

# UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN UND AZIDEN—LIII<sup>1</sup>

## ABFANGREAKTIONEN INSTABILER AZOMETHINIMIN-DIPOLE MIT ETHANOL

W. THEIS, W. BETHÄUSER und M. REGITZ\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern,  
Bundesrepublik Deutschland

(Received in Germany 9 January 1984)

**Zusammenfassung**—Die Reaktion der Diazooverbindungen 1a–o mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (2) in Dichlormethan-Ethanol führt zur Bildung der Urazole 5a–o; sie entstehen durch Ethanoladdition an die primär gebildeten, instabilen Azomethinimin-Dipole 4a–o. Saure Hydrolyse von 5k und 5o liefert die  $\alpha$ -Diketone 8 bzw. 10 neben 4-Phenylurazol (9). Bistriazolindione (13a und b) reagieren analog mit Diazooverbindungen (11, m) in Gegenwart von Ethanol zu den Bisurazolen 14a–c.

**Summary**—The reaction of the diazo compounds 1a–o with 4-phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dione (2) in dichloromethane–ethanol leads to the urazoles 5a–o; they arise from the primarily formed unstable azomethinimin dipoles 4a–o by ethanol addition. Acidic hydrolysis of 5k and 5o yields the  $\alpha$ -diketones 8 and 10 besides 4-phenyl urazole (9). Bistriazolindiones (13a, b) react analogously with diazo compounds (11, m) in the presence of ethanol to give the bisurazoles 14a–c.

Bei der Umsetzung offenkettiger, akzeptorsubstituierter *trans*-Azoverbindungen mit Diazoalkanen spielen sich vielfältige Reaktionen ab, so die Bildung von Diaziridinen, 1,3,4-Oxadiazolinen, Diacylhydrazonen und Azomethinen.<sup>2</sup> Im Gegensatz dazu waren cyclische *cis*-Azoverbindungen mit Akzeptor-substituenten erst in neuerer Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen. So fanden wir, dass arylsubstituierte Diazooverbindungen wie etwa 1 ( $R^1$  und/oder  $R^2$  = Aryl) mit Triazolindionen (z.B. 2) stabile Azomethinimin-Dipole des Typs 4 bilden,<sup>1,3,4</sup> wobei der Diazostickstoff verlorengeht; mitverantwortlich für deren Stabilität sind die Arylreste am positiven Ladungszentrum. In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns nun mit der Erzeugung kurzlebiger Azomethinimin-Dipole auf gleichem Wege sowie deren chemischem Nachweis durch Abfangreaktion.

Setzt man Phosphoryl- und Carbonyldiazo-  
verbindungen mit Wasserstoff oder Alkylresten als  
Zweitsubstituent (1a–o, einzige Ausnahme ist das  
phenylsubstituierte 1i) mit dem Triazolindion 2 in  
Dichlormethan im Beisein von Ethanol als  
Abfangreagenz um,<sup>5</sup> so erhält man die farblosen,  
hochschmelzenden Urazole 5a–o (50–88%).  
Vorausgegangen waren erfolglose Versuche, Dipole aus 1 und 2 in Abwesenheit des Abfängers zu isolieren.  
Mechanistisch lässt sich die Urazol-Bildung so interpretieren, dass die Edukte 1 und 2 zunächst die  
Diazoniumtriazolidinide 3 bilden, die nach Stickstoffabspaltung in die nur kurzlebigen Azomethinimin-  
Dipole 4 übergehen; abschliessend addieren letztere  
noch Ethanol zu den Produkten 5.

