

# Darstellung und Ringtransformationsreaktionen von 1,2,4-Triazolium-4*N*-aroylarylazomethyliden

H.-J. TIMPE, V. SCHIKOWSKI und K.-D. REMMLER

*Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg,  
Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg*

Eingegangen am 9. September 1986

*Herrn Professor Ing. J. Kováč, DrSc., zum 60. Geburtstag gewidmet*

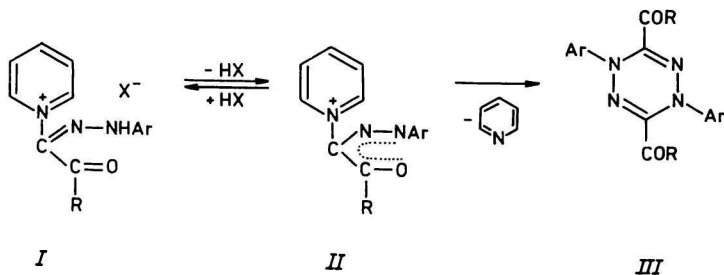
4-Phenacyl-1,2,4-triazoliumsalze kuppeln in natriumacetatgepufferter Lösung mit Aryldiazoniumsalzen an der Methylengruppe zu den 4*N*-Aroylarylazomethyliden. Durch Säurezugabe erfolgt eine Protonierung des exocyclischen Substituenten. In alkalischem Milieu liefern die 4*N*-Ylide ringgeöffnete Produkte, die nach erneuten Ringschluß unter Einbeziehung der N<sup>4</sup>—C<sup>5</sup>-Einheit des ursprünglichen 1,2,4-Triazolringes und des gesamten exocyclischen Substituenten zu 1-Aryl-3-aryl-1,2,4-triazolen reagieren. Bei Temperaturen um 80 °C erfolgte eine Abspaltung des exocyclischen Restes und die entstehenden Fragmente dimerisieren zu 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen.

4-Phenacyl-1,2,4-triazolium salts react in the presence of sodium acetate with aryldiazonium salts at the methylene group giving 4*N*-aroylarylazo methylides. With acids a protonation occurs at the exocyclic substituent. In basic media the 4*N*-ylides give ring-opened products, which react to 1-aryl-3-aryl-1,2,4-triazoles by a new ring closure including the N<sup>4</sup>—C<sup>5</sup> moiety of the initial triazole ring and the total moiety of the exocyclic substituent. At about 80 °C a fragmentation of the exocyclic part proceeds and the formed intermediates dimerize to 1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazines.

Соли 4-фенацил-1,2,4-триазола взаимодействуют в присутствии уксуснокислого натрия с солями арилдиазония по метиленовой группе с образованием 4*N*-ароиларилазометилидов. В присутствии кислот протекает протонирование по экзоциклическому заместителю. В щелочных средах дают 4*N*-илиды продукты с открытым циклом, которые превращаются в 1-арил-3-ароил-1,2,4-триазолы посредством нового замыкания цикла, включая N<sup>4</sup>—C<sup>5</sup>-часть исходного триазольного цикла и весь экзоциклический заместитель. При температуре около 80 °C происходит фрагментация экзоциклической части, и возникающие промежуточные соединения димеризуются с образованием 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинов.

Obwohl inzwischen eine Vielzahl von *N*-Yliden beschrieben worden sind [1, 2], existiert vergleichsweise wenig Material über acylarylazo-substituierte Vertreter.

Das ist um so erstaunlicher, da derartige Verbindungen *II* aus der Pyridin-Reihe schon seit längerem bekannt sind [3—5]. Sie eignen sich als Precursoren zur Darstellung von 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen *III* [6] (Schema 1).



