

3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazole, Untersuchung des Bildungswegs durch Röntgenstrukturanalyse und Molecular Modelling

Hermann Graf* und Gerhard Klebe

Zentrales Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft,
Abt. Forschung Pflanzenschutz und Abt. Physikalische und Verfahrenschemeie,
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen/Rhein

Eingegangen am 16. Dezember 1986

ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenone (**6a–l**), die im Acetophenon-Teil elektronenanziehende Substituenten tragen, reagieren mit 3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol (**2**) zu monocyclischen Substitutionsprodukten, den ω -(3-Amino-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenonen (**7a–l**). Letztere liefern glatt die bicyclischen 3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazole (**8a–l**). Mit 5-Amino-3-methyl-1*H*-pyrazol (**14**) und 5-Aminotetrazol (**19**) anstelle von **2** nimmt die Reaktion jeweils einen anderen Verlauf. Die unterschiedlichen Reaktionswege werden anhand von Röntgenstrukturanalysen und Molecular Modelling diskutiert.

Im Rahmen unserer Suche nach fungizid wirksamen Substanzen interessierten wir uns für die kürzlich von Shawali et al.¹⁾ beschriebenen Imidazo[1,2-*b*]triazole **3a** und **3b**, die durch Umsetzung von ω -Chlor- ω -(phenylhydrazono)aceton (**1a**) bzw. ω -Brom- ω -(phenylhydrazono)acetophenon (**1b**) mit 3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol (**2**) zugänglich sein sollen. **1a** und **1b** sind nach dem von Favrel²⁾ angegebenen Verfahren erhältlich, jedoch erwies sich die Reinigung der anfallenden Rohprodukte als sehr verlustreich. Wir verwendeten daher ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **6a–l** mit elektronenanziehenden Substituenten im Phenylkern des Acetophenon-Teils, die im Gegensatz zu **1a** und **1b** in guten bis sehr guten Ausbeuten herzustellen sind.

Die Umsetzung der ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **6a–l** mit **2** in siedendem Ethanol in Anwesenheit von Triethylamin, wie in Lit.¹⁾ beschrieben, lieferte jedoch nicht die zu **3b** analogen Ringschlußprodukte, sondern die ω -(3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **7a–l**. Bemerkenswerterweise tritt die Verknüpfung mit dem 4-Stickstoffatom des Triazolkerns von **2** ein. Die ebenfalls denkbare Bindung über die Amino-Gruppe von **2** konnte durch die ¹H-NMR-Spektren ausgeschlossen werden, die auch in Frage kommende Bindung am 1-Stickstoffatom von **2** durch eine an **7a** vorgenommene Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1).

Ergänzend sei angefügt, daß 1,2,4-Triazol (**9**) mit dem Chlorketon **6a** unter den gleichen Bedingungen wie oben ebenfalls am 4-Stickstoffatom reagiert, also das Substitutionsprodukt **10** ergibt. Dies läßt sich zweifelsfrei dem ¹H-NMR-Spektrum von **10** entnehmen, das nur ein Signal bei $\delta = 8.83$ für die beiden Triazolring-Protonen zeigt.

3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazoles, Investigation of the Reaction Pathway by X-Ray Analysis and Molecular Modelling

ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenones (**6a–l**) with electron-withdrawing substituents in the acetophenone moiety react with 3-amino-4*H*-1,2,4-triazole (**2**) to form monocyclic substitution products, ω -(3-amino-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenones (**7a–l**). The latter yield bicyclic 3-aryl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazoles (**8a–l**). With 5-amino-3-methyl-1*H*-pyrazole (**14**) or 5-aminotetrazole (**19**) instead of **2**, the reaction takes another course in each case. The differing reaction pathways are discussed by means of X-ray analysis and molecular modelling.

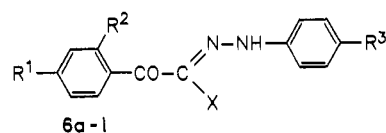
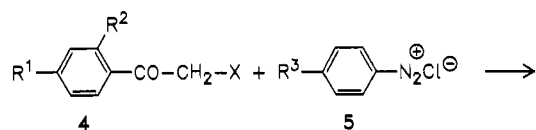
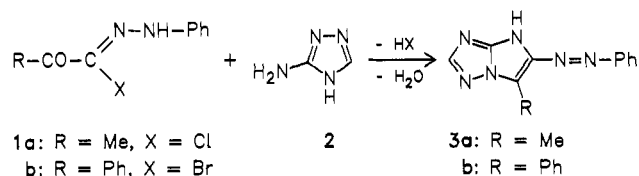
Bei Erhalt des Substitutionsprodukts **7a** vermuteten wir zunächst, daß die angewendete Reaktionszeit zu kurz bzw. die Reaktionstemperatur zu niedrig für einen zu dem erwarteten Imidazo[2,1-*c*]triazol **11** führenden Ringschluß unter Wasseraustritt sei und erhitzen **7a** längere Zeit in siedendem DMF. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung wies auf einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf hin; einer der Flecke im DC besaß den gleichen *R_f*-Wert wie der des weiter unten erhaltenen **8a**.

Zu einem einheitlichen Produkt **8a** gelangten wir, als wir **7a** einige Stunden in siedendem Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat hielten. Im DC fiel ein im Vergleich zu **7a** weniger polarer, stark fluoreszierender Fleck auf. Elementaranalyse und Massenspektrum zeigten, daß **7a** unter Verlust von Ammoniak und nicht von Wasser oder, wie auch denkbar, von Chlorwasserstoff cyclisiert hatte. Die Strukturen **11** und **12** konnten somit ausgeschlossen werden.

¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektren ließen als mögliche Strukturen das [1,2,4]Triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazol **8a** und das [3,2-*c*]-Ringverknüpfungsisomere **13** zu; letzteres ist bei Kenntnis der Verknüpfung über das 4-Stickstoffatom des Triazol-Teils bei **7a** weniger wahrscheinlich, jedoch hätte unter den sauren Reaktionsbedingungen eine Umlagerung vom Dimroth-Typ³⁾ eintreten können. Eine Röntgenstrukturanalyse erbrachte auch hier letzte Klarheit (Abb. 2). Die Bindungslängen stehen in Einklang mit dem Strukturvorschlag **8a**.

Wir führten die Reaktion noch an einer Reihe weiterer Beispiele (**7b–l** bzw. **8b–l**) durch. Aufgrund der spektroskopischen Daten, insbesondere der ¹³C-NMR-Verschie-

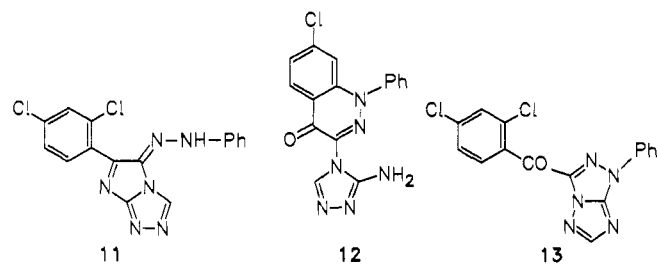
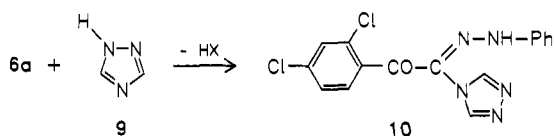
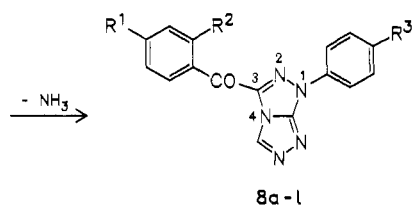
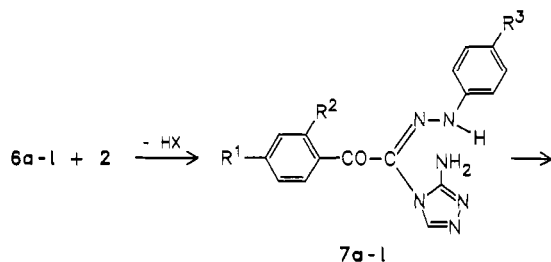
bungen (siehe Tab. 16 im Exp. Teil), steht ein analoger Reaktionsverlauf außer Zweifel.



6-8	R ¹	R ²	R ³	X [*]
a	Cl	Cl	H	Cl
b	Cl	Cl	Cl	Cl
c	Cl	Cl	Et	Cl
d	Cl	Cl	F	Cl
e	Cl	Cl	Br	Cl
f	Cl	Cl	OMe	Cl

6-8	R ¹	R ²	R ³	X [*]
g	Cl	Cl	Bu	Cl
h	Cl	Cl	tBu	Cl
i	Cl	Cl	MeS	Cl
k	F	H	Cl	Cl
l	NO ₂	H	Cl	Br

^{*})Für 6a-l



Unseres Wissens berichtet die Literatur⁴⁾ nur über [1,2,3]-Triazolo[4,5-d][1,2,3]triazole⁵⁾, [1,2,4]Triazolo[3,2-c][1,2,4]triazole⁶⁾, [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazole⁷⁾ sowie [1,2,4]Triazolo[1,5-c]-[1,2,4]triazole^{8b)}.

Wir prüften auch, ob sich die mit 3-Amino-4H-1,2,4-triazol (2) gewonnenen Ergebnisse auf 5-Amino-3-methyl-1H-pyrazol (14) übertragen lassen. Im ersten Schritt (Triethylamin/Ethanol, 40°C) erhielten wir ein Gemisch der Stellungsisomeren, monocyclischen Substitutionsprodukte 15 und 16, die sich säulenchromatographisch, allerdings unter Verlusten, trennen ließen. 14 hatte demnach mit 6a unter Angriff entweder des 1- oder des 2-Ringstickstoffatoms reagiert.

Unterwarf man 15 und 16 jeweils getrennt den Cyclisierungsbedingungen (siedender Eisessig/Natriumacetat), so cyclisierte nur 15, nicht aber 16 zum Bicyclus 17.

Aus Analysen- und MS-Daten war ersichtlich, daß nun der Ringschluß unter Wasseraustritt erfolgt war und das Imidazo[1,2-b]pyrazol 17 lieferte. Unter forcierten Reaktionsbedingungen (Triethylamin/siedendes Ethanol) gelangten wir, ausgehend von 6a und 14, auch direkt zum Bicyclus 17, allerdings im Gemisch mit 15 und vermutlich auch 16 (letzteres nicht isoliert).

Eine analoge Cyclisierung mit 3-Amino-5-phenylpyrazol erwähnten bereits Shawali und Párkányi^{8a)}, jedoch formulierten diese Autoren den Bicyclus als 3-Aryl-2-aryldiazo-1H-Verbindung im Gegensatz zur 2-Aryl-3-aryldiazo-Verbindung 17.

