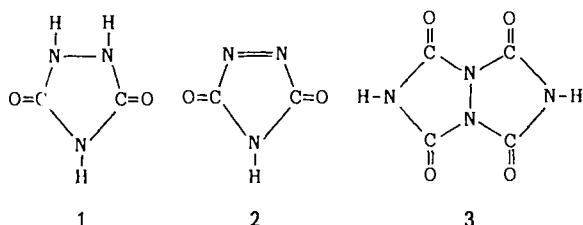


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

[1,2,4]Triazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-teton (Urazourazol), Synthese und Struktur**

Von Edgar Nachbaur*, Gottfried Faleschini,
Ferdinand Belaj und Rudolf Janoschek

Sowohl die Stammverbindung der 1,2,4-Triazolidin-3,5-dione, Urazol **1**, wie auch die der 1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dione^[1], Verbindung **2**, sind seit geraumer Zeit bekannt. Bislang fehlte jedoch jeder Hinweis auf die Existenz von [1,2,4]Triazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-teton **3** („Urazourazol“) als Stammkörper einer Verbindungsklasse, für die als erstes Beispiel das 2,6-Diphenylderivat bereits 1912 hergestellt werden konnte^[2].

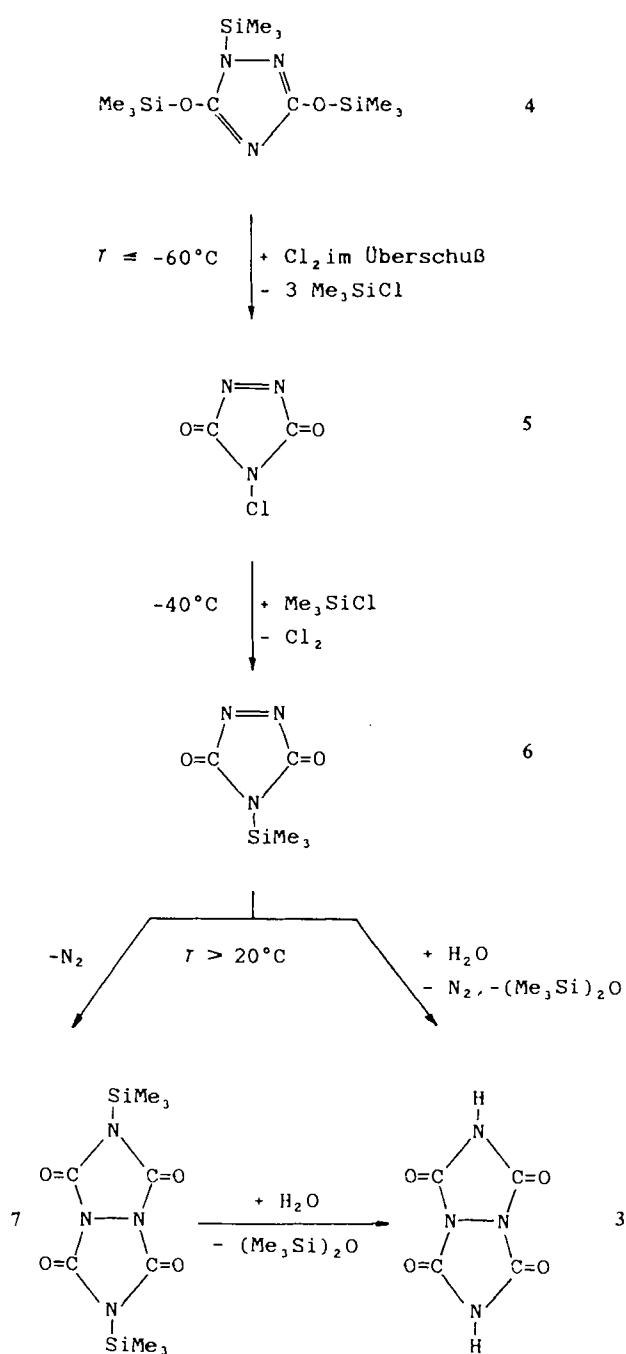


2,6-Dialkyl- oder -Diarylurazole werden in guter Ausbeute durch Thermolyse der entsprechenden 4-substituierten 1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dione unter N₂-Abspaltung erhalten^[3]. Diese Methode versagt jedoch im Falle des unsubstituierten **2**, da dieses nur bei tiefen Temperaturen in verdünnter Lösung lange haltbar ist^[1b], sich sonst aber in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger rasch zu N₂, CO und HNCO zersetzt^[1a], was bislang auch seine Reindarstellung verhinderte.

