

# 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<sup>[1]</sup>

Helmut Quast\*,<sup>a</sup> Thomas Hergenröther,<sup>a</sup> Klaus Banert,<sup>b</sup> Eva-Maria Peters<sup>c</sup>, Karl Peters<sup>c</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Siegen<sup>b</sup>,  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>c</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 18. Mai 1992

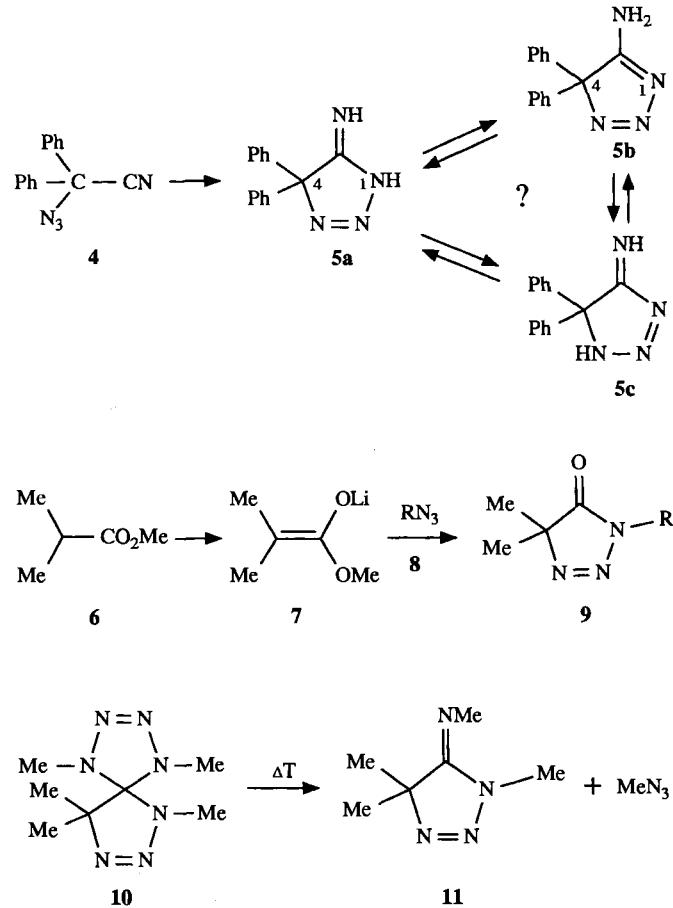
**Key Words:** 1,2,3-Triazol-4-ones, 3,5-dihydro-4*H*- / 1,2,3-Triazoles, 5-amino-4*H*- / Tautomerism / <sup>15</sup>N-NMR Spectroscopy

## 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<sup>[1]</sup>

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

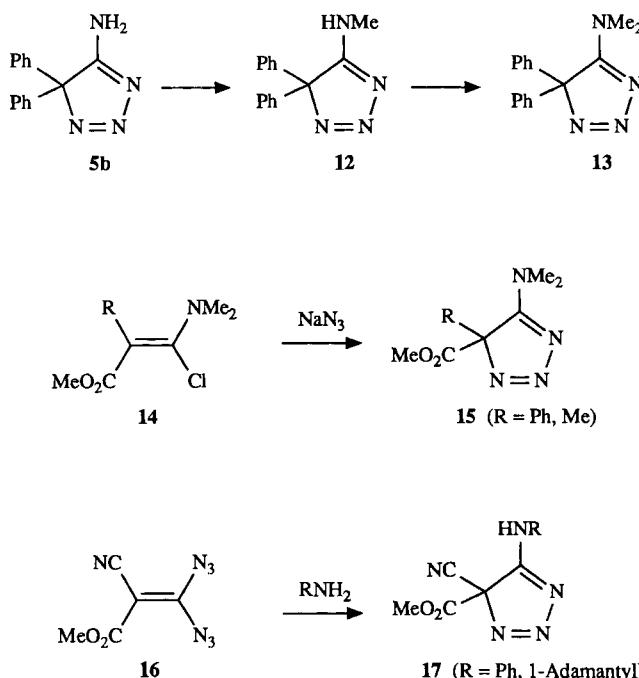
amino groups in solution. The comparison of UV, carbon-13 and nitrogen-15 spectra of the tautomeric triazoles **2** and **5** with those of the *N*-methyl compounds **3** and **13** demonstrates that the tautomers **2a** and **5b** are strongly favoured also in solution.