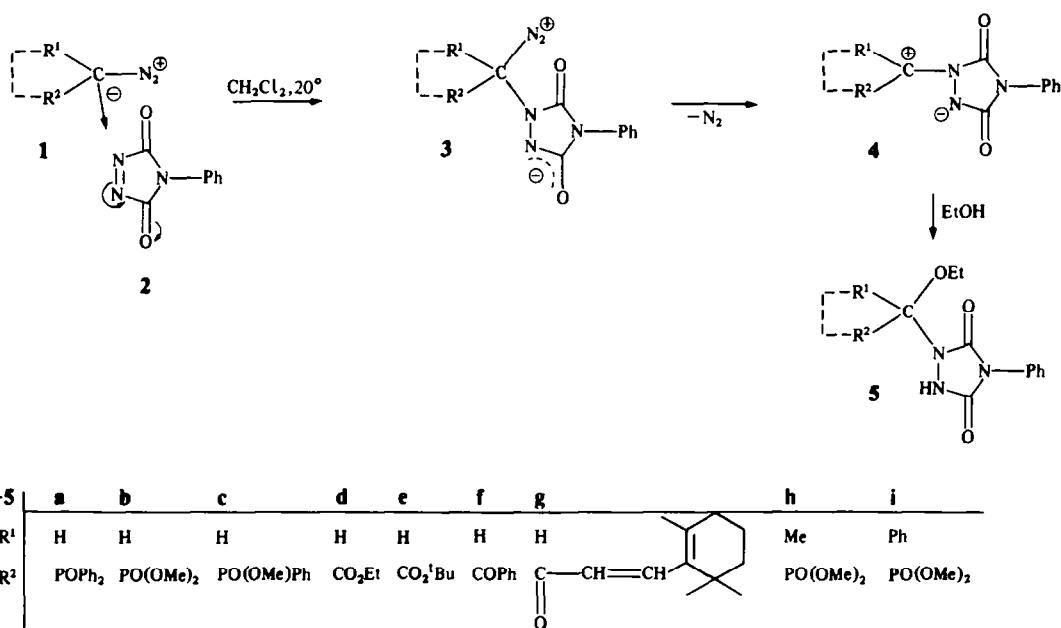
Die elementaranalytischen Werte liefern mit IR- und  
 $^1\text{H-NMR}$ -Daten sowie Hydrolysereaktionen die  
konstitutionsbeweisenden Argumente für die Urazole  
5a–o. In deren IR-Spektren (KBr) treten breite NH-  
Absorptionsbanden im Bereich von 3160–3442  $\text{cm}^{-1}$   
auf (Tabelle 1). Die Frequenzen von 3- bzw. 5-ständiger  
Carbonylgruppe des Heteroringes differieren sehr

deutlich mit 1705–1747 bzw. 1769–1785  $\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 1). Weitere typische IR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengetragen.

Auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 5a–o findet man durch die Tieffeldlage gekennzeichnete NH-Signale ( $\delta = 8.21$ –10.20 ppm, Tabelle 2), die beim Deuterieren mit  $\text{D}_2\text{O}$  zugunsten eines HOD-Peaks bei  $\delta = 4.70$  ppm verschwinden. In allen Urazolen hat der ursprüngliche Diazokohlenstoff die Eigenschaften eines Chiralitätszentrums erhalten, was kernresonanzspektroskopische Konsequenzen für benachbarte prochirale Gruppen mit sich bringt. Sowohl die Methylengruppen der Ethoxyreste von 5a–o als auch die Methoxyreste der Phosphonester 5b, h und i sind jetzt diastereotop. Die fünf Protonen der Ethoxygruppen stellen demnach ABX<sub>3</sub>-Systeme dar.<sup>6</sup> Die Methylenprotonen (AB-Teil) erscheinen in Form eines 16-Linien-Teilspektrums; das Muster kommt dadurch zustande, dass jede Linie des eigentlichen AB-Teiles durch Kopplung mit den 3 Methylwasserstoffen vierfach aufgespalten wird (Abb. 1).

Die Methylgruppe (X<sub>3</sub>-Teil) tritt als Triplet auf, da die Kopplungen von A und B mit X gleich gross sind. Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz des Triplets vereinfachen sich die Signale der Methylenprotonen zu einem AB-System, aus dem die Werte von  $\delta_A$  und  $\delta_B$  sowie  $^{2}\text{J}_{A,B}$  bestimmt werden können<sup>7</sup> (Tabelle 2, dort findet man auch Angaben über den X<sub>3</sub>-Teil).

Zwei weitere  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakteristika stützen die Konstitution der Urazole: So findet man den früheren Diazomethyl-Wasserstoff von 5a–g im Bereich von  $\delta = 5.50$ –6.52 ppm, also bei recht tiefem Feld, was zweifellos den beiden Heteroatomen am gleichen Kohlenstoff zuzuschreiben ist. Stellt  $R^2$  (oder  $R^1$ ) eine Phosphorylgruppe dar, so wird der Wasserstoff zum Dublett aufgespalten ( $^{2}\text{J}_{P,H} = 1.9$ –3.0 Hz, Tabelle 2). Schliesslich sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der cycloalkanoylsubstituierten Urazole 5j–n, die unmittelbar der CO-Gruppe oder



1,3-5	a	b	c	d	e	f	g	h	i
$-\text{R}^1$	H	H	H	H	H	H	H	Me	Ph
$-\text{R}^2$	$\text{PO}(\text{OMe})_2$	$\text{PO}(\text{OMe})\text{Ph}$		$\text{CO}_2\text{Et}$	$\text{CO}_2\text{Bu}$	$\text{COPh}$			$\text{PO}(\text{OMe})_2$
1,3-5	j	k	l	m	n	o			
$-\text{R}^1$	$\text{CO}-$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>3</sub>	$\text{CO}-$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub>	$\text{CO}-$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>5</sub>	$\text{CO}-$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>6</sub>	$\text{CO}-$ ( $\text{CH}_2$ ) <sub>10</sub>				

