

Reaktionen heterocyclischer Oniumsalze mit elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen

Günther Scherowsky* und Joachim Pickardt

Institut für Organische Chemie und
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

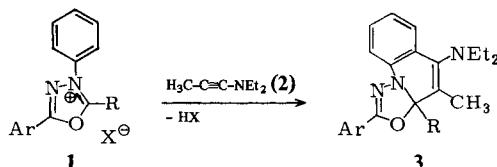
Eingegangen am 14. April 1982

Das *N*-Phenylchinoliniumsalz **4** reagiert mit Keten-diethylacetal (**5**) unter angularer Anellierung zu **6**. Mit dem Inamin **2** hingegen gibt **4** ein offenketiges 1:2-Addukt (**14**) mit kreuzkonjugierter Cyaninstruktur, die durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen ist. Bei 1,2,4-Triazoliumsalzen werden mit **2** sowohl [3⁺ + 2]-Cycloaddition/Cycloreversion als auch [4⁺ + 2]-Cycloaddition beobachtet. Das Tetrazoliumsalz **28** wird durch **2** deprotoniert und cycloeliminiert N₂. Das 5-arylsubstituierte Tetrazoliumsalz **32** wird durch **2** desalkyliert.

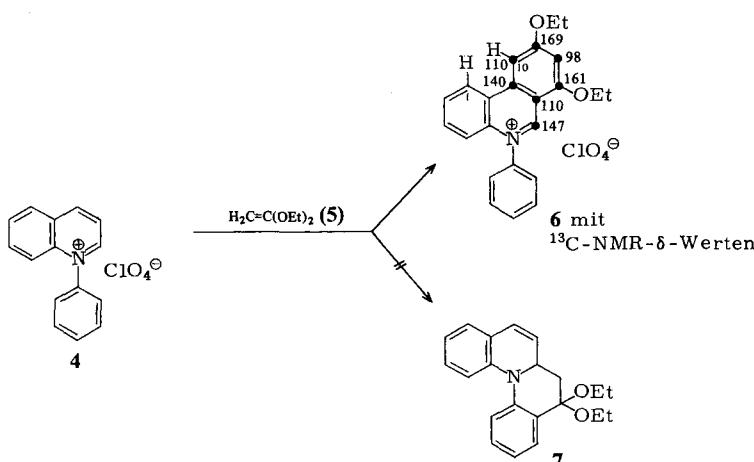
Reactions of Heterocyclic Onium Salts with Electron-rich Multiple Bond Systems

The *N*-phenylquinolinium salt **4** reacts with ketene diethyl acetal (**5**) by angular anellation to give **6**. On the contrary, with ynamine **2** an open-chain 1:2 adduct (**14**) with cross-conjugated cyanine structure is obtained which is proved by X-ray analysis. With 1,2,4-triazolium salts and **2** [3⁺ + 2] cycloaddition-cycloreversion as well as [4⁺ + 2] cycloaddition are observed. With tetrazolium salt **28** and **2** deprotonation and cycloelimination of N₂ occurs. The 5-aryl-substituted tetrazolium salt **32** suffers dealylation with **2**.

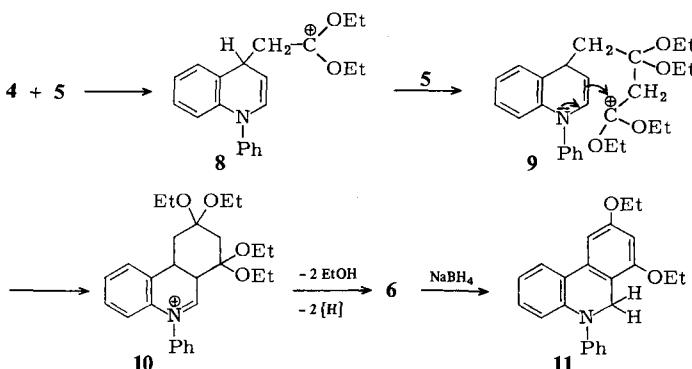
Bei der Untersuchung der Reaktivität von *N*³-Phenyl-1,3,4-oxadiazoliumsalzen **1** gegenüber elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen hatten wir die polare [4⁺ + 2]-Cycloaddition des Inamins **2** unter Bildung der 3a*H*-[1,3,4]Oxadiazolo[3,2-*a*]chinoline (**3**) beobachtet¹⁾.



Es ergab sich die Frage, inwieweit dieses Anellierungsprinzip auf andere heterocyclische Oniumsalze übertragbar ist und ob auch Keten-diethylacetal als Cycloadditions-partner geeignet ist. Wir berichten hier über Reaktionen von Chinolinium-, Triazolium- und Tetrazoliumsalzen. Das *N*-Phenylchinoliniumsalz **4** reagiert mit Keten-diethylacetal (**5**) in siedendem Acetonitril zum Phenanthridiniumsalz **6**. Statt der in Analogie zur Bildung von **3** erwarteten formalen [4⁺ + 2]-Cycloaddition und anschließenden Deprotonierung zu **7** beobachtet man die Anellierung eines Sechsringes in der 3,4-Position des Chinoliniumkerns.



