

## ALFRED DORNOW und KONRAD ROMBUSCH

Synthesen mit Acetylenverbindungen, V<sup>1)</sup>

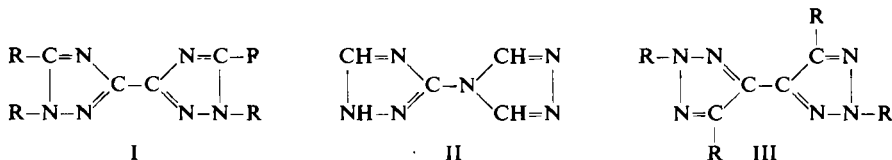
## Über die Darstellung von Bi-[1.2.3-triazolylen]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 27. Mai 1958)

Durch Anlagerung von Azidoverbindungen an Diacetylen-dialkohole konnten in guten Ausbeuten Vertreter der bisher unbekanntenen Bi-[1.2.3-1 H-triazolylen] dargestellt werden. In einigen Fällen waren dagegen nur die Mono-triazolylen-Verbindungen zu erhalten.

Bisher sind drei Grundtypen von Bitriazolylen bekanntgeworden. Zunächst sind die Bi-[1.2.4-1 H-triazolylen]-(3.3') (I)<sup>2)</sup> zu nennen, deren beide Ringe über C-Atome miteinander verknüpft sind. Das 4-[1.2.4-1 H-Triazolyl-(3)]-1.2.4-4 H-triazol (II)<sup>3)</sup> besitzt dagegen eine C-N-Verknüpfung. Die Bi-[1.2.3-2 H-triazolylen]-(4.4') (III)<sup>4)</sup> schließlich sind die einzigen bisher bekannten vicinalen Bitriazolyl-Verbindungen.



Wir versuchten die Darstellung der bisher unbekanntenen Bi-[1.2.3-1 H-triazolylen] (im folgenden nur als Bi-[1.2.3-triazolylen] bezeichnet) mit C-C-Verknüpfung, bei denen sich also die N-Substituenten an einem äußeren der drei N-Atome befinden.

Als Ausgangssubstanzen boten sich die leicht zugänglichen und beständigen Diacetylen-dialkohole an. Durch Anlagerung von Azidoverbindungen an diese Diacetylenverbindungen erhofften wir, die gewünschten Bi-[1.2.3-triazolylen] zu erhalten.

Diese Reaktion gelang uns durch Umsetzung der Komponenten — vorwiegend in aromatischen Kohlenwasserstoffen — bei erhöhter Temperatur in meist guten Ausbeuten. Dabei sind allerdings jeweils genaue Reaktionsbedingungen einzuhalten, da sonst entweder die Ausgangssubstanzen zurückgewonnen werden oder aber Verharzung eintritt.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: A. DORNOW und F. ISCHE, Chem. Ber. **89**, 880 [1956].

<sup>2)</sup> J. A. BLADIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3063 [1888]; ebenda **22**, 3114 [1889]; Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis [3] **16**, 117 [1893]; E. BAMBERGER und P. DE GRUYTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2385 [1893]; E. FISCHER und F. MÜLLER, ebenda **27**, 185 [1894]; E. L. RINMANN, ebenda **30**, 1193 [1897]; G. DEDICHEN, Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. **1936**, Nr. 5; ref.: C. **1937** I, 88.

<sup>3)</sup> R. H. WILEY und A. J. HART, J. org. Chemistry **18**, 1368 [1953].

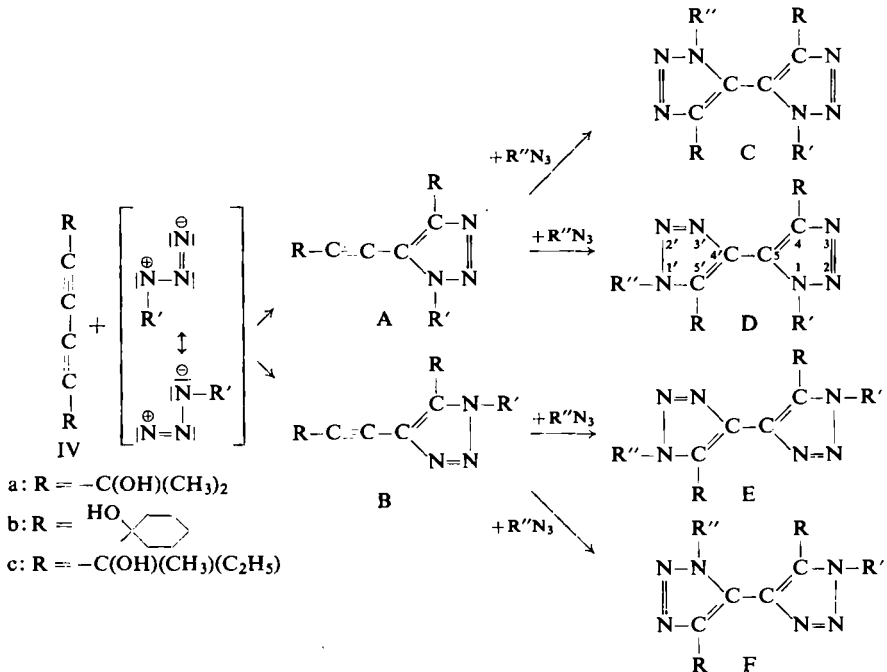
<sup>4)</sup> A. BERETTA, Ann. Chim. applicata **16**, 129 [1926]; L. GIAMMANCO und J. FABRA, Gazz. chim. ital. **87**, 845 [1957].

