

Zur Tautomerie von 5,5-Diphenyldihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-on und 5-Amino-4,4-diphenyl-4*H*-1,2,3-triazolen^[1]

Helmut Quast^{*a}, Thomas Hergenröther^a, Klaus Banert^b, Eva-Maria Peters^c, Karl Peters^c und Hans Georg von Schnering^c

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Siegen^b,
Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^c,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 18. Mai 1992

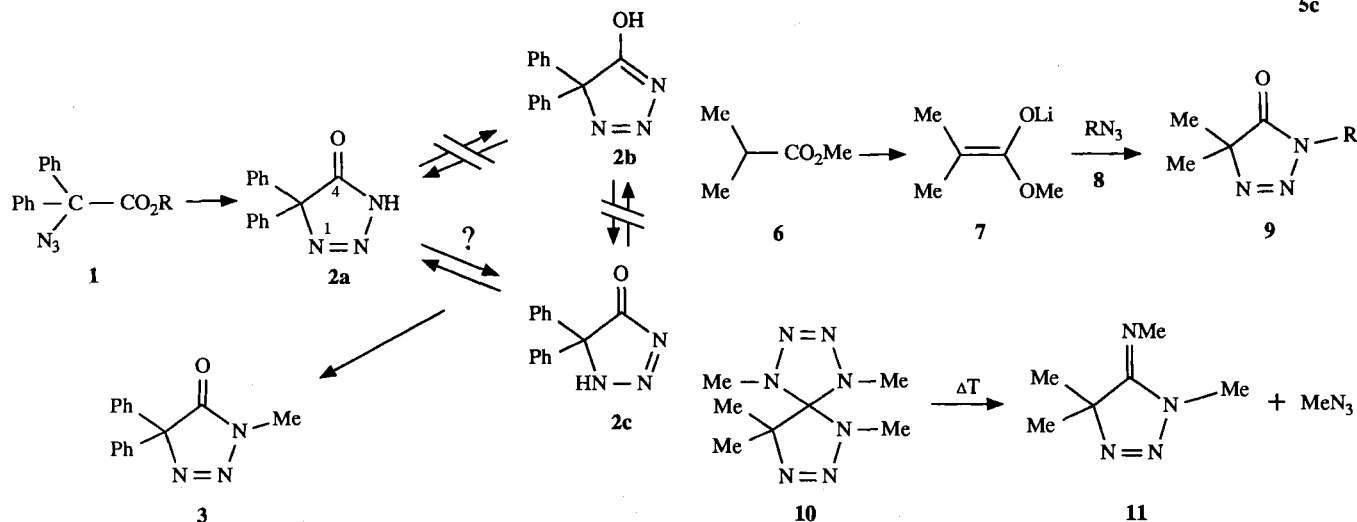
Key Words: 1,2,3-Triazol-4-ones, 3,5-dihydro-4*H*- / 1,2,3-Triazoles, 5-amino-4*H*- / Tautomerism / ¹⁵N-NMR Spectroscopy

Tautomerism of 5,5-Diphenyldihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one and 5-Amino-4,4-diphenyl-4*H*-1,2,3-triazoles^[1]

Methylation of the 5-amino-4*H*-1,2,3-triazole **5** affords the *N*-methyl- (**12**) and the *N,N*-dimethylaminotriazole **13**. X-ray diffraction analyses show that the tautomer **5b** exists in the crystal and that **5b** and **13** possess similar structures and atomic distances. Both compounds exhibit restricted rotation of the

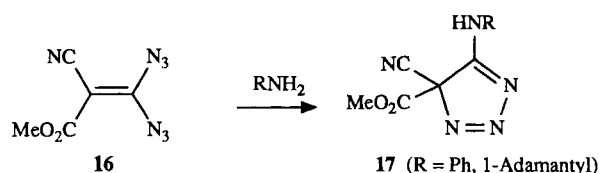
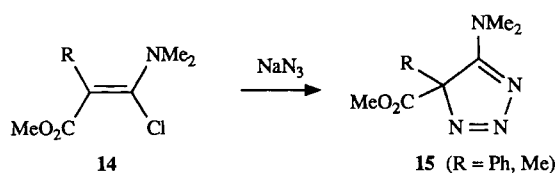
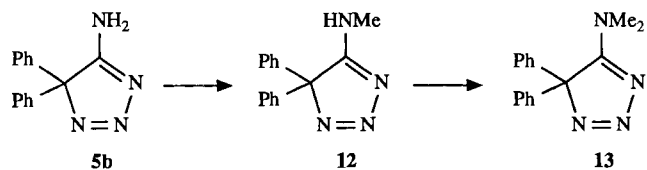
amino groups in solution. The comparison of UV, carbon-13 and nitrogen-15 spectra of the tautomeric triazoles **2** and **5** with those of the *N*-methyl compounds **3** and **13** demonstrates that the tautomers **2a** and **5b** are strongly favoured also in solution.