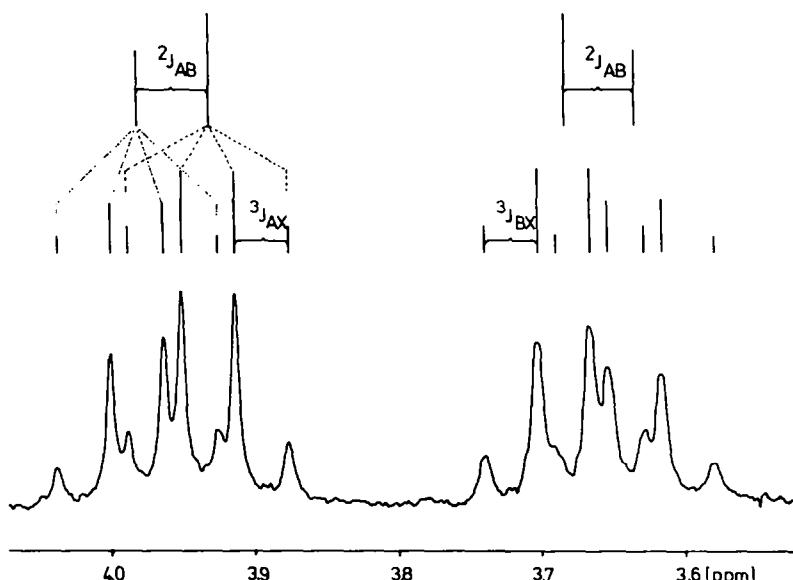
Tabelle 1. IR-Daten der Urazole 5a-o (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

5	$\nu_{(\text{NH})}$	$\nu_{(\text{CH})}$	$\nu_{(\text{C}=\text{O, Urazol})}$	$\nu_{(\text{N-Phenyl})}$	$\nu_{(\text{CO}-\text{N})}$	Sonstige Absorbtionen
a	3400	2860-3060	1705 1770	1500	1413	1595 (C=C), 1438 (P-Phenyl), 1187 (P=O)
b	3450	2850-3050	1715 1785	1500	1413	1595 (C=C), 1242 (P=O), 1030-1060 (P-OCH <sub>3</sub> )
c	3430	2820-2975	1720 1783	1500	1408	1227 (P=O), 1028 (P-OCH <sub>3</sub> )
d	3160	2900-3000	1720 1780	1503	1408	1755 (C=O)
e	3180	2870-3000	1708 1783	1495	1430	1760 (C=O), 1600 (C=C)
f	3460	2895-3170	1710 1780	1500	1410	1690 (C=O), 1590 (C=C)
g	3160	2870-3080	1710 1780	1502	1425	1612 (C=C)
h	3410	2800-3030	1710 1775	1502	1410	1600 (C=C), 1240 (P=O), 1028 (P-OCH <sub>3</sub> )
i	3200	2850-3000	1725 1782	1502	1420	1598 (C=C), 1230 (P=O), 1055 (P-OCH <sub>3</sub> )
j	3440	2820-3145	1747 1772	1493	1425	1700 (C=O), 1596 (C=C)
k	3438	2861-3180	1702 <sup>a</sup> 1771	1498	1428	1598 (C=C)
l	3439	2856-3150	1705 <sup>a</sup> 1772	1500	1426	1598 (C=C)
m	3440	2860-3160	1703 <sup>a</sup> 1773	1501	1423	1599 (C=C)
n	3440	2860-3142	1726 1780	1500	1426	1707 (C=O), 1598 (C=C)
o	3442	2860-3000	1707 <sup>a</sup> 1773	1501	1416	1597 (C=C)

<sup>a</sup> Aufgespaltene Absorption.

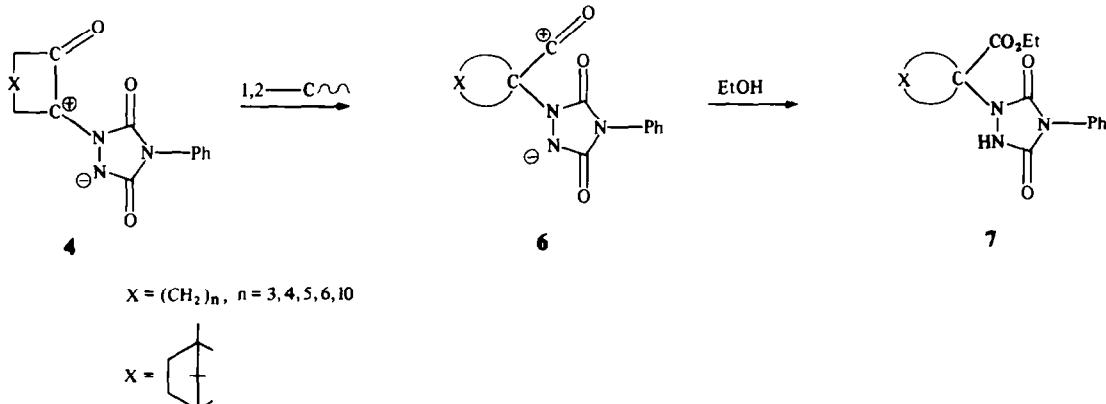
Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Urazole **5a–o** ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta_{\text{TMS}}$  [ppm])<sup>a</sup>

