

ROLF HUISGEN, LEANDER MÖBIUS¹⁾ und GÜNTER SZEIMIES²⁾1.3-Dipolare Cycloadditionen, XIV³⁾**Die Anlagerung organischer Azide an Enoläther:
Orientierung und Triazolin-Zerfall**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Oktober 1964)

Organische Azide vereinigen sich mit offenkettigen und cyclischen Enoläthern zu Δ^2 -1.2.3-Triazolinen in hoher Ausbeute. Orientierendes Prinzip ist die Verankerung des äußeren Azid-Stickstoffs an der elektronenreichen β -Position des Enoläthers. Während die beschriebenen Addukte an offenkettige Enoläther thermisch unter Eliminierung von Alkohol in 1.2.3-Triazole übergehen, bilden die Addukte des Dihydrofurans und Dihydropyrans unter Stickstoffaustritt Imidsäureester. — Einige Enamin-Addukte organischer Azide werden beschrieben.

Beim Erwärmen von Phenylazid mit überschüssigem Cyclohexen gelangten K. ALDER, G. STEIN und W. FRIEDRICHSEN⁴⁾ zu einem N_4 -Körper. Das aus dem Zerfall des primär gebildeten Δ^2 -Triazolins hervorgegangene Cyclohexanon-anil trat dabei rasch mit einem zweiten Molekül Phenylazid zusammen. Die N_4 -Verbindungen aus Cyclohexanon- oder Cyclopentanon-anil und Phenylazid erwiesen sich als Cycloaddukte an das Enamin-Tautomere der Imine⁴⁾.

Damit war nahegelegt, daß sich elektronenreiche CC-Doppelbindungen besonders leicht mit Aziden vereinigen. Orientierende Versuche ergaben in der Tat, daß sich aromatische Azide wesentlich rascher an Enamine addieren als an irgendeine andere Klasse ungesättigter Verbindungen. Wir brachen die Konstitutionsermittlung der kristallisierten Addukte ab, als wir vor mehr als 2 Jahren auf die schönen, schon weiter fortgeschrittenen Arbeiten von R. FUSCO und seiner Schule⁵⁻⁸⁾ aufmerksam wurden. S. 1143 führen wir kurz einige, von den italienischen Autoren nicht beschriebene Enamin-Addukte an.

Neben Enaminen enthalten auch Enoläther, wenn auch in quantitativ geringerem Ausmaß, elektronenreiche olefinische Bindungen. Über Azid-Additionen an Enoläther liegen bisher keine Untersuchungen vor.

A. OFFENKETTIGE ENOLÄTHER

Die bei der Anlagerung der Azide entstehenden Δ^2 -Triazoline sind häufig thermolabil. Es empfiehlt sich daher nicht, träge Additionen durch Erwärmen zu beschleunigen.

1) Versuche 1961/62.

2) Aus der Dissertat. G. SZEIMIES, Univ. München 1964.

3) XIII. Mitteil.: R. HUISGEN, R. GRASHEY, E. AUFDERHAAR und R. KUNZ, Chem. Ber. **98**, 642 [1965].

4) Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 [1933].

5) R. FUSCO, G. BIANCHETTI und D. POCAR, Gazz. chim. ital. **91**, 849 [1961].

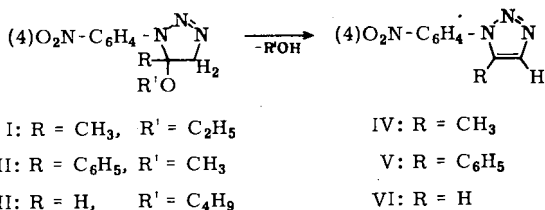
6) R. FUSCO, G. BIANCHETTI und D. POCAR, Gazz. chim. ital. **91**, 933 [1961].

7) R. FUSCO, G. BIANCHETTI, D. POCAR und R. UGO, Gazz. chim. ital. **92**, 1040 [1962].

8) R. FUSCO, G. BIANCHETTI, D. POCAR und R. UGO, Chem. Ber. **96**, 802 [1963].

Erfahrungsgemäß besitzen die Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen der Azide kleinere Temperaturkoeffizienten als diejenigen des Triazolins-Zerfalls. Man nimmt daher zweckmäßig längere Reaktionszeiten bei relativ niedriger Temperatur in Kauf.

Ließ man 4-Nitro-phenylazid auf überschüssiges 2-Äthoxy-propen-(1) 90 Stdn. bei 50° einwirken, so gelangte man zu 99% des kristallinen 5-Äthoxy-5-methyl-1-[4-nitro-phenyl]-4.5-dihydro-1.2.3-triazols (I). Das Kernresonanzspektrum lehrte, daß sich die Addition ohne strukturelle Umlagerung im Dipolarophil vollzogen hatte. Die Methylenwasserstoffe in 4-Stellung erscheinen als Paar von Dubletts bei 5.28 und 5.81 τ mit $J_{\text{gem}} = 19$ Hz; das Signal der 5-ständigen Methylgruppe bei 8.15 τ zeigt keine Koppelung.



Bei 150° erfolgte rasche Äthanol-Abspaltung aus I, die quantitativ das 5-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (IV) lieferte. Die gleiche Verbindung wurde aus Natriumacetessigester mit 4-Nitro-phenylazid über die 4-Carbonsäure⁷⁾ erhalten. Bei diesem auf O. DIMROTH zurückgehenden Prinzip der 1.2.3-Triazol-Synthese⁹⁾ lagert sich das Carbanion an den äußeren Azid-Stickstoff an, dessen höhere elektrophile Aktivität sich auch aus der Anheftung des Cyanid-Ions unter Bildung der 1-Aryl-3-cyan-triazene¹⁰⁾ erschließen läßt. Mit dem ersten Schritt, in unserem Beispiel dem Auftreten von VII, ist die bei dieser Synthese stets befolgte Orientierung bereits festgelegt. Damit ist auch die Additionsrichtung im Enoläther-Addukt I gesichert.

Bei den Cycloadditionen des 4-Nitro-phenylazids an die weiteren Enoläther der Tab. 1 bieten die Reaktionsbedingungen ein grobes Maß für die unterschiedliche dipolarophile Aktivität. Bei Versuchen zur Anlagerung des Phenylazids an *cis*- und *trans*- α -Äthoxy-stilben sowie des 4-Nitro-phenylazids an *trans*-[β -Chlor-vinyl]-äthyläther, Vinylen-carbonat oder Bis-[4-tolyl-mercapto]-äthylene wurden auch nach längerer Reaktionszeit die Azide unverändert zurückerhalten.