Durch Hydrierung der α -Azidodiphenylessigsäure-Derivate **1** und **4** erhielt Hohenlohe-Oehringen in überraschender Weise neben den erwarteten Diphenylglycin-Derivaten Diphenyltriazole, die in mehreren tautomeren Formen **2**^[2] und **5**^[3] vorliegen können, zwischen denen seinerzeit nicht unterschieden werden konnte. Auf der Basis der IR-Spektren schlossen Smets et al. das Vorliegen des Tautomeren **2b** aus, konnten aber zwischen **2a** und **2c** nicht unterscheiden^[4]. Methylierung der aus den Estern **1** erhaltenen Verbindung ergab das 3-Methyldihydrotriazolon **3**^[5]. Die Produkte der thermischen und der durch Lewis-Säure katalysierten Stickstoff-Extrusion aus **2** und **3** wurden von Smets et al. aufgeklärt^[4]. 3-Methyldihydrotriazolone vom Typ **3**, nämlich **9**, erhält man aus Ester-Enolaten wie **7** und Alkylaziden



8^[6–8]. Die Thermolyse^[9] und Photolyse^[10] von **9** wurden inzwischen eingehend untersucht. 4,4-Substituierte 5-(Methylimino)dihydro-1*H*-triazole vom Typ **5a**, zum Beispiel **11**, wurden durch thermische [3 + 2]-Cycloreversion von Heptaazaspiro[4.4]nonadienen wie **10** erhalten. Ihre Photolyse lieferte neben molekularem Stickstoff Iminoaziridine^[11]. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierten uns Hohenlohe-Oehringens Diphenyltriazole **2**, **3** und **5**. Wir berichten daher hier über spektroskopische Untersuchungen zur Tautomerie von **2** und **5** in Lösung, die Methylierung von **5** und seine Struktur im Kristall.

Zur Untersuchung von Tautomerie-Gleichgewichten ist es seit langem üblich, Spektren von Lösungen mit denen von Modell-Verbindungen zu vergleichen, in denen die Struktur eines der Tautomeren festgelegt ist^[12]. Man erhält diese zum Beispiel durch Methylierung oder Silylierung einer Hydroxygruppe oder Methylierung einer Aminogruppe eines Tautomeren. Das schwer lösliche Aminotriazol **5** wurde mit Butyllithium in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur lithiiert und die *N*-Lithio-Verbindung mit einem Mol Iodmethan umgesetzt. Das Rohprodukt enthielt hauptsächlich die Monomethyl-Verbindung **12** neben **5** und der Dimethyl-Verbindung **13** und ergab durch Blitzchromatographie an Aluminiumoxid 36% **12** und 20% **13**. Eine höhere Ausbeute an **13** (52%) erhielt man, wenn die Lithiierung und die anschließende Umsetzung mit Iodmethan wiederholt wurden. Solche 4,4-substituierten 5-Amino-4*H*-triazole sind bisher kaum bekannt. Die unseres Wissens bisher einzigen anderen Verbindungen dieser Struktur wurden von Ghose et al. aus den α -Chlorenaminen **14** und Natriumazid (\rightarrow **15**)^[13] und von Saalfrank et al. aus dem 3,3-Diazidoacrylester **16** und primären Aminen erhalten (\rightarrow **17**)^[14].



Die Struktur der Methylierungs-Produkte **12** und **13** wurde durch spektroskopische Untersuchungen (siehe un-

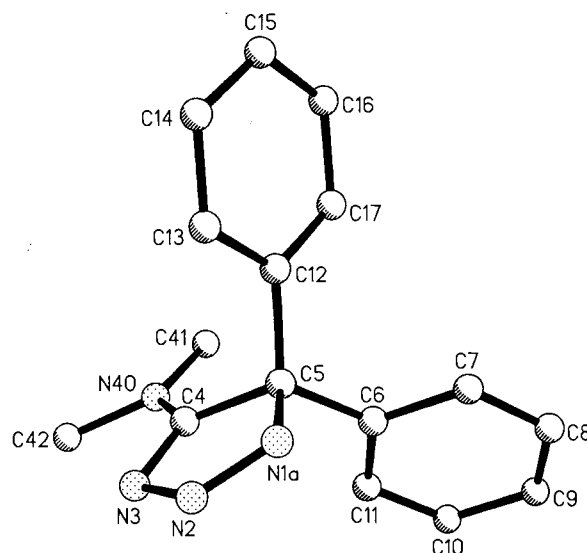


Abb. 1. Stereographische Projektion des 5-(Dimethylamino)-4*H*-1,2,3-triazols **13** mit Benennung der Atome entsprechend Tab. 6. Stickstoff-Atome sind punktiert

Tab. 1. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse der 5-Amino-1,2,3-triazole **5b** und **13**; Atom-Parameter siehe Tab. 5 und 6