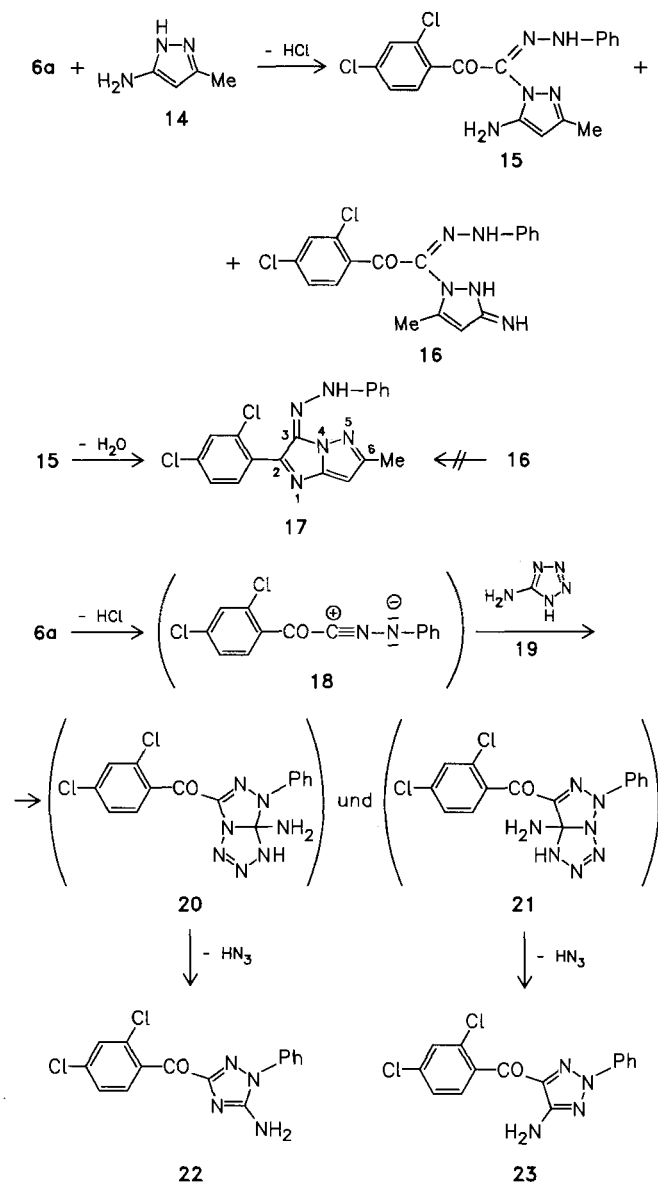
Zur Absicherung führten wir von der monocyclischen Zwischenstufe 15 ebenfalls eine Röntgenstrukturbestimmung aus (Abb. 3), die die angenommene Struktur bestätigte. 5-Amino-3-methyl-1H-pyrazol (14) reagiert demnach mit dem ω-Chlor-ω-(phenylhydrazono)acetophenon 6a zuerst unter Substitution des Chloratoms; dieser nachgeschaltet ist der Ringschluß unter Wasseraustritt.

Die schlechte Zugänglichkeit von 15 ließ uns von der Synthese weiterer Beispiele absehen.

Des weiteren setzten wir 6a auch mit 5-Aminotetrazol (19) um und fanden wiederum einen anderen Reaktionsverlauf. In siedendem Ethanol in Anwesenheit von Triethylamin erhielten wir das 5-Amino-1H-triazol 22. Das Reaktionsgemisch zeigte im ¹H-NMR-Spektrum eine Mindermengenkompone mit geringfügig gegenüber 22 verschobenen Signallagen; vermutlich entstand auch das zu 22 stellungsisomere Derivat 23. Umlösen des Rohgemisches aus Eisessig ergab reines 22.

Die Entstehung von 22 läßt sich über die Reaktionsfolge 6a → 18 → 20 → 22 deuten: zunächst entsteht aus 6a durch Chlorwasserstoff-Eliminierung das Nitril-imin 18, das 1,3-dipolar an die der Amino-Gruppe benachbarte CN-Doppelbindung von 19 addiert. Das intermediär gebildete Cycloaddukt 20 stabilisiert sich durch 1,3-dipolare Cycloreversion, nun unter Austritt von Stickstoffwasserstoffsäure, zum Monocyclus 22. Die Bildung von 23 ist vermutlich auf mangelnde Regioselektivität bei der Cycloaddition zurückzuführen; die (hypothetische) Zwischenstufe 21 sollte dann 23 ergeben. Das ω-Chlor-ω-(phenylhydrazono)acetophenon 6a ließ sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht

mit Cyanamid zur Reaktion bringen; außer einem schwachen Fleck im Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches mit dem gleichen R_f -Wert wie **22** zeigte sich kein Hinweis auf eine eingetretene Cycloaddition.



Kristallstrukturen

Die Bindungsabstände und -winkel in den Kristallstrukturen von **8a**, **7a** und **15** sind in den Tabellen 1–3 mit der in den Abb. 1–3 angeführten Numerierung aufgeführt.

Die drei im Triazolo-triazol **8a** (Abb. 2) anhand der Lewis-Formeln als Doppelbindungen ausgewiesenen Verknüpfungen sind im Mittel [131(1) pm] um 5 pm kürzer als die fünf C–N-Einfachbindungen [136(2) pm]. Von einer besten Ebene durch die Atome des Stickstoff-Bicyclus ($\Delta_{\max} = 2$ pm) weichen der unsubstituierte Phenylring in 1-Stellung und das Carbonyl-C-Atom des 3-Aroylrestes nur geringfügig ab. Eine Ebene durch den 2,4-Dichlorphenylring des 3-Aroylrestes ist um 42,8° gegenüber der Ebene durch das Triazolo-triazol-System und den 1-Phenylring verdreht. Im

Kristall sind die Moleküle so gepackt, daß jeweils zwei Dichlorphenylringe mit einem Abstand von ca. 370 pm gegenübereinander geschichtet sind.

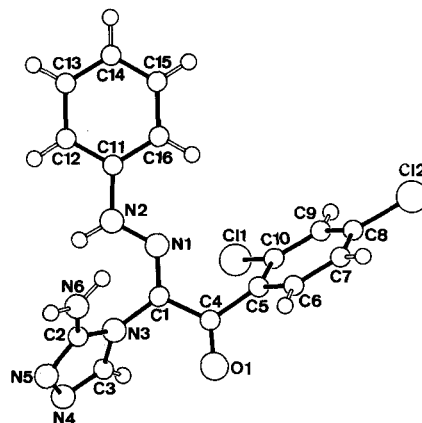


Abb. 1. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **7a**

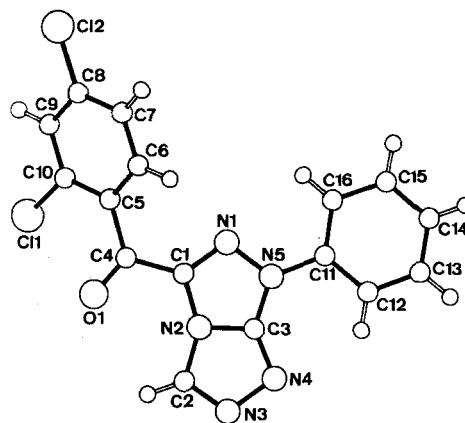


Abb. 2. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **8a**

Tab. 1. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **8a**, in Klammern Standardabweichungen

C1(1)–C(10)	172.2(4)	C1(2)–C(8)	173.2(5)
C(1)–C(4)	147.3(10)	C(1)–N(1)	130.3(6)
C(1)–N(2)	137.9(6)	C(2)–N(2)	137.6(4)
C(2)–N(3)	129.9(10)	C(3)–N(2)	134.4(9)
C(3)–N(4)	131.6(7)	C(3)–N(5)	136.4(4)
C(4)–C(5)	148.5(7)	C(4)–O(1)	121.6(4)
C(11)–N(5)	142.0(7)	N(1)–N(5)	137.2(8)
N(3)–N(4)	140.7(6)		
C(4)–C(1)–N(1)	128.7(4)	C(4)–C(1)–N(2)	120.8(4)
N(1)–C(1)–N(2)	110.3(6)	N(2)–C(2)–N(3)	109.2(5)
N(2)–C(3)–N(4)	113.5(3)	N(2)–C(3)–N(5)	106.8(5)
N(4)–C(3)–N(5)	139.6(6)	C(1)–C(4)–C(5)	119.9(4)
C(1)–C(4)–O(1)	116.4(4)	C(5)–C(4)–O(1)	123.7(6)
C(1)–N(1)–N(5)	106.7(4)	C(1)–N(2)–C(2)	148.5(6)
C(1)–N(2)–C(3)	107.2(3)	C(2)–N(2)–C(3)	104.3(5)
C(2)–N(3)–N(4)	109.6(4)	C(3)–N(4)–N(3)	103.3(5)
C(3)–N(5)–C(11)	129.2(5)	C(3)–N(5)–N(1)	109.1(4)
C(11)–N(5)–N(1)	121.7(3)		

Im Triazolyl-phenylhydrazono-acetophenon **7a** (Abb. 1) besitzen die Atome des Hydrazon-Teils (O1, C4, C1, N1, N2) einen weitgehend planaren Aufbau ($\Delta_{\max} = 5$ pm). Mit einer Ebene durch diese Atome schließt die Triazolring-Ebene einen Winkel von 71,5° ein, die 2,4-Dichlorphenyl-

ring-Ebene mit ersterer einen Winkel von 61.4° . Der Torsionswinkel τ_1 (C4–C1–N3–C2) beträgt 102.5° , der entsprechende τ_2 (O1–C4–C1–N3) -8.7° . Die Verbindung kristallisiert zusammen mit Dimethylformamid aus.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **7a**, in Klammern Standardabweichungen

C1(1)–C(10)	173.2(6)	C1(2)–C(8)	172.6(6)
C(5)–C(4)	150.0(7)	C(4)–O(1)	121.4(7)
C(4)–C(1)	144.8(7)	C(1)–N(3)	142.4(6)
C(1)–N(1)	130.2(6)	N(3)–C(2)	137.1(6)
N(3)–C(3)	136.5(6)	C(2)–N(5)	132.7(6)
C(2)–N(6)	133.7(6)	N(5)–N(4)	138.8(6)
N(4)–C(3)	129.6(7)	N(1)–N(2)	130.3(5)
N(2)–C(11)	141.0(7)	C(17)–O(2)	122.1(7)
C(5)–C(4)–O(1)	120.0(4)	C(5)–C(4)–C(1)	118.6(5)
O(1)–C(4)–C(1)	121.4(5)	C(4)–C(1)–N(3)	117.4(4)
C(4)–C(1)–N(1)	118.2(4)	N(3)–C(1)–N(1)	124.4(4)
C(1)–N(3)–C(2)	127.6(4)	C(1)–N(3)–C(3)	126.8(4)
C(2)–N(3)–C(3)	104.8(4)	N(3)–C(2)–N(5)	109.4(4)
N(3)–C(2)–N(6)	123.9(4)	N(5)–C(2)–N(6)	126.7(4)
C(2)–N(5)–N(4)	107.3(4)	N(5)–N(4)–C(3)	107.2(4)
N(3)–C(3)–N(4)	111.2(4)	C(1)–N(1)–N(2)	121.8(4)
N(1)–N(2)–C(11)	118.1(4)		