Uns gelang nun die Synthese von **3** ausgehend vom per-silylierten Urazol **4**, dessen Struktur wir kürzlich aufklären konnten^[4] (Schema 1). In einem ersten Reaktionsschritt werden durch Tieftemperaturchlorierung alle drei Trimethylsilylgruppen aus **4** abgespalten, und es wird 4-Chlor-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dion **5** gebildet. **5** konnte auf Grund seiner Zersetzung nicht isoliert werden, sein interme-

diäres Auftreten wird aber durch folgende Beobachtung gestützt: Wird durch Absaugen im Vakuum bei -40°C nicht umgesetztes Cl₂ und ein Teil des Lösungsmittels CH₂Cl₂ abgesaugt, so scheiden sich dunkelrote Kristalle ab, die bei weiterem Erwärmen unter Cl₂-Entwicklung mit im Reaktionsgemisch vorhandenem Me₃SiCl zu rotem 4-Trimethylsilyl-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion **6** reagieren. **6** ist als Reinsubstanz bei Temperaturen um 0°C und in Lösung unter Licht- und Wasserausschluß soweit beständig, daß es spektroskopisch charakterisiert werden konnte; die UV/VIS- und IR-spektroskopischen Befunde sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Die Bildung des farblosen Didesazadimers **7** im dritten Reaktionsschritt ist stark exotherm und wird durch Zugabe



Schema 1. Zwischenstufen der Bildung von **3** aus **4**.

[*] Prof. Dr. E. Nachbaur, G. Faleschini, Dr. F. Belaj
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Schubertstraße 1, A-8010 Graz (Österreich)

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] F. B. dankt Herrn Prof. Dr. J. Zemann (Wien) für die Möglichkeit der Röntgendiffraktionsmessung.

von Donorlösungsmitteln (Dimethylformamid DMF, Pyridin) oder durch Belichtung noch beschleunigt. Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen bei der Thermolyse des 4-Phenylervats von **2** überein^[3a]. Die Hydrolyse von **7** zu **3** beim Stehenlassen an wasserhaltiger Luft ist quantitativ. Die höchste Ausbeute (67%) an **3** wird erzielt, wenn man **7** nicht isoliert, sondern **6** mindestens 48 Stunden bei Raumtemperatur in wasserhaltiger Luft stehen läßt.

3 ist eine farblose, aus Wasser in langen feinen Nadeln kristallisierende Substanz, die sich bei 340°C, ohne sichtbar zu schmelzen, zu N₂, CO und HNCO zersetzt. Die alkalimetrisch bestimmten Säurekonstanten der zweibasigen Säure **3** $K_1 = 4.0 \times 10^{-4}$ und $K_2 = 1.0 \times 10^{-6}$ weisen die Verbindung als eine im Vergleich zu Urazol ($K_1 = 5.6 \times 10^{-7}$)^[5] und Cyanursäure ($K_1 = 3.1 \times 10^{-7}$)^[6] unerwartet starke Säure aus.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)^[7] zeigt, daß die beiden Fünfringe signifikant nicht planar sind – die Abweichungen der Ringatome von der jeweiligen „besten“ Ebene betragen bis zu 0.043(5) Å – und, im Unterschied zum planaren 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan-2,4,6,8-tetron^[8] **8**