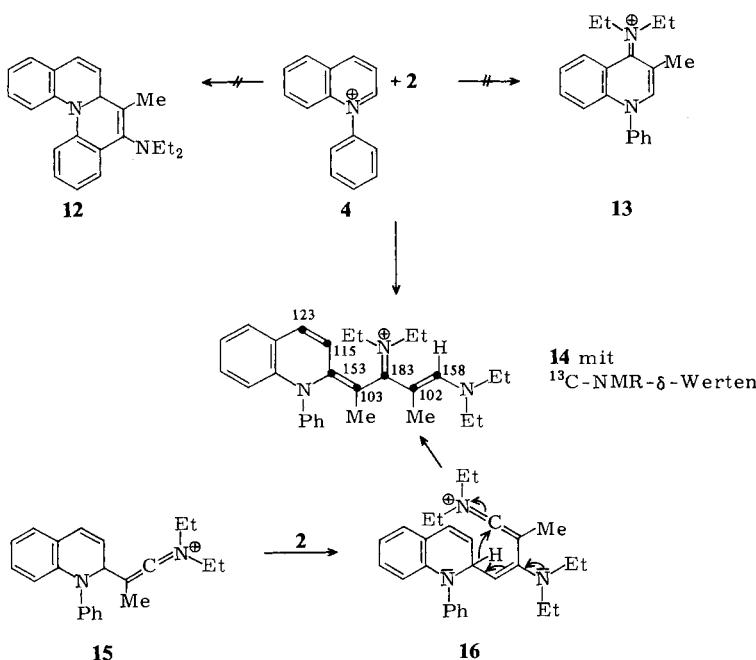
Von den beiden Möglichkeiten eines nucleophilen Angriffs (an C-2 oder C-4 des Chinoliniumsalzes) wird der an C-4 bevorzugt²⁾, wobei primär **8** entstehen dürfte, das nach Addition eines zweiten Moleküls Ketenacetal **5** zu **9** eine intramolekulare Enaminalkylierung unter Sechsringsschluß ermöglicht. Zweimalige Eliminierung von Ethanol und Aromatisierung führt dann zu **6**.



Die Struktur von **6** ist belegt durch die Spektren sowie die Boranatreduktion zu **11**. Charakteristische ^{13}C -NMR-Daten für **6** sind bei dem Formelbild angegeben. Typisch für die Phenanthridiniumstruktur ist die Tieffeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale für die aromatischen Protonen 1- und 10-H, die in den Anisotropiebereich des jeweilig angular anellierte Aromaten gelangen.

Reaktion von 4 mit dem Inamin 2

Bei der Umsetzung von **4** mit *N,N*-Diethyl-1-propin-1-amin (**2**) war entweder eine $[4^+ + 2]$ -Cycloaddition zu **12** (in Analogie zur Entstehung von **3**) oder eine Cycloaddition-Cycloreversion unter Bildung von **13** zu erwarten, wie sie von *Viehe* und Mitarb.³⁾ beim *N-Methyl*chinoliniumsalz beobachtet worden war.



Erhalten wurde jedoch weder **12** noch **13**, sondern ein 1:2 Addukt, dem nach seinen spektroskopischen Daten und der Röntgenstrukturanalyse die Struktur **14** zukommt.

14 ist ein roter Cyaninfarbstoff mit $\lambda_{\max} = 379$ und 482 nm . Das Resonanzhybrid dieses kreuzkonjugierten doppelten Trimethincyanins wird der Grenzstruktur **14** angeähnert sein. Dies lässt sich aus den ^{13}C -NMR-Daten ableiten.

Die stärkste Tieffeldverschiebung erfährt das Signal des quartären Iminium-C ($\delta = 183$). Ihm folgt ein Dublett bei $\delta = 158$ und ein Singulett bei 153 für die beiden anderen „partiellen“ Iminiumkohlenstoffe. Im ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) fällt die starke Hochfeldverschiebung für das Signal einer Methylgruppe an der ungesättigten Seitenkette nach $\delta = 1.17$ auf. Sie ist der Methylgruppe (am α -C der Seitenkette) zuzuordnen, die in den Anisotropiebereich des *N*-Phenylkerns gelangt. In $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ als Lösungsmittel wird für diese Methylgruppe ein s bei $\delta = 1.99$ beobachtet.

Die Bildung von **14** lässt sich mechanistisch folgendermaßen interpretieren. Dem nucleophilen Angriff des Inamins an C-2 des Chinoliniumsystems unter Bildung von **15** folgt der Angriff eines zweiten Moleküls Inamin. Das gebildete **16** geht unter 1,5-H-Verschiebung in **14** über.

Röntgenstrukturdaten von **14 · ClO₄***

Das Salz kristallisiert orthorhombisch, die Gitterkonstanten betragen $a = 1008.2$ (5), $b = 1329.8$ (5) und $c = 2134.7$ (7) pm, die Raumgruppe ist $Pc2_1n$ (Nichtstandardaufstellung von

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50210, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*Pna*2₁, Nr. 33) mit Z = 4 Formeleinheiten des Perchlorats in der Elementarzelle. Die Messung der Intensitäten erfolgte an einem Kristallspaltstück der Größe 0.3 × 0.3 × 0.5 mm³ mit einem Einkristalldiffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator); wegen Zersetzung des Kristalles wurden die Daten nur bis 2θ_{max} = 35° gemessen (1288 unabhängige Daten). Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN) gelöst, es konnten das Chloratom des Perchlorat-Ions sowie ein Teil des Moleküls (Chinolinium-Fragment) lokalisiert werden. Die restlichen Atome, mit Ausnahme der Sauerstoffe der ClO₄⁻-Gruppe, konnten mit Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Das Perchlorat-Ion ist offenbar fehlgeordnet, Differenz-Fourier-Synthesen zeigten zahlreiche Maxima in der Umgebung des Cl-Atoms. Die isotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome (die H-Atomlagen wurden unter Annahme von C – H-Bindungsabständen von 108 pm berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt, die Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert) konvergierte bei Annahme einer festen Orientierung des ClO₄-Ions bei einem R-Wert von 0.18, wobei die Temperaturfaktoren der O-Atome jedoch hohe Werte annahmen. Nimmt man eine Anordnung des ClO₄-Ions mit zwei verschiedenen Orientierungen an (8 O-Atome mit dem Gewicht 0.5) und verfeinert diese Anordnung als starre Gruppe, so sinkt der R-Wert auf 0.13, die Temperaturfaktoren der O-Atome sind jedoch noch immer sehr hoch. Da die Verfeinerung offenbar durch die Fehlordnung des ClO₄-Ions erheblich behindert wird, wurde von weiteren Verfeinerungsversuchen, insbesondere der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und auch der Datensammlung an einem neuen Kristall, abgesehen. Dies erscheint auch deswegen gerechtfertigt, da die Röntgenstrukturanalyse in erster Linie die Identifizierung von **14** zum Ziel hatte.