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **15**, in Klammern Standardabweichungen

C1(1)–C(10)	174.0(23)	C1(2)–C(8)	176.3(22)
O(1)–C(4)	117.4(21)	N(1)–N(2)	131.5(24)
N(1)–C(1)	128.1(23)	N(2)–C(11)	141.6(23)
N(3)–N(4)	139.7(25)	N(3)–C(1)	147.3(26)
N(3)–C(2)	131.2(26)	N(4)–C(17)	139.1(27)
N(5)–C(2)	133.8(29)	C(1)–C(4)	144.4(31)
C(2)–C(3)	137.0(32)	C(3)–C(17)	131.7(32)
C(4)–C(5)	151.4(29)	C(17)–C(18)	158.8(34)
N(2)–N(1)–C(1)	123.6(17)	N(1)–N(2)–C(11)	118.0(17)
N(4)–N(3)–C(1)	114.2(15)	N(4)–N(3)–C(2)	117.3(16)
C(1)–N(3)–C(2)	127.3(18)	N(3)–N(4)–C(17)	95.0(15)
N(1)–C(1)–N(3)	120.2(18)	N(1)–C(1)–C(4)	122.6(19)
N(3)–C(1)–C(4)	116.8(15)	N(3)–C(2)–N(5)	123.6(18)
N(3)–C(2)–C(3)	105.1(19)	N(5)–C(2)–C(3)	131.3(20)
C(2)–C(3)–C(17)	105.2(20)	O(1)–C(4)–C(1)	123.8(19)
O(1)–C(4)–C(5)	122.2(19)	C(1)–C(4)–C(5)	114.0(16)
N(4)–C(17)–C(3)	117.2(21)	N(4)–C(17)–C(18)	108.3(17)
C(3)–C(17)–C(18)	134.2(20)		

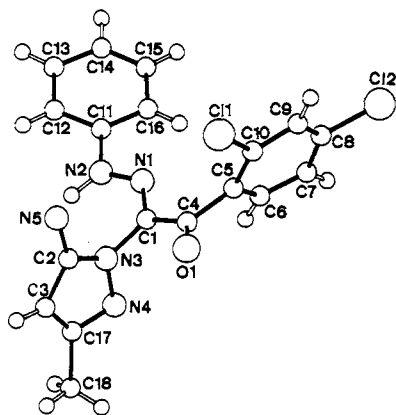


Abb. 3. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **15**

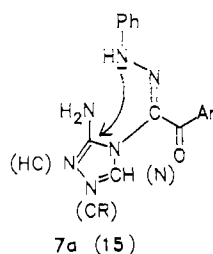
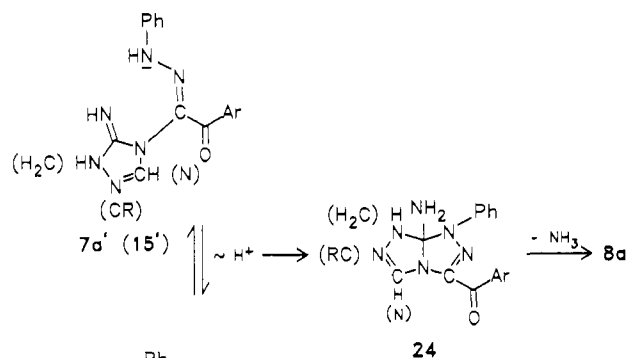
Im Kristallgitter tritt eine Vernetzung der Moleküle über Wasserstoffbrücken auf. So ist das Lösungsmittelmolekül durch sein Sauerstoff-Atom mit dem NH im Hydrazon-Teil über eine H-Brücke (O \cdots HN 282 pm) verknüpft, die 3-Amino-Gruppe am Triazolring bildet mit einem der doppelt gebundenen N-Atome im Triazolring des Nachbarmoleküls eine H-Brücke (N \cdots HN 296 pm) aus.

Im Pyrazolyl-phenylhydrazono-acetophenon **15** (Abb. 3) ist, im Gegensatz zur Triazolyl-Verbindung **7a**, der unsubstituierte Phenylring gegen die Atome des Hydrazongerüsts (N2, N1, C1) um 22.2° verdreht. Zu der Ebene durch den mittleren Molekülteil (O1, C4, C1, N1, N2) nimmt der 2,4-Dichlorphenylring einen Winkel von 83.8° und der Pyrazolring von 73.0° ein. Der Torsionswinkel τ_1 (C4–C1–N3–C2) ist mit 75.6° kleiner als in **7a**, τ_2 (O1–C4–C1–N3) liegt mit -10.3° im gleichen Bereich wie in **7a**. Der 2,4-Dichlorphenylring orientiert sich in **15** bezüglich der Carbonylgruppe in die umgekehrte Richtung wie in **7a**: τ_3 (O1–C4–C5–C10) = -56.8° bei **15**, bei **7a** hingegen τ_3 125.3° . Auch **15** kristallisiert mit einem Lösungsmittelmolekül, hier Ethanol, zusammen aus. Ethanol bildet mit dem 2-Stickstoffatom des Pyrazolringes eine H-Brücke von (N \cdots HO) 276 pm und zum NH des Hydrazonteils eine von 282 pm. Die 5-Amino-Gruppe am Pyrazolring zeigt zwei kurze Abstände von 295 bzw. 312 pm (NH \cdots O) zu den Carbonyl-O-Atomen der Nachbarmoleküle.

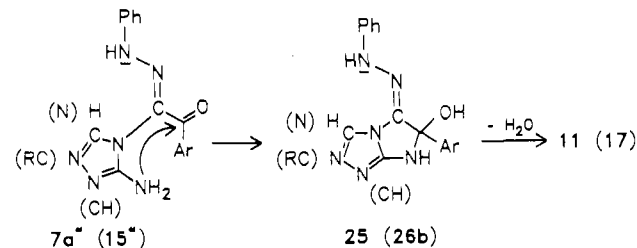
Diskussion

Das Triazolyl-phenylhydrazono-acetophenon **7a** und das Pyrazolyl-phenylhydrazono-acetophenon **15** reagieren nach unterschiedlichen Reaktionswegen.

Reaktionsweg A



Reaktionsweg B



Nach Reaktionsweg A erfolgt der Angriff des Phenylstickstoff-Atoms im Hydrazon-Teil auf das 3-Kohlenstoffatom im Heterocyclus. Reaktionsweg B folgend greift der 3-

Amino-Stickstoff am Heterocyclus nucleophil den Kohlenstoff der Carbonylgruppe an. A priori sind für **7a** und **15** beide Reaktionswege denkbar, allerdings erscheint A für **15** wegen der geringen Aktivierung von C-3 unwahrscheinlich.

Die Baldwinschen Ringschlußregeln⁹⁾, die eine Cyclisierung nach dem 5-*exo*-trig-Typ (gegenüber dem *endo*-Typ) als bevorzugt auszeichnen, lassen für **7a**, wenn man das Tautomer **7a'** als reaktive Spezies auffaßt, beide Reaktionswege möglich erscheinen.

Können stereochemische Betrachtungen, die die strukturellen Veränderungen entlang der Reaktionspfade A, B für **7a** und **15** simulieren, eine Erklärung liefern?

Den Reaktionswegen A und B ist der nucleophile Angriff eines Stickstoffatoms auf eine C=N- bzw. C=O-Doppelbindung gemeinsam. Nach Strukturkorrelationen von Bürgi und Dunitz^{10,11)} erfolgt dieser von „schräg hinten“ nahe der lokalen Spiegelebene durch das R₂C=O(N)-Fragment. Ausgehend von der Kristallkonformation von **7a** und **15** wurden Drehungen um Einfachbindungen durchgeführt¹²⁾, die die funktionellen Gruppen in die mit dieser Hypothese in Einklang stehende Anordnung bringen. Wie Kraftfeldrechnungen¹³⁾ zeigen, beeinflussen diese Konformationsänderungen nur geringfügig den Energieinhalt der Moleküle. Eine für den N–NH···C=N-Angriff (A) günstige Orientierung erfordert ein τ_1 (C4–C1–N3–C2) zwischen Heterocyclus und Hydrazonenteil von $>125^\circ$, für den NH₂···C=O-Angriff (B) muß dieser Winkel $<60^\circ$ sein. Die Kraftfeldrechnungen zeichnen den Bereich bei kleineren τ_1 als den stabileren aus. Im Kristall werden dagegen für **7a** $\tau_1 = 102.5^\circ$, für **15** $\tau_1 = 75.6^\circ$ gefunden. Diese Abweichung von den Rechnungen läßt sich durch intermolekulare Wasserstoffbrücken erklären, die die Aminogruppe am Heterocyclus in ein Netzwerk intermolekularer H-Brücken einbeziehen und sich damit dem Kraftfeld des isolierten Moleküls überlagern.

Wieso reagiert nun das Triazolderivat **7a** nicht wie das Pyrazolderivat **15** nach Weg B, zumal die Ausgangskonformation hierfür als energetisch günstiger berechnet wird?

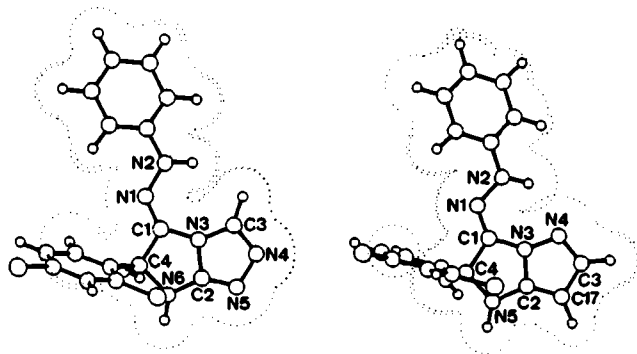


Abb. 4. Mit Kraftfeldrechnungen simulierte Strukturen von **25** (links) und **26b** (rechts). Als punktierte Linie ist die van der Waals-Oberfläche um das Molekül in einer Ebene angegeben, die durch die Atome des Stickstoffheterocyclus und den Hydrazon-Teil verläuft

Dazu sind die Strukturen der Triazol-Zwischenstufe **25** und der Pyrazol-Zwischenstufe **26b** simuliert und mit Kraftfeldrechnungen verglichen worden (für die Rechnung wurde

26b ohne Methylsubstituent am Pyrazolring gewählt, R = H). **25** ist gegenüber **26b** um 72.3 kJ/mol destabilisiert. Ein Grund für diesen Unterschied ist in einer bei **26b** auftretenden intramolekularen Wasserstoffbrücke (N–H···N, 226 pm) zwischen dem NH des Hydrazon-Teils und dem Ringstickstoff des Pyrazols zu suchen (Abb. 4). Bei der Triazol-Zwischenstufe **25** befindet sich an der entsprechenden Ringposition kein basisches Akzeptoratom für eine H-Brücke. Dagegen liegt der Abstand zwischen den H-Atomen (N–H···H–C) mit 222 pm nahe der Summe der van-der-Waalsradien und führt zu keiner Stabilisierung von **25**.