Verbindung	5b	13
Summenformel	C ₁₄ H ₁₂ N ₄	C ₁₆ H ₁₆ N ₄
Molmasse	236.28	264.33
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /a
<i>a</i> [pm]	1412.7(3)	1777.9(5)
<i>b</i> [pm]	1308.5(2)	1466.7(6)
<i>c</i> [pm]	642.1(1)	1085.1(4)
β [°]	93.68(2)	91.98(4)
<i>V</i> [pm ³] • 10 ⁻⁶	1184.5(4)	2828(2)
<i>Z</i>	4	8
<i>d</i> (berechnet) [g • cm ⁻³]	1.325	1.241
Kristallgröße [mm]	0.5x0.7x0.35	0.9x1.2x0.15
Meßbereich (<i>h</i>)	0 – 18	0 – 23
(<i>k</i>)	0 – 17	0 – 19
(<i>l</i>)	0 – 8	-14 – 14
Zahl der gemessenen Reflexe	2963	6982
davon Symmetrie-unabhängig	2717	6521
beobachtete Reflexe <i>F</i> > 3 σ (<i>F</i>)	2413	5074
lin. Absorptions-Koeffizient [mm ⁻¹]	0.08	0.07
Absorptions-Korrektur	ψ -Scan	ψ -Scan
Verhältnis <i>F</i> _{obs} / <i>Parameter</i>	14.54	14.06
<i>R</i>	0.039	0.071
<i>R</i> _w	0.041	0.065
Diff. Four. $\Delta\rho_{\max}$ [*] [eÅ ⁻³]	0.19	0.43
$\Delta\rho_{\min}$ [***]	0.15	0.33

[*] Maximale und [***] minimale Rest-Elektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese.

ten) und eine Röntgenbeugungs-Analyse von **13** bewiesen. Danach stehen die NMR-spektroskopisch nicht äquivalenten Methylgruppen am Amin-Stickstoff-Atom (Abb. 1). Die Ebene der Dimethylaminogruppe ist annähernd coplanar mit dem Triazol-Ring, was auf eine ausgeprägte Konjugation hinweist, die mit einer Behinderung der Rotation um die Bindung zwischen der Aminogruppe und dem Triazol-Ring einhergeht. Tatsächlich ist die Bindung zur Aminogruppe genauso lang wie die formale Doppelbindung des Kohlenstoff-Atoms zum Ring-Stickstoff-Atom, N(3)–C(4) (Tab. 2).

Tab. 2. Atom-Abstände [pm] in den Triazol-Ringen und Länge der Bindung zwischen den Triazol-Ringen und den Aminogruppen der Aminodiphenyltriazole **5b** und **13**; die Numerierung der Atome entspricht der Atom-Benennung in den Abbildungen 1 und 2 aber nicht der IUPAC-Nomenklatur

Atom- Abstand	5b	13	
		Molekül A	Molekül B
N(1) – N(2)	125.6 (2)	125.8 (4)	125.6 (4)
N(2) – N(3)	142.4 (2)	140.5 (4)	139.6 (4)
N(3) – C(4)	131.5 (2)	132.3 (4)	132.4 (4)
C(4) – C(5)	151.0 (2)	151.9 (4)	152.3 (4)
N(1) – C(5)	149.2 (1)	150.7 (4)	149.4 (4)
C(4) – N(40)	132.4 (2)	132.8 (4)	131.8 (4)

Die Natur des Tautomerens der nicht methylierten Amino-Verbindung **5** im Kristall wurde ebenfalls durch eine Röntgenbeugungs-Analyse (Abb. 2, oben) aufgeklärt. Danach liegt das Tautomere **5b** vor, dessen Konstitution und Konformation sowie Atom-Abstände (Tab. 2) denen von **13** sehr ähneln. Seine beiden NMR-spektroskopisch nicht äquivalenten *N*-Protonen sind durch Wasserstoff-Brücken mit dem mittleren Stickstoff-Atom eines Nachbar-Moleküls und dem Stickstoff-Atom der C=N-Gruppe eines anderen Nachbar-Moleküls verknüpft (Abb. 2, unten). In der abgebildeten stereographischen Projektion der drei Moleküle ist die Gleitspiegelebene der Raumgruppe *P2₁/c* gut zu erkennen. Diese Ergebnisse legen nahe, daß auch die Methylamino-Verbindung im Kristall in der tautomeren Form **12** vorliegt.

Zur Ermittlung der Lage des Tautomerie-Gleichgewichts **2a** \rightleftharpoons **2c** bietet sich die *N*-Methyl-Verbindung **3** als Modell für das Tautomere **2a** an. Die von Kaliumbromid-Preßlingen aufgenommenen IR-Spektren von **2** und **3** zeigen die gleiche Frequenz der Carbonyl-Absorption (1727 cm⁻¹). Sie bestätigen die Abwesenheit des Tautomerens **2b**, die bereits von Smets et al. festgestellt wurde^[4]. Die UV-Spektren von **2** und **3** (Abb. 3) sind sich sehr ähnlich. In beiden findet man eine Bande niedriger Extinktion bei 310 nm und eine breite Bande (3) oder Schulter (2) im Bereich von 250 nm. Danach sollte das Tautomere **2a** vorliegen oder zumindest dominieren. Dieser Schluß wird durch den Vergleich der ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren von **2** und **3** bestätigt. Die ¹⁵N-NMR-Signale wurden auf der Basis der ¹⁵N-NMR-Daten von 3,5,5-Trialkyldihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-onen **9** zugeordnet, die wiederum durch ¹⁵N-Markierung gesichert sind^[15].