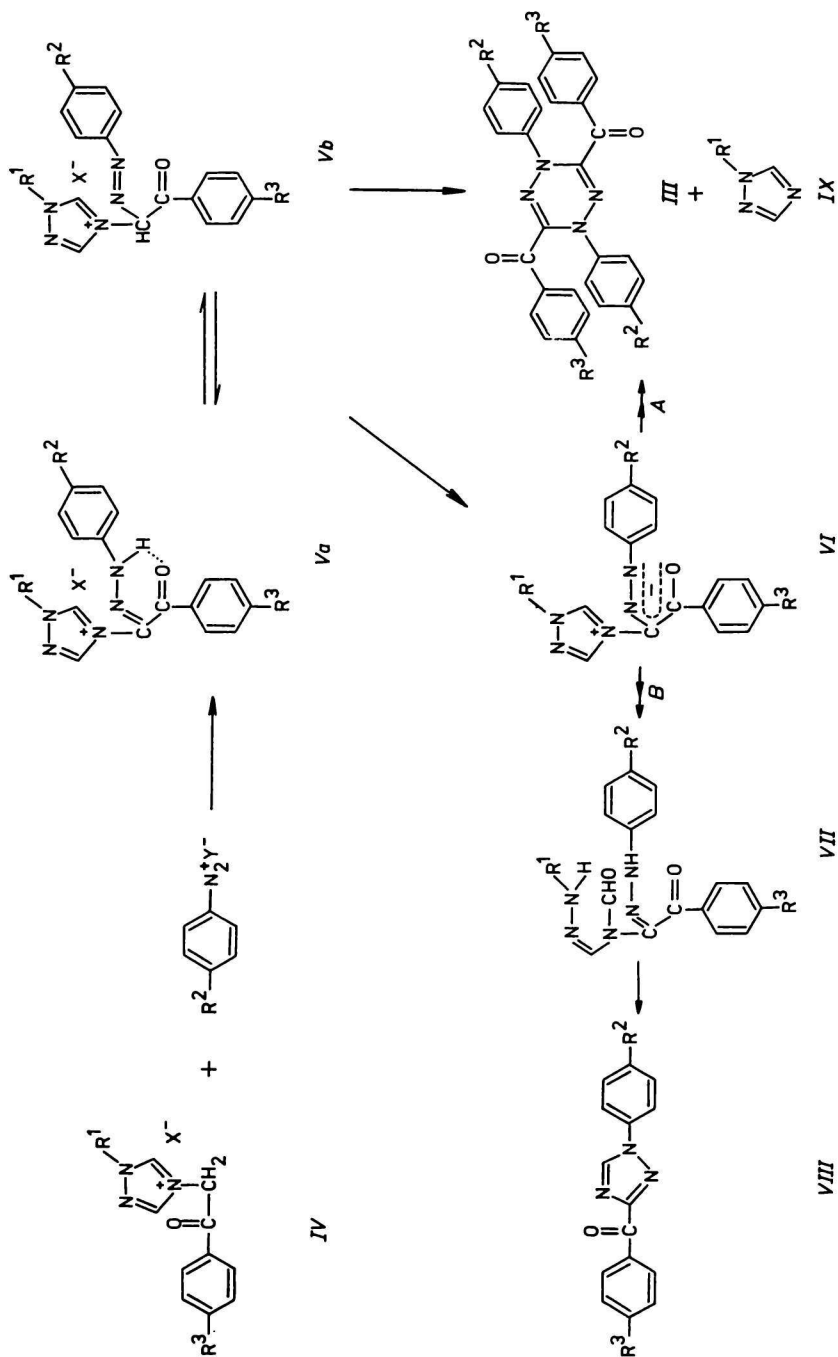
Schema 1

Ziel dieser Arbeit soll es sein, die analogen, u.W. bisher unbekanntem Derivate *VI*, die sich vom 1,2,4-Triazolring ableiten, zu synthetisieren und zu prüfen, ob bei Alkalibehandlung eine Spaltung der exocyclischen N—C-Bindung (Weg *A*) oder eine Öffnung des 1,2,4-Triazoliumringes (Weg *B*) eintritt (Schema 2). Ringöffnungen sind bei 1,2,4-Triazol-4*N*-acylyliden [7] und den isosteren 4*N*-Iminen [8] generell leicht möglich und führen im letzteren Fall nach erneutem Ringschluß zu neuen 1,2,4-Triazolen. Wie aus der Reaktionsfolge in Schema 2 ersichtlich, wäre auch bei den *N*-Yliden *VI* aus den Ringöffnungsprodukten die Bildung von 1,2,4-Triazolen denkbar.