Durch Hydrierung der  $\alpha$ -Azidodiphenylessigsäure-Derivate **1** und **4** erhielt Hohenlohe-Oehringen in überraschender Weise neben den erwarteten Diphenylglycin-Derivaten Diphenyltriazole, die in mehreren tautomerer Formen **2**<sup>[2]</sup> und **5**<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>. Methylierung der aus den Estern **1** erhaltenen Verbindung ergab das 3-Methyldihydrotriazolone **3**<sup>[5]</sup>. Die Produkte der thermischen und der durch Lewis-Säure katalysierten Stickstoff-Extrusion aus **2** und **3** wurden von Smets et al. aufgeklärt<sup>[4]</sup>. 3-Methyldihydrotriazolone vom Typ **3**, nämlich **9**, erhält man aus Ester-Enolaten wie **7** und Alkylaziden



8<sup>[6–8]</sup>. Die Thermolyse<sup>[9]</sup> und Photolyse<sup>[10]</sup> 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<sup>[11]</sup>. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierten uns Hohenlohe-Oehrings 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<sup>[12]</sup>. 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 Ghosez et al. aus den  $\alpha$ -Chlorenaminen **14** und Natriumazid ( $\rightarrow$  **15**)<sup>[13]</sup> und von Saalfrank et al. aus dem 3,3-Diazoacrylester **16** und primären Aminen erhalten ( $\rightarrow$  **17**)<sup>[14]</sup>.



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

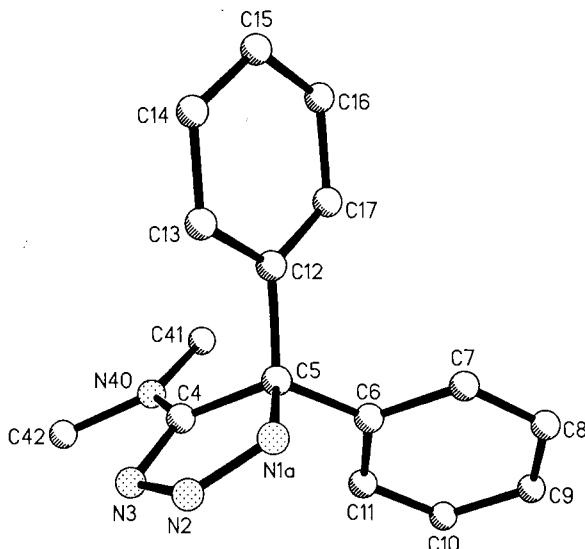


Abb. 1. Stereographische Projektion des 5-(Dimethylamino)-4*H*-1,2,3-triazols **13** mit Benennung der Atome entsprechend Tab. 6. Stickstoff-Atome sind punktiert