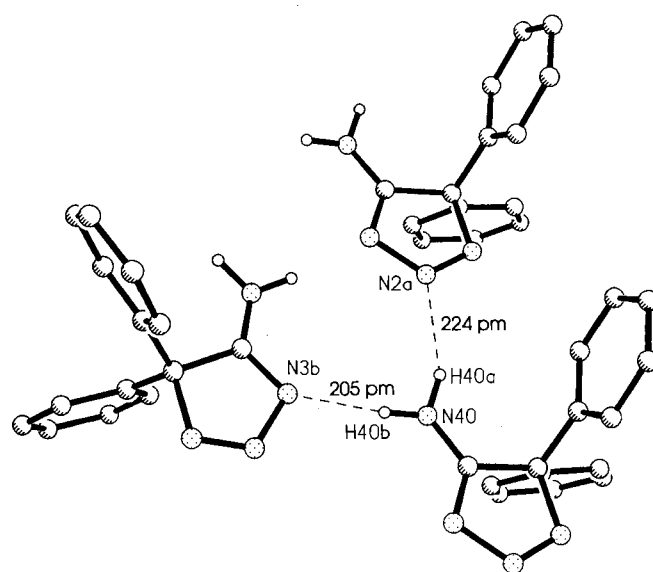
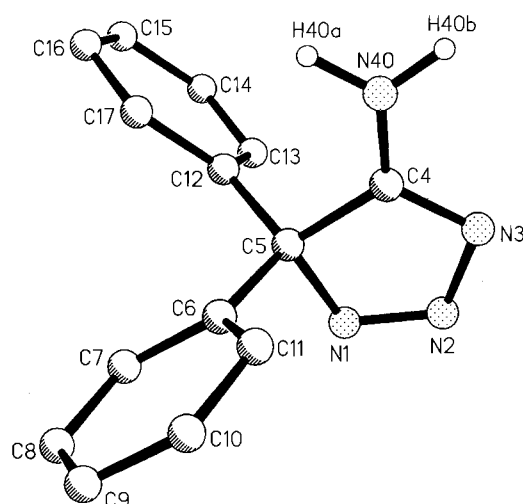
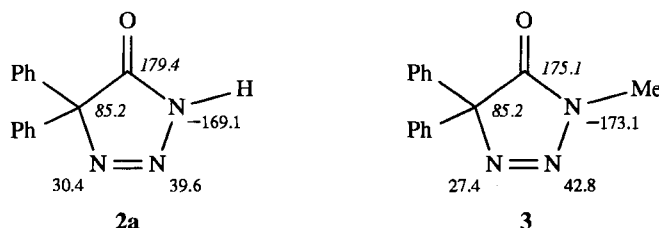


Abb. 2. Stereographische Projektion des 5-Amino-4*H*-1,2,3-triazols **5b** (oben) und stereographische Projektion dreier Moleküle **5b** mit (intermolekularen) Abständen zwischen den Wasserstoff-Atomen der Aminogruppe und Stickstoff-Atomen benachbarter Moleküle (unten) mit Benennung der Atome entsprechend Tab. 5. Stickstoff-Atome sind punktiert

Bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Lösungen des Dimethylaminotriazols **13** zeigen, daß zwei nicht äquivalente *N*-Methylgruppen vorliegen. Bei höherer Temperatur beobachtet man Verbreiterung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum und Koaleszenz {*T_c*=(47 ±



Chemische Verschiebungen (δ-Werte) in ¹³C- (kursiv gedruckt) und ¹⁵N-NMR-Spektren von Lösungen der 5,5-Diphenyldihydro-1,2,3-triazol-4-one **2a** in [D₄]Methanol und **3** in [D]Trichlormethan bei Raumtemperatur

1)°C in $[D_6]$ Benzol}. Aus dem Frequenz-Abstand in Abwesenheit von Austausch, $\Delta\nu = 129.05$ Hz (bei 10°C und 200.13 MHz Meßfrequenz), erhält man die Geschwindigkeitskonstante $k_c = \pi\Delta\nu/\sqrt{2} = 287$ s⁻¹ und die Freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenz-Temperatur $\Delta G_c^\ddagger = 56$ kJ mol⁻¹[16]. Eingeschränkte Rotation einer Dimethylamino-Gruppe kennt man von ähnlichen Fällen, zum Beispiel 2-(Dimethylamino)pyridin[17] und 4-(Dimethylamino)pyrimidin[18]. In gleicher Weise zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **5** zwei nicht äquivalente *N*-Protonen an. Daß die Amino-Verbindung **5** zumindest in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid-Lösung überwiegend als 5-Amino-4*H*-1,2,3-triazol **5b** vorliegt, läßt sich aus der Ähnlichkeit der Chemischen Verschiebungen der Ring-Atome in den ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren von **5** und **13** ableiten. Die Tautomeren **5a** und **c** können nur eine untergeordnete Rolle spielen, da sich die gemessenen ¹⁵N-Verschiebungen erheblich von denen von **18** und **19** sowie von denen anderer 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,3-triazole unterscheiden. Nach Aussage des ¹³C-NMR-Spektrums dürfte auch das 5-(Methylamino)triazol nur in der wiedergegebenen tautomeren Form **12** vorliegen.