Die *N*-Ylide *VI* sind auf dem in Schema 2 angegebenen Reaktionsweg aus den Phenacyl-Salzen *IV* synthetisierbar. Diese Salze enthalten ein acides C—H-Proton ( $pK_a$ -Wert etwa 9 in Wasser [7]), weshalb in natriumacetatgepufferter Lösung leicht eine elektrophile Substitution durch Aryldiazoniumsalze an der  $CH_2$ -Gruppe erfolgt. Dabei fällt ein gelbbraunes Produktgemisch an, das durch Behandeln mit der entsprechenden wäßrigen Säure in EtOH/DMF-Lösungen in das reine Quartärsalz *V* überführt werden kann.

Die Ausbeuten dieses Syntheseschrittes sind im allgemeinen befriedigend (Tabelle 1). Die Konzentration des Diazoniumsalzes beeinflusst die Ausbeuten allerdings entscheidend. Überschüssige Diazoniumkationen sind in der Lage, nochmals mit den Salzen *V* zu reagieren. Dabei entsteht ein Produktgemisch, das nicht näher untersucht wurde.

Schwierigkeiten bereitet die Reinigung der dargestellten Produkte *V*. Beim Umkristallisieren aus siedenden Lösungsmitteln tritt bereits im erheblichen Maße eine thermische Spaltung der exocyclischen N—C-Bindung ein, was sich an der Bildung der 1,2,4,5-Dihydro-tetrazine *III* zu erkennen gibt. Es wurde deshalb darauf verzichtet, das Kristallwasser (2 mol) zu entfernen, mit dem die Salze *V* nach obigem Syntheseweg anfallen.



Schema 2

Tabelle 1  
1,4-Disubstituierte 1,2,4-Triazoliumsalze I<sup>ac</sup>

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Formel M <sub>r</sub>	w <sub>i</sub> (berechnet)/%			Ausbeute <sup>b</sup> %	F °C	UV <sup>c</sup> λ <sub>max</sub> /nm log(ε/(m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ))
						w <sub>i</sub> (gefunden)/%					
						C	H	N			
Va	PhCH <sub>2</sub>	H	H	Cl	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	60,85	5,32	15,43	79	147	364
						453,9	61,19	5,05			
Vb	PhCH <sub>2</sub>	H	H	Br	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	55,48	4,86	14,05	76	156	363
						498,4	56,19	4,78			
Vc	PhCH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	56,57	4,75	14,33	83	230	361
						488,3	56,13	4,92			
Vd	PhCH <sub>2</sub>	Cl	H	Br	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> BrClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	51,84	4,35	13,14	67	159	362
						532,8	51,42	3,73			
Ve	PhCH <sub>2</sub>	Cl	Br	Br	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	45,16	3,63	11,45	48	208	362
						610,7	45,04	3,24			
Vf	PhCH <sub>2</sub>	Br	H	Br	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	47,85	4,02	14,13	46	145	363
						577,3	47,93	3,70			
Vg	CH <sub>3</sub>	Cl	H	Cl	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	49,52	4,64	17,02	78	214	363
						412,3	49,64	4,34			
Vh	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	Cl	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	41,57	3,70	14,28	63	173	364
						491,2	41,93	3,84			

a) Salze enthalten 2 mol Kristallwasser; b) Ausbeuten erniedrigen sich drastisch beim mehrminütigen Kochen in einer Lösung (V(EtOH)/V(DMF) = 4/1); c) aufgenommen in CH<sub>3</sub>OH in Gegenwart der korrespondierenden Säure.