Tab. 1. Additionen des 4-Nitro-phenylazids an Enoläther

Enoläther	Reaktionszeit und -temp.	Δ^2 -1.2.3-Triazol		
		% Ausb.	Schmp.	Formel
2-Äthoxy-propen-(1)	90 Stdn. 50°	99	100—100.5°	I
α -Methoxy-styrol	6 Tage 50°	93	117—118°	II
1-[<i>n</i> -Butyloxy]-äthylene	70 Stdn. 40°	96	122—123°	III
1-Äthoxy-cyclopenten-(1)	14 Tage 20°	79	104.5—105.5°	IX

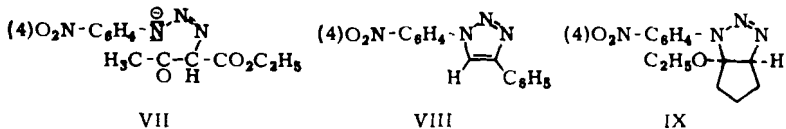
⁹⁾ O. DIMROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1029, 4041 [1902].

¹⁰⁾ L. WOLFF und H. LINDENHAYN, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2374 [1904].

Die IR-Spektren der 1-[4-Nitro-phenyl]- Δ^2 -triazoline zeigen eine sehr starke Aromatenbande bei 1598–1602/cm, wie sie allen Benzolderivaten eigen ist, die in *p*-Stellung Elektronendonator und -acceptor tragen. In den aromatischen 1-[4-Nitro-phenyl]-triazolen ist die Donatorfunktion des 1-ständigen Ringstickstoffs praktisch erloschen. Neben der hier scharfen und nur noch mittelstarken Aromatenbande tritt eine zweite Bande mittlerer Intensität bei 1606–1615/cm auf, in der eine N=N-Schwingung oder eine Triazol-Gerüstschwingung vorliegen dürfte.

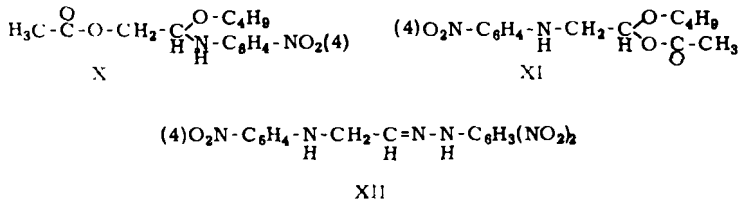
Das Addukt II aus *α*-Methoxy-styrol gab analog bei 140° Methanol ab; die Identifizierung des quantitativ erhaltenen Triazols mit authent. 5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (V) wies auf die gleiche Additionsrichtung in I und II.

Bei dieser auch in den weiter unten beschriebenen Enoläther-Addukten befolgten einheitlichen Orientierung bindet der äußere Azid-Stickstoff das elektronenreiche β -Kohlenstoffatom des α -Alkoxy-alkens. Der sonst bei 1.3-dipolaren Cycloadditionen so bedeutsame sterische Substituenteneinfluß¹¹⁾ wird bei den Azid-Additionen an Enamine und Enoläther von einem elektronischen Effekt überspielt. Die Addukte I–III sind das Ergebnis des sterisch ungünstigeren Additionsweges. Bei der Erörterung des stereochemischen Ablaufs der Azid-Anlagerung in der nachstehenden Mitteil. stellt sich erneut die Frage des Chemismus dieser Additionen.



Im System *β*-Methoxy-styrol und 4-Nitro-phenylazid trat nach 14 Tagen bei 70° als Spaltstück des nicht mehr faßbaren Δ^2 -Triazolins das mit V isomere Triazol VIII auf. Auf die Äthergruppe bezogen, entspricht das wieder der gleichen Additionsrichtung.

Naturgemäß vermag eine Alkohol-Eliminierung aus dem Addukt III des *Vinyl-butyl-äthers* keinen Aufschluß über die Orientierung bei der Addition zu geben; III geht oberhalb von 125° vollständig in 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (VI) unter Abgabe von Butanol über.



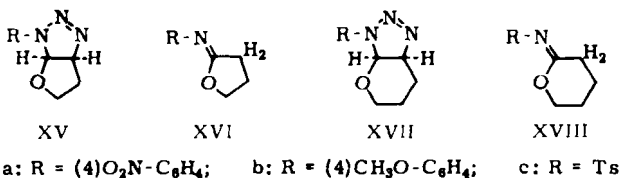
Das Triazolin III erlitt mit Essigsäure in Benzol bei 50° eine Eliminierung von Stickstoff. Als Acetolyseprodukt von III würde man dabei wohl zunächst den Abkömmling X des 2-Acetoxy-acetaldehyds erwarten. Das zu 88% isolierte Produkt XI leitete sich jedoch vom 2-[4-Nitro-anilino]-acetaldehyd als Acylal-acetal ab. Nur mit dieser For-

¹¹⁾ Übersicht: R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 742, 748 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633, 639 [1963].

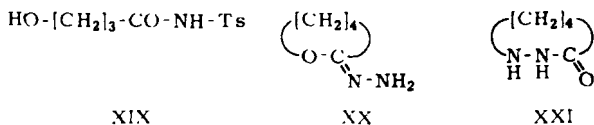
Tab. 2. Additionen organischer Azide an cyclische Enoläther. Die mit * bezeichneten Ausb. und Schmp. beziehen sich auf die Produkte der Stickstoffabgabe

R-N ₃ R =	Enoläther	Reaktions- zeit und -temp.	Δ ² -1,2,3-Triazol _{in}		
			% Ausb.	Schmp.	Formel
(4)NO ₂ ·C ₆ H ₄	2,3-Dihydro-furan	23 Stdn. 20°	98	155–156°	XVa
(4)CH ₃ O·C ₆ H ₄	2,3-Dihydro-furan	55 Tage 20°	92	68–70°	XVb
C ₇ H ₇ ·SO ₂	2,3-Dihydro-furan	30 Min. 20°	96*	70–71°	XVIc
(4)NO ₂ ·C ₆ H ₄	3,4-Dihydro-pyran	42 Tage 20°	72	95–96°	XVIIa
C ₇ H ₇ ·SO ₂	3,4-Dihydro-pyran	12 Stdn. 80°	96*	73.5–74.5°	XVIIIc

Die Triazolone der Tab. 2 gaben alle beim Erhitzen Stickstoff ab, zeigen also nicht die Aromatisierungsreaktion der Triazolone I–III. Die Tosylazid-Addukte XVc und XVIIIc sind gar nicht isolierbar, da sich hier die Stickstoff-Eliminierung als rasche Folgereaktion anschließt. Zur Erhellung der strukturellen Einflüsse, die einmal Alkohol-Eliminierung unter Triazol-Bildung auslösen, zum anderen Stickstoff-Freisetzung unter Hydridverschiebung induzieren, bedarf es wohl eines noch größeren Tatsachenmaterials.