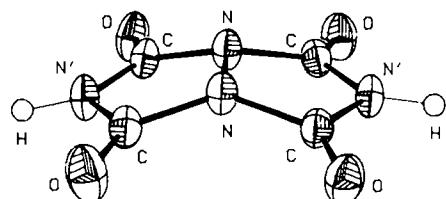


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTIE-P). Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome mit willkürlichen Radien). Wichtige Bindungsängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen < 0.002 Å bzw. < 0.1°): N-N 1.402, N-C 1.395–1.407, C-N' 1.368–1.387, C-O 1.192–1.204; C-N-C 132.4–134.7, C-N-N 108.4–109.3, N-C-N' 103.4–104.1, C-N'-C 114.2–114.3, N-C-O 126.0–127.5, N'-C-O 129.1–129.8.

(2CH₂-Gruppen statt der NH-Gruppen von **3**), einen Winkel von 156.0(1)° einschließen. Verglichen mit den Urazolderivaten ist die N–N-Bindung verkürzt, und die N-C-N'-Winkel sind verkleinert, die C-N'-C-Winkel dagegen stark aufgeweitet^[9]. Jedes Molekül weist zwei Donor- und zwei Acceptor-Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen auf. Da nur zwei einander gegenüberliegende C=O-Gruppen Wasserstoffbrücken bilden, ist die Molekülsymmetrie von *C*_{2v} auf *C*₂ erniedrigt. Bemerkenswert sind drei intermolekulare O···C=O-Kontakte, deren O···C-Abstand nur 2.790(2) bis 2.920(2) Å beträgt^[10]. Diese tragen, neben dem geringen Wasserstoffgehalt, zur hohen Dichte bei.

Quantenchemische ab-initio-Berechnungen wurden für **3** und das Monoanion **3a** sowie für **1** und dessen Monoanion **1a** durchgeführt (SCF, 3-21G-Basis, experimentelle Geometrie), um den Grund für die stark unterschiedlichen Aciditäten der Verbindungen **1** und **3** zu ermitteln. Die Deprotonierungsenergie von **1** wurde zu 1573 kJ mol⁻¹, die von **3** nur zu 1452 kJ mol⁻¹ berechnet. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man Populationsanalysen nach Mulliken vornimmt: sie zeigen im Bicyclus **3a** eine stärkere Delokalisierung des zusätzlichen Elektrons als in **1a**.

Die Frage, ob gemessene Strukturdaten (Aplanarität des Bicyclus) als molekulare Eigenschaften zu interpretieren sind, oder auf Packungseffekte im Kristall zurückgeführt werden müssen, konnte ebenfalls durch quantenchemische Rechnungen für **3**, das Dianion **3b**^[11] und **8** beantwortet werden. Beim Vergleich zwischen pyramidal und planar umgebenem Stickstoffatom zeigt sich, daß für die Mole-

küle **3**, **3b** und **8** Planarität des zentralen R₂N–NR₂-Fragments günstiger ist: Die relativen Stabilitäten bezüglich planarem R₂N–NR₂-Fragment ergeben sich für **8** zu +25.3 (Faltungswinkel wie in **3**), für **3** zu +15.5 und für **3b** zu +5.9 kJ mol⁻¹. Daher können die bei **3** und **3b** im kristallinen Zustand beobachteten Faltungswinkel auf intermolekulare Wechselwirkungen bzw. auf benachbarte Kationen zurückgeführt werden.

Experimentelles

6: Unter Wasserausschluß werden 30 g (94.4 mmol) **4**, gelöst in 50 mL CH₂Cl₂, in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem kühlbarem Tropftrichter auf –60°C gekühlt. In den Tropftrichter werden 11 g (155.1 mmol) Chlor (ca. 7 mL bei –60°C) einkondensiert; diese werden innerhalb 1 h zur Lösung von **4** getropft, die sich dabei tiefrot färbt. Anschließend werden bei langsamer Erhöhung der Temperatur auf 0°C alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt (Vorsicht: bei ca. –40°C tritt spontan starke Cl⁻-Entwicklung ein); dabei fällt **6** in Form roter Kristalle an. Ausbeute: 14.4 g (89%). UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 522 (s), 542 (s), 564 (s); IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ (C=H) = 2960 (w), 2925 (w) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1765 (vs) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (Me₂Si) = 1262 (vs), 850 (vs), 725 (m), 688 (m) cm⁻¹.