Die Struktur der Quartärsalze *V* ist durch folgende Befunde gesichert:

1. Die Elementaranalysen entsprechen den berechneten Zusammensetzungen (Tabelle 1).

2. Die UV-Spektren der Quartärsalze (aufgenommen in säurehaltigem Methanol) enthalten starke Absorptionsbanden bei  $\lambda \approx 360$  nm. Sie liegen damit im gleichen Bereich wie bei Benzilmonophenylhydrazon, das dasselbe chromophore System besitzt (*s-trans-E*-Isomer —  $\lambda_{\max} = 345$  nm,  $\epsilon = 1900$  m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>; *s-cis-Z*-Isomer —  $\lambda_{\max} = 425$  nm [9]). Deshalb nehmen wir an, daß die Salze ebenfalls in einer Hydrazonform *VA* vorliegen. Die geringe Intensität der IR-Bande für die C=O-Gruppe bei  $\tilde{\nu} \approx 1650$  cm<sup>-1</sup> spricht für eine *s-cis-Z*-Konfiguration *VA*, obwohl das auch durch das enthaltene Kristallwasser verursacht werden könnte. Die angenommene Konfiguration der *VA* wird ebenfalls durch ihre außerordentlich hohe Lichtstabilität gestützt, die offenbar auf intramolekulare prototrope H-Umlagerungen beruht. Photochrome und thermochrome Effekte, die bei den strukturverwandten Benzilphenylhydrazonen gefunden wurden [9], treten deshalb nicht auf.

3. Aus den <sup>1</sup>H NMR-Spektren geht eindeutig hervor, daß die Protonen an C-3 ( $\delta \approx 9,7$  ppm) und C-5 ( $\delta \approx 11$  ppm) des 1,2,4-Triazolringes unterschiedlich abgeschirmt sind. Infolge der starken Elektronenakzeptorwirkung des Substituenten am N-4 sind diese Signale gegenüber anderen 1,2,4-Triazoliumsalzen tieffeldverschoben (Tabelle 2).

Infolge der N—H-Acidität lassen sich die Ylide *VI* aus den Quartärsalzen *V* in einer wäßrigen natriumacetatgepufferten Lösung leicht herstellen. Verwendet man Alkalilaugen, dann entstehen nur sehr unreine *N*-Ylide *VI*. In jedem Fall ist es erforderlich, die Deprotonierungsreaktion  $V \rightarrow VI$  bei Raumtemperatur vorzunehmen.

In den IR-Spektren der *N*-Ylide *VI* findet sich eine sehr intensive Bande bei  $\tilde{\nu} \approx 1550$  cm<sup>-1</sup>, die wir der Enolatstruktur zuordnen [7]. Diese Enolatbildung ist im UV-Spektrum mit einer bathochromen Verschiebung der längstwelligeren Bande von durchschnittlich 40 nm gegenüber den Salzen *V* verbunden. Damit geht eine Intensitätserhöhung des entsprechenden ct-Überganges einher. Infolge der dipolaren Struktur der *N*-Ylide *VI* besitzt der langwellige UV-Übergang eine ausgeprägte negative Solvatochromie [10] (z. B.  $\lambda(VIa$  in CH<sub>3</sub>OH) = 400 nm;  $\lambda(VIa$  in Dioxan) = 413 nm).

Wird eine konzentrierte Lösung des Quartärsalzes *V* oder des entsprechenden *N*-Ylides *VI* in einer Lösung ( $V(\text{EtOH})/V(\text{DMF}) = 4/1$ ) mit einer 0,1 M wäßrigen NaOH (oder KOH) bis pH = 10 eingestellt, dann verschwindet die gelbe Farbe der Ausgangsprodukte innerhalb weniger Minuten und nach Aufarbeitung der Reaktionslösung sind 3-aryloxy-substituierte 1,2,4-Triazole *VIII* in befriedigenden Ausbeuten isolierbar.

Tabelle 2  
1,2,4-Triazolium-4*N*-aroylarylazomethylide VI

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Formel <i>M<sub>r</sub></i>	w <sub>i</sub> (berechnet)/%			Ausbeute <sup>a</sup>	F. <sup>b</sup>	UV <sup>c</sup> λ <sub>max</sub> /nm log(ε/(m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ))
					w <sub>i</sub> (gefunden)/%					
					C	H	N	%	°C	
<i>VIa</i>	PhCH <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O 415,9	66,43	4,36	16,84	93	66	400
					67,26	4,21	16,58			3,38
<i>VIb</i>	PhCH <sub>2</sub>	Br	H	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>5</sub> O 460,3	60,07	3,95	15,21	91	65	402
					59,37	3,80	15,49			3,36
<i>VIc</i>	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> 411,5	70,05	5,14	17,02	93	93	403
					89,92	5,82	16,58			3,37
<i>VIId</i>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> O 339,6	60,08	4,15	20,60	89	85	400
					60,38	4,55	21,44			3,32

a) Ausbeuten erniedrigen sich drastisch beim Umkristallisieren; b) unter Zersetzung; c) aufgenommen in CH<sub>3</sub>OH.