Die Anlagerung der Azidoverbindungen erfolgte in den meisten Fällen an beide Dreifachbindungen unter Bildung der Bi-[1.2.3-triazolyl]-Verbindungen, auch dann, wenn auf 1 Mol. Diacetylenverbindung nur 1 Mol. Azidokomponente einwirkte. In einem einzigen Fall ließ sich daneben auch die Zwischenstufe, die Monotriazolyl-Verbindung, isolieren. In einigen anderen Beispielen konnten wir dagegen auch unter verschärften Reaktionsbedingungen *nur* diese erste Stufe der Anlagerung erreichen. Doch ließen sich einige von diesen Monotriazolyl-Verbindungen mit anderen Azidokörpern zu gemischten Bitriazolylen umsetzen.

Da in den mesomeren Grenzstrukturen der Azidoverbindungen




das negativ polarisierte N-Atom entweder die 1- oder die 3-Stellung einnimmt, sind bei der Addition an *eine* Dreifachbindung zwei (A und B), bei einer solchen an *beide* Acetylenbindungen vier Isomere (C, D, E und F) denkbar. Wenn an beide Dreifachbindungen die gleiche Azidoverbindung ( $\text{R}' = \text{R}''$ ) angelagert wird, sind D und F identisch.



Die Formel C ergibt sich durch Anlagerung zum symmetrischen Produkt, in dem sich die Substituenten in 1.4-Stellung befinden, sich also gegenüberstehen. In der anderen symmetrischen Formel (E) sind die Substituenten einander benachbart, also in 1.5-Stellung. Formeln D und F ergeben sich durch verschiedenartige Anlagerung an die beiden Dreifachbindungen.

Bei unseren Umsetzungen haben wir bisher immer jeweils nur eines der möglichen Isomeren isolieren können. Die Frage ist nun, welchem Grundtypus (C, D, E oder F) diese Verbindungen zuzuordnen sind.

Verbindung	Formeltypus	R	R'	R''
V	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
VI	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
VII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	( <i>p</i> )Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
IX	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(2.5)-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	(2.5)-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
X	A	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
XI	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
XII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XIII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	( <i>m</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
XIV	A	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
XV	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
XVI	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XVII	A	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>o</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
XVIII	A	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
XIX	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
XX	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>p</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXI	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	( <i>m</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
XXII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
XXIII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	( <i>m</i> )H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXIV	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
XXV	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
XXVI	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
XXVII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
XXVIII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> ·CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> ·CONH <sub>2</sub>
XXIX	A	-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CONH <sub>2</sub> )	
XXX	D	 OH*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
XXXI	D	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	( <i>p</i> )Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	( <i>p</i> )Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
XXXII	A	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
XXXIII	D	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXXIV	D	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	-CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
XXXV	D	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	-CH <sub>2</sub> ·CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> ·CONH <sub>2</sub>
XXXVI	A	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	
XXXVII	A	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (OH)-	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CONH <sub>2</sub> )	
XXXVIII	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub>
XXXIX	D	-C(OH)(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

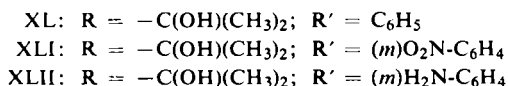
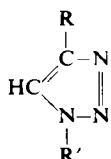
\*) Im folgenden mit C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)- bezeichnet.

Eine Konstitutionsaufklärung durch Vergleich der IR-Spektren der von uns synthetisierten Bitriazolyl-Verbindungen mit denen der entsprechenden Triazole ist bisher nicht gelungen. Es liegen auf dem Gebiet dieser Heterocyclen zu wenig Erfahrungen vor. Auch eine eindeutige Synthese solcher Bitriazolyl-Verbindungen auf einem anderen Wege erscheint kaum durchführbar.

Bei einer entsprechenden monocyclischen Verbindung (XL), die durch Anlagerung von Phenylazid an 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) entsteht<sup>5)</sup>, war noch die Möglichkeit gegeben, durch Veränderungen am Molekül (Ersatz der Hydroxygruppe durch Wasserstoff) zu einer Substanz zu gelangen, deren Konstitution auf anderem Wege gestützt

5) F. MOULIN, Helv. chim. Acta 35, 167 [1952].

war<sup>6-9)</sup>. Die Struktur dieser Vergleichsverbindung ist allerdings u. a. auf die Hypothese gegründet, daß sich entsprechend gebaute Pyrazol- und Triazol-dicarbonsäuren bei einer partiellen Decarboxylierung analog verhalten<sup>7)</sup>.



