoxy-3-phenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin* (**4d**). 499,2 mg (1,72 mmol) **4d** wurden in 15 ml 50proz. Äthanol zusammen mit 0,3 g KOH während 2 Std. zum Sieden erhitzt. Im DC. konnte die Bildung eines neuen Produktes (Rf = 1,18, Äther) beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol abgedampft (RV.). Der Rückstand wurde mit verd. Salzsäure angesäuert (pH 1) und hierauf 3mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknung und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man farblose Kristalle, die nach Umkristallisation aus Äther/Methylenchlorid einen Smp. von 146,5–148° aufwiesen. Ausbeute an *1-Carbäthoxy-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin* (**6d**) 205 mg (55%). – UV., IR. und NMR.: s. Tab. 2. – MS.: 219 (M^+, 27), 174 (8), 117 (6), 104 (32), 91 (14), 77 (25).

$C_{11}H_{13}N_3O_2$ (219,24) Ber. C 60,26 H 5,98 N 19,15% Gef. C 60,49 H 5,86 N 19,27%

2.4.1. *Dehydrierung von* **6d**. 120 mg (0,55 mmol) **6d** wurden in 10 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 250 mg DDQ während 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Filtration über 10 g Kieselgel (Äther) und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther chromatographiert (präp. DC.). Nach Elution, Destillation (120°/10^{-3} Torr) und Umkristallisation erhielt man 40 mg (33%) *1-Carbäthoxy-3-phenyl-1,2,4-triazol* (**8d**) als farblose Kristalle vom Smp. 68,4–69,1°. – UV. (Äthanol): λ_{max} 284 (3,13), 276 (S; 3,46), 252 (4,23); λ_{min} 281 (3,06). – IR. ($CHCl_3$): 1770 (Ester). – NMR. ($CDCl_3$): 8,83 (*s*; H an C(5)); 8,35–8,0 (*m*; 2 aromat. H); 7,65–7,3 (*m*; 3 aromat. H); 4,59 (*q*, J = 7,0 Hz; Estermethylen); 1,50 (*t*, J = 7,0 Hz; Estermethyl). – MS.: 217 (M^+, 48), 145 (100), 131 (12), 118 (24), 104 (50), 89 (16), 77 (15).

$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217,22) Ber. C 60,82 H 5,10 N 19,35% Gef. C 61,11 H 5,19 N 19,63%

2.4.2. *Verseifung von* **6d** *mit 10*M *Kalilauge*. 78 mg (0,36 mmol) **6d** wurden in 10 ml 10M Kalilauge während 30 Std. bei 70° gerührt. Dabei ging **6d** langsam in Lösung. Im DC. (Äther) konnte die Bildung einer neuen Substanz verfolgt werden (Rf = 0,09). Zur Aufarbeitung wurde mit halbkonz. Salzsäure neutralisiert, etwas Wasser zugefügt und mehrmals mit Essigester extrahiert. Nach Einengen wurde der Rückstand chromatographiert (präp. DC.), destilliert (120°/10^{-3} Torr) und anschliessend aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 37 mg (73%) farblose Kristalle vom Smp. 118,8–119,5°. Diese erwiesen sich als identisch mit unabhängig synthetisiertem 3-Phenyl-1,2,4-triazol [16]. – UV. (Äthanol): λ_{max} 244 (4,19), 240,5 (4,20). – NMR. ($CDCl_3$): 13,01 (breites *s*; NH); 8,19 (*s*; H an C(5)); 8,05–7,85 (*m*; 2 aromat. H); 7,45–7,2 (*m*; 3 aromat. H). – MS.: 145 (M^+, 100), 118 (23), 104 (50), 91 (11), 89 (11), 77 (22).