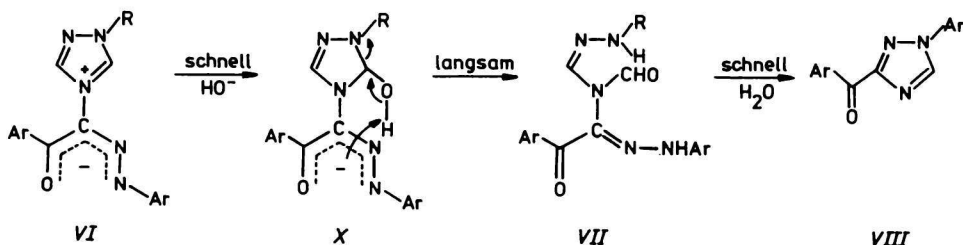
Wir nehmen entsprechend des Mechanismus-Vorschlages in Schema 2 die intermediäre Bildung der Formylverbindungen *VII* an, die in Analogie zu ähnlich gelagerten Fällen [8, 11] im alkalischen Medium zu einem erneuten Ringschluß, diesmal unter Einbeziehung der NH-Gruppe des ehemals exocyclischen Substituenten fähig ist. Die Natur des R<sup>1</sup>-N—N—C-Fragments wurde nicht näher untersucht. Für den diskutierten Reaktionsverlauf spricht der Befund, daß Produkte *V* und *VI* mit gleichem Substitutionsmuster im exocyclischen Rest aber unterschiedlichem R<sup>1</sup> identische 1-Aryl-3-aryl-1,2,4-triazole *VIII* ergeben (untersucht an den Beispielen *Vd* und *Vg*, sowie *Ve* und *Vh*).

Es kann deshalb postuliert werden, daß eine Ringtransformation des diskutierten Typs immer dann eintritt, wenn in 1,2,4-Triazoliumsalzen ein entsprechender elektrophiler R-Substituent am 4*N*-CH<sub>2</sub>R-Rest (z. B. CN, COOR) eine Hydrazonebildung mit Diazoniumsalzen und eine anschließende Ringöffnung erlaubt.

Die Umwandlung *VI* → *VIII* ist bequem mittels der UV-Spektroskopie zu verfolgen. Dazu kann entweder die Abnahme der Ylidbande (bei λ ≈ 400 nm) oder die π,π\*-Bande des Endproduktes *VIII* (bei λ ≈ 265 nm) dienen. In beiden Fällen stören Absorptionen des korrespondierenden End- bzw. Ausgangsproduktes oder von Zwischenprodukten nicht. Auf diese Weise wurde ermittelt, daß die Abreaktion des *N*-Ylides *VI* und die Bildung der *VIII* nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung verläuft

$$v_r = k_r[\text{HO}^-][\text{V}] \quad (I)$$

Unter Bedingungen einer pseudomonomolekularen Reaktion (Überschuß an Alkalilauge: 10<sup>-2</sup> M-HO<sup>-</sup> gegenüber 10<sup>-4</sup> M an *V*, gemessen in wäßrig-methanolischer Lösung, θ = 20 °C) wurden mit beiden Verfahren innerhalb der Meßfehler identische Pseudokonstanten ermittelt:  $Va = k_{\text{pseudo}} = (5,5 \pm 0,7) \cdot \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ ;  $Vc - k_{\text{pseudo}} = (14 \pm 0,5) \cdot \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ . Damit kann auf die in Schema 3 zusammengestellten Relationen in den Geschwindigkeitsverhältnissen der einzelnen Teilreaktionen geschlossen werden. Demzufolge ist die Ringöffnung der Pseudobase *X* der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dem schnellere Teilschritte vor- bzw. nachgelagert sind.