Bei einer thermodynamisch kontrollierten Produktbildung könnte die Energiedifferenz zwischen **25** und **26b** eine Erklärung für den unterschiedlichen Reaktionsverlauf abgeben. Entscheidet sich dieser allerdings schon auf einer früheren Stufe, so könnte der aufgezeigte Unterschied zwischen **25** und **26b** einen Hinweis darauf geben, daß auch Konformationen, die entlang des Reaktionsweges B von **7a** nach **25** eingenommen werden müßten, bereits so wenig günstig sind, daß für **7a** eine Cyclisierung nach Weg A eintritt.

Für die Ausführung der präparativen Arbeiten danken wir Frau D. Schaal, für die Hilfestellung bei der Interpretation der Spektren den Herren A. Hardt, D. Kornek und R. Rupprecht und für die Vermessung der Röntgenreflexe Frau U. Herrmann und Herrn K. H. Böhn.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsgerät MP 510 nach Tottoli der Fa. Büchi, unkorrigiert. – Reaktionsverlauf und Reinheit der Produkte wurden durch DC an Kieselgel mit Fertigplatten 60 F₂₅₄ (Firma Merck) überprüft, Laufmittel Toluol/Methanol/Eisessig (450:40:8 v/v/v). – Säulenchromatographische Reinigung: Kieselgel MN 60 (Firma Macherey & Nagel). – ¹H-NMR-Spektren: Hitachi-Perkin-Elmer R-24 A (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker WP 200 (200 MHz), Bruker AM 270 (270 MHz) und Nicolet QE 300 (300 MHz). – ¹³C-NMR: Bruker AM 270 (67.9 MHz) und Bruker WM 360 (90.5 MHz). – IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Gerät Bruker IFS 85. – UV-Spektren: Gerät DMR 22 der Firma Zeiss. – Massenspektrometer: Gerät MAT 112 der Firma Finnigan, 70 eV, direkter Probeneinlaß.

Kristallstrukturanalysen: Geeignete Kristalle von **7a**, **8a** und **15** wurden auf einen Glasfaden montiert und die in Tab. 4 angegebene Gittermetrik und Raumgruppe (für **7a** wurde die angenommene Raumgruppe während der Verfeinerung bestätigt) bestimmt. Zur Einkristallstrukturbestimmung wurden auf einem Nicolet-P2₁-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu-K_α-Strahlung im $\Theta/2\Theta$ -Scan die in Tab. 4 aufgeführte Anzahl von Reflexen vermessen. Die nach Durchführung einer Profilanalyse und der Mittelung symmetrieäquivalenter Beobachtungen verbliebenen Reflexe wurden zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen. Ein brauchbares Strukturmodell konnte mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL¹⁴⁾ vorhandenen direkten Methoden gefunden werden. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (SHELXTL) führte unter Freigabe der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome (für **7a** und **8a**) zu den in Tab. 4 angegebenen R-Faktoren. Da das Streuvermögen der Kristalle von **15** nicht sehr gut war und die erhaltenen Kristalle sehr klein waren, ließen die vermessenen Daten nur eine isotrope Verfeinerung des Strukturmodells zu. Allerdings wurden auch hier die

Cl-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren behandelt. Die meisten der H-Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und in idealisierter Geometrie dem Modell hinzugefügt. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von **7a**, **8a** und **15** sind in Tab. 5–7 aufgeführt¹⁵⁾.

Tab. 4. Gitterkonstanten, Meßbedingungen und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **7a**, **8a** und **15**

	7a	8a	15	Einheit
a	603.9 (1)	2399.0 (4)	1281.8 (12)	pm
b	1014.7 (1)	864.9 (1)	360.9 (5)	pm
c	1755.0 (3)	2243.7 (4)	2910.7 (22)	pm
α	104.34 (1)	90	90	°
β	91.00 (1)	141.60 (7)	102.86 (7)	°
γ	91.74 (1)	90	90	°
Volumen	1341.1 ± 13 ⁶	3079.0 ± 10 ⁶	2036.0 ± 10 ⁶	pm ³
Raumgruppe	P 1	C 2/c	P 2 ₁ /c	-
Z	2	8	4	-
Absorptionskoeffizient	31.16	39.83	30.45	1/cm
berechnete Dichte	1.430	1.545	1.413	g/cm ³
Kristallgröße	C.40 × 0.05 × 0.03	0.25 × 0.25 × 0.20	C.06 × 0.03 × 0.06	mm ³
Meßbereich	$\theta = 115$	$\theta = 115$	$\theta = 115$	°
vermessene Reflexe	2632	2134	2877	-
sym. unabh. Reflexe	2631	1922	2654	-
Verwendeter "Sig-cut off" in Endverfeinerung	4	2	4	-
R-faktoren R (F)	0.067	0.091	0.100	-
R _w (F)	0.072	0.092	0.134	-
eingelegertes Lösungsmittel	C ₂ H ₄ O	-	C ₂ H ₅ OH	-

Tab. 5. Atompositionen ($\cdot 10^4$) und arithmetisches Mittel des auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoids ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **7a**, in Klammern Standardabweichungen

	X	Y	Z	U
Cl(1)	1455(3)	4237(2)	5571(1)	51(1)
Cl(2)	8323(3)	1338(2)	4341(1)	72(1)
C(5)	3489(8)	2500(5)	6301(3)	27(2)
C(6)	5067(9)	1535(5)	6301(3)	35(2)
C(7)	6609(9)	1196(6)	5717(3)	42(2)
C(8)	6520(9)	1800(6)	5105(3)	41(2)
C(9)	4954(9)	2740(5)	5071(3)	42(2)
C(10)	3455(8)	3094(5)	5662(3)	32(2)
C(4)	1890(8)	2748(5)	6961(3)	29(2)
O(1)	885(6)	1795(4)	7114(2)	48(2)
C(1)	1660(7)	4128(5)	7426(3)	24(2)
N(3)	-18(6)	4354(4)	7999(2)	25(1)
C(2)	245(8)	4541(5)	8796(3)	26(2)
N(5)	-1731(7)	4550(5)	9116(2)	34(2)
N(4)	-3308(6)	4323(4)	8507(2)	33(2)
C(3)	-2254(8)	4204(5)	7859(3)	31(2)
N(6)	2214(7)	4683(5)	9174(2)	38(2)
N(1)	3017(6)	5073(4)	7305(2)	24(1)
N(2)	2912(7)	6339(4)	7699(2)	28(2)
C(11)	4517(9)	7283(5)	7558(3)	32(2)
C(12)	4377(11)	8629(6)	7957(3)	47(2)
C(13)	6056(11)	9556(6)	7859(4)	52(2)
C(14)	7778(10)	9155(7)	7380(4)	55(3)
C(15)	7883(10)	7818(6)	6978(4)	51(3)
C(16)	6253(9)	6880(6)	7053(3)	39(2)
C(17)	-1350(10)	7634(5)	9200(3)	40(2)
O(2)	586(7)	7664(4)	9013(2)	44(2)
N(7)	-2107(7)	8104(4)	9923(3)	38(2)
C(18)	-4442(9)	8040(7)	10088(4)	51(3)
C(19)	-554(9)	8640(6)	10571(3)	45(2)

Ausgangsmaterialien: Mit einer Ausnahme sind alle Verbindungen im Handel erhältlich; 5-Amino-3-methyl-1H-pyrazol (**14**) wurde nach Lit.¹⁶⁾ aus Hydrazin und 3-Aminocrotonsäurenitril bereitet.

Tab. 6. Atompositionen ($\cdot 10^4$) und arithmetisches Mittel des auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoids ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **8a**, in Klammern Standardabweichungen

	X	Y	Z	U
Cl(1)	1694(1)	6224(1)	-1154(1)	78(2)
Cl(2)	778(1)	655(1)	-2745(1)	72(1)
C(1)	1616(2)	4390(4)	634(2)	41(4)
C(2)	2541(2)	6233(4)	2143(3)	56(4)
C(3)	1532(2)	4750(4)	1523(2)	44(4)
C(4)	1911(2)	4679(4)	286(2)	44(4)
C(5)	1586(2)	3723(4)	-505(2)	42(4)
C(6)	1401(2)	2168(4)	-581(3)	48(4)
C(7)	1162(2)	1226(4)	-1258(3)	53(4)
C(8)	1086(2)	1837(4)	-1886(2)	49(4)
C(9)	1249(2)	3361(4)	-1850(3)	54(4)
C(10)	1496(2)	4315(4)	-1164(3)	51(4)
C(11)	291(2)	2988(4)	571(2)	44(4)
C(12)	258(2)	3244(4)	1150(3)	56(4)
C(13)	-376(3)	2574(5)	911(3)	67(5)
C(14)	-959(3)	1671(5)	126(4)	71(6)
C(15)	-920(2)	1373(5)	-444(3)	72(5)
C(16)	-289(2)	2049(4)	-227(3)	57(4)
N(1)	995(2)	3521(3)	257(2)	45(3)
N(2)	1966(2)	5167(3)	1423(2)	43(3)
N(3)	2446(2)	6402(4)	2630(2)	64(3)
N(4)	1792(2)	5438(4)	2246(2)	56(3)
N(5)	928(2)	3731(3)	801(2)	44(3)
O(1)	2422(2)	5715(3)	681(2)	58(3)

Tab. 7. Atompositionen ($\cdot 10^4$) und arithmetisches Mittel des auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoids ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **15**, in Klammern Standardabweichungen