<b>5</b>	$\text{OCH}_2\text{CH}_3(\text{t})$ ( $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ [Hz])	$\text{OCH}_2\text{CH}_3^b$ ( $^2\text{J}_{\text{AB}}$ [Hz])	$\text{NH}^c$	Sonstige Signale
<b>a</b>	1.22 (7.0)	3.82 (9.2)	10.00	6.11 (d, $^2\text{J}_{\text{P,H}}$ = 1.9 Hz, 1H, H-1), 7.20–8.20 (m, 15H, Aromaten-H)
<b>b</b>	1.29 (7.0)	3.74 (9.5)	8.50	3.86, 3.92 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P,H}}$ = 10.7 Hz, 6H, P—OCH <sub>3</sub> ), 5.67 (d, $^2\text{J}_{\text{P,H}}$ = 2.0 Hz, 1H, H-1), 7.25–7.50 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>c</b>	1.34 (6.9)	3.85 (9.0)	10.20	3.93 (d, $^3\text{J}_{\text{P,H}}$ = 10.8 Hz, 3H, P—OCH <sub>3</sub> ), 5.75 (d, $^2\text{J}_{\text{P,H}}$ = 3.0 Hz, 1H, H-1), 7.10–8.10 (m, 10H, Aromaten-H)
<b>d</b>	1.25 (6.9)	3.80 (9.6)	8.40	1.25 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.25 (m, 2H, CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 5.70 (s, 1H, H-1), 7.30–7.60 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>e</b>	1.30 (7.5)	3.80 (9.9)	8.30	1.48 [s, 9H, CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 5.63 (s, 1H, H-1), 7.30–7.60 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>f</b>	1.18 (7.0)	3.90 (9.0)	8.80	6.52 (s, 1H, H-1), 7.30–8.15 (m, 10H, Aromaten-H)
<b>g</b>	1.28 (6.9)	3.73 (8.4)	8.94	0.82, 0.90 (jeweils s, 6H, CH <sub>3</sub> —6), 1.10–2.40 (m, 6H, H-3/H-4/H-5), 5.50 (s, 1H, H-4), 6.76 (AB-System, 2H, H-1/H-2), 7.30–7.55 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>h</b>	1.20 (7.0)	3.63 (9.0)	9.20	2.04 (d, $^2\text{J}_{\text{P,H}}$ = 14.0 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.81, 3.82 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P,H}}$ = 10.0 Hz, 6H, P—OCH <sub>3</sub> ), 7.30–7.60 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>i</b>	1.35 (6.8)	3.77 (8.4)	9.10	3.45, 3.87 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P,H}}$ = 10.7 Hz, 3H, P—OCH <sub>3</sub> ), 7.30–7.80 (m, 10H, Aromaten-H)
<b>j</b>	1.25 (7.0)	3.63 (9.0)	9.06	1.91–2.19 (m, 2H, H-4), 2.24–2.98 (m, 4H, H-3/H-5), 7.32–7.60 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>k</b>	1.25 (7.0)	3.67 (9.4)	9.03	1.65–2.10 (m, 4H, H-4/H-5), 2.33–2.90 (m, 4H, H-3/H-6), 7.33–7.62 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>l</b>	1.25 (7.0)	3.69 (9.2)	9.02	1.39–1.99 (m, 6H, H-4/H-5/H-6), 2.23–2.97 (m, 4H, H-3/H-7), 7.31–7.61 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>m</b>	1.25 (7.0)	3.68 (8.5)	8.90	1.40–1.91 (m, 8H, H-4/H-5/H-6/H-7), 2.05–3.20 (m, 4H, H-3/H-8), 7.33–7.66 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>n</b>	1.25 (7.0)	3.64 (8.1)	8.21	1.12–1.80 (m, 16H, H-4 bis H-11), 1.91–3.18 (m, 4H, H-3/H-12), 7.30–7.68 (m, 5H, Aromaten-H)
<b>o</b>	1.26 (7.0)	3.49 (8.5)	8.58	0.97, 1.01 (jeweils s, 6H, CH <sub>3</sub> —7), 1.09 (s, 3H, CH <sub>3</sub> —3), 1.55–2.13 (m, 4H, H-4/H-5), 4.05 (X-Teil eines ABX-Systems, $^3\text{J}_{\text{BX}}$ = 4.4 Hz, 1H, H-6), 7.31–7.59 (m, 5H, Aromaten-H)

<sup>a</sup> Die Messfrequenz beträgt bei den Urazolen **5a**, **b**, **j–l** und **m–o** 200 MHz, sonst 90 MHz.<sup>b</sup> AB-Teil-Spektrum eines ABX<sub>3</sub>-Systems (es ist jeweils das Zentrum des Signals angegeben).<sup>c</sup> Breites Singulett.Abb. 1. AB-Teil ( $\text{OCH}_2$ ) des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **5a** ( $\text{CDCl}_3$ ).

dem chiralen Kohlenstoff benachbart sind, relativ zu den weiteren  $\text{CH}_2$ -Inkrementen tieffeldverschoben (Tabelle 2).