Die Thermolyseprodukte (100–130°) XVIa und XVIIIa der kristallinen Δ²-Triazolone XVa bzw. VIIa wurden mit 9*n* H₂SO₄ zu 73% in γ-Butyrolacton bzw. zu 61% in δ-Valerolacton übergeführt; die Lactone identifizierten wir als ω-Hydroxy-carbonsäurehydrazide. Der destillierte Imidoester XVIa kristallisierte und wies die starke infrarote C=N-Bande bei 1674/cm auf.



Die Hydrolyse der *N*-Tosyl-imidsäureester XVIc und XVIIIc unter Ablösung des Tosylamids ließ sich mit verd. Säuren oder Alkalien erzielen. Auch hier wurden γ-Butyro- und δ-Valerolacton gefaßt. Möglicherweise ist auch die saure Hydrolyse mit intermediärer Ringöffnung verbunden. Aus XVIc erhielten wir nämlich beim kurzen Erwärmen mit wäßr. Äthanol oder auch schon beim Aufbewahren an der Luft das 4-Hydroxy-buttersäure-[*N*-tosyl-amid] (XIX).

Die Behandlung von XVIIIc mit heißem Hydrazinhydrat lieferte eine Verbindung C₅H₁₀N₂O mit infraroter NH-Schwingung und Bande bei 1625/cm; wir vermuten hier XX oder XXI.

Schließlich sei betont, daß das Auftreten der Imidsäureester XVI und XVIII einen Nachweis der Richtung der Azid-Anlagerung einschließt. Die Orientierung entspricht stets der elektronisch bevorzugten (S. 1140).

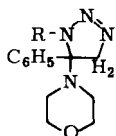
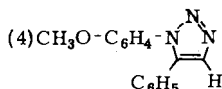
C. EINIGE ENAMIN-ADDUKTE ORGANISCHER AZIDE

Da wir die Untersuchung der Umsetzungen der Enamine mit Aziden nicht weiterführen, stellen wir in Tab. 3 einige Addukte zusammen, die weder von den italienischen Autoren⁵⁻⁸⁾ noch in einer jüngst erschienenen Veröffentlichung von M. E. MUNK und Y. K. KIM¹²⁾ beschrieben wurden.

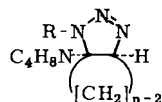
Tab. 3. Additionen organischer Azide an Enamine

R-N ₃ R =	Enamin	Reaktions- zeit und -temp.	Δ^2 -1,2,3-Triazolin % Ausb. Schmp.	Formel
(4)NO ₂ ·C ₆ H ₄	α -Morpholino- styrol	20 Stdn. 20°	99 150—151°	XXII
(4)CH ₃ O·C ₆ H ₄	α -Morpholino- styrol	8 Tage 90°	55 112—113°	XXIII
(4)NO ₂ ·C ₆ H ₄	1-Pyrrolidino- cyclopenten-(1)	20 Stdn. 20°	89 134—135°	XXVI
C ₆ H ₅ ·CO	1-Pyrrolidino- cyclopenten-(1)	3 Stdn. 0°	27 68—70°	XXVII
(4)NO ₂ ·C ₆ H ₄	1-Pyrrolidino- cyclohexen-(1)	4 Tage 20°	86 137—138°	XXVIII

Die Abspaltung von Morpholin bei der Säurebehandlung der beiden Triazoline XXII und XXIII erbrachte 1,5-disubstituierte Triazole gesicherter Konstitution, nämlich V und XXV. Damit ist gezeigt, daß auch hier die Azid-Addition in einer Richtung erfolgt, bei der eine massive sterische Behinderung zu überwinden ist. Die gleiche Orientierung wurde von R. FUSCO und Mitarbb.⁵⁻⁸⁾ an zahlreichen Enamin-Addukten dargetan.

XXII: R = (4)O₂N·C₆H₄

XXV

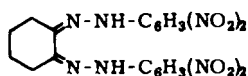
XXVI: R = (4)O₂N·C₆H₄; n = 5XXIII: R = (4)CH₃O·C₆H₄XXVII: R = C₆H₅·CO; n = 5XXIV: R = C₆H₅·COXXVIII: R = (4)O₂N·C₆H₄; n = 6

Die Einwirkung schwefelsauren 2,4-Dinitro-phenylhydrazins auf das Addukt XXVIII des 1-Pyrrolidino-cyclohexens in wäßr. Äthanol führte in recht tiefgreifender Umsetzung zum Osazon XXIX des Cyclohexandions-(1,2). Die Stickstoff-Abspaltung muß hier vor der Eliminierung des Pyrrolidins erfolgen, da die aromatischen Triazole säurestabil sind.

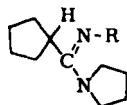
Benzazid ist als elektronenarmes Azid recht reaktiv gegenüber elektronenreichen Dipolarophilen. Nur im Fall des 1-Pyrrolidino-cyclopentens gelang es, das primäre Addukt XXVII zu fassen. Während der 10tägigen Reaktionszeit für die Anlagerung des Benzazids an α -Morpholino-styrol kam es bereits zur Ablösung des Morpholins

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **86**, 2213 [1964].

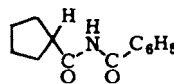
aus dem Triazololn XXIV. Das zurückbleibende 5-Phenyl-1-benzoyl-1.2.3-triazol vermochte als starkes Acylierungsmittel das Morpholin zu benzoylieren: 4-Phenyl-triazol und *N*-Benzoyl-morpholin wurden isoliert.



XXIX

XXX: R = C₆H₅-CO

XXXI: R = Ts

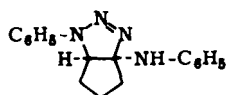


XXXII

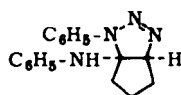
Aus dem Addukt des Benzazids an 1-Pyrrolidino-cyclohexen trat schon bei 20° langsam Stickstoff aus. Die Bildung von XXX dürfte ein weiteres Beispiel der von FUSCO und Mitarbb.⁶⁾ beobachteten Ringkontraktionen beim Triazololn-Zerfall bieten. Das bei der sauren Hydrolyse abgeschiedene, wasserunlösliche Produkt zeigt die IR-Banden des Diacylimids im Einklang mit XXXII.