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	<b>5b</b>	<b>13</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse	236.28	264.33
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /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)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	93.68(2)	91.98(4)
<i>V</i> [pm <sup>3</sup> ] $\cdot 10^{-6}$	1184.5(4)	2828(2)
<i>Z</i>	4	8
<i>d</i> (berechnet) [g $\cdot$ cm <sup>-3</sup> ]	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 $F > 3\sigma$ ( <i>F</i> )	2413	5074
lin. Absorptions-Koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.08	0.07
Absorptions-Korrektur	$\psi$ -Scan	$\psi$ -Scan
Verhältnis <i>F</i> <sub>obs</sub> /Parameter	14.54	14.06
<i>R</i>	0.039	0.071
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.041	0.065
Diff. Four. $\Delta\rho_{\max}^{[*]}$ [eÅ <sup>-3</sup> ]	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	<b>5b</b>	<b>13</b>	Molekül A	Molekül B
N(1) – N(2)	125.6 (2)	125.8 (4)	125.6 (4)	125.6 (4)
N(2) – N(3)	142.4 (2)	140.5 (4)	139.6 (4)	139.6 (4)
N(3) – C(4)	131.5 (2)	132.3 (4)	132.4 (4)	132.4 (4)
C(4) – C(5)	151.0 (2)	151.9 (4)	152.3 (4)	152.3 (4)
N(1) – C(5)	149.2 (1)	150.7 (4)	149.4 (4)	149.4 (4)
C(4) – N(40)	132.4 (2)	132.8 (4)	131.8 (4)	131.8 (4)

Die Natur des Tautomeren 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  $P2_1/c$  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** ↔ **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 ( $1727\text{ cm}^{-1}$ ). Sie bestätigen die Abwesenheit des Tautomeren **2b**, die bereits von Smets et al. festgestellt wurde<sup>[4]</sup>. Die UV-Spektren von **2** und **3** (Abb. 3) sind sich sehr ähnlich. In beiden findet man eine Bande niedriger Extinktion bei  $310\text{ nm}$  und eine breite Bande (**3**) oder Schulter (**2**) im Bereich von  $250\text{ nm}$ . Danach sollte das Tautomere **2a** vorliegen oder zumindest dominieren. Dieser Schluß wird durch den Vergleich der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** bestätigt. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale wurden auf der Basis der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Daten von 3,5,5-Trialkyldihydro-4H-1,2,3-triazol-4-onen **9** zugeordnet, die wiederum durch  $^{15}\text{N}$ -Markierung gesichert sind<sup>[15]</sup>.

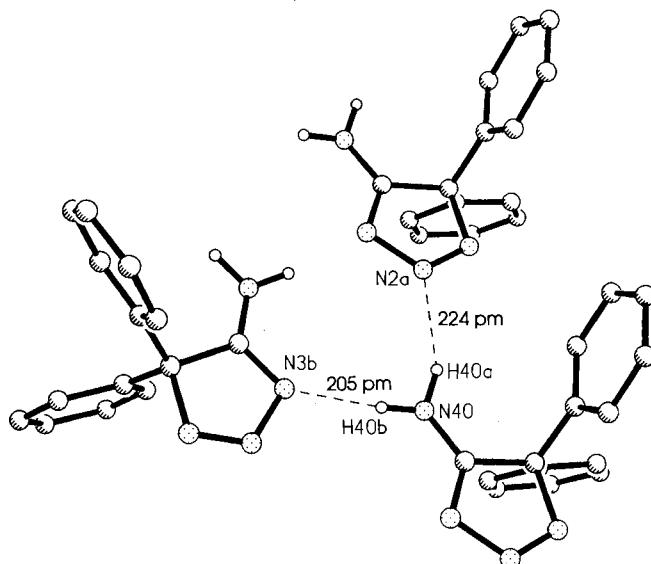
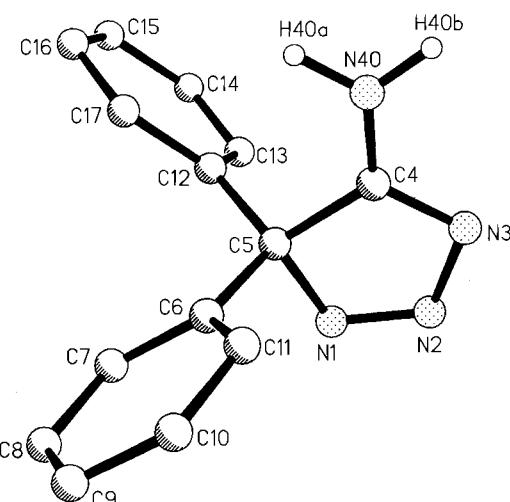
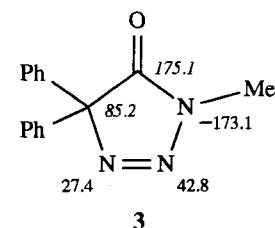
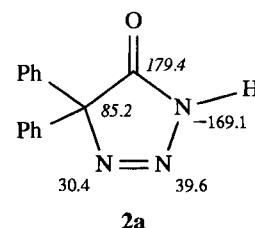