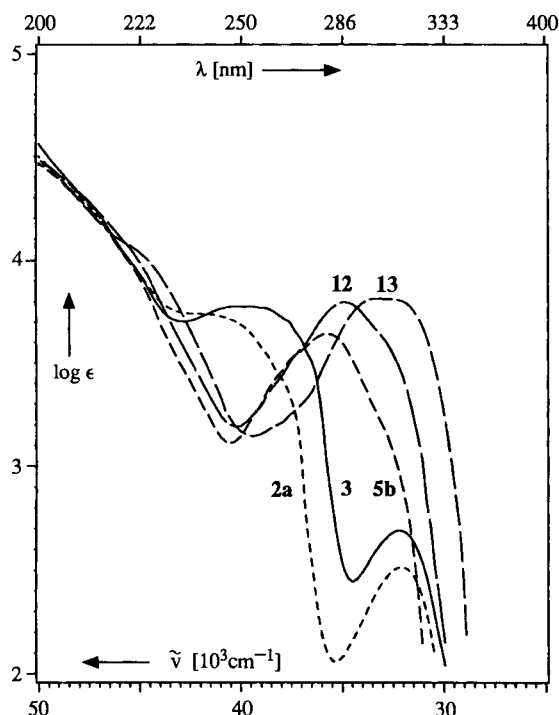
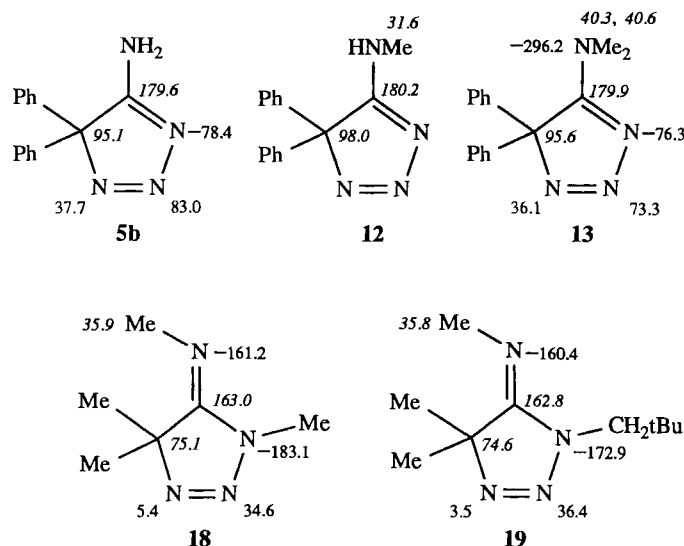


Abb. 3. UV-Spektren der 5,5-Diphenyldihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one **2a** und **3** sowie der 5-Amino-4,4-diphenyl-4*H*-1,2,3-triazole **5b**, **12** und **13** in Acetonitril

Die Zuordnung der ¹⁵N-NMR-Signale von **18** und **19** erfolgte auf der Basis der Daten selektiv ¹⁵N-markierter 3,5-Dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one[15]. Der unterschiedliche Einfluß der *N*-Methyl und *N*-Neopentylgruppe in **18** und **19** erlaubt eine sichere Unterscheidung des N(1)- und des Imino-Signals: Die Neopentylgruppe bewirkt bei **19** eine Tieffeld-Verschiebung für N(1), während die ¹⁵N-Signale der Imino-Gruppe von **18** und **19** erwartungsgemäß nahezu gleiche δ -Werte zeigen. Für die Ring-Stickstoff-Atome von **5b** und **13**

läßt sich dagegen ohne selektive ¹⁵N-Markierung keine sichere Zuordnung treffen. Die Unterscheidung des Imino-Stickstoff-Signals [N(1)] bei höherem Feld von den Azo-Stickstoff-Signalen [N(2) und N(3)] bei tieferem Feld erscheint aber plausibel. Die Unterscheidung zwischen N(2) und N(3) erfolgte in Analogie zu zahlreichen 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,3-triazolen[6] und steht auch im Einklang mit den ¹⁵N-NMR-Daten von Triazenen (1,2,3-Triaza-1,3-butadienen)[19].



Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in ¹³C- (kursiv gedruckt) und ¹⁵N-NMR-Spektren von Lösungen der 5-Amino-4,4-diphenyl-4*H*-triazole **5b** und **13** in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid (¹³C-NMR: 20–25°C, ¹⁵N-NMR: 60°C) und **12** in $[D_3]$ Acetonitril sowie der 4,4-Dimethyl-5-(methylimino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,3-triazole **18** und **19** (¹³C-NMR in $[D_6]$ Benzol[11], ¹⁵N-NMR in $[D]$ Trichlormethan)

Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß in Lösung die 3,5-Dihydro-4*H*-triazol-4-on-Struktur **2a**, nicht die 1,5-Dihydro-4*H*-triazol-4-on-Struktur **2c** vorliegt. Von den Tautomeren **5** existiert ausschließlich oder weit überwiegend nur das 5-Amino-Tautomere **5b**, und zwar sowohl in Lösung als auch im Kristall. Ähnliche Verhältnisse findet man bei zahlreichen N-Heterocyclen[12]. Die Photolyse von **3**, **12** und **13** wird in folgenden Arbeiten beschrieben[20].