Schema 3

Tabelle 3  
1-Aryl-3-aryl-1,2,4-triazole VIII

Verbindung	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Formel M <sub>r</sub>	w <sub>i</sub> (berechnet)/% w <sub>i</sub> (gefunden)/%			Ausbeute <sup>a</sup> %	F. <sup>b</sup> °C	UV <sup>c</sup> λ <sub>max</sub> /nm log(ε/(m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ))
				C	H	N			
VIIIa	H	H	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O 249,3	72,27	4,45	16,86	53	104	265
				72,28	4,98	16,79			3,30
VIIIb	H	Br	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> O 328,2	54,90	3,07	12,80	69	136	277
				55,41	3,01	12,42			3,31
VIIIc	Cl	H	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O 283,7	63,50	3,55	14,82	59	138	277
				63,70	3,76	14,68			3,32
VIIId	Cl	Br	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> BrClN <sub>3</sub> O 362,6	49,68	2,50	11,59	68	192	275
				49,64	2,45	11,68			3,31
VIIIe	Br	H	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> O 328,2	54,90	3,07	12,80	56	158	265
				54,26	3,33	12,81			3,30
VIIIf	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 279,3	68,80	4,69	15,05	68	108	259 <sup>d</sup>
				68,34	5,30	14,58			3,12

a) Bezogen auf Quartärsalze IV und Diazoniumsalze; b) umkristallisiert aus einer Lösung (V(EtOH)/V(DMF) = 4/1); c) aufgenommen in CH<sub>3</sub>OH; d) Schulter bei λ = 283 nm.



Aus dem Geschwindigkeitsgesetz folgt aber auch, daß das exocyclische anionische Strukturelement der Pseudobase *X* mit an der Ringöffnung beteiligt ist. Mit dem vorliegenden Material kann allerdings nicht entschieden werden, ob der formulierte Deprotonierungs-Ringspaltungsschritt tatsächlich synchron verläuft. Wie die gemessenen Pseudokonstanten aussagen, erhöhen Elektronenakzeptorsubstituenten im Arylring der Hydrazongruppierung die Geschwindigkeit, was mit den vorhandenen Fakten noch nicht befriedigend erklärt werden kann.

Insgesamt liegen offenbar ähnliche kinetische Verhältnisse vor, wie sie auch bei der Ringöffnung anderer 1,2,4-Triazoliumsalze gefunden wurden [12].

Werden die Quartärsalze *V* bzw. die *N*-Ylide *VI* nicht, wie oben erläutert, bei 20°C mit wäßrigem Alkali behandelt, sondern erfolgt die Reaktion in siedendem EtOH, dann wird im erheblichen Maß die exocyclische N—C-Bindung gespalten. Als Produkte dieser Reaktion werden die 1-substituierten 1,2,4-Triazole *IX* und 1,4-Diaryl-3,5-diaroyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine *III* isoliert. In Konkurrenz dazu steht aber die Ringtransformation  $V/VI \rightarrow VIII$ , die auch unter diesen Bedingungen abläuft. Das genaue Verhältnis beider Reaktionen zu ermitteln wird neben Isolierungsschwierigkeiten für die Endprodukte auch dadurch erschwert, daß die Dihydotetrazine *III* im alkalischen Milieu ihre Struktur ändern [5, 6].

Will man die 1,2,4-Triazolprodukte *V* bzw. *VI* als Precursoren für eine 1,2,4,5-Tetrazin-Synthese verwenden, dann empfiehlt sich ein 2—3 stündiges Kochen der Salze *V* in EtOH. Dabei entstehen die *III* in Ausbeuten von etwa 60 %.

Generell liegt also ein kompliziertes Wechselspiel zwischen der Spaltung der exocyclischen N—C-Bindung (Weg *A* in Scheme 2) und der Ringtransformationsreaktion  $VI \rightarrow VIII$  (Weg *B*) vor. Wie gezeigt, können aber die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß wahlweise Weg *A* oder Weg *B* beschritten werden.

