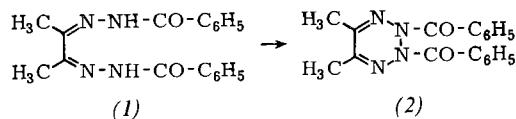


Mesoionisches 2-Benzoyl-1-benzoylimino-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol

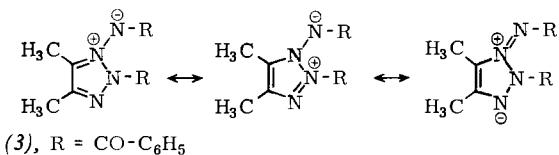
Von *S. Petersen* und *H. Heitzer* [*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

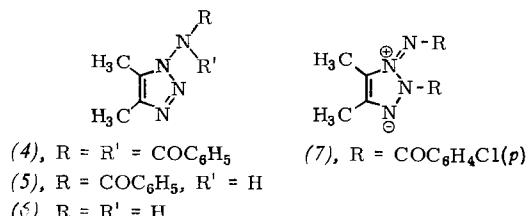
Das erstmals von *H. v. Pechmann* und *W. Bauer* mit Kaliumhexacyanoferrat(III) hergestellte Oxidationsprodukt aus 2,3-Butandion-bis(benzoylhydrazon) (1)^[1] wurde als 2,3-Dibenzoyl-5,6-dimethyl-2,3-dihydrotetrazin (2) formuliert^[2].



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Oxidationsprodukts bei 60 und 220 MHz^[3] (in CDCl_3) zeigen, daß die Verbindung nicht symmetrisch gebaut ist. Im 60-MHz-Spektrum erscheinen zwei Methylgruppensignale bei 2.23 und 2.36 ppm sowie ein ca. 22 Hz breites Multiplett mit Zentrum um 8.1 ppm für alle zur Carbonylgruppe orthoständigen Protonen der beiden aromatischen Ringe. Im 220-MHz-Spektrum ist dieses Multiplett in zwei Pseudodoublets bei 8.116 ppm und 8.236 ppm aufgelöst ($J = 7.8$ bis 8.0). Die restlichen sechs aromatischen Protonen absorbieren zwischen 7.4 und 7.8 ppm. Wir schlagen daher für das Oxidationsprodukt die Struktur eines mesoionischen Triazols (3) vor, die mit seinen chemischen



Eigenschaften in Einklang steht. Die sehr leichte hydrolytische und thermische Abspaltung einer Benzoylgruppe ist nun verständlich, da es sich um ein Azolid handelt^[4]. Bekanntlich bildet sich aus (3) thermisch das 1-(Dibenzoylamino)-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol (4)^[5] und beim Übergießen mit Salzsäure das 1-Benzoylamino-1,2,3-triazol (5). Durch Verseifung mit konzentrierter Salzsäure bei höherer Temperatur erhält man das freie 1-Amino-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol (6)^[3]. Wir erhielten beim Umkristallisieren der Verbindung (7) aus wasserhaltigem Dimethylformamid 4-Chlorbenzoesäureanhydrid als Reaktionsprodukt.



Alle diese Folgereaktionen lassen sich nun ohne die früheren, schwer verständlichen Annahmen von Umlagerungen und Ringverengungen erklären.

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 93]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [2] *R. Stolle*, J. prakt. Chem. 78, 554 (1908); Chem. Ber. 59, 1742 (1926).

[3] Für die Aufnahme des 220-MHz-Spektrums danken wir Dr. *D. Wendisch*.

[4] *H. A. Staab*, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

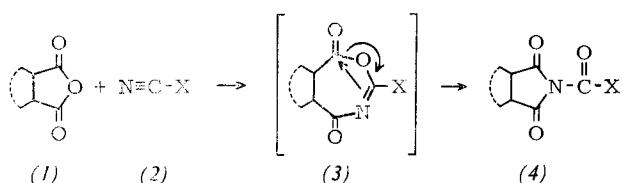
[5] Siehe Dissertation *K. Th. Keller*, *O. Wulff*, *E. Theobald*, alle Heidelberg 1909–1912.

Direkte Umwandlung cyclischer Carbonsäure-anhydride in Carbonsäureimid-Derivate

Von *E. Grigat* [*]

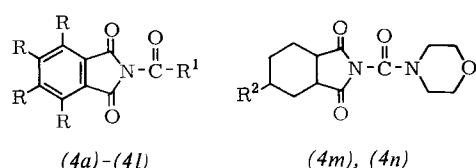
Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Während Cyansäureester (2), $X = OR$, mit Carbonsäurehalogeniden zu N -Acyliminokohlenstoff-esteralogeniden umgesetzt werden können^[1], ließen sich Umsetzungen mit Carbonsäureanhydriden bisher nicht erzielen^[2,3].



Eine Ausnahme bilden cyclische Anhydride sowohl aromatischer als auch cycloaliphatischer Dicarbonsäuren (1). Sie setzen sich ab 150°C in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylamin in exothermer Reaktion mit Cyansäureestern (2), $X = OR$, zu *N*-acylierten cyclischen Dicarbonsäure-imiden (4), $X = OR$, um. Cyanamide (2), $X = NR_2$, reagieren schon ohne Triäthylamin-Zusatz analog zu (4), $X = NR_2$ (s. Tabelle).

Tabelle. Dargestellte Carbonsäureimid-Derivate.



(4)	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	H	2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -O		174-176	81
(b)	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O		152-154	—
(c)	H	C ₆ H ₅ -O		148-150	—
(d)	H	Cl ₃ C-CH ₂ -O		138-139	35
(e)	Cl	2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -O		197-198	46
(f)	H	Morpholino		205-207	78
(g)	H	(C ₂ H ₅) ₂ N		119-120	53
(h)	H	(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ N		77-78	76
(i)	H	Piperidino		158-159	80
(j)	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -N(CH ₃)		112-114	65
(k)	Cl	Morpholino		249-250	62
(l)	Br	Morpholino		287-288 (Zers.)	40
(m)			H	163-165	25
(n)			CH ₃	122-124	—

Die Reaktion dürfte wie die Umsetzung von (2) mit Säurehalogeniden über eine primäre *N*-Acylierung der CN-Gruppe verlaufen. Das nicht faßbare Primärradditionsprodukt (3) stabilisiert sich unter intramolekularer Umacylierung zu (4). Die Verbindungen (4), X = OR, lassen sich mit Amin in die Verbindungen (4), X = NR₂, überführen.

[*] Prof. Dr. S. Petersen und Dr. H. Heitzer
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium und
Ingenieurabteilung Angewandte Physik,
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] *H. v. Pechmann u. W. Bauer, Chem. Ber. 33, 645 (1900); 42, 664 (1909).*