Bei der Anlagerung des ersten Moleküls Azidoverbindung an die Diacetylen-dialkohole dürften ähnliche Voraussetzungen gegeben sein wie bei jener Monoacetylenverbindung. Es wird sich sehr wahrscheinlich auch hier ein in 1.4-Stellung substituiertes Triazol bilden. Die beiden relativ großen *o*-Substituenten dürften nun, wie die Betrachtung des Molekülmodells nach Stuart-Briegleb zeigt, die Anlagerung des zweiten Moleküls Azidoverbindung in der Weise beeinflussen, daß der zweite Ring die Substituenten in 1.5-Stellung, also einander benachbart, trägt. Somit ist anzunehmen, daß den von uns erhaltenen Verbindungen die Konstitution D zukommt. Die in der folgenden Arbeit beschriebene Beobachtung der Atropisomerie bei einer solchen Bitriazolyl-Verbindung stützt diese Annahme.

Für unsere Untersuchungen benutzten wir vornehmlich das 2.7-Dimethyl-octadiin-(3.5)-diol-(2.7) (IVa) als das einfachste tertiäre Diindiol, daneben auch das 1.4-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen (IVb) und das 3.8-Dimethyl-decadiin-(4.6)-diol-(3.8) (IVc)<sup>10)</sup>.

Bei unseren Versuchen, Azidoverbindungen an das Octadiindiol anzulagern, wurde zunächst die Grundverbindung (V) synthetisiert, und zwar nach der WIBERGSchen Methode<sup>11)</sup> durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure *in statu nascendi*. Sodann wandten wir uns dem für Anlagerungen an Acetylene häufig benutzten Benzylazid zu. Dieses konnte glatt an beide Dreifachbindungen des Octadiindiols zum Bitriazolyl VI angelagert werden. In gleicher Weise reagierten Phenylazid, *p*-Chlorphenylazid und 2-Azido-*p*-xylyl unter Bildung von VII, VIII und IX.

*p*-Nitro-phenylazid konnte jedoch nur zum Monotriazol (X) umgesetzt werden. Auch bei verschärften Reaktionsbedingungen war keine weitere Addition von *p*-Nitrophenylazid zu erreichen. Dagegen reagierten Benzylazid und Phenylazid mit der zweiten Dreifachbindung von X unter Bildung von XI und XII.

Im Gegensatz zu seinem *p*-Isomeren gelang beim *m*-Nitro-phenylazid eine Anlagerung an *beide* Acetylenbindungen zu XIII. Doch entstand daneben zu etwa gleichem Anteil auch die monocyclische Verbindung XIV. An deren zweite Dreifachbindung lagerten sich auch hier Benzyl- und Phenylazid zu den Bitriazolylen XV und XVI an.

6) A. BERTHO, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 859 [1925].

7) O. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1029 [1902].

8) L. CLAISEN und P. ROOSEN, Liebigs Ann. Chem. **278**, 273 [1894].

9) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. **238**, 202 [1887].

10) Diese Substanzen wurden uns freundlicherweise von den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS A.G. zur Verfügung gestellt.

11) E. WIBERG und H. MICHAUD, Z. Naturforsch. **9b**, 495 [1954].

*m*-Nitro-phenylazid wurde auch mit 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) umgesetzt. Wir erhielten so das Triazol XLI, das als Vergleichssubstanz bezüglich der IR-Spektren diente.

Da *o*-Nitro-phenylazid bereits oberhalb von 80° unter N<sub>2</sub>-Abspaltung in Benzofuroxan übergeht, mußten wir in diesem Falle bei wesentlich tieferen Temperaturen arbeiten, dafür aber die Reaktionszeit außerordentlich erhöhen. Auf diese Weise gelang es uns, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, die Monotriazol-Verbindung XVII zu erhalten.

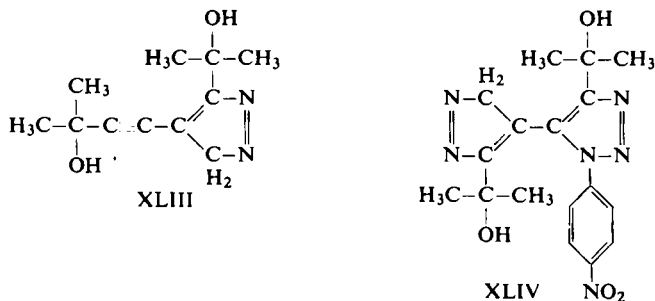
Bis auf XIV und XVII wurden alle dargestellten Triazolverbindungen mit Nitrophenylsubstituenten mit Raney-Nickel als Katalysator zu den entsprechenden Aminoverbindungen XVIII bis XXIII und XLII hydriert. Von den Verbindungen XIX bis XXIII wurden Mono-hydrochloride dargestellt.

Als die einfachsten aliphatischen Azidoverbindungen konnten Methylazid und Äthylazid an beide Dreifachbindungen angelagert werden. Wir erhielten so XXIV und XXV. In gleicher Weise reagierten Azido-essigsäure-äthylester und  $\alpha$ -Azidoisobuttersäure-äthylester unter Bildung von XXVI und XXVII. Das Di-essigester-Derivat war glatt in das entsprechende Diamid XXVIII überführbar. Mit  $\alpha$ -Azidoisobuttersäure-amid erhielten wir dagegen nur die Monotriazol-Verbindung XXIX.

Wie das Octadiindiol IVa addierte auch das Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen (IVb) Benzylazid und *p*-Chlor-phenylazid zu den bicyclischen Verbindungen XXX und XXXI, *p*-Nitro-phenylazid nur zur monocyclischen (XXXII). Die zweite Acetylenbindung von XXXII konnte mit Phenylazid zur Reaktion gebracht werden zu XXXIII.