An die schon bei 0° rasche Addition des Tosylazids an 1-Pyrrolidino-cyclohexen schloß sich die Freisetzung von Stickstoff an. In dem zu 86% isolierten Produkt vermuten wir das *N*-Tosylamidin XXXI, wiederum in Analogie zu den FUSCOschen Befunden⁶⁾; ein entsprechendes Produkt aus Benzolsulfonyl-azid und 1-Pyrrolidino-cyclohexen wurde jüngst beschrieben¹³⁾.

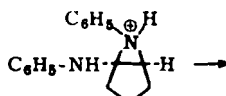
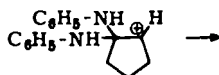
Schließlich sei hier noch die Klärung eines scheinbaren Widerspruchs angedeutet. Bei allen strukturell gesicherten Azid-Addukten der Enamine tritt deren basische N-Funktion in 5-Stellung des Δ²-Triazolins auf. Das Phenylazid-Addukt des Cyclopentanon-anils ergab mit Oxalsäure zu 70% das 2-Anilino-cyclopentanon-(1) (XXXVI). Der Schluß von ALDER und STEIN⁴⁾, daß dem Addukt die Formel XXXIII zukommen müsse, erschien damals zwangsläufig. Die Säurespaltung ist jedoch auch mit der umgekehrten, vermutlich zutreffenden Orientierung gemäß XXXIV vereinbar. Postuliert man, wie auf S. 1141, eine Aziridinium-Zwischenstufe XXXV, dann bergen die zu XXXVI führenden Schritte keinen Widerspruch.



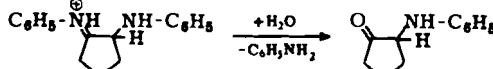
XXXIII



XXXIV



XXXV



XXXVI

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung des Forschungsprojekts zu danken, ist eine angenehme Pflicht. Herrn Dir. Dr. G. HUMMEL, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, danken wir für die Überlassung von 2.3-Dihydro-furan. Die Aufnahme der NMR-Spektren verdanken wir Herrn H. HUBER, die Ausführung der Mikroanalysen Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ.

13) J. E. FRANZ und C. OSUCH, Tetrahedron Letters [London] 1963, 837.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Äthoxy-propen-(1)

5-Äthoxy-5-methyl-1-[4-nitro-phenyl]- Δ^2 -1.2.3-triazolin (I): 3.51 g 4-Nitro-phenylazid (21.4 mMol) und 7.06 g 2-Äthoxy-propen-(1)¹⁴⁾ (82.0 mMol) in 5 ccm Benzol wurden im verschlossenen Gefäß 90 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Entfernen des Solvens und des überschüss. Enoläthers i. Vak. kristallisierte der Rückstand beim Aufbewahren im Kühlschrank. Man erhielt 5.34 g des Triazolins I (99%), das aus Methanol in blaßgelben Nadeln kam, die nach Umlösen bei 100–100.5° schmolzen. IR (KBr): NO₂ bei 1330 und 1518/cm; C–NO₂ 750/cm; die Aromatenbanden bei 1599 und 1498/cm sind stark und breit. Das NMR-Spektrum (60 MHz, Deuteriochloroform) zeigt außer den S. 1139 erwähnten Signalen die der Äthylgruppe bei 6.98 und 8.86 τ sowie die Dubletts der 3- und 2-ständigen Benzolwasserstoffe bei 1.72 und 2.33 τ mit $J = 9.5$ Hz.

C₁₁H₁₄N₄O₃ (250.3) Ber. C 52.79 H 5.64 N 22.39 Gef. C 52.90 H 5.78 N 22.27

Thermolyse: 1.12 g I (4.47 mMol) wurden ohne Solvens langsam auf 150° (Bad) erhitzt, wobei stürmische Gasentwicklung (Äthanol) auftrat. Die gelben Blättchen des 5-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazols (IV) schmolzen bei 139.5–140.5° (Benzol/Cyclohexan). Ausb. 904 mg (100%). IR (KBr): Scharfe Aromatenbanden bei 1505, 1597 und 1613/cm; NO₂ 1342 und 1528/cm.

C₉H₈N₄O₂ (204.2) Ber. C 52.94 H 3.95 N 27.44 Gef. C 52.97 H 4.02 N 27.04

Die unabhängige Synthese von IV sei skizziert, da die Beschreibung der italien. Autoren⁷⁾ keine Ausb. angibt. 2.6 g Acetessigsäure-äthylester (20 mMol) und 3.3 g 4-Nitro-phenylazid (20 mMol) wurden mit 43 mMol Natriumäthylat in 45 ccm absol. Äthanol 20 Stdn. auf 50° erwärmt. Zur Esterhydrolyse erhitzen wir nach Zusatz von 20 ccm Wasser noch 3 Stdn. zum Sieden. Die mit 200 ccm Wasser versetzte, filtrierte Lösung schied beim Ansäuern 3.79 g 5-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (76%) mit Zers.-P. 180–181° (188–189°⁷⁾) ab. IR (KBr): O–H 2550, 2650/cm; C=O 1702/cm, aromat. CH-Wagging 859/cm.

C₁₀H₈N₄O₄ (248.2) Ber. C 48.39 H 3.25 N 22.58 Gef. C 48.63 H 3.20 N 22.33

Im 200°-Bad vollzog sich die Decarboxylierung. Das zu 88% isolierte Triazol IV schmolz nach Umlösen aus Benzol/Petroläther bei 138–139° (145°⁷⁾) und erwies sich in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit obigem Produkt identisch.

 α -Methoxy-styrol

5-Methoxy-5-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]- Δ^2 -1.2.3-triazolin (II): Nach 6 täg. Reaktionszeit von 6.49 g 4-Nitro-phenylazid (39.5 mMol) und 9.72 g α -Methoxy-styrol¹⁵⁾ (72.4 mMol) bei 50° wurde überschüss. Dipolarophil bei 90°/0.3 Torr abdestilliert. Aus Methanol kristallisierten bei –78° 10.98 g gelbes Triazolin II (93%), das nach Umlösen aus Cyclohexan bei 117–118° u. Zers. schmolz. IR (KBr): NO₂ 1334 und 1510/cm, C–O 1089 und 1103/cm, aromat. CH-Wagging 692, 697, 750, 767 und 860/cm.

C₁₅H₁₄N₄O₃ (298.3) Ber. C 60.39 H 4.73 N 18.78 Gef. C 60.43[†]H 4.74 N 18.51

Thermolyse: In 30 Min. bei 140° führte die Methanol-Eliminierung aus II quantitativ zu einem bei 152–159° schmelzenden Produkt. Aus Benzol/Petroläther kamen die blaßgelben Blättchen des 5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazols (V) mit Schmp. 163–164.5° (Lit.⁵⁾:

¹⁴⁾ M. A. DOLLIVER, T. L. GRESHAM, G. B. KISTIAKOWSKY, E. A. SMITH und W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **60**, 440 [1938].