	X	Y	Z	U
Cl(1)	3747(4)	1972(12)	183(2)	86(3)*
Cl(2)	6017(5)	9014(12)	1108(2)	105(4)*
O(1)	1433(10)	3733(24)	216(4)	76(5)
N(1)	2135(12)	2060(28)	1384(5)	58(5)
N(2)	1839(15)	699(30)	1701(5)	63(6)
N(3)	390(12)	1852(28)	879(5)	64(5)
N(4)	-318(15)	3574(30)	977(6)	75(6)
N(5)	561(14)	-1767(30)	504(5)	70(6)
C(1)	1520(16)	2607(35)	988(7)	61(7)
C(2)	-25(16)	-25(40)	636(7)	62(7)
C(3)	-1110(19)	255(43)	571(7)	77(8)
C(4)	1911(16)	3702(37)	610(7)	57(7)
C(5)	2985(18)	4925(37)	769(7)	60(7)
C(6)	3141(18)	6677(34)	1086(7)	65(7)
C(7)	4050(16)	8083(41)	1195(8)	62(7)
C(8)	4834(17)	7301(37)	970(7)	63(7)
C(9)	4780(19)	5576(39)	670(7)	61(7)
C(10)	3823(19)	4370(41)	569(7)	69(7)
C(11)	2597(16)	222(40)	2125(7)	62(7)
C(12)	2420(23)	-1758(49)	2363(8)	90(8)
C(13)	3166(20)	-2222(50)	2796(9)	88(8)
C(14)	4002(20)	-649(39)	2918(9)	78(7)
C(15)	4146(23)	1241(51)	2677(9)	89(8)
C(16)	3446(17)	1756(44)	2263(8)	71(7)
C(17)	-1238(18)	2293(37)	777(7)	65(7)
C(18)	-2248(19)	3846(45)	820(8)	103(9)
O(21)	10180(12)	7315(28)	1605(5)	98(6)
C(21)	8877(32)	8766(72)	1887(14)	233(18)
C(22)	9513(31)	6595(67)	1930(14)	245(19)

* nur Cl ist anisotrop verfeinert worden

Substituierte ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **6a**–**l**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 200 mmol des jeweiligen Anilins werden in einem Gemisch aus 200 ml Ethanol und 200 ml Wasser gelöst bzw. suspendiert. Unter Kühlung auf 0°C gibt man zuerst 48 ml (600 mmol) konz. Salzsäure und danach langsam binnen 30 min eine Lösung von 13.8 g (200 mmol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser zu; anschließend wird 45 min bei 0–2°C nachgerührt. Überschüssiges Nitrit zerstört man durch Amidosulfonsäure-Zugabe. Bei 0–5°C fügt man in kleinen Portionen unter guter Durchmischung eine Suspension von 200 mmol des betreffenden Acetophenons **4** und 100 g (735 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 250 ml Ethanol hinzu (Dauer 0.5–1.5 h). Nach beendeter Zugabe

Tab. 8. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenone 6a–l

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel/Molmasse	Elementaranalyse
6a	89	148 - 149	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ N ₂ O (327.6)	Ber. C 51.33 H 2.77 Cl 32.47 N 8.55 Gef. C 51.2 H 2.8 Cl 32.5 N 8.3
6b	72	182 - 183	C ₁₄ H ₈ Cl ₄ N ₂ O (362.0)	
6c	88	153 - 154	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O (355.7)	Ber. C 54.04 H 3.68 Cl 29.91 N 7.88 Gef. C 53.9 H 3.7 Cl 30.0 N 8.1
6d	59	143 - 144	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ FN ₂ O (345.6)	Ber. C 48.66 H 2.33 Cl 30.78 F 5.50 N 8.11 Gef. C 49.0 H 2.5 Cl 30.8 F 5.4 N 7.7
6e	61	195 - 196	C ₁₄ H ₈ BrCl ₃ N ₂ O (406.5)	Ber. C 41.37 H 1.98 Br 19.66 Cl 26.16 N 6.89 Gef. C 41.4 H 1.9 Br 19.3 Cl 26.6 N 7.0
6f	76	184 - 185	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O ₂ (357.6)	Ber. C 50.38 H 3.10 Cl 29.74 N 7.83 Gef. C 50.4 H 3.3 Cl 29.6 N 7.8
6g	82	135 - 136	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O (383.7)	Ber. C 56.35 H 4.47 Cl 27.72 N 7.30 Gef. C 56.2 H 4.7 Cl 27.7 N 7.4
6h	40	155 - 156	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O (383.7)	Ber. C 56.35 H 4.47 Cl 27.72 N 7.30 Gef. C 56.7 H 4.6 Cl 27.7 N 7.4
6i	90	182 - 183	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ OS (373.7)	Ber. C 48.21 H 2.97 Cl 28.46 N 7.50 S 8.58 Gef. C 48.5 H 3.2 Cl 28.5 N 7.1 S 8.5
6k	38	213 - 214	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ FN ₂ O (311.1)	Ber. C 54.04 H 2.92 Cl 22.79 F 6.11 N 9.00 Gef. C 54.1 H 3.1 Cl 22.5 F 6.1 N 9.2
6l	63	237 - 238	C ₁₄ H ₉ BrClN ₃ O ₃ (382.6)	Ber. C 43.95 H 2.37 N 10.98 Gef. C 45.0 H 2.9 N 10.8

Tab. 9. ¹H-NMR-Daten der ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenone 6a–l (Solvens: A = [D₆]DMSO, B = CDCl₃), δ -Werte in ppm (TMS interner Standard)

Nr.	Meß- frequenz (MHz)	Sol- vens	Phenylhydrazono-Teil	Acetophenon-Teil	NH (s; 1H)
6a	60	A	7.35 (s; 5H, Ph)	7.80, 7.95 (quasi-dd und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	11.40
6b	300	A	7.10, 7.35 (2 d; 4H; 4-ClC ₆ H ₄)	7.58, 7.64, 7.80 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	11.24
6c	300	A	1.10, 2.50 (t und q; 5H, Et), 7.01, 7.12 (2 d; 4H; 4-EtC ₆ H ₄)	7.58, 7.62, 7.80 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	11.13
6d	300	B	6.98 (mc; 4H, 4-FC ₆ H ₄)	7.40, 7.50 (quasi-dd und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	8.65
6e	80	A	6.87, 7.30 (2 d, J _{AB} = 8 Hz; 4H, 4-BrC ₆ H ₄)	7.25, 7.36 (quasi-t und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	10.15
6f	300	A	3.70 (s; 3H, OMe), 6.87, 7.05 (2 d; 4H, 4-MeOC ₆ H ₄)	7.60, 7.78 (quasi-dd und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	11.10
6g	300	A	0.87, 1.24, 1.47, 2.47 (t, sext, quint und t; 9H, Bu), 7.00, 7.18 (2 d; 4H, 4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄)	7.60, 7.80 (quasi-dd und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	11.10
6h	300	B	1.27 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 6.92, 7.31 (2 d; 4H, 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄)	7.35, 7.48 (quasi-dd und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	8.65
6i	300	B	2.45 (s; 3H, SMe), 6.93, 7.10 (2 d; 4H, 4-MeSC ₆ H ₄)	7.17, 7.50 (quasi-dd und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	8.65
6k	270	A	7.28, 7.37 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	7.37, 8.00 (2 mc; 4H, 4-FC ₆ H ₄)	11.00
6l	300	A	7.17, 7.39 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	8.09, 8.39 (2 d; 4H, 4-NO ₂ C ₆ H ₄)	11.20

läßt man unter Rühren über Nacht auf Raumtemp. kommen. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol und Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so erhaltene Material ist laut DC einheitlich.

Die experimentellen Daten der folgenden Verbindungen 6a–l findet man in den Tabellen 8–10.

- ω -2,4-Trichlor- ω -(phenylhydrazono)acetophenon (**6a**)
 ω -2,4-Trichlor- ω -(4-chlorphenyl)hydrazono)acetophenon (**6b**)
 ω -2,4-Trichlor- ω -(4-ethylphenyl)hydrazono)acetophenon (**6c**)
 ω -2,4-Trichlor- ω -(4-fluorphenyl)hydrazono)acetophenon (**6d**)
 ω -(4-Bromphenyl)hydrazono)- ω -2,4-trichloracetophenon (**6e**)
 ω -2,4-Trichlor- ω -(4-methoxyphenyl)hydrazono)acetophenon (**6f**)
 ω -(4-Butylphenyl)hydrazono)- ω -2,4-trichloracetophenon (**6g**)
 ω -(4-tert-Butylphenyl)hydrazono)- ω -2,4-trichloracetophenon (**6h**)
 ω -2,4-Trichlor- ω -[(4-methylthio)phenyl]hydrazono)acetophenon (**6i**)
 ω -Chlor- ω -(4-chlorphenyl)hydrazono)-4-fluoracetophenon (**6k**)
 ω -Brom- ω -(4-chlorphenyl)hydrazono)-4-nitroacetophenon (**6l**)

Tab. 10. Infrarotbanden der ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)-acetophenone **6a–l** (KBr-Preßlinge; cm^{-1})

Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Aromat})$	$\nu(\text{C=N})$	Sonstige
6a	3225	1650	1510, 1490	1585	1230
6b	3280	1665	1530, 1505	1585	1235
6c	3220	1650	1520, 1490	1585	1230
6d	3235	1650	1520, 1490	1580	1225, 1210 (C-F)
6e	3270	1665	1530, 1500	1585	1235
6f	3210	1645	1515, 1495	1580	1235
6g	3245	1660	1515, 1495	1585	1230
6h	3230	1660	1520	1585	1230
6i	3220	1655	1520, 1480	1585	1235
6k	3255	1655, 1650	1530, 1510	1600	1240, 1235
6l	3245	1670	1535, 1515, 1485	1605	1355 (NO_2), 1245

Substituierte ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **7a–l**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 225 mmol ω -Halogen- ω -(phenylhydrazono)acetophenon **6a–l** werden in 500 ml siedendem Ethanol unter Stickstoff mit 22,6 g (269 mmol) 3-Amino-4H-1,2,4-triazol (**2**) und 22,5 g (222 mmol) wasserfreiem Triethylamin 10–18 h zur Reaktion gebracht, bis laut DC kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Man läßt abkühlen, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Ethanol, Wasser und Diethylether bzw. Diisopropylether nach und trocknet im Vakuum. Das erhaltene gelbe, amorphe Pulver ist für die weitere Umsetzung rein genug.

Die für die Röntgenstrukturanalyse benötigten Kristalle von **7a** erzielt man durch vierzehntägiges Kristallisieren aus einer leicht übersättigten Lösung in DMF; dabei wird Lösungsmittel im Kristall eingeschlossen.

Die experimentellen Daten der nachstehenden Verbindungen **7a–l** findet man in den Tabellen 11–13.

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2,4-dichlor- ω -(phenylhydrazono)acetophenon (**7a**): ^{13}C -NMR (90,5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 142,35, 115,11, 129,09, 123,49 (C-1, C-2/6, C-3/5, C-4 von Ph), 124,76, 131,33, 128,78, 134,72, 126,57, 131,56 (C-1 bis C-6 von 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 136,82 (C=N), 142,35, 153,68 (C-5, C-3 von Triazol), 184,91 (C=O).