Auch der Azidoessigester lagert sich an beide Dreifachbindungen von IVb an unter Bildung von XXXIV. Dieses wurde in das Diamid XXXV übergeführt. Mit dem  $\alpha$ -Azidoisobuttersäure-äthylester gelangten wir dagegen nur zur Monotriazol-Verbindung XXXVI, ebenso wie mit dem  $\alpha$ -Azidoisobuttersäure-amid (XXXVII). Auch beim Decadiindiol IVc erreichten wir erwartungsgemäß eine Anlagerung von Benzylazid und Phenylazid an beide Dreifachbindungen zu XXXVIII und XXXIX.

Den Azidoverbindungen ähnlich verhalten sich bekanntlich auch die Diazoverbindungen. Wir haben diese daher mit in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. In der Literatur findet man bereits als ein Beispiel hierfür die Anlagerung von Diazomethan an Diacetylen unter Bildung des Bipyrazolyls<sup>12)</sup>.



<sup>12)</sup> R. KUHN und K. HENKEL, Liebigs Ann. Chem. 549, 279 [1941].

Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß die Diazoverbindungen den Azidoverbindungen in der Anlagerungsfähigkeit weit unterlegen sind, weil sie bei höheren Temperaturen nicht beständig sind. Mit Diazomethan haben wir zwei Umsetzungen erreichen können. Es lagerte sich an eine der beiden Dreifachbindungen des Octadiindis (IVa) unter Bildung von XLIII an, ebenso an die zweite Dreifachbindung von X. Wir kamen so zu einer Pyrazolyl-triazol-Verbindung (XLIV).

Einige dieser Verbindungen werden auf pharmakologische Wirksamkeit geprüft. Wir danken den FARBENFABRIKEN BAYER A. G., Werk Elberfeld, insbesondere Herrn Dir. Prof. Dr. F. MIETZSCH, für diese Untersuchungen. — Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS A. G., insbesondere Herrn Dir. Dr. F. ZOBEL und Herrn Dr. W. FRANKE, danken wir für die Unterstützung der Arbeit. — Herrn CHRISTIAN FELJE danken wir für die Ausführung der Analysen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (V): In 200 ccm sorgfältig getrocknetem Tetrahydrofuran wurden unter Köhlen 13.3 g (0.1 Mol)  $\text{AlCl}_3$  und darauf bei Zimmertemperatur 8.3 g (0.05 Mol) *2.7-Dimethyl-octadiin-(3.5)-diol-(2.7)* (IVa) gelöst. Dann wurden 50 g (0.75 Mol)  $\text{NaN}_3$  eingetragen. Die entstandene Suspension wurde unter starkem Rühren 30 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann mit 200 ccm  $2n$  HCl versetzt und im Perforator mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und zur Trockne gedampft. Der feste Rückstand wurde mehrmals aus Essigester umkristallisiert: Farblose Prismen vom Schmp. 303–305° (Zers.). Ausb. 6.1 g (48 % d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$  (252.3) Ber. C 47.61 H 6.39 N 33.32 Gef. C 47.84 H 6.50 N 33.35

2. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1.1'-dibenzyl-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (VI): Eine Lösung von 5.0 g (0.03 Mol) IVa und 16.0 g (0.12 Mol) Benzylazid<sup>5)</sup> in 50 ccm Toluol wurde 7 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen 10.0 g (77 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 204–205° (aus Benzol).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$  (432.5) Ber. C 66.64 H 6.53 N 19.43 Gef. C 66.82 H 6.64 N 19.41

3. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1.1'-diphenyl-bi-[1.2.3-triazolyl] (5.4')* (VII): 5.0 g (0.03 Mol) IVa wurden mit 14.4 g (0.126 Mol) Phenylazid<sup>7)</sup> 48 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Über Nacht fielen 9.1 g (74 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 230 bis 231° (aus Äthanol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$  (404.5) Ber. C 65.33 H 5.98 N 20.78 Gef. C 65.42 H 6.11 N 21.03

4. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1.1'-bis-[*p*-chlor-phenyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (VIII): Eine Lösung von 1.0 g (0.006 Mol) IVa und 2.75 g (0.018 Mol) *p*-Chlor-phenylazid<sup>13)</sup> in 30 ccm Xylol wurde 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die beim Abdunsten anfallenden Kristalle waren mit kohleartigen Zersetzungsprodukten durchmischt. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester wurden 2.0 g (70 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 249–250° erhalten.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2$  (473.4) Ber. C 55.82 H 4.69 N 17.76 Gef. C 55.90 H 4.69 N 17.96

<sup>13)</sup> H. O. SPANSCHUS und J. M. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. 73, 208 [1951]. Diese Substanz wird dort als Flüssigkeit beschrieben. Wir erhielten dagegen farblose Kristalle vom Schmp. 31–33°.

5. 4,5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1,1'-di-*p*-xylyl-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (IX): Eine Lösung von 1,0 g (0,006 Mol) IVa und 3,6 g (0,024 Mol) 2-Azido-*p*-xylo<sup>14)</sup> in 30 ccm Xylol wurde 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abdunsten fielen 0,18 g (10 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 232–233° (aus 70-proz. Äthanol).