7: 14.4 g (84.1 mmol) **6** werden in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst, mit 5 mL DMF versetzt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der schwach gelbe Rückstand bei 150°C und 0.01 Torr sublimiert; dabei wird **7** in Form farbloser nadelförmiger Kristalle rein erhalten. Fp = 168°C. Ausbeute: 4.6 g (34%). Korrekte Elementaranalyse. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960 (w), 2910 (vw), 1780 (vs), 1430 (w), 1300 (vs), 1250 (s), 1160 (s), 1060 (s), 850 (vs), 780 (s), 765 (m); ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 7.69; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.5, – 1.10.

3: 14.4 g (84.1 mmol) **6** werden 48 h unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur und anschließend 24 h bei 80°C im Trockenschrank stehen gelassen; dabei wechselt die Farbe der Substanz von rot nach farblos. Zur Reinigung wird aus 50 mL Wasser umkristallisiert, wobei durch Erhitzen auf maximal 80°C und rasches Abkühlen des Filtrats auf 0°C eine Zersetzung von **3** durch Hydrolyse weitestgehend vermieden werden kann. Ausbeute: 5.6 g (67%). Zers. bei 340°C. Korrekte Elementaranalyse. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3240 (vs), 2750 (sh), 1780 (vs), 1740 (s), 1480 (w), 1430 (s), 1360 (vs), 1180 (s), 1168 (s), 1133 (s), 945 (w), 745 (s); ¹³C-NMR (²⁹Si, CD₃Me, SO₂): δ = 159.79.

Ein eingegangen am 19. November 1987 [Z. 2505]

CAS-Registry-Nummern:

3: 113893-76-8 / 4: 113924-28-0 / 6: 113924-29-1 / 7: 113924-30-4.

- [1] a) J. E. Herweh, R. M. Fantazier, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2101; b) H. Wamhoff, G. Kunz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 797.
- [2] R. Stollé, *Chem. Ber.* 45 (1912) 273.
- [3] a) D. W. Borhani, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1563; b) Le H. Dao, D. Mackay, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 2727; c) H. Wamhoff, K. Wald, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1699; d) R. F. Smith, S. B. Kaldor, E. D. Lagani, R. F. Oot, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1854.
- [4] G. Faleschini, E. Nachbaur, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [5] J. Bourdais, F. Cugnot, J.-C. Prin, P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 500.
- [6] R. C. Hirt, R. G. Schmitt, *Spectrochim. Acta* 12 (1958) 127.
- [7] Kristallstrukturdaten von **3**: monoklin, *P*2₁/c, *a* = 8.2049(4), *b* = 5.4172(2), *c* = 13.2406(8) Å, β = 90.28(6)°, V = 588.5(1) Å³, Z = 4, ρ_{calc} = 1.920 g cm⁻³, STOE-Vierkreisdiffraktometer AED-2, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$, λ = 0.71073 Å, 2θ < 60°, 1725 unabhängige, 1372 signifikante Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MUI.TAN) gelöst, die Wasserstoffatome wurden isotrop, die übrigen Atome anisotrop verfeinert. R = 0.0425, R_{w} = 0.0387 (1372 Observabile, 118 Parameter). Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1FW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G. Fritsch, G. Zinner, D. Mootz, M. Scherf, H. Wunderlich, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 319 (1986) 646.
- [9] Eine Analyse der Strukturdaten von 64 Urazolderivaten aus dem Cambridge Crystallographic Data File ergab als Mittelwerte für diese Parameter 1.432 Å, 105.9 bzw. 110.9°.
- [10] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 1517.
- [11] Eine Röntgenstrukturanalyse des Dianions **3b** zeigt, daß die beiden „besten“ Fünfringe einen Winkel von 140.3(1)° einschließen (F. Belaj, unveröffentlicht).