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2,4-dichlor- ω -(4-chlorphenyl)hydrazono)acetophenon (**7b**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2,4-dichlor- ω -(4-ethylphenyl)hydrazono)acetophenon (**7c**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2,4-dichlor- ω -(4-fluorphenyl)hydrazono)acetophenon (**7d**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(4-bromphenyl)hydrazono)-2,4-dichloracetophenon (**7e**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2,4-dichlor- ω -(4-methoxyphenyl)hydrazono)acetophenon (**7f**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(4-butylphenyl)hydrazono)-2,4-dichloracetophenon (**7g**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(4-tert-butylphenyl)hydrazono)-2,4-dichloracetophenon (**7h**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2,4-dichlor- ω -(4-(methylthio)phenyl)hydrazono)acetophenon (**7i**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(4-chlorphenyl)hydrazono)-4-fluoracetophenon (**7k**)

ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(4-chlorphenyl)hydrazono)-4-nitroacetophenon (**7l**)

Substituierte 3-Aroyl-1-aryl-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazole **8a–l**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 35,0 mmol ω -(3-Amino-4H-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenon **7a–l** und 31,5 g (385 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden in 400 ml Eisessig 10–20 h unter Rückfluß erhitzt; mit DC wird auf vollständigen Umsatz geprüft. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Zumeist fällt ein festes Rohprodukt an (Öle erstarren bei Anreiben mit Diethylether), das aus Ethanol oder Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Es resultieren gelbe, feine Blättchen. Daten in Tabellen 14–17.

Kristalle von **8a** für die Röntgenstrukturanalyse gewinnt man durch dreiwöchiges Kristallisieren aus einer untersättigten Lösung in Ethylacetat unter langsamem Verdunsten des Solvens.

3-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1-phenyl-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8a**): UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 363 nm (4.16), 276 (Schulter; 3.76), 244 (4.17). – MS (250°C): m/z (%) = 361 (11, M + 4), 360 (11, M + 3), 359 (56, M + 2), 358 (19, M + 1), 357 (100, M⁺); 184 [11; M – (2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$)]; 177 (5.3), 176 (2.5), 175 (34), 174 (4.0), 173 (53; 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}^+$); 147 (6.5), 145 (9.3; 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3^+$); 77 (13; C_6H_7^+).

1-(4-Chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorbenzoyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8b**)

3-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1-(4-ethylphenyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8c**)

3-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1-(4-fluorphenyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8d**)

1-(4-Bromphenyl)-3-(2,4-dichlorbenzoyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8e**)

3-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1-(4-methoxyphenyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8f**)

1-(4-Butylphenyl)-3-(2,4-dichlorbenzoyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8g**): UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 371,5 nm (4.20), 249 (Schulter; 4.16), 235 (4.26).

1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(2,4-dichlorbenzoyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8h**)

3-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1-(4-(methylthio)phenyl)-1H-[1,2,4]triazolo[3,4-c]-1,2,4-triazol (**8i**): UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 387 nm (4.18), 272 (4.24).

Tab. 11. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der ω -(3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **7a–l**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel/Molmasse	Elementaranalyse
7a	55	229 – 230	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₆ O (375.2)	Ber. C 51.22 H 3.22 Cl 18.90 N 22.40 Gef. C 51.1 H 3.2 Cl 18.9 N 22.2
7b	38	241 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ N ₆ O (409.6)	Ber. C 46.91 H 2.71 Cl 25.96 N 20.51 Gef. C 46.1 H 2.7 Cl 26.1 N 19.7
7c	36	235 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ O (403.3)	Ber. C 53.61 H 4.00 Cl 17.58 N 20.84 Gef. C 53.7 H 4.1 Cl 17.5 N 20.9
7d	34	236 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ FN ₆ O (393.2)	Ber. C 48.87 H 2.82 Cl 18.03 F 4.83 N 21.37 Gef. C 49.1 H 2.9 Cl 18.1 F 4.8 N 21.0
7e	45	244 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₁ BrCl ₂ N ₆ O (454.1)	Ber. C 42.32 H 2.44 Br 17.60 Cl 15.61 N 18.51 Gef. C 41.8 H 2.6 Br 16.9 Cl 16.0 N 18.1
7f	30	218 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ O ₂ (405.2)	Ber. C 50.39 H 3.48 Cl 17.50 N 20.74 Gef. C 50.2 H 3.6 Cl 17.5 N 20.6
7g	29	219 – 220	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O (431.3)	Ber. C 55.69 H 4.67 Cl 16.44 N 19.48 Gef. C 55.2 H 5.3 Cl 15.0 N 17.8
7h	42	240	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O (431.3)	Ber. C 55.69 H 4.67 Cl 16.44 N 19.48 Gef. C 55.9 H 4.8 Cl 16.4 N 19.0
7i	25	224 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ OS (421.3)	Ber. C 48.47 H 3.35 Cl 16.83 N 19.95 S 7.61 Gef. C 47.9 H 3.6 Cl 16.6 N 19.5 S 7.5
7k	31	232	C ₁₆ H ₁₂ ClFN ₆ O (358.8)	Ber. C 53.37 H 3.37 Cl 9.88 F 5.30 N 23.42 Gef. C 53.7 H 3.6 Cl 9.8 F 5.3 N 22.4
7l	40	223	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₇ O ₃ (385.8)	Ber. C 49.82 H 3.14 Cl 9.19 N 25.42 Gef. C 50.8 H 3.2 Cl 9.4 N 23.7

Tab. 12. ¹H-NMR-Daten der ω -(3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **7a–l** (Solvens: A = [D₆]DMSO, B = CDCl₃), δ -Werte in ppm (TMS interner Standard)

Nr.	Meßfrequenz (MHz)	Solvens	Phenylhydrazono-Teil	Acetophenon-Teil	Triazol-Teil und NH
7a	80	B	6.90–7.45 (m; 5H, Ph)	7.62, 7.76, 7.89 (dd und 2 d, ³ J = 8, ⁴ J = 2 Hz; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	6.0 (s, br; 2H, NH ₂), 8.02 (s; 1H, 5-H), ca. 11.4 (s, br; 1H, NH)
7b	300	A	7.09, 7.36 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	7.62, 7.76, 7.83 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	6.04 (s; 2H, NH ₂), 8.00 (s; 1H, 5-H), 11.47 (s, br; 1H, NH)
7c	300	A	1.10, 2.50 (t und q; 5H, Et), 7.03, 7.12 (2 d; 4H, 4-EtC ₆ H ₄)	7.62, 7.77, 7.82 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	5.98 (s; 2H, NH ₂), 7.99 (s; 1H, 5-H), 11.39 (s, br; 1H, NH)
7d	300	A	7.10 (mc; 4H, 4-FC ₆ H ₄)	7.61, 7.76, 7.83 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	6.02 (s; 2H, NH ₂), 8.00 (s; 1H, 5-H), 11.42 (s, br; 1H, NH)
7e	300	A	7.01, 7.46 (2 d; 4H, 4-BrC ₆ H ₄)	7.62, 7.83, 7.75 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	6.04 (s; 2H, NH ₂), 8.01 (s; 1H, 5-H), 11.47 (s, br; 1H, NH)
7f	300	A	3.67 (s; 3H, MeO) 6.91, 7.08 (2 d; 4H, 4-MeOC ₆ H ₄)	7.61, 7.81, 7.76 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	5.98 (s; 2H, NH ₂), 7.99 (s; 1H, 5-H), 11.37 (s, br; 1H, NH)
7g	300	A	0.85, 1.13, 1.48, 2.49 (t, sext, quint und t; 9H, Bu), 7.02, 7.10 (2 d; 4H, 4-BuC ₆ H ₄)	7.61, 7.78, 7.83 (dd und 2 d, 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	5.98 (s; 2H, NH ₂), 7.99 (s; 1H, 5-H), 11.38 (s, br; 1H, NH)
7h	300	A	1.22 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 7.04, 7.30 (2 s; 4H, 4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄)	7.62, 7.78, 7.82 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	5.98 (s; 2H, NH ₂), 7.99 (s; 1H, 5-H), 11.39 (s, br; 1H, NH)
7i	270	A	2.40 (s; 3H, MeS), 7.15, 7.23 (2 d, 4H, 4-MeSC ₆ H ₄)	7.64, 7.74, 7.89 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	6.12 (s; 2H, NH ₂), 8.02 (s; 1H, 5-H), ca. 11.6 (s, br; 1H, NH)
7k	270	A	7.29, 8.12 (d und t; 4H, 4-FC ₆ H ₄)	7.31 (mc; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	6.06 (s; 2H, NH ₂), 8.02 (s; 1H, 5-H), ca. 11.3 (s, br; 1H, NH)
7l	270	A	7.22, 7.38 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	8.18, 8.39 (2 d; 4H, 4-NO ₂ C ₆ H ₄)	6.10 (s; 2H, NH ₂), 8.00 (s; 1H, 5-H), ca. 11.4 (s, br; NH)

Tab. 13. Infrarotspektren der ω -(3-Amino-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)- ω -(phenylhydrazono)acetophenone **7a–l** (KBr-Preßlinge; cm^{-1})

Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Aromat})$	$\nu(\text{C=N})$	Sonstige
7a	3445, 3105	1660, 1640	1550, 1490	1585	2925, 1260, 1245, 1105, 910, 760
7b	3330	1635	1550, 1490		1260, 1250
7c	3460	1660, 1645	1550, 1510	1585	3090 (CH), 1260, 1250
7d	3450, 3360	1655, 1630	1550, 1500		1230, 1210 (C-F)
7e	3330	1640	1545, 1510, 1485		1350, 1260, 1250
7f	3460, 3380	1650, 1625	1550, 1505		1355, 1240
7g	3420, 3390	1660, 1645	1545, 1510, 1500	1575	2925 (CH), 1350, 1260, 1250
7h	3460, 3140	1655, 1640	1545	1585	2970 (CH), 1260, 1240
7i	3330	1635	1545, 1510, 1485		1355, 1260, 1250
7k	3400, 3140	1640	1550, 1505, 1490	1600	1250, 1230, 1155, 1090
7l	3320, 3100	1630	1540, 1530	1600	1490, (NO ₂ as), 1350, (NO ₂ sy) 1255, 1090