Die Struktur der auf Weg *B* entstehenden 3-Aroyl-1,2,4-triazole *VIII* ist durch folgende Befunde gesichert:

1. Die Elementaranalysen belegen die berechnete elementare Zusammensetzung (Tabelle 3).

2. In den IR-Spektren der Produkte findet sich eine intensive Bande zwischen  $\tilde{\nu} = 1660$  bis  $1675 \text{ cm}^{-1}$ , die für Ketone vom Benzophenon-Typ charakteristisch ist.

3. Die UV-Spektren enthalten zwei Maxima unterschiedlicher Intensität: eine intensive Bande bei  $\lambda \approx 265 \text{ nm}$  (Tabelle 3) und eine weniger intensive bei  $\lambda \approx 340 \text{ nm}$  (in *n*-Hexan  $\epsilon \approx 10 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ). Dabei handelt es sich um den  $\pi, \pi^*$ - bzw.  $n, \pi^*$ -Übergang von Ketonen des Benzophenon-Typs. Ganz entsprechend diesen Vorstellungen wird die langwellige Bande in protischen Lösungsmitteln

hypsochrom verschoben und findet sich dann nur noch als Schulter auf der starken  $\pi, \pi^*$ -Absorption.

4. Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der VIII enthalten ein Singulett bei  $\delta \approx 9,5$  ppm (aufgenommen in deuteriertem Dimethylsulfoxid). Das ist die typische Signallage für ein C-5-Proton in 1-substituierten 1,2,4-Triazolen.

5. Infolge ihrer Ketonstruktur lassen sich von den VIII sowohl 2,4-Dinitrophenylhydrazone als auch Benzoylhydrazone herstellen, die den erwarteten elementaranalytischen Zusammensetzungen entsprechen.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch Boëtius bestimmt. Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren in deuteriertem DMSO mit TMS als inneren Standard diente das Gerät ZKR 60 des VEB „Carl Zeiss“ Jena. Die IR-Spektren in KBr wurden mit dem Spektrometer M80 der gleichen Firma und die UV-Spektren mit dem Gerät Unicam SP 800 aufgenommen.

### Kinetische Messungen

In einer auf  $20^\circ\text{C}$  temperierten Küvette mit 1 cm Durchmesser werden  $4,5\text{ cm}^3$  einer  $10^{-4}\text{ M}$  methanolischen Lösung des Quartärsalzes Va bzw. Vc vorgelegt und anschließend  $0,5\text{ cm}^3$  einer  $0,1\text{ M}$  wäßrigen NaOH-Lösung zugegeben. Die Laugenzugabe entspricht der Meßzeit  $t = 0$ . In einem Spektralphotometer wird der zeitliche Extinktionsverlauf (60 s-Schritte für Va, 30 s-Schritte für Vc) der N-Ylid-Abnahme ( $\lambda = 395\text{ nm}$  für Va,  $\lambda = 400\text{ nm}$  für Vc) bzw. des 3-Aroyl-1,2,4-triazol-Aufbaus ( $\lambda = 265\text{ nm}$  für Va,  $\lambda = 266\text{ nm}$  für Vc) ermittelt. Der für eine Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung notwendige  $E_\infty$ -Wert wird nach 60 min bestimmt.

### 1-Alkyl-4-( $\alpha$ -arylhydrazonophenacyl)-1,2,4-triazoliumsalze V

$0,005\text{ mol}$  des entsprechenden 1-Alkyl-4-phenacyl-1,2,4-triazoliumsalzes IV [7] wird in Wasser gelöst und mit  $0,015\text{ mol}$  Natriumacetat versetzt. Zu der filtrierten Lösung wird bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren  $10\text{ cm}^3$  einer  $0,5\text{ M}$  wäßrigen Lösung des Diazoniumsalzes zugetropft. Anschließend stellt man mit verd. KOH- oder NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 8 ein und rührt noch 45 min. Der danach ausgefallene, meist gelbbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wird er in einer die dem Anion entsprechende Säure enthaltende Lösung ( $V(\text{EtOH})/V(\text{DMF}) = 4/1$ ) umkristallisiert. Dabei darf nicht zu lange erhitzt werden, weil sonst Zersetzung eintritt, die an einer Violettfärbung erkennbar ist.