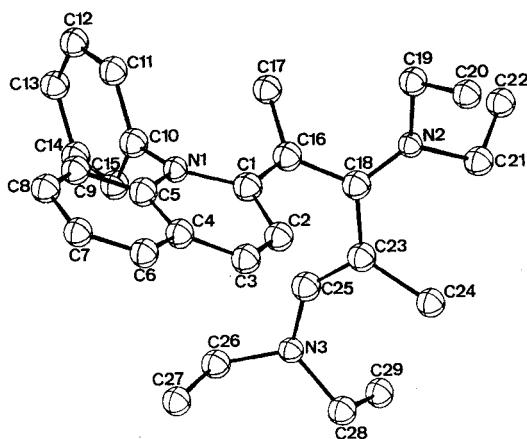


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Kations von **14** (Willkürliche Radien, die H-Atome sind weggelassen)

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Kations der Verbindung **14**, in Tab. 1 sind die Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der Sauerstoffatome, die nicht lokalisiert werden können, angegeben. Bindungslängen und -winkel im Molekül liegen im Erwartungsbereich, lediglich die C – C-Abstände C(23) – C(24) und C(26) – C(27) erscheinen zu lang (162 und 167 pm); eine Diskussion von Bindungslängen erscheint jedoch angesichts der schlechten Konvergenz der Verfeinerung wenig sinnvoll. Weitere Ergebnisse werden daher hier nicht aufgeführt.

Tab. 1. Atomkoordinaten von **14**

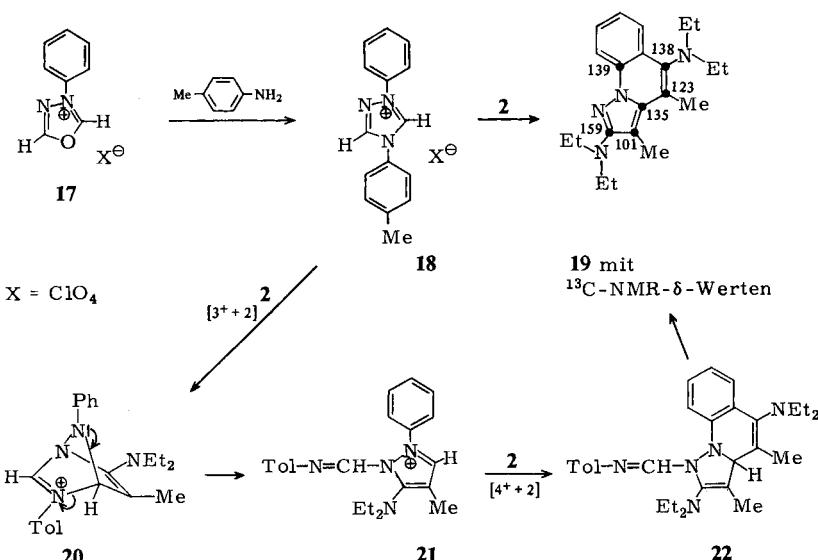
Atom	x	y	z	U
C(1)	0.0580(6)	0.4403(6)	0.3374(3)	0.106(2)
C(2)	0.5469(6)	0.3296(6)	0.5891(2)	0.056(5)
C(3)	0.5353(6)	0.3964(6)	0.6418(2)	0.053(4)
C(4)	0.5999(6)	0.4833(6)	0.6454(2)	0.059(5)
C(5)	0.6832(6)	0.5138(6)	0.5972(2)	0.057(4)
C(6)	0.6845(6)	0.4585(6)	0.5399(2)	0.061(5)
C(7)	0.7582(6)	0.6034(6)	0.5991(2)	0.079(6)
C(8)	0.8323(6)	0.6366(6)	0.5502(2)	0.084(6)
C(9)	0.8331(6)	0.5753(6)	0.4965(2)	0.067(5)
C(10)	0.7628(6)	0.4927(6)	0.4903(2)	0.059(5)
C(11)	0.5954(6)	0.3290(6)	0.4750(2)	0.050(4)
C(12)	0.6980(6)	0.2714(6)	0.4475(2)	0.059(5)
C(13)	0.6774(6)	0.2273(6)	0.3891(2)	0.105(8)
C(14)	0.5568(6)	0.2405(6)	0.3580(2)	0.105(7)
C(15)	0.4568(6)	0.2981(6)	0.3856(2)	0.082(6)
C(16)	0.4775(6)	0.3423(6)	0.4441(2)	0.058(5)
C(17)	0.4963(15)	0.2346(13)	0.5912(7)	0.052(4)
C(18)	0.5335(17)	0.1490(13)	0.5471(7)	0.061(5)
C(19)	0.4048(17)	0.2045(14)	0.6410(7)	0.056(5)
C(20)	0.5771(19)	0.1006(17)	0.6892(9)	0.084(7)
C(21)	0.6164(26)	0.1230(23)	0.7584(10)	0.125(9)
C(22)	0.3262(27)	0.0700(21)	0.7151(13)	0.127(10)
C(23)	0.3361(26)	-0.0330(23)	0.7047(14)	0.139(11)
C(24)	0.2828(20)	0.2570(16)	0.6483(8)	0.066(5)
C(25)	0.2223(19)	0.2712(15)	0.7180(8)	0.071(6)
C(26)	0.2327(16)	0.3006(13)	0.5982(8)	0.059(5)
C(27)	0.1083(18)	0.3989(15)	0.5215(9)	0.077(6)
C(28)	0.1732(19)	0.5140(18)	0.5266(10)	0.094(7)
C(29)	0.0066(19)	0.3705(15)	0.6287(9)	0.074(6)
N(1)	-0.0867(22)	0.2731(19)	0.6234(9)	0.096(7)
N(2)	0.6169(6)	0.3686(6)	0.5355(2)	0.044(3)
N(3)	0.4346(15)	0.1304(13)	0.6775(7)	0.074(5)
	0.1211(13)	0.3524(11)	0.5850(6)	0.059(4)