¹⁵⁾ F. SIGMUND und R. UCHANN, Mh. Chem. **51**, 234 [1929].

159°). IR (KBr): Aufgespaltene Aromatenbande bei 1595 und 1607/cm; NO₂ 1341 und 1512/cm; arom. CH-Wagging bei 678, 687, 698, 751, 763 und 857/cm.

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.05 H 3.94 N 20.97

Synthese von V: Die Lösung von 40 mMol Natriumäthylat in 35 ccm Äthanol wurde mit je 40 mMol Benzoylessigsäure-äthylester und 4-Nitro-phenylazid 2 Stdn. rückfließend gekocht und nach Zusatz des 3fachen Vol. Wasser noch weitere 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten arbeiteten wir mit 2n H₂SO₄/Methylenchlorid auf und erhielten aus Methanol 4.50 g der bei 164–165° u. Zers. schmelzenden, gelben 5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (33%), die mit 1 Methanol kristallisiert.

C₁₅H₁₀N₄O₅·CH₄O (342.3) Ber. C 56.14 H 4.12 N 16.37 Gef. C 56.89 H 4.24 N 16.63

Die Decarboxylierung am Schmp. erbrachte nach Umlösen aus Acetonitril zu 95% das bei 162–163° schmelzende 5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol. Identifikation mit dem Thermolyseprodukt aus II durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

Vinyl-butyl-äther

5-Butyloxy-1-[4-nitro-phenyl]-Δ²-1.2.3-triazolin (III): 3.40 g 4-Nitro-phenylazid (20.7 mMol) und 11.33 g Vinyl-butyl-äther (113 mMol) überließen wir in 5 ccm Chloroform 70 Stdn. der Reaktion bei 40°. Nach Erkalten wurden 5.04 g Addukt mit Schmp. 118–120° abgesaugt; aus der Mutterlauge weitere 0.23 g, zus. 96% III. Umlösen aus Methanol gab blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 122–123°. Das NMR-Spektrum (60 MHz, Deuteriochloroform) zeigt das tert. 5-H als Quartett bei 4.30 τ mit *J* = 2.7 und 7.0 Hz, das dazu *cis*-ständige Proton der 4-Methylengruppe bei 5.75 τ, das *trans*-ständige bei 5.35 τ; *J*_{gem} = 18.6 Hz. Das Signal der dem Sauerstoff benachbarten Methylengruppe findet sich als Multipllett (als Folge mehrerer Konformationen) bei 6.92 τ; auch die beiden Methylsignale unterschiedlicher Größe bei 9.07 und 9.18 τ weisen auf drehungeingeschränkte Konformationen.

C₁₂H₁₆N₄O₃ (264.3) Ber. C 54.55 H 6.10 N 21.20 Gef. C 54.59 H 6.26 N 21.15

Thermolyse: Im Mikrodestillationskölbchen trat oberhalb von 125° Zersetzung von 1.74 g III ein; in der Vorlage fanden sich 67% *n*-Butanol mit *n*_D²⁰ 1.3982 (reinst, *n*_D²⁰ 1.3992). 1.24 g kristalliner Rückstand (100%) mit Schmp. 202–205°. Nach Umlösen aus Toluol schmolzen die blaßgelben Nadeln des 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazols (VI) bei 205–206°. Die Mischung mit einem aus dem 4.5-Dicarbonester¹⁶⁾ bereiteten Präparat (Schmp.¹⁶⁾: 203–204° zeigte keine Depression. IR (KBr): NO₂ 1313 und 1511/cm; die Aromatenbande bei 1601/cm ist mit einer kleineren, scharfen Bande bei 1615/cm an der Basis verschmolzen.

C₈H₆N₄O₂ (190.2) Ber. C 50.53 H 3.18 N 29.47 Gef. C 50.53 H 3.30 N 28.84

2-[4-Nitro-anilino]-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (XII): 0.805 g Triazolins III (3.04 mMol) wurden in 20 ccm warmem Äthanol gelöst und mit 40 ccm einer 2.7-proz. 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Äthanol/H₂SO₄ versetzt, worauf exotherme Reaktion unter N₂-Entwicklung eintrat. Es schied sich 1.10 g des gelben XII (100%) ab, das nach Umlösen aus Äthanol/DMF (5:1) bei 223–224° u. Zers. schmolz. IR (KBr): Die scharfe NH-Bande bei 3280/cm liegt im charakteristischen Bereich der Dinitrophenylhydrazone *aliphatischer Aldehyde*¹⁷⁾; zweite N–H-Bande bei 3395/cm.

C₁₄H₁₂N₆O₆ (360.3) Ber. C 46.67 H 3.36 N 23.33 Gef. C 46.48 H 3.57 N 23.01

Acetolyse des Triazolins III: Die Lösung von 1.01 g III (3.82 mMol) in 10 ccm Benzol und 5 ccm Eisessig färbte sich bei 50° rot; die N₂-Freisetzung war nach 10 Min. beendet. Nach Zu-

¹⁶⁾ A. MICHAEL, F. LUEHN und H. H. HIGBEE, Amer. chem. J. **20**, 377 [1898].

¹⁷⁾ L. A. JONES, J. C. HOLMES und R. B. SELIGMAN, Analyt. Chem. **28**, 191 [1956].

satz von 20 ccm Cyclohexan kristallisierte beim Aufbewahren im Kühlschrank 1.00 g (88%) des bei 58–60° schmelzenden *1-Butyloxy-1-acetoxy-2-[4-nitro-anilino]-äthans* (XI) aus. Nach Umlösen aus Cyclohexan gelbe Nadeln mit Schmp. 65.5–66.5°. IR (KBr): N–H 3355/cm, C=O 1716/cm, C–NO₂ 753/cm, arom. CH-Wagging 827/cm. Zum NMR-Spektrum (Abbild.) ist zu bemerken, daß die Zuordnung der Triplets zu den Protonen c und d auch vertauscht werden kann. Für die Verknüpfung des Signals bei 5.05 τ mit der NH-Gruppe war die größere Bandenbreite dieses Triplets maßgebend, für die das Quadrupolmoment des Stickstoffs verantwortlich sein kann.

C₁₄H₂₀N₂O₅ (296.3) Ber. C 56.74 H 6.80 N 9.45 Gef. C 56.69 H 6.80 N 9.07

Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin liefert XI das oben beschriebene XII.