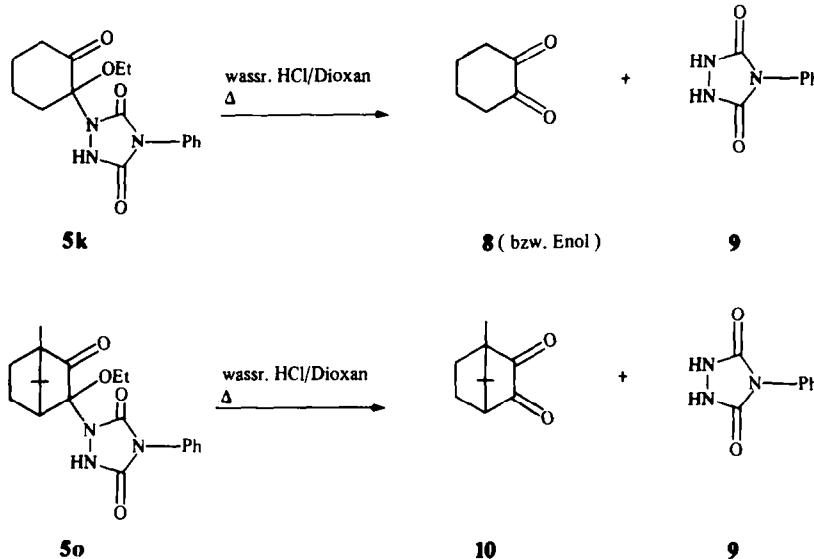
sprüchliche Ergebnisse vor: Während Ried und Lim<sup>8</sup> ein oligomeres Reaktionsprodukt (11) vermuten, postulieren Izdore und McLean<sup>9</sup> ein Monomeres



Zumindest für die Urazole mit Cycloalkanoyl—bzw. Bicycloalkanoylrest (5j–o) haben wir eine alternative Konstitution (7) in Betracht gezogen. Es wurde davon ausgegangen, dass einmal gebildete Dipole 4 sich durch 1,2-C-Shift in die Intermediate 6 umlagern können, die dann 1,4-Addition von Ethanol zu 7 eingehen sollten. Die zuvor geschilderten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen widerlegen dies ebenso eindeutig wie die nachfolgend für zwei Urazole beispielhaft ausgeführten Hydrolysen.

mit Diaziridinstruktur (12). Eine von uns mit dem Reaktionsprodukt in Methylchlorid dampfdruckosmometrisch vorgenommene Molmassenbestimmung spricht für ein Tetramer (11,  $n = 4$ ), über dessen Konstitution wir allerdings keine Aussage machen können.

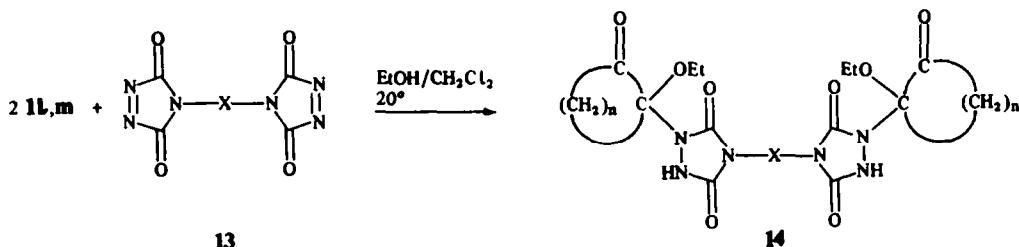
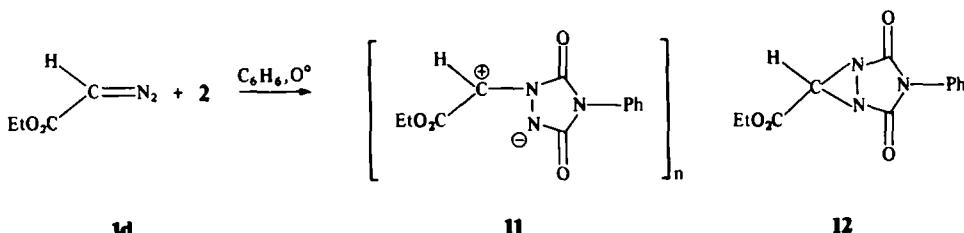
Die Umsetzung der Bistriazolindione **13a** und **b** mit den Diazoverbindungen **11** und **1m** in Dichlormethan-Ethanol im Molverhältnis 1:2 liefert die Bisurazole **14a-c** und lehnt sich somit völlig an die



Erhitzt man **5k** und **o** in einem Gemisch aus Dioxan und wässriger Salzsäure, so isoliert man neben **4**-Phenylurazol (**9**), wie erwartet, Cyclohexandion (**8**) bzw. Campherchinon (**10**); dieses Ergebnis schliesst Produktbildung gemäss **1+2 → 7** aus. Auf einen systematischen Aspekt der Hydrolyse sei noch aufmerksam gemacht: Die Reaktionsfolge **1 → 5 → 8** (bzw. **10**) gestattet die zweistufige Transformation von Diazo- in Carbonyl-Gruppen.