Reaktionen von 1,2,4-Triazoliumsalzen mit dem Inamin **2**

Das 1-Phenyl-4-*p*-tolyl-1,2,4-triazoliumsalz **18**, erhalten aus 3-Phenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat (**17**) und *p*-Toluidin, reagiert mit **2** in CH₂Cl₂ zu **19**. Dessen Struktur ist einerseits belegt durch die Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale für zwei aromatische Protonen, die infolge der *peri*-Stellungen zur Diethylaminogruppe bzw. dem Heteroring-Stickstoff entschirmt werden ($\delta = 7.9$ bzw. 8.4), andererseits durch die ¹³C-NMR-Daten (s. Formelbild sowie Lit.¹⁾).

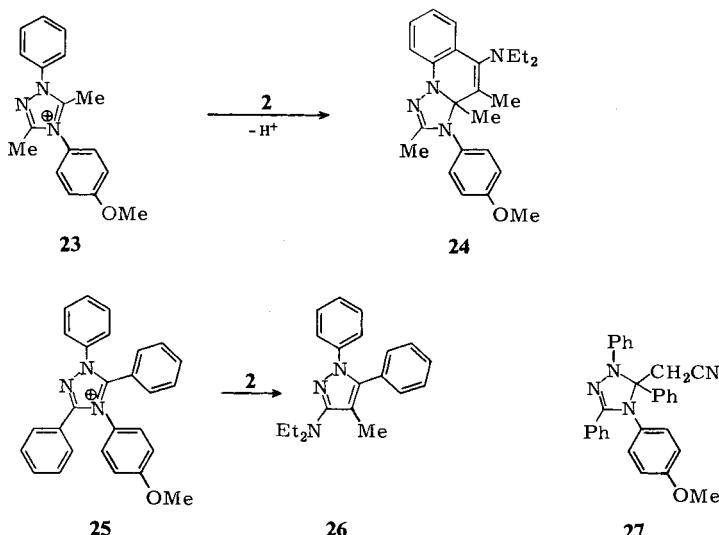
Wie bei einigen Oxadiazoliumsalzen¹⁾ tritt auch hier vermutlich eine [3⁺ + 2]-Cycloaddition des Inamins ein, der nach Öffnung des Bicyclus zu **21** in diesem Falle eine [4⁺ + 2]-Cycloaddition eines 2. Moleküls Inamin zu **22** folgt. **22** dürfte schließlich bei der Aufarbeitung aromatisieren.

Beide Typen der bei **18** beobachteten Cycloaddition ließen sich getrennt verwirklichen durch Variation der Substituenten am Triazoliumsalz. So reagiert das 4-(4-methoxyphenyl)-3,5-dimethyl-1-phenyl-substituierte Triazoliumsalz **23** mit dem Inamin



2 unter [4⁺ + 2]-Cycloaddition zu **24**. Ein Ringschluß zum Methoxyphenylkern wird nicht beobachtet. Die beiden Methylgruppen am Fünfring verhindern die koplanare Anordnung des Methoxyphenylrings.

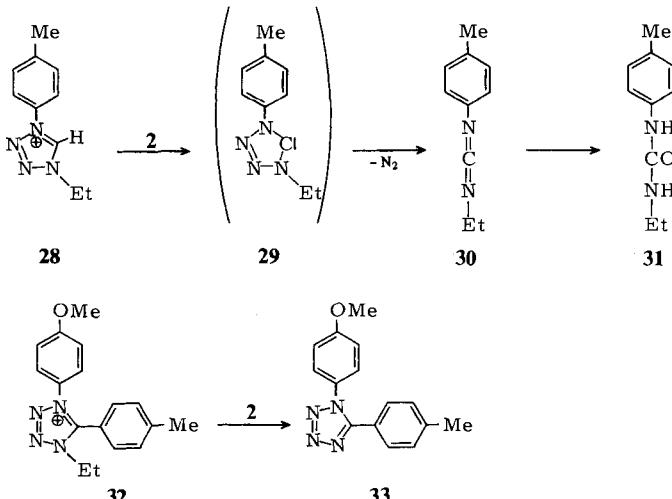
Das 4-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triphenyl-substituierte Triazoliumsalz **25** reagiert erst in siedendem DMF mit dem Inamin **2**. Unter [3⁺ + 2]-Cycloaddition und anschließender Cycloreversion entsteht das Pyrazol **26**.



Bei dem Versuch, die Reaktion in Acetonitril als Lösungsmittel durchzuführen, bildete sich aus **25** und dem Solvens in Gegenwart der Base **2** das Mannich-Produkt **27**.