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Tab. 3. – ¹³C-NMR: Tab. 4. – Schmp.: In zugschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt. – UV (Acetonitril): Hitachi U 3200, $[\epsilon] = 1$ mol⁻¹ cm⁻¹, Abb. 3. – IR: Perkin-Elmer 1420. – ¹H-NMR: Bruker AC 200 und AC 250. – ¹³C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und AMX 400. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-Spektren gesichert. – ¹⁵N-NMR: Bruker AMX 400 (40.5 MHz, Nitromethan als externer Standard). – Blitzchromatographie: UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer (254 nm), 1.8 bar N₂, Petrolether (30–70°C) (PE)/Essigester (EE). – Dünnschichtchromatographie: Folien mit Aluminiumoxid 150 F₂₅₄ (neutral, Typ T) der Fa. Merck. – Tetra-

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ^1H -NMR-Spektren von Lösungen der 1,2,3-Triazole **2a**, **3**, **5b**, **12** und **13**; Absolutwerte von Kopplungskonstanten [Hz] stehen in eckigen Klammern

Verb.	Me	NH (br.)	Ph	Solvens
2a		[a]	7.3 – 7.4	(CD_3) $_2$ SO
		9.7	6.9 – 7.6	C_6D_6
		10.6	7.3 – 7.5	CDCl_3
3	3.51		7.40 – 7.42	CD_3CN
5b		8.0 8.6	7.1 – 7.5	(CD_3) $_2$ SO
12	2.98 (d) [4.9]	6.4	7.1 – 7.4	CD_3CN
	2.95 (d) [4.7]	8.4 (q) [4.7]	7.1 – 7.5	(CD_3) $_2$ SO
13	2.10 2.73		7.0 – 7.2	C_6D_6
	2.79 3.24		7.2 – 7.4	CD_3CN

[a] Das Signal des *N*-Protons ist vermutlich von Signalen der Phenyl-Gruppen verdeckt.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen der 1,2,3-Triazole **2a**, **3**, **5b**, **12** und **13**

Verb.	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}$		Me	<i>ipso</i> -C	Phenyl			[a]
					<i>o</i> -, <i>m</i> -C	<i>p</i> -C		
2a	84.7	177.9		135.4	127.2 129.0	128.8	T	
	85.2	179.4		137.4	128.3 129.9	129.7	M	
3	85.2	175.1	30.1	136.0	127.1 128.9	128.6	T	
5b	95.1	179.6		135.6	127.1 128.4	128.0	D	
12	98.0	180.2	31.6	137.1	128.7 130.1	129.8	A	
	95.3	178.7	31.1	136.1	127.5 128.9	128.5	T	
13	97.6	181.8	41.4 41.9	133.2	129.5 130.0	129.8	A	
	95.6	179.9	40.3 40.6	131.4	127.8 128.7	128.3	D	

[a] Lösungsmittel A: [D_3]Acetonitril, D: [D_6]Dimethylsulfoxid, M: [D_4]Methanol, T: [D]Trichlormethan.

hydrofuran wurde unter Argon (99.998%) über Kalium/Natrium-Legierung aus einer Umlaufapparatur destilliert.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: 3,5-Dihydro-5,5-diphenyl-4H-1,2,3-triazol-4-on (**2a**)^[2], UV: λ_{max} (lg ϵ) = 312 nm (2.514), 240 nm (3.649, Sch.). – 3,5-Dihydro-3-methyl-5,5-diphenyl-4H-1,2,3-triazol-4-on (**3**)^[6], UV: λ_{max} (lg ϵ) = 310 nm (2.689), 250 nm (3.774, breit). – Bromdiphenylacetonitril^[3].

Azidodiphenylacetonitril (**4**)^[3]: Aus 7.0 g (25.7 mmol) Bromdiphenylacetonitril und 4.0 g (61.5 mmol) Natriumazid in 150 ml Aceton/Wasser (2:1) erhielt man 5.9 g (98%, Lit.^[3] 95%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 38–40°C, die durch Blitzchromatographie mit PE/EE (90:10) gereinigt wurden [(50 × 5)cm-Glassäule mit Kieselgel 32–63 μm (Fa. ICN Biomedicals)]. Man erhielt 4.7 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 41–42°C (Lit.^[3] 41°C).

5-Amino-4,4-diphenyl-4H-1,2,3-triazol (**5b**)^[3]: Durch Hydrierung von 4.5 g (19 mmol) **4** in 80 ml Ethanol bei Normaldruck mit 10% Palladium auf Aktiv-Kohle als Katalysator erhielt man 2.34 g (52%) farblose Kristalle mit Schmp. 187°C (Lit.^[3]: 59%, Schmp.

187°C). Aus Acetonitril kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 187°C, die für die Röntgen-Strukturbestimmung geeignet waren (Tab. 5). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 280 nm (3.642).