Über die Umsetzung des Triazolindions **2** mit Diazoessigsäure-ethylester (**1d**) in Abwesenheit eines Absangreagenses liegen in der Literatur wider-

eingangs beschriebene Reaktion  $1+2 \rightarrow 5$  an— Konstitutionell sind die Bisdipol-Absangprodukte **14a—c** wieder analytisch und spektroskopisch abgesichert. NH-Absorptionen treten sowohl in den IR-Spektren (KBr, 3431—3440  $\text{cm}^{-1}$ ) als auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 8.77$ —8.93 ppm) auf (s. experimenteller Teil). Der ursprüngliche Diazokohlenstoff ist erneut Chiralitätszentrum und somit für das Auftreten der 5 Ethylwasserstoffe als  $\text{ABX}_3$ -System verantwortlich; allerdings lässt sich der AB-Teil selbst bei einer Messfrequenz von 200 MHz nicht vollständig auflösen.



13	a	b
X	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \quad (\text{CH}_2)_6$	

14	a	b	c
X	$C_6H_4-CH_2-C_6H_4$	$C_6H_4-CH_2-C_6H_4$	$(CH_2)_6$
n	5	6	5

## **EXPERIMENTELLER TEIL**

## Allgemeines

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktsgeräte Mettler FP 61 und FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 1°/min), Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240, IR-Spektren: Beckman IR-20 A,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390 und Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard), Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

### Ausgangsverbindungen

Alle Diazoverbindungen und auch die Triazolindione sind literaturbekannt: 1a,<sup>10</sup> 1b,<sup>11</sup> 1c,<sup>12</sup> 1d,<sup>13</sup> 1e,<sup>14</sup> 1f,<sup>15</sup> 1g,<sup>16</sup> 1h,<sup>17</sup> 1i,<sup>11</sup> 1j–n,<sup>18</sup> 1o,<sup>19</sup> 2,<sup>20</sup> 13a,<sup>21</sup> 13b.<sup>22</sup>

## Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Urazole 5a-o

Zu der Lösung der Diazoverbindungen **1a–o** (10.00 mmol) in Dichlormethan-Ethanol (50 ml: 10 ml) tropft man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung des Triazolindions **2** (1.75 g, 10.00 mmol) in Dichlormethan (30 ml), wobei die Farbe des letzteren verschwindet und Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Zutropfgeschwindigkeit von **2** ist so zu regulieren, dass ein Triazolindion-Überschuß in der Reaktionslösung vermieden wird. Eindampfen (30°/20 Torr) liefert die farblosen Urazole. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zum Umkristallisieren geeignete Lösungsmittel sowie Elementaranalysen, Tabelle 3. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten, Tabelle 1 bzw. 2.

### Saure Hydrolyse des Urazols 5k

Die Lösung des Urazols **5k** (0.63 g, 2.00 mmol) in Dioxan wird mit Wasser (15 ml) und 7m Salzsäure (5 ml) versetzt und unter Rückfluss (90 min) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird dreimal mit Ether (je 20 ml) extrahiert, die Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft (30°/20 Torr). Der Rückstand wird 10 min mit Chloroform (20 ml) gerührt, wobei sich 0.25 g (75%) 4-Phenylurazol (**9**) als farblose Kristalle vom Schmp. 209° (Lit.<sup>23</sup> 209–210°) abscheiden. IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischer Probe.<sup>23</sup>

Eindampfen des Filtrates (30°/20 Torr) liefert 0.17 g (75%) Cyclohexan-1,2-dion (8) als farblose Kristalle von Schmp. 38–39° (Lit.<sup>24</sup> 38–40°). IR-Vergleich und Misch.-Schmp. mit authentischer Probe,<sup>24</sup> violette Farbreaktion mit methanol. Eisen(III)-chlorid.