Tab. 14. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der 3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazole **8a–l**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel/Molmasse	Elementaranalyse
8a	55	187 – 188 (aus EtOH)	C ₁₆ H ₉ Cl ₂ N ₅ O (358.2)	Ber. C 53.80 H 2.82 Cl 19.85 N 19.55 Gef. C 54.0 H 2.6 Cl 19.8 N 19.6
8b	55	201 – 202 (aus EtOH)	C ₁₆ H ₈ Cl ₃ N ₅ O (392.6)	Ber. C 48.95 H 2.05 Cl 27.09 N 17.84 Gef. C 49.0 H 2.2 Cl 26.9 N 17.6
8c	52	176 (Zers., aus EtOH)	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₂ N ₅ O (386.2)	Ber. C 55.98 H 3.39 Cl 18.36 N 18.13 Gef. C 56.3 H 3.4 Cl 18.3 N 18.4
8d	44	149 – 150 (aus EtOH)	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O (376.2)	Ber. C 51.09 H 2.14 Cl 18.85 F 5.05 N 18.62 Gef. C 51.0 H 2.1 Cl 18.7 F 4.9 N 18.5
8e	57	212 – 213 (aus EtOH)	C ₁₆ H ₈ BrCl ₂ N ₅ O (437.1)	Ber. C 43.97 H 1.84 Br 18.28 Cl 16.22 N 16.02 Gef. C 43.7 H 1.8 Br 18.3 Cl 17.4 N 15.8
8f	40	181 (Zers., aus EtOH)	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₅ O ₂ (388.2)	Ber. C 52.60 H 2.86 Cl 18.26 N 18.04 Gef. C 52.7 H 3.0 Cl 18.5 N 18.0
8g	44	161 – 162 (aus EtOH)	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ O (414.3)	Ber. C 57.98 H 4.14 Cl 17.11 N 16.90 Gef. C 58.1 H 4.5 Cl 17.0 N 17.1
8h	40	182 – 183 (aus iPrOH)	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ O (414.3)	Ber. C 57.98 H 4.14 Cl 17.11 N 16.90 Gef. C 58.3 H 4.2 Cl 16.7 N 17.3
8i	39	212 – 213 (aus EtOH)	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₅ OS (404.3)	Ber. C 50.51 H 2.74 Cl 17.54 N 17.32 S 7.93 Gef. C 50.6 H 2.9 Cl 17.3 N 17.4 S 7.9
8k	40	218 (Zers., aus EtOH)	C ₁₆ H ₉ ClFN ₅ O (341.7)	Ber. C 56.24 H 2.65 Cl 10.37 F 5.56 N 20.49 Gef. C 56.2 H 2.6 Cl 10.3 F 5.6 N 20.5
8l	42	235 (Zers., aus EtOH)	C ₁₆ H ₉ ClN ₆ O ₃ (368.7)	Ber. C 52.12 H 2.46 Cl 9.61 Gef. C 51.8 H 2.6 Cl 10.0

1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-fluorbenzoyl)-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazol (**8k**)

1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazol (**8l**)

2,4-Dichlor- ω -(phenylhydrazono)- ω -(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)acetophenon (**10**): 32.7 g (100 mmol) **6a** werden in 300 ml Ethanol mit

8.29 g (120 mmol) 1,2,4-Triazol (**9**) in Anwesenheit von 10.1 g (100 mmol) trockenem Triethylamin unter Schutzgas 10 min bei Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol, Wasser und Diethylether gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver, Ausb. 14.1 g (39%), Schmp. 237°C (Zers.). — ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.17 (mc;

Tab. 15. ¹H-NMR-Daten der 3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazole **8a–l** (Solvens: A = [D₆]DMSO, B = CDCl₃), δ-Werte in ppm (TMS interner Standard)

Nr.	Meßfrequenz (MHz)	Solvens	1-Aryl-Teil	3-Aroyl-Teil	5-H (s; 1H)
8a	200	A	7.44, 7.66, 8.03 (2 t und d; 5H, Ph)	7.78, 7.95, 8.17 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.36
8b	300	A	7.71, 8.01 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	7.75, 7.93, 8.14 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.30
8c	300	A	1.12, 2.68 (t und q; 5H, Et), 7.26, 7.92 (2 d; 4H, 4-EtC ₆ H ₄)	7.74, 7.93, 8.14 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.28
8d	300	A	7.51, 8.03 (t und dd; 4H, 4-FC ₆ H ₄)	7.77, 8.12, 7.91 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.32
8e	300	A	7.83, 7.95 (2 d; 4H, 4-BrC ₆ H ₄)	7.76, 7.94, 8.12 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.33
8f	300	A	3.82 (s; 3H, MeO), 7.19, 7.93 (2 d; 4H, 4-MeOC ₆ H ₄)	7.75, 7.92, 8.10 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.28
8g	300	A	0.90, 1.30, 1.58, 2.64 (t, sext, quint und t; 9H, Bu), 7.45, 7.90 (2 d; 4H, 4-BuC ₆ H ₄)	7.73, 7.92, 8.11 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	9.29
8h	270	B	1.38 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 7.55, 8.03 (2 d; 4H, 4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄)	7.48, 7.62, 7.89 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	8.92
8i	200	B	2.56 (s; 3H, MeS), 7.41, 8.09 (2 d; 4H, 4-MeSC ₆ H ₄)	7.53, 7.67, 7.91 (dd und 2 d; 3H, 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃)	8.95
8k	270	A	7.50, 8.51 (t und dd; 4H, 4-FC ₆ H ₄)	7.70, 8.09 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	9.18
8l	200	A	7.79, 8.21 (2 d; 4H, 4-ClC ₆ H ₄)	8.51, 8.66 (2 d; 4H, 4-NO ₂ C ₆ H ₄)	9.33

Tab. 16. ¹³C-NMR-Spektren der 3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazole **8a–g,i** (in [D₆]DMSO, TMS interner Standard)

Nr.	Meßfrequenz (MHz)	Substituenten	1-Aryl-Teil Phenylkern (C-1, C-2/6, C-3/5, C-4)	2,4-Dichlorbenzoyl-Teil (C-1 bis C-6; CO)	Triazolo-triazol (C-7a, C-5, C-3)
8a	90.5		137.68, 117.11, 129.84, 126.92	132.16, 132.67, 131.00, 136.13, 127.15, 130.23; 178.56	156.52, 133.43, 134.31
8b	67.9		135.09, 118.92, 129.93, 131.12	132.24, 132.75, 130.31, 137.82, 127.44, 131.12; 178.63	156.51, 133.42, 134.57
8c	67.9	15.26, 27.62 (Et)	134.14, 117.38, 129.05, 142.99	132.41, 132.74, 130.93, 137.71, 127.40, 130.25; 178.60	156.61, 133.35, 134.14
8d	67.9		132.75, 119.53, 116.85, 160.44 (3 d, 1s; ² J _{CF} = 23.4, ³ J _{CF} = 6.8, ¹ J _{CF} = 245 Hz)	132.32, 132.75, 131.12, 137.78, 127.44, 130.30; 178.64	156.58, 133.40, 134.40
8e	67.9		135.50, 119.16, 132.80, 119.27	132.23, 132.80, 131.16, 137.82, 127.43, 130.30; 178.61	156.48, 133.39, 134.57
8f	67.9	55.56 (MeO)	129.58, 119.11, 115.10, 158.25	132.51, 132.66, 130.93, 137.62, 127.39, 130.21; 178.55	156.57, 133.27, 133.96
8g	67.9	13.59, 21.56, 32.84, 34.20 (<i>n</i> Bu)	134.14, 117.34, 129.58, 141.60	132.43, 132.71, 130.96, 137.69, 127.40, 130.25; 178.63	156.63, 133.34, 134.14
8i	67.9	14.92 (MeS)	133.31, 117.90, 127.29, 137.37	132.39, 132.68, 131.03, 137.69, 127.29, 130.25; 178.60	156.69, 133.31, 134.40

5H, Ph), 7.75, 7.84 (mc und d, nicht aufgelöst; 3H, 2,4-Cl₂C₆H₃), 8.83 (s; 2H, 3-, 5-H, Triazol). — IR (KBr): 3100 cm⁻¹ (CH, Triazol), 1665 (C=O), 1560 (Aromat/C=N), 1490, 1375, 1365, 1260, 1245, 1040, 905, 760. — ¹³C-NMR (67.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 142.25, 115.05, 129.25, 123.75 (C-1, C-2/6, C-3/5, C-4, Ph), 125.11, 131.39, 128.97, 135.08, 126.95, 131.13 (C-1 bis C-6, 2,4-Cl₂C₆H₃), 142.66 (C-3/5, Triazol), 136.65 (C=N), 184.97 (C=O).

C₁₆H₁₁Cl₂N₅O (360.2) Ber. C 53.35 H 3.08 Cl 19.68 N 19.44
Gef. C 53.9 H 3.4 Cl 19.9 N 18.7

ω-(5-Amino-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2,4-dichlor-*ω*-(phenylhydrazono)acetophenon (**15**) und 2,4-Dichlor-*ω*-(2,3-dihydro-3-imino-5-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-*ω*-(phenylhydrazono)acetophenon (**16**): 32.7 g (100 mmol) **6a** werden in 300 ml Ethanol mit 11.6 g (120 mmol) 5-Amino-3-methyl-1*H*-pyrazol (**14**) und 10.1 g (100 mmol) trockenem Triethylamin 12 h bei Raumtemp. umgesetzt. Der

entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Hellgelbes Pulver, Ausb. 8.08 g (17%) **15**, Schmp. 176–178°C. Das Filtrat engt man ein und chromatographiert den Rückstand in Methylenchlorid an Kieselgel. Als erste Fraktion erhält man nach Eindampfen 2.48 g (6.5%) **15** mit Schmp. 175–176°C. Nach einer uneinheitlichen Zwischenfraktion gelangt man zu 5.42 g (14%) des Isomeren **16** in Form von dunkelgelben Körnern mit Schmp. 182–183°C.