*1-Alkyl-4N-acylarylazomethylide VI*

0,001 mol des entsprechenden Quartärsalzes *V* wird in 10 cm<sup>3</sup> DMF gelöst und mit 50 cm<sup>3</sup> einer gesättigten wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt. Man saugt den gebildeten gelbroten Niederschlag ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet ihn. Die so entstehenden *N*-Ylide *VI* fallen in genügender Reinheit an, wenn saubere Salze *V* verwendet wurden.

*1-Aryl-3-aryl-1,2,4-triazole VIII*

0,001 mol des entsprechenden Quartärsalzes *V* wird bei Raumtemperatur im notwendigen Volumen einer Lösung (*V*(EtOH)/*V*(DMF) = 4/1) gelöst und anschließend soviel 0,1 M wäßrige NaOH (oder KOH) zugefügt, daß sich ein pH-Wert von 10 einstellt. Die anfängliche Gelbfärbung verschwindet beim 30 minütigem Rühren. Man gibt dann nochmals soviel Wasser zu, daß eine milchige Suspension entsteht, läßt noch etwa 2 h stehen und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Zur Reinigung werden die 1-Aryl-3-aryl-1,2,4-triazole *VIII* aus EtOH umkristallisiert.

*1,4-Diaryl-3,5-diaroyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine III*

0,001 mol des entsprechenden Quartärsalzes *V* wird 3 h in 30 cm<sup>3</sup> einer Lösung (*V*(EtOH)/*V*(DMF) = 4/1) unter Rückfluß erhitzt. Dabei verfärbt sich die Lösung tiefviolett. Nach Abkühlen und Zufügen von 30 cm<sup>3</sup> Wasser wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert.

*1,4-Diphenyl-3,5-dibenzoyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin IIIa*

Ausbeute = 60 %, F. = 202 °C. Für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* = 444,4) *w<sub>i</sub>*(berechnet): 75,66 % C, 4,54 % H, 12,61 % N; *w<sub>i</sub>*(gefunden): 75,37 % C, 4,37 % H, 12,74 % N.

*1,4-Di(p-chlorphenyl)-3,5-di(p-brombenzoyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin IIIb*

Ausbeute = 58 %, F. = 188 °C. Für C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (*M<sub>r</sub>* = 671,2) *w<sub>i</sub>*(berechnet): 50,10 % C, 2,41 % H, 8,34 % N; *w<sub>i</sub>*(gefunden): 50,08 % C, 2,35 % H, 8,38 % N.

## Literatur

1. Zugrăvescu, I. und Petrovanu, M., *N-Ylid Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1976.
2. Surpateanu, G., Catteau, J. P., Karafiloglou, P. und Lablache-Combier, A., *Tetrahedron* 32, 2647 (1976).
3. Neber, P. W. und Wörner, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.* 526, 173 (1936).
4. Krollpfeiffer, F. und Braun, E., *Ber.* 70, 90 (1937).
5. Krollpfeiffer, F. und Hartmann, H., *Chem. Ber.* 83, 90 (1950).
6. Huisgen, R., Aufderhaar, E. und Wallbilich, G., *Chem. Ber.* 98, 1476 (1965).
7. Timpe, H.-J., Schröder, V. und Worschech, R., *Rev. Roum. Chim.* 23, 407 (1980).
8. Becker, H. G. O., Sauder, N. und Timpe, H.-J., *J. Prakt. Chem.* 311, 897 (1969).
9. Müller, U., Timpe, H.-J. und Gustav, K., *J. Prakt. Chem.* 326, 876 (1984).
10. Reichardt, C., *Justus Liebigs Ann. Chem.* 715, 14 (1968).
11. Becker, H. G. O. und Timpe, H.-J., *J. Prakt. Chem.* 311, 9 (1969).
12. Becker, H. G. O., Just, G., Nagel, D., Sauder, N. und Steinleitner, H.-D., *Wiss. Z. Techn. Hochsch. „Carl Schorlemmer“* 12, 227 (1970).