Abb. 2. Stereographische Projektion des 5-Amino-4H-1,2,3-triazols **5b** (oben) und stereographische Projektion dreier Moleküle **5b** mit (intermolekularen) Abständen zwischen den Wasserstoff-Atomen der Aminogruppe und Stickstoff-Atomen benachbarter Moleküle (unten) mit Benennung der Atome entsprechend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

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



Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in  $^{13}\text{C}$ - (kursiv gedruckt) und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Lösungen der 5,5-Diphenyldihydro-1,2,3-triazol-4-one **2a** in  $[\text{D}_4]\text{MeOH}$  und **3** in  $[\text{D}]$ Trichlormethan bei Raumtemperatur

1)°C in  $[D_6]$ Benzol}. Aus dem Frequenz-Abstand in Abwesenheit von Austausch,  $\Delta v = 129.05$  Hz (bei 10°C und 200.13 MHz Meßfrequenz), erhält man die Geschwindigkeitskonstante  $k_c = \pi \Delta v / \sqrt{2} = 287$  s<sup>-1</sup> und die Freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenz-Temperatur  $\Delta G_c^\ddagger = 56$  kJ mol<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>. Eingeschränkte Rotation einer Dimethylamino-Gruppe kennt man von ähnlichen Fällen, zum Beispiel 2-(Dimethylamino)pyridin<sup>[17]</sup> und 4-(Dimethylamino)-pyrimidin<sup>[18]</sup>. In gleicher Weise zeigt das <sup>1</sup>H-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 <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektren von **5** und **13** ableiten. Die Tautomeren **5a** und **c** können nur eine untergeordnete Rolle spielen, da sich die gemessenen <sup>15</sup>N-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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums dürfte auch das 5-(Methylamino)triazol nur in der wiedergegebenen tautomeren Form **12** vorliegen.

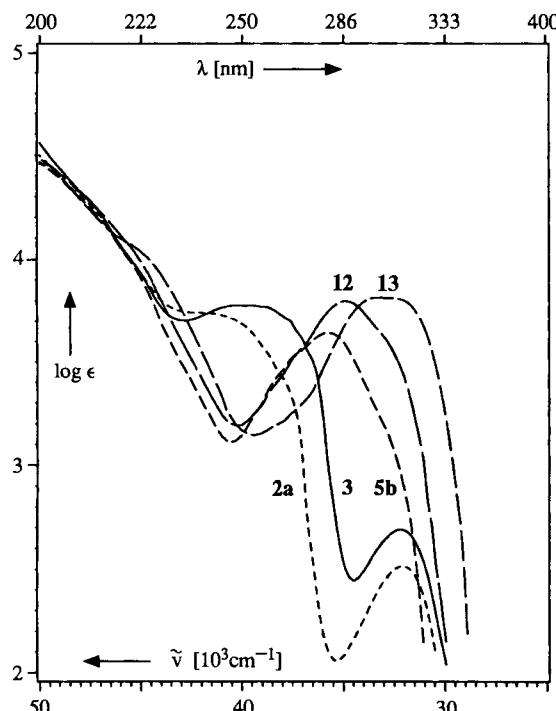
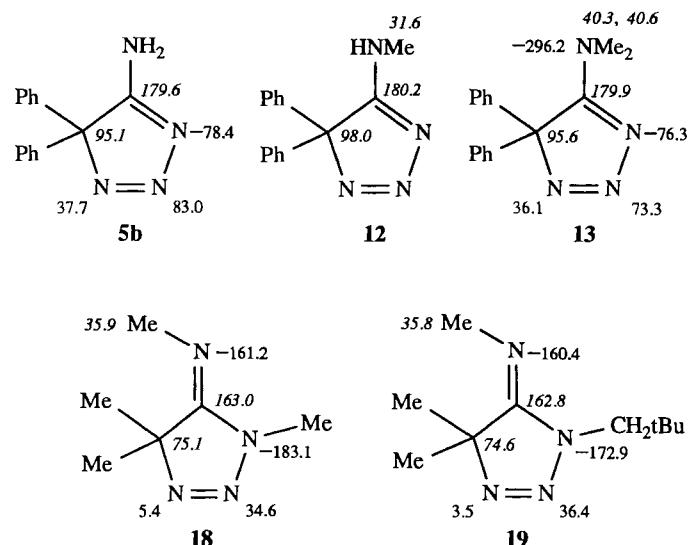