Isomer **15**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.09 (s; 3H, 3-Me), 5.29^a und 5.31 (2 s; 3H, NH₂ und 4-H, Pyrazol), 6.98, 7.24, 7.09 (2 t und d; 5H, Ph), 7.60, 7.75, 7.78 (dd und 2 d, z. T. überlagert; 3H, 2,4-Cl₂C₆H₃), 11.04^a (s; 1H, NH); a: Signale verschwinden bei D₂O-Zusatz. — IR (KBr): 3450 cm⁻¹, 3350 (NH), 3220 (4-H, Pyrazol?), 1655 (C=O), 1575 (C=N); 1545, 1495 (Aromat); 1360, 1295, 1285, 745. — ¹³C-NMR (67.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 14.05 (3-

Tab. 17. Infrarotbanden der 3-Aroyl-1-aryl-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-*c*]-1,2,4-triazole **8a–l** (KBr-Preßlinge; cm⁻¹)

Nr.	ν (5-H)	ν (C=O)	ν (Aromat)	ν (C=N)	Sonstige
8a	3150	1665	1560, 1550, 1490, 1450	1580	1145; 860 (2,4-Cl ₂ -Ph)
8b	3150	1655	1565, 1490	1580	1210, 1150, 1100, 1090; 860, 840 (2,4-Cl ₂ -Ph)
8c	3150	1675	1555, 1520, 1495	1585	2970 (C-H); 1210, 1140; 865, 835 (2,4-Cl ₂ -Ph), 785
8d	3140	1655	1515, 1490, 1485	1570	1210, 1160, 1145, 1100, 955; 845 (2,4-Cl ₂ -Ph)
8e	3150	1655	1565, 1490	1580	1150, 1100
8f	3160	1655	1560, 1515	1580	2970 (C-H); 1260; 870, 825 (2,4-Cl ₂ -Ph)
8g	3150	1665	1565, 1495	1580	2950, 2870 (C-H); 1210, 1150, 1100, 945; 865 (2,4-Cl ₂ -Ph)
8h		1665	1560, 1520, 1490	1585	2960 (C-H); 1215, 1145, 1115, 865, 835 (2,4-Cl ₂ -Ph)
8i	3160	1655	1560, 1485	1585	1215, 1145, 1100, 945; 865 (2,4-Cl ₂ -Ph), 820
8k	3160	1645	1588, 1505, 1490	1595	1215 (C-F); 1140, 1095, 860, 615
8l	3140	1650	1560, 1525, 1490	1600	1350, 1320, 1210, 1095, 840

Me), 142.29, 115.00, 129.12, 123.14 (C-1, C-2/6, C-3/5, C-4, Ph), 130.12, 131.35, 128.78, 134.59, 126.68, 131.22 (C-1 bis C-6, 2,4-Cl₂C₆H₃), 149.80, 88.78, 150.99 (C-3 bis C-5, Pyrazol), 137.76 (C=N), 185.09 (C=O).

C₁₈H₁₅Cl₂N₅O (388.3) Ber. C 55.68 H 3.89 Cl 18.26 N 18.04
Gef. C 56.0 H 4.3 Cl 18.3 N 18.0

Die für die Röntgenstrukturanalyse benötigten Kristalle von **15** wurden durch Umlösen aus heißem Ethanol in Anwesenheit von Aktivkohle, Abfiltrieren und langsames Abkühlenlassen gewonnen. Dabei fällt **15** in Form sehr dünner Nadeln an.

Isomer **16**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.18 (s; 3H, 5-Me), 5.71 (s; 1H, 4-H, Pyrazol), 6.90, 7.19 (d und t; 5H, Ph), 7.55, 7.74 (2 s; 2H und 1H, 2,4-Cl₂C₆H₃), 8.39, 10.69, 11.89 (3 s; 3H, 2-H und =NH von Pyrazol, NH von Hydrazon). — IR (KBr): 3370 cm⁻¹, 3330 (st, br; NH), 2880 (Me), 1670 (C=O); 1600, 1540, 1495 (Aromat); 1575 (C=N); 1260, 1235, 1190, 755. — ¹³C-NMR (67.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 10.69 (5-Me), 144.24, 113.34, 129.05, 120.81 (C-1, C-2/6, C-3/5, C-4, Ph), 135.29, 131.48, 128.72, 134.45, 126.57, 130.81 (C-1 bis C-6, 2,4-Cl₂C₆H₃), 150.48, 93.66, 139.97 (C-3 bis C-5, Pyrazol), 138.10 (C=N), 187.13 (C=O).

C₁₈H₁₅Cl₂N₅O (388.3) Ber. C 55.68 H 3.89 Cl 18.26 N 18.04
Gef. C 55.7 H 4.0 Cl 18.3 N 18.0

2-(2,4-Dichlorphenyl)-6-methyl-3-(phenylhydrazono)-3*H*-imidazo[1,2-*b*]pyrazol (**17**): 8.00 g (206 mmol) **15** werden zusammen mit 2.00 g (24.7 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 80 ml Eisessig 8 h erhitzt. Nach Abkühlen und mehrstündigem Stehenlassen filtriert man vom gebildeten Niederschlag ab und wäscht mit Wasser sowie Diethylether nach. Gelbes Pulver, Ausb. 3.96 g (52%), Schmp. 194–196°C. — ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.44 (s; 3H, Me), 6.16 (s; 1H, 7-H), 7.08, 7.25 (t und mc; 5H, Ph), 7.25, 7.78, 7.60 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl₂C₆H₃), 10.93 (s, br; 1H, NH). — IR (KBr): 3420 cm⁻¹ (br, NH), 3120 (CH); 1600, 1495 (Aromat), 1560 (C=N); 1270, 1250, 745.

C₁₈H₁₃Cl₂N₅ (370.2) Ber. C 58.39 H 3.54 Cl 19.15 N 18.92
Gef. C 58.1 H 3.4 Cl 19.0 N 18.6

Das zu **15** isomere **16** zeigte unter den obigen Bedingungen keine Reaktion.

(5-Amino-1-phenyl-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)(2,4-dichlorphenyl)methanon (**22**): 42.5 g (130 mmol) **6a**, 16.0 g (155 mmol) Aminotetrazol-Hydrat **19** und 13.0 g (130 mmol) Triethylamin werden in 400 ml Ethanol 7 h unter Stickstoff erhitzt. Absaugen und Waschen des nach Abkühlen erhaltenen Niederschlags mit Ethanol sowie Trocknen liefert 20.2 g (46%) Rohprodukt, das im DC zwei dicht aufeinanderfolgende Flecken aufweist. 10.2 g hiervon werden in 100 ml Eisessig 2 h erhitzt. Man läßt abkühlen, filtriert ab, engt das Filtrat ein und nimmt in Methylenchlorid auf. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wird eingedampft. Gelbe Kriställchen, Ausb. 6.25 g (28%), Schmp. 184–185°C. — ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.87 (s; 2H, NH₂), 7.47, 7.70, 7.77 (2 d und s; 3H, 2,4-Cl₂C₆H₃), 7.54 (mc; 5H, Ph). — IR (KBr): 3430 cm⁻¹, 3100 (br, NH₂), 1685 (C=O), 1635, 1590 (Aromat); 1500, 1205, 920, 750. — ¹³C-NMR (67.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 135.68, 123.65, 129.53, 127.01 (C-1, C-2/6, C-3/5, C-4, Ph), 136.80, 131.70, 128.29, 136.33, 129.27, 131.26 (C-1 bis C-6, 2,4-Cl₂C₆H₃), 156.77, 156.10 (C-3, -5, Triazol), 185.12 (C=O). — MS (250°C): *m/z* % = 334 (9.3, M + 2), 332 (15, M⁺); 299 (33), 297 (100, M – Cl); 175 (35), 173 (53, 2,4-Cl₂C₆H₃CO⁺); 147 (12), 145 (20, 2,4-Cl₂C₆H₃⁺), 77 (17, C₆H₅⁺).

C₁₅H₁₀Cl₂N₄O (333.2) Ber. C 54.08 H 3.03 Cl 21.28 N 16.82
Gef. C 54.2 H 3.1 Cl 21.5 N 16.3

CAS-Registry-Nummern

2: 61-82-5 / 4 (R¹ = R² = X = Cl): 4252-78-2 / 4 (R¹ = F, R² = H, X = Cl): 456-04-2 / 4 (R¹ = NO₂, R² = H, X = Br): 99-81-0 / **6a**: 107985-98-8 / **6b**: 107985-99-9 / **6c**: 107986-00-5 / **6d**: 107986-01-6 / **6e**: 107986-02-7 / **6f**: 108007-52-9 / **6g**: 107986-03-8 / **6h**: 107986-04-9 / **6i**: 107986-05-0 / **6k**: 107986-06-1 / **6l**: 107986-07-2 / **7a**: 107986-08-3 / **7b**: 107986-09-4 / **7c**: 107986-10-7 / **7d**: 107986-11-8 / **7e**: 107986-12-9 / **7f**: 107986-13-0 / **7g**: 107986-14-1 / **7h**: 107986-15-2 / **7i**: 107986-16-3 / **7k**: 107986-17-4 / **7l**: 107986-18-5 / **8a**: 107986-19-6 / **8b**: 107986-20-9 / **8c**: 107986-21-0 / **8d**: 107986-22-1 / **8e**: 107986-23-2 / **8f**: 107986-24-3 / **8g**: 107986-25-4 / **8h**: 107986-26-5 / **8i**: 107986-27-6 / **8k**: 107986-28-7 / **8l**: 107986-29-8 / **9**: 288-88-0 / **10**: 108007-53-0 / **14**: 31230-17-8 / **15**: 107986-30-1 / **16**: 107986-31-2 / **17**: 107986-32-3 / **19**: 4418-61-5 / **22**: 107986-33-4 / Anilin: 62-53-3 / 4-Chloranilin: 106-47-8 / 4-Ethylanilin: 589-16-2 / 4-Fluoranilin: 371-40-4 / 4-Bromanilin: 106-40-1 / 4-Methoxyanilin: 104-94-9 / 4-Butylanilin: 104-13-2 / 4-Tert-butanilin: 769-92-6 / 4-Methylthioanilin: 104-96-1

- ¹⁾ A. O. Abdelhamid, H. M. Hassaneen, A. S. Shawali, C. Párkányi, *J. Heterocycl. Chem.* **20** (1983) 639.
- ²⁾ G. Favrel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **41** (1927) 1494.
- ³⁾ P. Guerret, R. Jacquier, G. Maury, *J. Heterocycl. Chem.* **8** (1971) 643, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ K. Schofield, M. R. Grimmett, B. R. T. Keene, *The Azoles*, S. 212, 216, 220, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1976.
- ⁵⁾ J. Thiele, K. Schleussner, *Liebigs Ann. Chem.* **295** (1897) 129, 133.
- ⁶⁾ H. H. Takimoto, G. C. Denault, S. Hotta, *J. Heterocycl. Chem.* **3** (1966) 119.
- ⁷⁾ T. A. F. Mahony, R. N. Butler, F. L. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 1319.
- ^{8a)} A. S. Shawali, C. Párkányi, *J. Heterocycl. Chem.* **17** (1980) 833, 845, — ^{8b)} Lit. ^{8a)}, S. 846.
- ⁹⁾ J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- ¹⁰⁾ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6165.
- ¹¹⁾ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **30** (1974) 1563.
- ¹²⁾ SYBYL, *Molecular Modelling Program*, Tripos Ass., St. Louis, USA.
- ¹³⁾ H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30** (1974) 1127.
- ¹⁴⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Program Package*, Univ. Göttingen, F.R.G. 1983.
- ¹⁵⁾ Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Atompositionen sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52267, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁶⁾ E. Alcalde, J. de Mendoza, J. M. Garcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, *J. Heterocycl. Chem.* **11** (1974) 423, 428.

[329/86]