5-(Methylamino)-4,4-diphenyl-4H-1,2,3-triazol (**12**): In Anlehnung an Lit.^[21] tropfte man bei –78°C unter Argon langsam 1.2 ml einer 1.4 M Lösung von Butyllithium in Hexan (1.7 mmol) zu einer Suspension von 375 mg (1.5 mmol) **5b** in 30 ml Tetrahydrofuran und rührte 6 h bei –78°C. Zu der gelben Lösung tropfte man bei –78°C 130 μl Iodmethan (2 mmol) und erwärmte in 10 h auf 20–25°C. Man gab 10 ml Ether zu, extrahierte mit 20 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und 50 ml Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Man erhielt 350 mg gelbe, klebrige Kristalle, die unverändertes **5b**, **12** und **13** enthielten (DC, EE). Man digerierte mit EE, worin **5b** schwer löslich ist, chromatographierte die Lösung der leichter löslichen Verbindungen **12** und **13** an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1, Fa. ICN Biomedicals) mit PE/EE (50:50) [Blitzchromatographie, (45 × 3)cm-Glassäule] und erhielt 143 mg (36%) **12** als farblose Kristalle mit Schmp. 183–184°C und 74 mg **13** (20%) als farblose Kristalle mit Schmp. 176–177°C. – **12**: UV: λ_{max} (lg ϵ) = 286 nm (3.797).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (250.3) Ber. C 71.98 H 5.64 N 22.38
Gef. C 72.13 H 5.72 N 22.43

Tab. 5. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des 5-Amino-1,2,3-triazols **5b**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	2421(1)	173(1)	443(2)	49(1)
N(2)	2416(1)	-736(1)	1065(2)	54(1)
N(3)	2451(1)	-1476(1)	-553(2)	51(1)
C(4)	2503(1)	-955(1)	-2292(2)	41(1)
C(5)	2502(1)	180(1)	-1863(2)	41(1)
C(6)	3447(1)	705(1)	-2183(2)	44(1)
C(7)	3505(1)	1760(1)	-1997(2)	64(1)
C(8)	4365(1)	2248(1)	-2126(3)	81(1)
C(9)	5175(1)	1704(2)	-2417(2)	78(1)
C(10)	5127(1)	663(2)	-2580(2)	72(1)
C(11)	4265(1)	163(1)	-2467(2)	58(1)
C(12)	1642(1)	690(1)	-2983(2)	41(1)
C(13)	773(1)	711(1)	-2098(2)	51(1)
C(14)	-15(1)	1130(1)	-3183(3)	61(1)
C(15)	60(1)	1527(1)	-5159(3)	62(1)
C(16)	917(1)	1502(1)	-6054(2)	57(1)
C(17)	1707(1)	1080(1)	-4990(2)	47(1)
N(40)	2540(1)	-1356(1)	-4177(2)	48(1)

5-(Dimethylamino)-4,4-diphenyl-4H-1,2,3-triazol (**13**): In Anlehnung an Lit.^[21] tropfte man bei –78°C unter Argon langsam 1.2 ml einer 1.4 M Lösung von Butyllithium in Hexan (1.7 mmol) zu einer Suspension von 375 mg (1.5 mmol) **5b** in 30 ml Tetrahydrofuran und rührte 6 h bei –78°C. Zu der gelben Lösung tropfte man bei –78°C 100 μl Iodmethan (1.5 mmol) und erwärmte in 10 h auf 20–25°C. Man kühlte erneut auf –78°C, gab 1.2 ml einer 1.4 M Lösung von Butyllithium in Hexan (1.7 mmol) zu, rührte 4 h, gab 70 μl Iodmethan (1.1 mmol) zu und erwärmte in 10 h auf 20–25°C. Man arbeitete wie bei **12** auf und erhielt nach Blitzchromatographie mit PE/EE (40:60) an einer (45 × 3)cm-Glassäule mit Kieselgel und Kristallisation der gelben Kristalle aus 2-Propanol 138 mg (52%) farblose Kristalle mit Schmp. 177–178°C, die für die Röntgen-

Tab. 6. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} (definiert wie in Tab. 5) ($\cdot 10^{-3}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des 5-(Dimethylamino)-1,2,3-triazols **13**