1-Äthoxy-cyclopenten-(1)

5-Äthoxy-4.5-trimethylen-1-[4-nitro-phenyl]-Δ²-1.2.3-triazolin (IX): 2.28 g 4-Nitro-phenylazid (13.9 mMol) und 4.39 g *1-Äthoxy-cyclopenten-(1)*¹⁸⁾ (39.1 mMol) erstarrten in 14 Tagen bei Raumtemperatur zum Kristallbrei, der mit Cyclohexan digeriert wurde und unter Aufarbeitung der Mutterlauge 3.04 g IX (79%) mit Schmp. 102.5–105° ergab. Die aus Methanol umgelösten, elfenbeinfarbenen Nadeln schmolzen bei 104.5–105.5°.

C₁₃H₁₆N₄O₃ (276.3) Ber. C 56.51 H 5.84 N 20.28 Gef. C 56.72 H 5.90 N 20.03

β-Methoxy-styrol

4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (VIII): Das aus Phenylacetylen und Natrium-methylat erhaltene *β-Methoxy-styrol*¹⁹⁾ weist im NMR-Spektrum (60 MHz, Deuteriochloroform) die Signale der Vinylwasserstoffe als Dubletts bei 4.01 und 4.85 τ mit $J = 7.1$ Hz auf, ist also vermutlich *cis*-konfiguriert. 6.90 mMol 4-Nitro-phenylazid und 13.7 mMol des *Enol-äthers* ergaben nach 14 Tagen bei 70° 0.53 g gelbe Blättchen des *Triazols VIII* mit Schmp. 252–253° (DMF/Äthanol); Ausb. 29%. IR (KBr): Aromatenbande 1599/cm mit Zacke bei 1606/cm; NO₂ 1342 und 1512/cm.

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.35 H 3.90 N 20.92

Synthese von VIII: Wie Phenylazid²⁰⁾ sollte auch die 4-Nitro-Verbindung bei der Anlagerung an Phenylacetylen beide Additionsrichtungen nutzen. 30 mMol 4-Nitro-phenylazid wurden mit 150 mMol *Phenylacetylen* in 30 ccm Toluol 24 Stdn. rückfließend gekocht. Beim Erkalten schied sich zu 91% das Gemisch der Addukte aus; beim Auskochen mit Benzol blieben 8.25 mMol (27%) VIII mit Schmp. 255–256° zurück, das sich mit obigem Präparat in Mischprobe und IR-Spektrum identisch erwies.

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.48 H 4.18 N 21.14

Einengen der Benzollösung gab in mehreren Fraktionen 18.0 mMol V (60%) mit Schmp. 161–162°. Die eindeutige Synthese von V (S. 1146) weist dem zweiten Addukt zwangsläufig Formel VIII zu.

Vinylacetat

1-Phenyl-1.2.3-triazol: 40 mMol *Phenylazid* wurden in 10 ccm *Vinylacetat* 42 Stdn. im 85°-Bad erhitzt, wobei 140 ccm Gas austraten. Nach Abziehen hochvak.-flüchtiger Anteile bis 80° lieferte der braune Rückstand aus Cyclohexan 1.02 g farblose Nadeln (18%), die in Schmp., Mischprobe und IR-Spektrum mit authent. *1-Phenyl-triazol* übereinstimmten.

¹⁸⁾ J. N. NAZAROV, S. M. MAKIN und K. B. KRUPTSOV, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 3629 [1959]; C. A. **54**, 19535 [1960].

¹⁹⁾ M. C. MOUREU, Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 526 [1904].

²⁰⁾ W. KIRMSE und L. HORNER, Liebigs Ann. Chem. **614**, 1 [1958].

2.3-Dihydro-furan

1-[4-Nitro-phenyl]-3a.4.5.6a-tetrahydro-furo[3.2-d]-1.2.3-triazol (XVa): 20.0 mMol 4-Nitro-phenylazid lösten sich in 8 ccm 2.3-Dihydro-furan unter leichter Erwärmung. Nach 30 Min. begann die Addukt-Abscheidung; nach 23 Stdn. bei Raumtemperatur wurde überschüss. Dipolarophil i. Vak. abgezogen, der Rückstand aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert: 4.58 g hellgelbes XVa (98%) mit Schmp. 155–156°. IR (KBr): starke und breite Aromatenbanden bei 1597 und 1495/cm; C—NO₂ 746/cm; arom. CH-Wagging 848/cm.

C₁₀H₁₀N₄O₃ (234.2) Ber. C 51.28 H 4.30 N 23.92 Gef. C 51.40 H 4.33 N 23.90

Thermolyse: Beim 24stdg. Erwärmen von XVa in Toluol auf 100° wurden 80 Mol-% Stickstoff entbunden. Die Destillation bei 145–150°/0.005 Torr erbrachte ein zähes, gelbes Öl, das langsam kristallisierte und Schmp. 62–65° zeigte (Äther/Petroläther). Das Tetrahydrofuranon-(2)-[4-nitro-anil] (XVIa) wies im IR (KBr) C=N bei 1674/cm und scharfe NO₂-Banden bei 1338 und 1498/cm auf.

C₁₀H₁₀N₂O₃ (206.2) Ber. C 58.25 H 4.89 N 13.58 Gef. C 58.49 H 5.02 N 13.21

Überführung in γ -Butyrolacton: 2.10 g XVa (9.0 mMol) in 25 ccm Xylol entwickelten in 2 Stdn. bei 130° nahezu 9 mMol Stickstoff. Nach Abziehen des Xylols i. Vak. nahmen wir den Rückstand in 25-vol.-proz. Schwefelsäure auf und entzogen mit Methylenchlorid Neutralanteile. Aus der organ. Phase gingen bei 104–107°/32 Torr 0.566 g farbloses γ -Butyrolacton (73%) über, das mit Hydrazinhydrat 90 Min. auf 100° erhitzt wurde: 0.65 g 4-Hydroxy-buttersäure-hydrazid mit Schmp. 88–90° stimmten in der Mischprobe und im IR-Spektrum mit einem authent. Präparat überein.

Die schwefelsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, wobei sich 0.83 g 4-Nitro-anilin (67%) mit Schmp. 147–149° abschieden.

1-[4-Methoxy-phenyl]-3a.4.5.6a-tetrahydro-furo[3.2-d]-1.2.3-triazol (XVb): Nach 6stdg. Rückflußkochen von 4-Methoxy-phenylazid in 2.3-Dihydro-furan als Solvens wurden 61% XVb isoliert. 10 mMol des Azids wurden in 5 ccm Dihydrofuran 55 Tage bei 20° aufbewahrt und lieferten nach Abdampfen des überschüss. Dipolarophils aus Äther/Petroläther 2.02 g XVb (92%); die farblosen Kristalle schmolzen nach Umlösen bei 68–70°. IR (KBr): Aromatenbande bei 1598/cm klein, da zwei Elektronendonatoren am Benzolkern.