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (460,6) Ber. C 67,80 H 7,00 N 18,25 Gef. C 67,84 H 6,94 N 18,31

6. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-5-[3-hydroxy-3-methyl-butinyl]-1-[*p*-nitro-phenyl]-1,2,3-triazol (X): Eine Lösung von 1,0 g (0,006 Mol) IVa und 2,0 g (0,012 Mol) *p*-Nitro-phenylazid<sup>15)</sup> in 20 ccm Toluol wurde 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung auf 5 ccm fielen 1,6 g (80 % d. Th.) Kristalle aus, die mit 0,3 g kohleartigen Zersetzungsprodukten vermenget waren. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester wurden farblose Kristalle vom Schmp. 176–177° erhalten.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (330,3) Ber. C 58,17 H 5,49 N 16,96 Gef. C 57,88 H 5,56 N 17,08

7. 4,5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1-[*p*-nitro-phenyl]-1'-benzyl-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XI): Eine Lösung von 12 g (0,036 Mol) X und 25 g (0,188 Mol) Benzylazid in 100 ccm Xylol wurde 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Über Nacht fielen 14,1 g (85 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 200–201° (aus Toluol).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub> (463,5) Ber. C 59,60 H 5,44 N 21,16 Gef. C 59,72 H 5,49 N 21,21

8. 4,5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1'-phenyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XII): 1,0 g (0,003 Mol) X wurde mit 1,5 g (0,012 Mol) Phenylazid 15 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Ausb. 1,1 g (91 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 200–201° (aus Äthanol).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub> (449,5) Ber. C 58,79 H 5,15 N 21,82 Gef. C 58,87 H 5,21 N 21,99

9. 4,5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1,1'-bis-[*m*-nitro-phenyl]-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XIII): Eine Lösung von 33 g (0,2 Mol) IVa und 82 g (0,5 Mol) *m*-Nitro-phenylazid<sup>15)</sup> in 300 ccm Toluol wurde 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Über Nacht fielen Kristalle aus, vermenget mit kohleartigen Zersetzungsprodukten. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol wurden 32,0 g (33 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 232–233° erhalten.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (494,5) Ber. C 53,44 H 4,49 N 22,66 Gef. C 53,32 H 4,60 N 22,76

10. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-5-[3-hydroxy-3-methyl-butinyl]-1-[*m*-nitro-phenyl]-1,2,3-triazol (XIV): Aus der Reaktionslösung von 9. kristallisierten nach einigen Tagen 19,0 g große, gut ausgebildete Kristalle vom Schmp. 93–94° (aus Toluol).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (330,3) Ber. C 58,17 H 5,49 N 16,96 Gef. C 58,07 H 5,52 N 16,89

11. 4,5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1-[*m*-nitro-phenyl]-1'-benzyl-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XV): Eine Lösung von 1,0 g (0,003 Mol) XIV und 5,0 g (0,037 Mol) Benzylazid in 30 ccm Xylol wurde 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen 11,0 g (77 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 196–197° (aus Xylol).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub> (463,5) Ber. C 59,60 H 5,44 N 21,16 Gef. C 59,77 H 5,53 N 21,38

12. 4,5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1'-phenyl-1-[*m*-nitro-phenyl]-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XVI): 0,5 g (0,0015 Mol) XIV wurden mit 2,0 g (0,0175 Mol) Phenylazid 18 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Über Nacht fielen 0,6 g (77 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 205–206° (aus 70-proz. Äthanol).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub> (449,5) Ber. C 58,79 H 5,15 N 21,82 Gef. C 58,86 H 5,25 N 21,80

<sup>14)</sup> A. BERTHO und F. HÖLDER, J. prakt. Chem. [2] 119, 189 [1928].

<sup>15)</sup> E. NOELTING und O. MICHEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 86 [1893].

13. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-5-[3-hydroxy-3-methyl-butinyl]-1-[*o*-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (XVII): Eine Lösung von 0.5 g (0.003 Mol) IVa und 2.0 g (0.012 Mol) *o*-Nitro-phenylazid<sup>16)</sup> in 50 ccm Äthanol wurde 131 Tage auf 60° erhitzt. Nach dem Eindunsten der Lösung wurde der feste Rückstand mit kaltem Chloroform aufgenommen. Die ungelöst bleibenden Kristalle wurden 3 mal aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 140–141°. Ausb. 0.1 g (10 % d. Th.).

$C_{16}H_{18}N_4O_4$  (330.3) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.24 H 5.60 N 17.08

14. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-5-[3-hydroxy-3-methyl-butinyl]-1-[*p*-amino-phenyl]-1.2.3-triazol (XVIII): 3.0 g (0.0061 Mol) X wurden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Ausb. 2.1 g (77 % d. Th.). Schmp. 191–193° (aus Essigester).

$C_{16}H_{20}N_4O_2$  (300.3) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 63.78 H 7.00 N 18.61

15. 4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1-[*p*-amino-phenyl]-1'-benzyl-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4') (XIX): 3.75 g (0.008 Mol) XI wurden analog X hydriert. Ausb. 3.2 g (91 % d. Th.). Schmp. 194–195° (aus 75-proz. Äthanol).