	x	y	z	U_{eq}
Molekül A				
N(1)	392(1)	7137(2)	5168(2)	57(1)
N(2)	776(2)	6421(2)	5284(3)	70(1)
N(3)	760(2)	5857(2)	4237(3)	66(1)
C(4)	329(2)	6274(2)	3395(3)	47(1)
C(5)	26(2)	7163(2)	3896(2)	42(1)
C(6)	341(2)	8022(2)	3304(3)	43(1)
C(7)	96(2)	8874(2)	3727(3)	57(1)
C(8)	407(2)	9664(2)	3253(3)	66(1)
C(9)	951(2)	9618(2)	2389(3)	64(1)
C(10)	1197(2)	8789(2)	1987(3)	59(1)
C(11)	890(2)	7991(2)	2457(3)	48(1)
C(12)	-826(2)	7130(2)	4032(2)	42(1)
C(13)	-1120(2)	6550(2)	4913(3)	51(1)
C(14)	-1878(2)	6498(2)	5085(3)	61(1)
C(15)	-2376(2)	7017(2)	4357(3)	62(1)
C(16)	-2095(2)	7576(2)	3462(3)	61(1)
C(17)	-1325(2)	7636(2)	3299(3)	50(1)
N(40)	181(2)	5922(2)	2291(2)	55(1)
C(41)	-227(2)	6383(2)	1291(3)	60(1)
C(42)	497(2)	5030(2)	1970(3)	90(2)
Molekül B				
N(1)	-2269(2)	-7299(2)	-10240(2)	63(1)
N(2)	-1822(2)	-6663(2)	-10472(3)	77(1)
N(3)	-1709(2)	-6033(2)	-9519(3)	69(1)
C(4)	-2125(2)	-6315(2)	-8605(3)	49(1)
C(5)	-2544(2)	-7186(2)	-8963(2)	44(1)
C(6)	-2266(2)	-8036(2)	-8273(3)	44(1)
C(7)	-2580(2)	-8878(2)	-8600(3)	59(1)
C(8)	-2319(2)	-9669(2)	-8035(3)	73(1)
C(9)	-1747(2)	-9633(2)	-7146(3)	71(1)
C(10)	-1424(2)	-8808(2)	-6833(3)	59(1)
C(11)	-1684(2)	-8016(2)	-7393(3)	47(1)
C(12)	-3391(2)	-7037(2)	-9035(2)	43(1)
C(13)	-3693(2)	-6462(2)	-9945(3)	53(1)
C(14)	-4455(2)	-6274(2)	-10020(3)	60(1)
C(15)	-4932(2)	-6645(2)	-9193(3)	62(1)
C(16)	-4640(2)	-7213(2)	-8283(3)	61(1)
C(17)	-3877(2)	-7406(2)	-8213(3)	51(1)
N(40)	-2177(1)	-5859(2)	-7565(2)	55(1)
C(41)	-2583(2)	-6150(2)	-6494(3)	56(1)
C(42)	-1754(2)	-4999(2)	-7423(4)	92(2)

Strukturbestimmung geeignet waren (Tab. 6). — UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 300 nm (3.814, breit).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20
Gef. C 72.71 H 6.25 N 21.06

Röntgen-Strukturbestimmungen: Die Verbindungen **5b** und **13** lagen in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 22 Reflexen bestimmt wurden. Die in Tab. 1 angegebenen Zahlen der Reflexe beziehen sich auf $\text{Mo-K}\alpha$ und $2\theta_{\max} = 55^\circ$ [Graphit-Monochromator, Wyckoff-Scan]. Die Messung er-

folgte mit dem System Siemens R3m/V. Die Auswertung wurde auf einer Rechenanlage Micro-VAX II mit dem Programm-System SHELXTL-PLUS vorgenommen^[22]. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert; Wichtungsschema für $R_w = 1/\sigma^2$. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt^[23].

- [¹] Die meisten Ergebnisse sind Teil der Dissertation von T. Hergenröther, Universität Würzburg, 1992.
 [²] K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, 89, 562–569.
 [³] K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, 557–561.
 [⁴] K. Ikeda, G. L'abbé, G. Smets, M. C. Delvaux, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 1167–1176; K. Ikeda, G. Smets, G. L'abbé, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 1177–1183.
 [⁵] K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, 89, 588–596.
 [⁶] H. Quast, B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4681–4684; H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891–1899.
 [⁷] B. M. Trost, W. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2483–2485.
 [⁸] P. Scrimin, F. D'Angeli, A. C. Veronese, V. Baioni, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4473–4476.
 [⁹] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 217–223.
 [¹⁰] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 225–230.
 [¹¹] H. Quast, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2195–2202.
 [¹²] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda, *Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. 1*, 1976; T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, 1. Aufl., Pitman, London, 1985.
 [¹³] C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 940–941.
 [¹⁴] R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 288; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 668–674.
 [¹⁵] K. Banert, Universität-Gesamthochschule Siegen, unveröffentlicht.
 [¹⁶] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 445–463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 411–428.
 [¹⁷] D. D. MacNicol, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 933–934.
 [¹⁸] A. R. Katritzky, G. J. T. Tiddy, *Org. Magn. Reson.* **1969**, 1, 57–65; B. M. Fung, R. V. Singh, M. M. Alcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7301–7304.
 [¹⁹] E. Fanghänel, R. Radeaglia, D. Hauptmann, B. Tyszkiewicz, M. Tyszkiewicz, *J. Prakt. Chem.* **1978**, 320, 618–624; E. Fanghänel, S. Simova, R. Radeaglia, *ibid.* **1981**, 323, 239–244; S. Simova, R. Radeaglia, E. Fanghänel, *ibid.* **1982**, 324, 777–786.
 [²⁰] H. Quast, T. Hergenröther, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2625–2627; H. Quast, T. Hergenröther, E.-U. Würthwein, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, Veröffentlichung in Vorbereitung.
 [²¹] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1285–1290.
 [²²] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
 [²³] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56339, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[215/92]

CAS-Registry-Nummern

2a: 41601-09-6 / **3:** 41601-11-0 / **4:** 51065-40-8 / **5b:** 109185-95-7 / **12:** 142761-92-0 / **13:** 142761-93-1 / Bromdiphenylacetoneitril: 52460-85-2