$C_8H_7N_3$ (145,16) Ber. C 66,19 H 4,86 N 28,95% Gef. C 66,39 H 5,01 N 29,23%

2.4.3. *Synthese von 1-Carbäthoxy-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin* (**6d**). 500 mg (2,42 mmol) N-Carbäthoxyamidrazon (**10**) und 500 mg Paraformaldehyd wurden in 40 ml Benzol gelöst und nach Zusatz von 1 g Kieselgel während 30 Std. zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde abgenutscht und das Filtrat eingeengt (RV.). Zur Abtrennung kleiner Mengen nicht umgesetzten Ausgangsmaterials wurde der erstarrte Rückstand auf einer Kieselgelplatte mit Pentan/Aceton 2:1 chromatographiert. Man erhielt 214 mg (40,5%) **6d**, das in allen Belangen mit dem bei der milden Verseifung von **4d** entstandenen Produkt identisch war (IR., MS., UV., NMR., Smp.).

2.5. *Bestrahlung von 1-Carbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl-Δ^2-1,2,4-triazolin* (**6a**). 132 mg (0,53 mmol) **6a** und 10 ml Trifluoressigsäure-methylester wurden in 70 ml Benzol gelöst und unter Durchleiten von Sauerstoff während 4 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde auf einer Kieselgelplatte mit Pentan/Äther 9:1 chromatographiert. Elution der Hauptzone mit Rf $\approx$ 0,4 und Destillation ergab 57,6 mg (39%) 5-Methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**13**) als farblose Kristalle. Die Identität mit authentischem **13** [6] [20] wurde spektroskopisch (IR., NMR., MS.) und durch Misch-Smp. bewiesen.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Helv. *56,* 2611 (1973).

[2] *P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Pure & Appl. Chemistry *33,* 339 (1973).

[3] *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr.,* Pure & Appl. Chemistry *33,* 269 (1973).

[4] *H. Schmid,* Chimia *27,* 172 (1973).

[5] a) *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr.,* J. Amer. chem. Soc. *95,* 1945, 1954 (1973); b) *A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr.,* J. org. Chemistry *38,* 1333 (1973).

[6] *W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Helv. *56,* 1679 (1973).

[7] *B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid,* Helv. *55,* 916 (1972).

[8] *P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid,* Publikation in Vorbereitung.

[9] *F. W. Fowler* in *A. R. Katritzky & A. J. Boulton's* 'Advances in Heterocyclic Chemistry', Academic Press, New York 1971, Vol. 13, p. 45.

[10] *H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer,* Chimia *26,* 424 (1972).

[11] *R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz & M. Seidel,* Chem. Ber. *97,* 1085 (1964).

[12] *W. Ried & A. Czack,* Liebigs Ann. Chem. *676,* 121 (1964); vgl. auch *T. Bacchetti,* Gazz. chim. ital. *91,* 866 (1961).

[13] *E. S. Hand & W. P. Jencks,* J. Amer. chem. Soc. *84,* 3505 (1962).

[14] *R. Huisgen, R. Grashey, E. Aufderhaar & R. Kunz,* Chem. Ber. *98,* 642 (1965).

[15] *M. R. Atkinson, E. A. Parkes & J. B. Polya,* J. chem. Soc. *1954,* 4256.

[16] *G. Heller,* J. prakt. Chem. *120,* 49 (1929).

[17] *E. Hoggarth,* J. chem. Soc. *1949,* 1160.

[18] *H. Wieland,* Ber. deutsch. chem. Ges. *42,* 4199 (1909).

[19] *K. Burger & K. Einhellig,* Chem. Ber. *106,* 3421 (1973).

[20] *P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid,* Publikation in Vorbereitung.

[21] *E. Schlittler & J. Hohl,* Helv. *35,* 29 (1952).

[22] *N. J. Leonard & B. Zwanenburg,* J. Amer. chem. Soc. *89,* 4456 (1967).

[23] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy,* J. Amer. chem. Soc. *89,* 2077 (1967).

[24] *A. Hassner & F. W. Fowler,* J. Amer. chem. Soc. *90,* 2869 (1968).

[25] *E. A. Braude, A. G. Brook & R. P. Linstead,* J. chem. Soc. *1954,* 3569; *D. Walker & J. D. Hiebert,* Chem. Reviews *67,* 153 (1967).