$C_{23}H_{27}N_7O_2$  (433.5) Ber. C 63.72 H 6.28 N 22.62 Gef. C 63.91 H 6.23 N 22.80

Hydrochlorid: Schmp. 204–206° (aus 90-proz. Äthanol).

$C_{23}H_{27}N_7O_2 \cdot HCl$  (470.0) Ber. C 58.77 H 6.01 N 20.86 Gef. C 59.01 H 5.95 N 20.98

16. 4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1'-phenyl-1-[*p*-amino-phenyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4') (XX): 1.5 g (0.0033 Mol) XII wurden analog X hydriert. Ausb. 1.25 g (89 % d. Th.). Schmp. 274–275° (aus 70-proz. Äthanol).

$C_{22}H_{25}N_7O_2$  (419.5) Ber. C 62.99 H 6.01 N 23.38 Gef. C 63.15 H 6.15 N 23.52

Hydrochlorid: Schmp. 289–291°.

$C_{22}H_{25}N_7O_2 \cdot HCl$  (456.0) Ber. C 57.94 H 5.75 N 21.50 Gef. C 58.05 H 5.86 N 21.86

17. 4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1.1'-bis-[*m*-amino-phenyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4') (XXI): 9.4 g (0.023 Mol) XIII wurden analog X hydriert. Ausb. 8.0 g (85 % d. Th.). Schmp. 221–222° (aus 70-proz. Äthanol).

$C_{22}H_{26}N_8O_2$  (434.5) Ber. C 60.81 H 6.03 N 25.79 Gef. C 61.04 H 6.17 N 25.74

Hydrochlorid: Schmp. 244–246°.

$C_{22}H_{26}N_8O_2 \cdot HCl$  (471.0) Ber. C 56.10 H 5.78 Cl 7.53 N 23.79

Gef. C 55.99 H 5.80 Cl 7.61 N 23.82

18. 4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1-[*m*-amino-phenyl]-1'-benzyl-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4') (XXII): 0.95 g (0.0018 Mol) XV wurden analog X hydriert. Ausb. 0.6 g (67 % d. Th.). Schmp. 182–184° (aus 70-proz. Äthanol).

$C_{23}H_{27}N_7O_2$  (433.5) Ber. C 63.72 H 6.28 N 22.62 Gef. C 63.63 H 6.34 N 22.68

Hydrochlorid: Schmp. 207–208°.

$C_{23}H_{27}N_7O_2 \cdot HCl$  (470.0) Ber. C 58.77 H 6.01 N 20.86 Gef. C 58.72 H 6.12 N 20.80

19. 4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-1'-phenyl-1-[*m*-amino-phenyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4') (XXIII): 1.2 g (0.0027 Mol) XVI wurden analog X hydriert. Ausb. 1.0 g (89 % d. Th.). Schmp. 222–224° (aus 70-proz. Äthanol).

$C_{22}H_{25}N_7O_2$  (419.5) Ber. C 62.99 H 6.01 N 23.38 Gef. C 63.10 H 6.10 N 23.31

Hydrochlorid: Schmp. 252–253°.

$C_{22}H_{25}N_7O_2 \cdot HCl$  (456.0) Ber. C 57.94 H 5.75 N 21.50 Gef. C 58.00 H 5.78 N 21.77

<sup>16)</sup> P. A. S. SMITH und J. H. BOYER, Org. Syntheses 31, 14 [1951].



20. *1.1'-Dimethyl-4.5'-bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (XXIV): Eine Lösung von 0.5 g (0.003 Mol) IVa und 0.9 g (0.015 Mol) Methylazid<sup>17)</sup> in 20 ccm Cumol wurde im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Ausb. 0.7 g (83 % d. Th.). Schmp. 249 bis 250° (aus 70-proz. Äthanol).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (280.3) Ber. C 51.41 H 7.19 N 29.98 Gef. C 51.53 H 7.30 N 30.08

21. *1.1'-Diäthyl-4.5'-bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (XXV): Eine Lösung von 0.5 g (0.003 Mol) IVa und 2.1 g (0.03 Mol) Äthylazid<sup>18)</sup> in 20 ccm Cumol wurde im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen 0.8 g (86 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 194–195° (aus Benzol).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (308.4) Ber. C 54.52 H 7.84 N 27.25 Gef. C 54.40 H 7.86 N 27.26

22. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')-diessigsäure-(1.1')-diäthylester* (XXVI): Eine Lösung von 1.0 g (0.006 Mol) IVa und 3.0 g Azido-essigsäure-äthylester<sup>19)</sup> in 100 ccm Xylol wurde 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Über Nacht fielen 1.9 g (75 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 139–140° (aus Benzol).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (424.5) Ber. C 50.93 H 6.65 N 19.80 Gef. C 51.06 H 6.81 N 20.19

23. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')-di-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1.1')-diäthylester* (XXVII): Eine Lösung von 0.5 g (0.003 Mol) IVa und 1.4 g (0.009 Mol)  $\alpha$ -Azido-isobuttersäure-äthylester<sup>20)</sup> in 20 ccm Xylol wurde 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Eindunsten wurden neben verharzten Produkten 0.1 g (7 % d. Th.) farblose Kristalle erhalten. Schmp. 162–164° (aus Ligroin).