Reaktionen von Tetrazoliumsalzen

Das Tetrazoliumsalz **28** wird vom Inamin **2** nicht nucleophil angegriffen, sondern deprotoniert.



Die entstehenden Carben-Ylid-Spezies **29** cycloeliminiert Stickstoff unter Bildung von Ethyltolylcarbodiimid (**30**)⁹⁾, das u.a. durch Überführung in **31** identifiziert wurde. Gibt man keine Möglichkeit zu einer Deprotonierung, z.B. durch einen Tolylsubstituenten in der 5-Stellung des Tetrazoliumsalzes **32**, so beobachtet man statt eines nucleophilen Angriffs des Inamins **2** an C-5 des Ringes eine Desethylierung zum Tetrazol **33**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257 und 225. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM-390, Bruker WH 270 (TMS als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20, in [D₆]DMSO oder CDCl₃. – UV-Spektren: Beckman DK-2A. – Schmp.: Büchi SMP 20. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts. – SC: Kieselgel, Korngröße 0.15 – 0.30 mm.

1-Phenylchinolinium-perchlorat (4): Die Darstellung erfolgte nach Lit.⁴⁾ mit 60% Ausbeute. Schmp. 155 – 156 °C (Lit.⁴⁾ 157 °C). – ¹H-NMR₉₀ ([D₆]DMSO): δ = 7.65 (d_{br}, J = 9 Hz; 8-H), 7.87 (s; 5H), 8.14 (m, 6- und 7-H), 8.33 (t, J = 9 Hz; 3-H), 8.63 (dd, J = 9 und 1.5 Hz; 5-H), 9.51 (dd, J = 9 und 1.5 Hz; 4-H), 9.62 (dd, J = 9 und 1.5 Hz; 2-H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 119.6, 122.0, 126.6 (2C), 129.4, 129.9 (2C), 130.3 (3C), 131.4, 135.9, 139.9, 148.5, 150.3.

7,9-Diethoxy-5-phenylphenanthridinium-perchlorat (6): 3.057 g (10 mmol) **4** und 1.38 g (11 mmol) Keten-diethylacetal (**5**) werden in 50 ml absol. Acetonitril 24 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 450 g Kieselgel mit

Ether/Aceton (6:4) chromatographiert. Ausb. 1.24 g (27%), Schmp. 258 °C (aus CHCl₃). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.60 (t; J = 7 Hz, CH₃), 1.64 (t; J = 7 Hz, CH₃), 4.4 (q; J = 7 Hz, CH₂), 4.45 (q; J = 7 Hz, CH₂), 7.16 (d; J = 1.5 Hz, 1H), 7.44 (dd; J = 8 und 1.5 Hz, 1H), 7.82 (m_c; 5H), 7.99 (qui, d; J = 8 und 1.5 Hz, 2H), 8.10 (d; J = 1.5 Hz, 1H), 9.21 (dd; J = 8 und 1.5 Hz, 1H), 9.7 (s, 1H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.0 (q; CH₃), 14.2 (q; CH₃), 65.7 (t, 2CH₂), 98.1 (d; CH), 101.3 (d; CH), 110.4 (s; C), 120.16 (d; CH), 124.1 (d; CH), 125.4 (d; CH), 127.2 (d; 2CH), 129.2 (d; CH), 130.2 (d, 2CH), 131.1 (s; C), 132.3 (d; CH), 135.4 (s; C), 138.3 (s; C), 140.3 (s; C), 147.8 (d; CH), 161.1 (s; C), 169.2 (s; C). – MS: m/e = 344 (3.5%, M – ClO₄), 315 (100, – C₂H₅), 300 (3.5, – OC₂H₄), 287 (5), 258 (15.8).

[C₂₃H₂₂NO₂]ClO₄ (443.9) Ber. C 62.24 H 5.00 N 3.16 Gef. C 62.10 H 4.91 N 3.06

7,9-Diethoxy-5,6-dihydro-5-phenylphenanthridin (11): 90 mg (0.20 mmol) **6** in 10 ml Ethanol werden mit 42 mg (0.11 mmol) NaBH₄ $\frac{1}{2}$ h gerührt, anschließend wird Ethanol abgezogen, der Rückstand mit 3 ml Wasser versetzt, ausgeethert, die Etherphase getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 45 mg (65%), Schmp. 126 °C. – ¹H-NMR₂₇₀ (CDCl₃): δ = 1.39 (t; J = 7 Hz, CH₃), 1.45 (t; J = 7 Hz, CH₃), 4.01 (q; J = 7 Hz, CH₂), 4.11 (q; J = 7 Hz, CH₂), 4.71 (s; CH₂), 6.41 (d; J = 2 Hz, 1H), 6.88 (dd; J = 8 und 1.5 Hz, 2H), 6.92 (td; J = 8 und 1.5 Hz, 1H), 7.08 (td; J = 8 und 1.5 Hz, 2H), 7.28 (dd; J = 7.5 und 1.5 Hz, 1H), 7.30 (d; J = 2 Hz, 1H), 7.36 (td; J = 7.5 und 1.5 Hz, 2H), 7.69 (dd; J = 7.5 und 1.5 Hz, 1H). – MS: m/e = 345 (18%, M⁺), 344 (37), 316 (100, M – C₂H₅).