Säure-Hydrolyse des Urazols 59

Die Hydrolyse von **5o** (1.11 g, 3.00 mmol) in Dioxan-Wasser (40 ml : 20 ml) mit 7 m Salzsäure erfolgt analog vorstehendem Versuch und liefert 0.41 g (78%) 4-Phenylurazol (**9**) sowie 0.40 g (78%) Campherchinon (**10**) als gelbe Kristalle von Schmp. 199° (aus Ethanol) (Lit.<sup>25</sup> 197-198°). IR-Vergleich und Misch-Schmelze mit authentischer Probe.<sup>25</sup>

### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Bisurazole 1a-c

Zu der Lösung der Diazoverbindungen 11 bzw. m (1.38 bzw. 1.52 g, 10.00 mmol) in Ethanol (30 ml) tropft man unter Rühren bei Raumtemp. das Bistriazolindion 13a bzw. 13b (1.81 bzw. 1.40 g, 5.00 mmol) in Dichlormethan (200 ml), wobei dessen sofortige Entfärbung und Stickstoffentwicklung zu beobachten ist. Eindampfen (30°/20 Torr) und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol liefert die analysenreinen Bisazole.

#### 4,4'-Bis[1-(1-ethoxy-2-oxocycloheptyl)-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-4-yl]diphenylmethan (14a)

Ausb. 2.36 g (70%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 124°. IR(KBr): 3432 (NH), 2860–3000 (CH), 1710, 1775 (CO), 1513 (N-Aryl), 1427  $\text{cm}^{-1}$  (CO—N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.23 (t,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.50–2.01 (m, 12H, H-4/H-5/H-6), 2.17–3.05 (m, 8H, H-3/H-7), 3.66 (Zentrum des nicht völlig aufgelösten AB-Teiles eines  $\text{ABX}_3$ -Systems, 4H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -Brücke), 7.10–7.56 (AA'BB'-System, 8H, Aromaten-H), 8.77 (s, breit, 2H, NH; verschwindet beim Duetterieren mit überschüssigem  $\text{D}_2\text{O}$ ). ( $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$  (674.76) Ber. C, 62.30; H, 6.27; N, 12.46%. Gef. C, 62.4; H, 6.08; N, 12.6%).

Tabelle 3. Analytische Daten der Urazole **5a-o**

4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion	Ausb. (%)	Schmp. (°) (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
1-(Diphenylphosphoryl-ethoxymethyl)-	(5a)	88	210 (Essigsäure-ethyl ester)	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (435.42)	Ber. 63.44 63.3	5.09 5.11
1-(Dimethoxyphosphoryl-ethoxymethyl)-	(5b)	81	87 (Essigsäure-ethyl ester)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P (343.26)	Gef. 45.48 45.2	9.6 5.25
1-[Ethoxy(methoxyphenylphosphoryl)methyl]-	(5c)	88	174 (Chloroform)	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> P (389.35)	Gef. 55.50 55.3	12.24 10.8
1-Ethoxy-ethoxycarbonylmethyl-	(5d)	70	154 (Essigsäure-ethyl ester)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (307.30)	Ber. 54.72 54.3	12.5 5.52
1-(tert-Butyloxycarbonyl-ethoxymethyl)-	(5e)	78	133 (Cyclohexan)	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (335.35)	Ber. 57.48 57.5	12.56 6.03
1-(1-Ethoxy-2-phenyl-2-oxoethyl)-	(5f)	63	145 (Essigsäure-ethyl ester)	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (339.35)	Ber. 63.71 63.6	12.38 5.05
1-[4-Ethoxy-3-oxo-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-1-butenyl]-	(5g)	75	137 (Essigsäure-ethyl ester)	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (411.51)	Ber. 67.13 67.0	13.67 7.10
1-(1-Dimethoxyphosphoryl-1-ethoxyethyl)-	(5h)	53	146 (Chloroform)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P (357.30)	Gef. 47.06 46.8	10.20 5.56
1-[ $\alpha$ -Dimethoxyphosphoryl- $\alpha$ -ethoxybenzyl]-	(5i)	50	161 (Aceton)	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P (419.38)	Ber. 54.42 54.2	11.76 5.29
1-(1-Dimethoxyphosphoryl-1-ethoxyethyl)-	(5j)	80	132 (Ethanol)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (303.32)	Ber. 59.40 59.0	9.9 5.60
1-(1-Ethoxy-2-oxocyclohexyl)-	(5k)	71	159 (Ethanol)	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (317.33)	Ber. 60.56 60.3	11.9 6.15
1-(1-Ethoxy-2-oxocycloheptyl)-	(5l)	82	146 (Ethanol)	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (331.37)	Ber. 61.61 61.5	12.68 5.31
1-(1-Ethoxy-2-oxocycloheptyl)-	(5m)	74	137 (Ethanol)	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (345.40)	Ber. 62.59 62.4	10.5 6.57
1-(1-Ethoxy-2-oxocycloheptyl)-	(5n)	70	165 (Ethanol)	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (401.51)	Ber. 65.6 64.68	11.31 7.78
1-(1-Ethoxy-3,7,7-trimethyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptyl)-	(5o)	81	142 (Ethanol)	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (371.44)	Ber. 64.4 64.4	11.4 6.80