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (480.6) Ber. C 54.98 H 7.55 N 17.49 Gef. C 55.18 H 7.64 N 17.50

24. *4.5'-Bis-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')-diessigsäure-(1.1')-diamid* (XXVIII): 1.0 g (0.0022 Mol) XXVI wurde in 50 ccm methanol. Ammoniak-Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Eindunsten fielen 0.7 g (81 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 232–233° (aus Äthanol/Benzol).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (366.4) Ber. C 45.90 H 6.05 N 30.58 Gef. C 45.98 H 6.24 N 30.43

25. *4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-5-[3-hydroxy-3-methyl-butinyl]-1.2.3-triazol-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-amid* (XXIX): Eine Lösung von 0.85 g (0.005 Mol) IVa und 1.6 g (0.0125 Mol)  $\alpha$ -Azido-isobuttersäure-amid<sup>20)</sup> in 30 ccm Xylol wurde 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Über Nacht fielen 1.0 g (67 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 199–200° (aus Essigester).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (294.4) Ber. C 57.12 H 7.53 N 19.04 Gef. C 57.05 H 7.53 N 19.18

26. *4.5'-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-1.1'-dibenzyl-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (XXX): Eine Lösung von 1.0 g (0.0041 Mol) 1.4-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen (IVb) und 1.6 g (0.012 Mol) Benzylazid in 30 ccm Xylol wurde 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Einengen der Lösung auf 5 ccm fielen 1.75 g (84 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 200–201° (aus 75-proz. Äthanol).

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (512.6) Ber. C 70.28 H 7.08 N 16.40 Gef. C 70.20 H 7.05 N 16.71

27. *4.5'-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-1.1'-bis-[p-chlor-phenyl]-bi-[1.2.3-triazolyl]-(5.4')* (XXXI): Eine Lösung von 1.0 g (0.0041 Mol) IVb und 1.8 g (0.012 Mol) p-Chlor-phenylazid

17) O. DIMROTH und W. WISLICENUS, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1573 [1905].

18) H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 872 [1921].

19) M. O. FORSTER und H. E. FIERZ, J. chem. Soc. [London] **93**, 81 [1908].

20) M. O. FORSTER und R. MÜLLER, J. chem. Soc. [London] **95**, 193 [1909].

in 30 ccm Toluol wurde 18 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ausb. 1.6 g (71 % d. Th.). Schmp. 265–266° (aus Essigester).

$C_{28}H_{30}Cl_2N_6O_2$  (553.5) Ber. C 60.85 H 5.47 N 15.19 Gef. C 60.73 H 5.55 N 15.18

28. 4-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-5-[ $\beta$ -(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthynyl]-1-[p-nitro-phenyl]-1,2,3-triazol (XXXII): Eine Lösung von 20.0 g (0.081 Mol) IVb und 19.2 g (0.12 Mol) p-Nitro-phenylazid in 300 ccm Xylol wurde 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In der Kälte fielen 26.5 g (75 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 166–167° (aus Essigester).

$C_{22}H_{26}N_4O_4$  (410.5) Ber. C 64.37 H 6.39 N 13.65 Gef. C 64.46 H 6.47 N 13.65

29. 4,5'-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-1'-phenyl-1-[p-nitro-phenyl]-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XXXIII): 1.0 g (0.0025 Mol) XXXII wurde mit 1.0 g (0.0045 Mol) Phenylazid 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Ausb. 1.0 g (87 % d. Th.). Schmp. 252–253° (aus Xylol).

$C_{28}H_{31}N_7O_4$  (529.6) Ber. C 63.50 H 5.90 N 18.52 Gef. C 63.65 H 5.98 N 18.79

30. 4,5'-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4')-diessigsäure-(1,1')-diäthylester (XXXIV): Eine Lösung von 10.0 g (0.041 Mol) IVb und 15.5 g (0.12 Mol) Azido-essigsäure-äthylester in 100 ccm Xylol wurde 14 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fielen 13.0 g (64 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 153–154° (aus Benzol).

$C_{24}H_{30}N_6O_6$  (504.6) Ber. C 57.13 H 7.19 N 16.66 Gef. C 57.21 H 7.22 N 16.85

31. 4,5'-Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4')-diessigsäure-(1,1')-diamid (XXXV): 1.0 g (0.002 Mol) XXXIV wurde in 50 ccm methanol. Ammoniak-Lösung 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abdunsten der Lösung wurde 0.4 g (45 % d. Th.) farblose Kristalle erhalten. Schmp. 212–213° (aus 70-proz. Äthanol).

$C_{20}H_{30}N_8O_4$  (446.5) Ber. C 53.80 H 6.77 N 25.10 Gef. C 54.03 H 6.57 N 25.01

32. 4-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-5-[ $\beta$ -(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthynyl]-1,2,3-triazol-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-äthylester (XXXVI): Eine Lösung von 3.0 g (0.012 Mol) IVb und 5.7 g (0.036 Mol)  $\alpha$ -Azido-isobuttersäure-äthylester in 50 ccm Xylol wurde 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Über Nacht fielen 4.2 g (62 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 98–99° (aus Ligroin).