C₂₃H₂₃NO₂ (345.4) Ber. C 79.97 H 6.71 N 4.05 Gef. C 79.72 H 6.74 N 4.13

{3-(Diethylamino)-1-[1-(1,2-dihydro-1-phenyl-2-chinolinyliden)ethyl]-2-methyl-2-propenyliden}diethylammonium-perchlorat (14): Zu einer Suspension von 3.057 g (10 mmol) **4** in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 2.22 g (20 mmol) Inamin **2** in 10 ml CH₂Cl₂ getropft, 8 h bei Raumtemp. stehengelassen und nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. an 300 g Kieselgel mit Essigester/Aceton-Gemischen steigender Polarität chromatographiert. Ausb. 1.84 g (35%) rote Kristalle (aus Essigester), Schmp. 143 °C. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 379 (4.07), 482 nm (4.13). – ¹H-NMR₂₇₀ (CDCl₃): δ = 1.17 (s; CH₃), 1.19 (t; J = 7 Hz, 2CH₃), 1.23 (t; J = 7 Hz, 2CH₃), 2.04 (s; CH₃), 3.38 (q; J = 7 Hz, 2CH₂), 3.52 (q; J = 7 Hz, 2CH₂), 6.57 (d_{br}; 2H), 7.03 (s; 1H), 7.04 – 7.19 (m; 3H), 7.32 – 7.37 (m; 3H), 7.52 – 7.66 (m; 3H). – ¹H-NMR₂₇₀ (CF₃CO₂D, 320 K): δ = 1.29 (t; J = 7 Hz, 2CH₃), 1.44 (t; J = 7 Hz, 2CH₃), 1.99 (s; CH₃), 2.11 (s; CH₃), 3.56 (q; J = 7 Hz, CH₂), 3.57 (q; J = 7 Hz, CH₂), 3.72 (q, J = 7 Hz, CH₂), 3.73 (q; J = 7 Hz, CH₂), 7.06 (s; CH), 7.28 (d_{br}; CH), 7.54 (d_{br}; CH), 7.70 – 7.77 (m; 1H), 7.95 – 8.17 (m; 5H), 8.46 (d_{br}; CH), 8.53 (d; CH), 9.42 (d; CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.6 (q; 2CH₃), 15.6 (q; 2CH₃), 17.3 (q; CH₃), 20.2 (q; CH₃), 47.2, 48.8 (je 1 t; 4CH₂), 102.6 (s; 1C), 103.3 (s; 1C), 115.4 (d; 1CH), 122.6 (d; 1CH), 123.2 (d, 1CH), 125.3 (s; 1C), 127.9 (d; 1CH), 129.4 (d; 1CH), 130.0 (d; 2CH), 130.2 (d; 2CH), 130.4 (d; 2CH), 141.4 (s; 1C), 142.1 (s; 1C), 152.7 (s; =C≡N), 157.8 (d; =CH – N), 183.1 (s; >C=≡N<). – MS_{FD}: m/e = 529/527 (3 bzw. 9%, M⁺), 428 (100; M – ClO₄).

[C₂₉H₃₆N₃]ClO₄ (528.1) Ber. C 65.96 H 7.25 N 7.96 Gef. C 66.30 H 7.31 N 7.58

4-(4-Methylphenyl)-1-phenyl-1,2,4-triazolium-perchlorat (18)⁵⁾: 6.15 g (25 mmol) 3-Phenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat (**17**)⁶⁾ werden mit 5.35 g (50 mmol) p-Toluidin analog zu Lit.⁷⁾ in 50 ml Eisessig 15 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 6.25 g (75%) **18** in farblosen Nadeln. Schmp. 246 – 247 °C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.50 (s; CH₃), 7.57, 7.83 (AA'BB'-Spektrum, J = 8 Hz, 4H), 7.7 – 7.9 (m; 3H), 7.80 (s; 1H), 8.07 (dd; J = 8 und 1.5 Hz, 2H), 10.0 (s; 1H).

[C₁₅H₁₄N₃]ClO₄ (335.8) Ber. C 53.66 H 4.20 N 12.52 Gef. C 53.41 H 4.22 N 12.60

N,N,N',N'-Tetraethyl-3,4-dimethylpyrazolo[1,5-a]chinolin-2,5-diamin (**19**): Zu 1.6 g (5.0 mmol) **18** in 30 ml absol. CH₂Cl₂ werden unter Eiskühlung 1.66 g (15 mmol) Inamin **2** in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Dann wird noch 4 h gerührt. Bei anschließender Zugabe von 100 ml Diethylether scheidet sich ein Öl ab. Die überstehende Lösung wird dekantiert, eingeengt und der Rückstand (400 mg) an 30 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:9) chromatographiert. Die als erstes eluierte gelbe Zone (180 mg) ergibt nach erneuter SC mit Ether/Petrolether (0.5:9.5) 135 mg (0.8%) reines **19** als gelbes Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 2CH₃), 1.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 2CH₃), 2.38 (s; CH₃), 2.56 (s; CH₃), 3.23 (q, *J* = 7.5 Hz, 2CH₂), 3.30 (q; *J* = 7.5 Hz, 2CH₂), 7.20 (td, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H), 7.34 (td, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H), 7.91 (dd, *J* = 8 und 1.5 Hz, 1H), 8.41 (dd, *J* = 8 und 1.5 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.4 (q, CH₃), 13.0 (q, 2CH₃), 14.9 (q, 2CH₃), 15.4 (q, CH₃), 46.2 (t, 2CH₂), 48.5 (t, 2CH₂), 100.6 (s, C-3), 115, 122.3, 125.4, 127.6 (je 1d, C-6, 7, 8, 9), 123.5 (s, C-4), 125.7 (s, C-5a), 135.0 (s, C-3a), 137.9 (s, C-5), 139.1 (s, C-10), 159.5 (s, C-2). – MS: *m/e* = 338 (91%, M⁺), 323 (100), 309 (41), 295 (26), 279 (20).