C₁₁H₁₃N₃O₂ (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.15 Gef. C 60.54 H 5.75 N 19.23

Nach der Behandlung von XVb mit 2n H₂SO₄ fanden sich 75% 4-Anisidin im basischen Anteil.

N-Tosyl-tetrahydrofuranon-(2)-imin (XVIc): Die exotherme Umsetzung von 2.52 g Tosylazid²¹⁾ (12.8 mMol) in 2 ccm Toluol mit 4 ccm 2.3-Dihydro-furan wurde mit kaltem Wasser gekühlt; nach 30 Min. war die Stickstoff-Freisetzung quantitativ. Man gelangte zu 2.93 g farblosem XVIc (96%) mit Schmp. 70–71° (Äther/Petroläther). Starke C=N-Bande bei 1610/cm (KBr-Preßling).

C₁₁H₁₃NO₃S (239.3) Ber. C 55.21 H 5.48 N 5.86 Gef. C 55.22 H 5.37 N 6.06

N-Tosyl-4-hydroxy-butyramid (XIX): XVIc wurde einige Min. mit wäßr. Äthanol auf dem Dampfbad erwärmt und ergab farblose Kristalle mit Schmp. 138–140° (Chloroform). IR (KBr): Starke Bande bei 3460/cm enthält vermutlich NH und OH; C=O 1676/cm; SO₂ 1138 und 1334/cm.

C₁₁H₁₅NO₄S (257.3) Ber. C 51.34 H 5.88 N 5.45 Gef. C 51.42 H 5.87 N 5.69

²¹⁾ TH. CURTIUS und W. KLAHEHN, J. prakt. Chem. [2] 112, 65 [1926].

Die Reaktion von Tosylamid-natrium mit γ -Butyrolacton in Äthanol ergibt die isomere 4-[*N*-Tosylamino]-buttersäure²²⁾ mit Schmp. 131°.

Alkal. Hydrolyse von XVIc: 2.05 g *XVIc* wurden mit 2.4 g *KOH* in 20 ccm *Methanol* und 5 ccm Wasser 3 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen des *Methanols* schieden sich beim Ansäuern mit 2*n* *HCl* 1.39 g *Tosylamid* (95%) mit Schmp. 135–136°, ohne Depression mit authent. Präparat, ab. Dem sauren Filtrat wurden mit Methylchlorid Neutralanteile entzogen und destilliert: 0.19 g γ -*Butyrolacton* (26%), IR-identisch mit authent. Material. Mit Hydrazinhydrat daraus quantitativ 4-*Hydroxy-buttersäure-hydrazid* mit Schmp. 89–91°.

3.4-Dihydro-2H-pyran

1-[4-Nitro-phenyl]-3a.4.5.6-tetrahydro-pyrano[3.2-d]-1.2.3-triazol (*XVIIa*): Aus der Lösung von 20.0 mMol 4-Nitro-phenylazid in 9 ccm 3.4-Dihydro-2H-pyran und 5 ccm Benzol kristallisierten in 42 Tagen bei Raumtemperatur 3.56 g *Addukt XVIIa* (72%) in hellgelben Blättchen mit Schmp. 95–96° (u. Zers.) aus; beim Umlösen aus Benzol durfte 50° nicht überschritten werden. Ein weiterer Ansatz lieferte nach 16 Tagen bei 20° 36% *XVIIa*. IR (KBr): Starke Aromatenbanden bei 1600 und 1505/cm; NO₂ 1330 und 1524/cm; C–NO₂ 750/cm; arom. CH-Wagging 848/cm.

C₁₁H₁₂N₄O₃ (248.2) Ber. C 53.22 H 4.87 N 22.57 Gef. C 53.55 H 4.87 N 22.76

Überführung in δ -Valerolacton: Aus 1.08 g *XVIIa* wurde in 10 ccm siedendem Toluol in 30 Min. das berechn. N₂-Volumen entwickelt. Nach Abziehen des Toluols i. Vak. behandelten wir den Rückstand mit 25-vol.-proz. Schwefelsäure und arbeiteten, wie für *XVa* beschrieben, auf. Bei 109°/12 Torr destillierten 0.264 g δ -*Valerolacton* (61%). Mit Hydrazinhydrat ließ sich dieses quantitativ in 5-*Hydroxy-valeriansäure-hydrazid* überführen; nach Umlösen aus Acetonitril/Benzol Schmp. 104–106°, in der Mischprobe und im IR-Spektrum mit authent. Präparat übereinstimmend.

Als basisches Produkt wurden 52% 4-Nitro-anilin gefaßt.

N-Tosyl-tetrahydropyranon-(2)-imin (XVIIIc): Bei der 12stdg. Umsetzung von 3.78 g *Tosylazid* (19.2 mMol) und 5 ccm 3.4-Dihydro-2H-pyran bei 80° traten 19 mMol Stickstoff aus. Aus Petroläther kristallisierten 4.64 g (96%) farblose Nadeln mit Schmp. 73.5–74.5° (Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther). IR (KBr): C=N 1585 (stark), SO₂ 1150 und 1308/cm.

C₁₂H₁₅NO₃S (253.3) Ber. C 56.89 H 5.96 N 5.52 Gef. C 56.89 H 5.92 N 5.61

Saure Hydrolyse von XVIIIc: Nach 1stdg. Erwärmen mit 2*n* *HCl* isolierte man mit Methylchlorid und Destillation i. Wasserstrahlvak. 29% farbloses δ -*Valerolacton*, das im IR-Filmpektrum mit authent. Material übereinstimmte und in das bei 104–105° schmelzende 5-*Hydroxy-valeriansäure-hydrazid* übergeführt wurde.

XVIIIc und Hydrazinhydrat: Die 1stdg. Reaktion auf dem Dampfbad ergab 78% *Tosylamid* sowie 75% einer Verbindung C₅H₁₀N₂O, die in Wasser mäßig löslich war und nach Umlösen aus Acetonitril bei 116–118° schmolz. IR(KBr): N–H 3345/cm; die Bande bei 1625/cm ist relativ schwach, weshalb wir sie versuchsweise als C=N-Schwingung im Sinne von XX ansprechen.

C₅H₁₀N₂O (114.2) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54 Gef. C 52.89 H 9.08 N 24.33

²²⁾ W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 596, 158, 218 [1955].