Abb. 3. UV-Spektren der 5,5-Diphenyldihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one **2a** und **3** sowie der 5-Amino-4,4-diphenyl-4*H*-1,2,3-triazole **5b**, **12** und **13** in Acetonitril

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

läßt sich dagegen ohne selektive <sup>15</sup>N-Markierung keine sichere Zuordnung treffen. Die Unterscheidung des *Imin*-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<sup>[6]</sup> und steht auch im Einklang mit den <sup>15</sup>N-NMR-Daten von Triazenen (1,2,3-Triaza-1,3-butadienen)<sup>[19]</sup>.



Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in <sup>13</sup>C- (kursiv gedruckt) und <sup>15</sup>N-NMR-Spektren von Lösungen der 5-Amino-4,4-diphenyl-4*H*-triazole **5b** und **13** in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid (<sup>13</sup>C-NMR: 20–25°C, <sup>15</sup>N-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** (<sup>13</sup>C-NMR in  $[D_6]$ Benzol<sup>[11]</sup>, <sup>15</sup>N-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 überwiegender nur das 5-Amino-Tautomer **5b**, und zwar sowohl in Lösung als auch im Kristall. Ähnliche Verhältnisse findet man bei zahlreichen N-Heterocyclen<sup>[12]</sup>. Die Photolyse von **3**, **12** und **13** wird in folgenden Arbeiten beschrieben<sup>[20]</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4. — Schmp.: In zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt. — UV (Acetonitril): Hitachi U 3200,  $[\epsilon] = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , Abb. 3. — IR: Perkin-Elmer 1420. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC 200 und AC 250. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und AMX 400. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-Spektren gesichert. — <sup>15</sup>N-NMR: Bruker AMX 400 (40.5 MHz, Nitromethan als externer Standard). — Blitzchromatographie: UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer (254 nm), 1.8 bar N<sub>2</sub>, Petrolether (30–70°C) (PE)/Essigester (EE). — Dünnschichtchromatographie: Folien mit Aluminiumoxid 150 F<sub>254</sub> (neutral, Typ T) der Fa. Merck. — Tetra-

Tab. 3. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in den  $^1\text{H}$ -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	Solvans
<b>2a</b>		[a]	7.3 – 7.4	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
		9.7	6.9 – 7.6	$\text{C}_6\text{D}_6$
		10.6	7.3 – 7.5	$\text{CDCl}_3$
<b>3</b>	3.51		7.40 – 7.42	$\text{CD}_3\text{CN}$
<b>5b</b>		8.0 8.6	7.1 – 7.5	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
<b>12</b>	2.98 (d) [4.9] 2.95 (d) [4.7]	6.4 8.4 (q) [4.7]	7.1 – 7.4 7.1 – 7.5	$\text{CD}_3\text{CN}$ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
<b>13</b>	2.10 2.73 2.79 3.24		7.0 – 7.2 7.2 – 7.4	$\text{C}_6\text{D}_6$ $\text{CD}_3\text{CN}$