C₂₁H₃₀N₄ (338.5) Ber. C 74.51 H 8.93 N 16.55 Gef. C 74.72 H 8.72 N 16.51

4-(4-Methoxyphenyl)-3,5-dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolium-perchlorat (**23**): 2.75 g (10 mmol) 2,5-Dimethyl-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat⁶⁾ und 1.85 g (15 mmol) 4-Methoxyanilin werden in 25 ml Eisessig 15 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 3.0 g (80%) **23**. Schmp. 237°C (aus Methanol). – ¹H-NMR₉₀ ([D₆]DMSO): δ = 2.44 (s; CH₃), 2.52 (s; CH₃), 4.91 (s; OCH₃), 7.32, 7.61 (AA'BB'-System; 4H), 7.79 (s; 5H).

[C₁₇H₁₈N₃O]ClO₄ (379.8) Ber. C 53.76 H 4.78 N 11.06 Gef. C 53.47 H 4.72 N 10.92

N,N-Diethyl-3-(4-methoxyphenyl)-2,3a,4-trimethyl-3aH-[1,2,4]triazolo[1,5-a]chinolin-5-amin (**24**): Zu 1.9 g (5.0 mmol) **23** in 25 ml absol. CH₂Cl₂ werden unter Eiskühlung 1.11 g (10 mmol) Inamin **2** in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wird 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen, dann das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 300 g Kieselgel mit Ether/Aceton (7:3) chromatographiert. Die ersten Fraktionen (300 ml) werden eingeengt, und der Rückstand (800 mg) wird an 80 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:1) erneut getrennt. Als einheitliche Fraktion erhält man 172 mg (0.9%) **24**, das nach dreimaliger Kristallisation aus CH₂Cl₂ + Cyclohexan bei 106°C schmilzt. – ¹H-NMR₉₀ (CDCl₃): δ = 1.10 (t, *J* = 7.5 Hz; 2CH₃), 1.25 (s; CH₃), 2.16 (s; CH₃), 2.20 (s; CH₃), 3.18 (q, *J* = 7.5 Hz; 2CH₂), 3.86 (s; OCH₃), 7.03, 7.30 (AA'BB'-System, *J* = 9 Hz; 4H), 7.30 (td, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H), 7.41 (td, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H), 8.04 (dd, *J* = 8 und 1.5 Hz; 2H). – MS: *m/e* = 390 (2%, M⁺), 282 (100, M – C₇H₈O).

C₂₄H₃₀N₄O (390.5) Ber. C 73.81 H 7.74 N 14.35 Gef. C 73.80 H 7.75 N 14.60

4-(4-Methoxyphenyl)-1,3,5-triphenyl-1,2,4-triazolium-perchlorat (**25**): 20 g (50 mmol) 2,3,5-Triphenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat⁶⁾ und 9.22 g (75 mmol) *p*-Anisidin werden in 100 ml Eisessig 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kristallisieren durch Zugabe von Ether 7.05 g (30%) **25**, Schmp. 262°C (aus Methanol). – ¹H-NMR₉₀ ([D₆]DMSO): δ = 3.80 (s; OCH₃), 7.06 (d, *J* = 9 Hz; 2H), 7.50 – 7.67 (m; 17H).

[C₂₇H₂₂N₃O]ClO₄ (503.9) Ber. C 64.35 H 4.40 N 8.34 Gef. C 64.08 H 4.36 N 8.44

N,N-Diethyl-4-methyl-1,5-diphenyl-3-pyrazolamin (**26**): 1.0 g (2.2 mmol) **25** und 0.488 g (4.4 mmol) Inamin **2** werden in 20 ml DMF in Stickstoffatmosphäre 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser versetzt und mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Dabei fallen 450 mg Ausgangsverbindung **25** aus und werden abgetrennt. Die Chloroformphase wird getrocknet, i.Vak. eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (2:8) chromatographiert. Als Hauptprodukt werden 110 mg (30%) **26** isoliert. Reinigung durch Kugelrohrdestillation (80°C, 7 · 10⁻² Torr). – ¹H-NMR₉₀ (CDCl₃): δ = 1.20 (t, *J* = 7.5 Hz; 2CH₃), 2.0 (s;

CH_3), 3.31 (q, $J = 7.5$ Hz; 2 CH_2), 7.13–7.34 (m; 10H). – MS: $m/e = 305$ (52%, M^+), 290 (100, M – CH_3), 276 (35; M – C_2H_5), 261 (28; M – C_3H_8), 232 (41; M – NEt_2 , – H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (305.4) Ber. C 78.65 H 7.59 N 13.76 Gef. C 78.42 H 7.63 N 13.59

4,5-Dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triphenyl-1H-1,2,4-triazol-5-acetonitril (27): 2.30 g (5.0 mmol) **25** und 1.1 g (10 mmol) Inamin **2** werden in 30 ml absol. Acetonitril unter Stickstoff 4 Tage unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 300 g Kieselgel mit Ether/Aceton (8.5:1.5) chromatographiert. Aus der ersten Hauptfraktion (nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. 950 mg) kristallisieren bei Zugabe von CH_2Cl_2 280 mg (13%) **27** vom Schmp. 159 °C (aus CH_2Cl_2 + Cyclohexan). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.10, 3.51$ (AB-System, $J = 16.5$ Hz; CH_2), 3.68 (s; OCH_3), 6.60, 6.77 (AA'BB'-System, $J = 9$ Hz; 4H), 7.07–7.53 (m; 15H). – MS: $m/e = 444$ (2.4%, M^+), 404 (100, M – CH_2CN), 389 (4, M – CH_2CN , – CH_3), 360 (9), 328 (7), 210 (20), 180 (22).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ (444.5) Ber. C 78.36 H 5.44 N 12.60 Gef. C 78.34 H 5.66 N 11.94