$C_{22}H_{33}N_3O_4$  (403.5) Ber. C 65.48 H 8.24 N 10.41 Gef. C 65.45 H 8.20 N 10.68

33. 4-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-5-[ $\beta$ -(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthynyl]-1,2,3-triazol-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)-amid (XXXVII): Eine Lösung von 1.0 g (0.004 Mol) IVb und 1.55 g (0.012 Mol)  $\alpha$ -Azido-isobuttersäure-amid in 30 ccm Xylol wurde 15 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abdunsten wurden 0.9 g (59 % d. Th.) farblose Kristalle erhalten. Schmp. 212 bis 213° (aus Essigester).

$C_{20}H_{30}N_4O_3$  (374.5) Ber. C 64.14 H 8.08 N 14.96 Gef. C 64.43 H 8.21 N 15.24

34. 4,5'-Bis-[2-hydroxy-butyl-(2)]-1,1'-dibenzyl-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XXXVIII): Eine Lösung von 0.5 g (0.0026 Mol) 3,8-Dimethyl-decadiin-(4,6)-diol-(3,8) (IVc) und 4.0 g (0.03 Mol) Benzylazid in 30 ccm Xylol wurde 16 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Über Nacht fielen 0.7 g (62 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 166–168° (aus Benzol).

$C_{26}H_{32}N_6O_2$  (460.6) Ber. C 67.80 H 7.00 N 18.25 Gef. C 67.78 H 6.86 N 18.22

35. 4,5'-Bis-[2-hydroxy-butyl-(2)]-1,1'-diphenyl-bi-[1,2,3-triazolyl]-(5,4') (XXXIX): 1.0 g (0.0052 Mol) IVc wurde mit 2.0 g (0.017 Mol) Phenylazid 15 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Ausb. 1.2 g (53 % d. Th.). Schmp. 181–182° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{28}N_6O_2$  (432.5) Ber. C 66.64 H 6.53 N 19.43 Gef. C 66.70 H 6.59 N 19.41

36. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-1-[*m*-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (XLI): Eine Lösung von 5.1 g (0.061 Mol) 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) und 10.1 g (0.061 Mol) *m*-Nitro-phenylazid in 50 ccm Toluol wurde 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen auf 10 ccm fielen 10.2 g (66 % d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 102–103° (aus Toluol).

$C_{11}H_{12}N_4O_3$  (248.2) Ber. C 53.22 H 4.87 N 22.57 Gef. C 53.33 H 5.02 N 22.53

37. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-1-[*m*-amino-phenyl]-1.2.3-triazol (XLII): 3.9 g (0.0157 Mol) XLI wurden analog X hydriert. Ausb. 2.6 g (76 % d. Th.). Schmp. 127–128° (aus Xylol).

$C_{11}H_{14}N_4O$  (218.3) Ber. C 60.53 H 6.47 N 25.67 Gef. C 60.60 H 6.65 N 25.75

38. 3-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-4-[3-hydroxy-3-methyl-butinyl]-pyrazol (XLIII): Eine Lösung von 1.5 g (0.009 Mol) IVa und 1.8 g (0.043 Mol) Diazomethan in 90 ccm absol. Äther wurde bei 4° gehalten. Nach 6 Wochen waren 1.2 g (64 % d. Th.) farblose Kristalle ausgefallen. Schmp. 152–153° (aus Essigester).

$C_{11}H_{16}N_2O_2$  (208.3) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.52 H 7.84 N 13.51

39. 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-1-[*p*-nitro-phenyl]-5-[3-( $\alpha$ -hydroxy-isopropyl)-pyrazolyl-(4)]-1.2.3-triazol (XLIV): Eine Lösung von 1.0 g (0.003 Mol) X und 1.26 g (0.03 Mol) Diazomethan in 60 ccm absol. Äther wurde bei 4° gehalten. Nach 15 Wochen wurde die Lösung eingedunstet. Wir erhielten 0.8 g (71 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 254–255° (aus Essigester).

$C_{17}H_{20}N_6O_4$  (372.4) Ber. C 54.83 H 5.41 N 22.57 Gef. C 55.00 H 5.48 N 22.83

## ALFRED DORNOW und KONRAD ROMBUSCH

### Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XIX<sup>1)</sup>

### Atropisomerie bei einer Bi-[1.2.3-triazoly]-Verbindung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 27. Mai 1958)

Eine Dicarbonsäure der Bi-[1.2.3-triazoly]-Reihe wurde in die Spiegelbildisomeren getrennt. Die optische Aktivität erklärt sich aus der Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden Triazolringe.

Wie in der vorangehenden Arbeit<sup>2)</sup> beschrieben, erhält man durch Anlagerung von zwei Moll. Azidoverbindungen an Diacetylen-dialkohole Bi-[1.2.3-triazoly]. Die Substituenten des einen Triazolringes befinden sich danach sehr wahrscheinlich in 1.4-Stellung, stehen sich also gegenüber, die des zweiten Ringes sind dagegen einander benachbart in 1.5-Stellung (Formeltypus D<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: A. DORNOW und E. HINZ, Chem. Ber. **91**, 1834 [1958].

<sup>2)</sup> A. DORNOW und K. ROMBUSCH, Chem. Ber. **91**, 1841 [1958], vorstehend.