**4,4' - Bis[1 - (1 - ethoxy - 2 - oxocyclooctyl) - 3,5 - dioxo - 1,2,4 - triazolidin - 4 - yl]diphenylmethan (14b)**

Ausb. 2.64 g (75%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 135°. IR (KBr): 3431 (NH), 2850–2980 (CH), 1707, 1776 (CO), 1512 (N-Aryl), 1420  $\text{cm}^{-1}$  (CO—N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.24 (t,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.44–1.96 (m, 16H, H-4/H-5/H-6/H-7), 2.04–3.12 (m, 8H, H-3/H-8), 3.66 (Zentrum des nicht völlig aufgelösten AB-Teiles eines  $\text{ABX}_3$ -Systems, 4H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -Brücke), 7.17–7.50 (AA'BB'-System, 8H, Aromaten-H), 8.86 (s, breit, 2H, NH; verschwindet beim Deuterieren mit überschüssigem  $\text{D}_2\text{O}$ ). ( $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_8$  (702.81) Ber. C, 63.23; H, 6.60; N, 11.96%. Gef. C, 63.0; H, 6.62; N, 11.6%).

**1,6 - Bis[1 - (1 - ethoxy - 2 - oxocycloheptyl) - 3,5 - dioxo - 1,2,4 - triazolidin - 4 - yl]hexan (14c)**

Ausb. 2.22 g (75%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 153°. IR (KBr): 3440 (NH), 2855–3150 (CH), 1700, 1767 (CO), 1463 (N-Alkyl), 1423  $\text{cm}^{-1}$  (CO—N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.23 (t,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.39–1.49 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ -2,3,4 und 5, Brücke), 1.60–2.05 (m, 12H, H-4/H-5/H-6), 2.17–2.95 (m, 8H, H-3/H-7), 3.43–3.55 (m, 4H, N— $\text{CH}_2$ , Brücke), 3.65 (Zentrum des nicht völlig aufgelösten AB-Teiles eines  $\text{ABX}_3$ -Systems, 4H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 8.93 (s, breit, 2H, NH; verschwindet beim Deuterieren mit überschüssigem  $\text{D}_2\text{O}$ ). ( $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_8$  (592.69) Ber. C, 56.74; H, 7.48; N, 14.18%. Gef. C, 56.2; H, 7.68; N, 14.0%).

**Danksagung**—Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

## LITERATUR

- 1 LII. Mitteilung: W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 Zusammenfassungen: E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 372 (1966); I. K. Korobizina und L. L. Rodina, *Z. Chem.* **20**, 172 (1980).
- 3 W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, *Tetrahedron Letters* 2535 (1981).
- 4 Weitere Einzelbeispiele s. G. F. Bettinetti und L. Capretti, *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 33 (1965); W. Ried und S. H. Lim, *Liebigs Ann. Chem.* 1141 (1973); I. K. Korobizina, L. L. Rodina und A. V. Lorkina, *Zh. Org. Khim.* **18**, 1119 (1982); *Chem. Abstr.* **97**, 109936p (1982).
- 5 Alkohole sind, wie Modellversuche gezeigt haben, prinzipiell zur 1,3-Addition an Azomethinimin-Dipole befähigt; s. hierzu Lit.<sup>1</sup>.
- 6 s. hierzu: L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 134ff., Pergamon, New York (1969).
- 7 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 163ff., Thieme, Stuttgart (1973).
- 8 W. Ried und S. H. Lim, *Liebigs Ann. Chem.* 1141 (1973).
- 9 R. A. Izydore und S. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5611 (1975).
- 10 M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 207 (1971).
- 11 D. Seyerth, R. S. Marmor und P. Hilbert, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).
- 12 U. Felcht und M. Regitz, *Chem. Ber.* **108**, 2040 (1975).
- 13 N. E. Searle, *Org. Synth. Coll. Vol.* **4**, 424 (1963).
- 14 M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.* **48**, 36 (1968).
- 15 M. Regitz und F. Menz, *Chem. Ber.* **101**, 2622 (1968).
- 16 M. Regitz, F. Menz und A. Liedhegener, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 174 (1970).
- 17 R. S. Marmor und D. Seyerth, *J. Org. Chem.* **36**, 128 (1971).
- 18 M. Regitz und J. Rüter, *Chem. Ber.* **101**, 1263 (1968).
- 19 H. Morrison, S. Danishesky und P. Yates, *J. Org. Chem.* **26**, 2617 (1961).
- 20 H. Wamhoff und K. Wald, *Org. Prep. Proc. Int.* **7**, 251 (1975).
- 21 B. Saville, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **12**, 635 (1971).
- 22 K. B. Wagener, S. R. Turner und G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **10**, 805 (1972).
- 23 R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, *Org. Synth.* **51**, 121 (1971).
- 24 O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 173 (1924).
- 25 O. Manasse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 659 (1897).