Reaktion von 1-Ethyl-4-(4-methylphenyl)tetrazolium-tetrafluoroborat (28) mit Inamin 2

28 wurde erhalten durch Umsetzung von *N*-Formyl-*p*-toluidin mit PCl_5 und N_3H zu 1-(4-Methylphenyl)tetrazol⁸⁾ und anschließende Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat⁹⁾. Schmp. 194–196 °C (Lit.⁹⁾ nicht angegeben). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.67$ (t, $J = 7.5$ Hz; CH_3), 2.48 (s; CH_3), 4.86 (q, $J = 7.5$ Hz; CH_2), 7.57, 7.86 (AA'BB'-System, $J = 9$ Hz; 4H), 11.87 (s; CH).

Zu einer Suspension von 2.76 g (10 mmol) **28** in 30 ml CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung 2.22 g (20 mmol) Inamin **2** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 Tagen Stehenlassen bei Raumtemp. wird eingeengt und der Rückstand an 300 g Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ether 8:2). Als erste Substanz wird *Ethyl(4-methylphenyl)carbodiimid* (**30**), 850 mg (53%), eluiert. – IR (CHCl_3): 2115 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (t, $J = 7.5$ Hz; CH_3), 2.27 (s; CH_3), 3.36 (q, $J = 7.5$ Hz; CH_2), 7.0 (s; 4H).

Säurekatalysierte Addition von Wasser an **30** ergibt *N-Ethyl-N'-(4-methylphenyl)harnstoff* (**31**), Schmp. 143 °C (Lit.¹⁰⁾ 143 °C). – IR (CHCl_3): 1650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CDCl_3): $\delta = 1.06$ (t, $J = 7.5$ Hz; CH_3), 2.27 (s; CH_3), 3.20 (qui, $J = 7.5$ Hz; CH_2), 5.70 (t, $J = 6$ Hz; NH), 7.02, 7.16 (AA'BB'-System, $J = 9$ Hz; 4H), 7.56 (s; NH).

1-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-methylphenyl)-1H-tetrazol (33): *p*-Toluylsäure-4-methoxyanilid wird analog Lit.⁸⁾ mit PCl_5 in Toluol in das Imidoylchlorid übergeführt und anschließend mit N_3H in Toluol in **33** umgewandelt. Ausb. 63%, Schmp. 134 °C. – $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s; CH_3), 3.90 (s; OCH_3), 7.02, 7.31 (AA'BB'-System; 4H), 7.20, 7.50 (AA'BB'-System; 4H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (266.3) Ber. C 67.65 H 5.30 N 21.04 Gef. C 67.55 H 5.28 N 21.21

1-Ethyl-4-(4-methoxyphenyl)-5-(4-methylphenyl)tetrazolium-tetrafluoroborat (32): 12.0 g (45 mmol) **33**, gelöst in 120 ml absol. CH_2Cl_2 , werden mit einer Lösung von 12.8 g (67.5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt und 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 20 ml Ethanol aufgenommen und zur Kristallisation stehengelassen. 9.2 g Rohprodukt werden aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 6.8 g (41%), Schmp. 154–155 °C. – $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (t, 7.5 Hz; CH_3), 2.36 (s; CH_3), 3.83 (s; OCH_3), 4.91 (q, $J = 7.5$ Hz; CH_2), 6.93, 7.46 (AA'BB'-System, $J = 9$ Hz; 4H), 7.17, 7.58 (AA'BB'-System, $J = 9$ Hz; 4H).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}] \text{BF}_4$ (382.2) Ber. C 53.43 H 5.01 N 14.66 Gef. C 53.27 H 5.00 N 14.41

Reaktion von 32 mit 2 zu 33: 1.9 g (5.0 mmol) **32** in 20 ml DMF werden mit 1.1 g (10 mmol) Inamin **2** in 10 ml DMF vereinigt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit CHCl_3 verdünnt und das DMF mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknen der Chloroformphase

(MgSO₄) wird an 250 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (1 : 1) chromatographiert. Aus der Hauptfraktion werden 1.1 g rohes **33** isoliert. Nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Cyclohexan Ausb. 410 mg (31%), Schmp. 134°C. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem des oben erhaltenen **33** überein.

- 1) H. Franke, H. Graßhoff und G. Scherowsky, Chem. Ber. **112**, 3623 (1979).
- 2) Ein Alternativangriff an C-2 ist in einem vorgelagerten Gleichgewicht vorstellbar.
- 3) R. Fuks, G. S. D. King und H. G. Viehe, Angew. Chem. **81**, 702 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 675 (1969).
- 4) N. F. Stadnichuk, G. T. Pilyngin und O. E. Petrenko, J. General Chem. USSR **1970**, 1818 [Chem. Abstr. **74**, 7629t (1971)].
- 5) Das **18**-Tetrafluoroborat wurde auf einem anderen Weg erhalten von Th. Eicher, S. Hüning, H. Hansen und P. Nikolaus, Chem. Ber. **102**, 3159 (1969).
- 6) G. V. Boyd und S. R. Dando, J. Chem. Soc. C **1970**, 1397.
- 7) G. V. Boyd und A. J. Summers, J. Chem. Soc. C **1971**, 400.
- 8) R. G. Fallon und R. M. Herbst, J. Org. Chem. **22**, 933 (1957).
- 9) A. C. Rochat und R. A. Olofson, Tetrahedron Lett. **1969**, 3377.
- 10) J. R. Robinson, Can. J. Chem. **32**, 557 (1954).

[117/82]