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

Tab. 4. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -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.	Ph <sub>2</sub> C — C =	Me	Phenyl				[a]
			<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -, <i>m</i> -C	<i>p</i> -C		
<b>2a</b>	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	
<b>3</b>	85.2 175.1	30.1	136.0	127.1 128.9	128.6	T	
<b>5b</b>	95.1 179.6		135.6	127.1 128.4	128.0	D	
<b>12</b>	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	
<b>13</b>	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: [ $\text{D}_3$ ]Acetonitril, D: [ $\text{D}_6$ ]Dimethylsulfoxid, M: [ $\text{D}_4$ ]Methanol, T: [ $\text{D}$ ]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**)<sup>[2]</sup>, UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 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**)<sup>[6]</sup>, UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 310 nm (2.689), 250 nm (3.774, breit). — *Bromdiphenylacetonitril* (**4**)<sup>[3]</sup>.

*Azidodiphenylacetonitril* (**4**)<sup>[3]</sup>: 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.<sup>[3]</sup> 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.<sup>[3]</sup> 41°C).

*5-Amino-4,4-diphenyl-4H-1,2,3-triazol* (**5b**)<sup>[3]</sup>: 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.<sup>[3]</sup> 59%, Schmp.

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

*5-(Methylamino)-4,4-diphenyl-4H-1,2,3-triazol* (**12**): In Anlehnung an Lit.<sup>[21]</sup> 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 erwärme 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:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 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  $U_{eq}$  ( $\cdot 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] (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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
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.<sup>[21]</sup> 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 erwärme 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 erwärme 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  $U_{\text{eq}}$  (definiert wie in Tab. 5) ( $\cdot 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] (Standardabweichungen) des 5-(Dimethylamino)-1,2,3-triazols 13

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
<b>Molekül A</b>				
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)
<b>Molekül B</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:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 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 liegen 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 Mo- $K_\alpha$  und  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$  [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<sup>[22]</sup>. 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<sup>[23]</sup>.

- <sup>[1]</sup> Die meisten Ergebnisse sind Teil der Dissertation von T. Hergenröther, Universität Würzburg, 1992.
- <sup>[2]</sup> K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, *89*, 562–569.
- <sup>[3]</sup> K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, 557–561.
- <sup>[4]</sup> 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.
- <sup>[5]</sup> K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, *89*, 588–596.
- <sup>[6]</sup> H. Quast, B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4681–4684; H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891–1899.
- <sup>[7]</sup> B. M. Trost, W. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2483–2485.
- <sup>[8]</sup> P. Scrimin, F. D'Angeli, A. C. Veronese, V. Baioni, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4473–4476.
- <sup>[9]</sup> H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 217–223.
- <sup>[10]</sup> H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 225–230.
- <sup>[11]</sup> H. Quast, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2195–2202.
- <sup>[12]</sup> 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.
- <sup>[13]</sup> C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 940–941.
- <sup>[14]</sup> 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.
- <sup>[15]</sup> K. Banert, Universität-Gesamthochschule Siegen, unveröffentlicht.
- <sup>[16]</sup> G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445–463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411–428.
- <sup>[17]</sup> D. D. MacNicol, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 933–934.
- <sup>[18]</sup> 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.
- <sup>[19]</sup> E. Fanghänel, R. Radeglia, D. Hauptmann, B. Tyszkiewicz, M. Tyszkiewicz, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 618–624; E. Fanghänel, S. Simova, R. Radeglia, *ibid.* **1981**, *323*, 239–244; S. Simova, R. Radeglia, E. Fanghänel, *ibid.* **1982**, *324*, 777–786.
- <sup>[20]</sup> 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.
- <sup>[21]</sup> H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1285–1290.
- <sup>[22]</sup> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
- <sup>[23]</sup> 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 / Bromdiphenylacetonitril: 52460-85-2