α-Morpholino-styrol

5-Morpholino-5-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-Δ²-1.2.3-triazolin (XXII): 6.56 g 4-Nitro-phenylazid (40.0 mMol) in 20 ccm Benzol wurden portionsweise in 9.45 g *α-Morpholino-styrol* (50.5 mMol) in 10 ccm Benzol eingetragen und 20 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Abziehen des Benzols kristallisierten aus Methylenchlorid/Methanol 14.0 g XXII (99%) in hellgelben Nadeln, die nach Umlösen bei 150 – 151° u. Zers. schmolzen. IR (KBr): Die beiden CH-Wagging des monosubst. Benzolkerns sind aufgespalten, 688, 704/cm und 750, 759/cm; starke Aromatenbande bei 1595/cm.

C₁₈H₁₉N₅O₃ (353.4) Ber. C 61.18 H 5.42 N 19.82 Gef. C 61.07 H 5.43 N 19.64

Saure Spaltung: 1.00 g XXII wurde mit Methylenchlorid und 25-vol.-proz. Schwefelsäure gerührt. Nach Schichtentrennung zogen wir die saure Phase noch mehrfach mit Methylenchlorid aus und erhielten daraus 663 mg (88%) *5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol (V)* mit Schmp. 162 – 163° (Acetonitril). Die Mischprobe mit dem Präparat von S. 1146 war ohne Depression.

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.43 H 3.81 N 20.98

5-Morpholino-5-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-1.2.3-triazolin (XXIII): Beim 8tägigen Erwärmen von 7.45 g 4-Methoxy-phenylazid (50.0 mMol) und 11.3 g *Morpholino-styrol* (60.5 mMol) auf 90° wurden 4 mMol Gas abgespalten. Beim Anreiben mit Äther erhielt man unter Aufarbeitung der Mutterlauge 9.30 g XXIII (55%); langsame Kristallisation. Das farblose Addukt schmolz nach Umlösen aus Äther bei 112 – 113°. Ein weiterer Versuch, bei dem 26 Stdn. in Benzol gekocht wurde lieferte 42% XXIII. IR (KBr): Kleine Aromatenbande 1608/cm.

C₁₉H₂₂N₄O₂ (338.4) Ber. C 67.43 H 6.55 N 16.56 Gef. C 67.71 H 6.64 N 16.84

Saure Spaltung von XXIII: Schütteln mit Methylenchlorid und 2*n* H₂SO₄ lieferte nach Kristallisation aus Toluol/Cyclohexan 67% farbloses *5-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazol (XXV)* mit Schmp. 85°. Beim Versuch der Umsetzung von XXIII mit *Semicarbazid-hydrochlorid* in heißem verd. Äthanol wurde XXV gar zu 98% erhalten. IR(KBr): Scharfe Banden im Aromatengebiet bei 1595/cm (schwach) und 1610/cm (mittelstark); arom. CH-Wagging 693, 765, 769 und 836/cm.

C₁₅H₁₃N₃O (251.3) Ber. C 71.69 H 5.21 N 16.72 Gef. C 72.16 H 5.25 N 16.81

Synthese von XXV: Die Umsetzung des 4-Methoxy-phenylazids mit Natrium-benzoylessigsäure-äthylester wurde, wie S. 1146 für 4-Nitro-phenylazid beschrieben, ausgeführt und erbrachte *5-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)*, die aus Äthanol mit 1 Kristall-Äthanol kam und bei 184° unter Gasentwicklung schmolz.

C₁₆H₁₃N₃O₃ · C₂H₅OH (341.4) Ber. C 63.33 H 5.61 N 12.31 Gef. C 63.23 H 5.68 N 12.64

Die *Decarboxylierung* bei 190° brachte 95% XXV mit Schmp. 83 – 84° (Äther), in Mischprobe und IR-Spektrum identisch mit obigem Präparat.

Konkurrenzversuch: Wir ließen je 5.0 mMol 4-Nitro-phenylazid und 4-Methoxy-phenylazid um 5.0 mMol *α-Morpholino-styrol* konkurrieren; nach Abklingen der exothermen Umsetzung erwärmten wir noch 20 Min. auf dem Dampfbad. Das zu 85% isolierte Addukt erwies sich als XXII und ließ im IR-Spektrum die Banden von XXIII nicht erkennen.

Benzazid und α-Morpholino-styrol: 5.88 g Azid (40.0 mMol) und 9.45 g des Enamins (50.5 mMol) wurden 10 Tage bei 20° aufbewahrt, wobei 2 mMol Gas austraten. Aus Methylenchlorid/Methanol kristallisierten 0.53 g farbloses 4-Phenyl-1.2.3-triazol und 0.5 g orange-farbene Blättchen mit Schmp. 206 – 207°; die Analysenwerte der ungeklärten Verbindung

kommen $C_{12}H_{14}N_2O$ nahe. Der Rückstand der Mutterlauge wurde mit Methylchlorid/*n* NaOH in sauren und neutralen Anteil zerlegt. Aus dem sauren kamen weitere 1.15 g *4-Phenyl-1.2.3-triazol*, zus. 29%; Schmp. 142–144° (Benzol); Lit.²³⁾: Schmp. 143–145°.

$C_8H_7N_3$ (145.2) Ber. C 66.19 H 4.86 N 28.95 Gef. C 66.38 H 4.85 N 29.22

Aus dem Neutralanteil isolierten wir 2.50 g farblose Tafeln des *N-Benzoyl-morpholins*, die nach Umlösen aus Cyclohexan bei 72–73° schmolzen; Lit.²⁴⁾: Schmp. 74–75°. IR (KBr): C=O 1628/cm.

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.33 Gef. C 69.33 H 7.02 N 7.41

1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)

6a-Pyrrolidino-1-[4-nitro-phenyl]-1.3a.4.5.6.6a-hexahydro-cyclopentatriazol (XXVI): 6.85 g *1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)* (50 mMol) in 10 ccm Benzol wurden in 20 Min. mit 40 mMol *4-Nitro-phenylazid* in 20 ccm Benzol versetzt. Nach 12 Stdn. bei 20° saugten wir den Kristallbrei ab und wuschen mit Methanol. Umlösen aus Methylchlorid/Methanol gab 10.7 g (89%) fast farblose Blättchen, die bei 134–135° u. Zers. schmolzen. IR (KBr): Starke Aromatenbanden bei 1595 und 1490/cm; NO₂ 1320 und 1508/cm; arom. CH-Wagging 846 und 860/cm; C–NO₂ 752/cm.

$C_{15}H_{19}N_5O_2$ (301.3) Ber. C 59.78 H 6.36 N 23.24 Gef. C 60.23 H 6.48 N 23.40

Bei einem weiteren Versuch wurden je 20 mMol Azid und Enamin in 10 ccm Benzol 3 Stdn. gekocht; Ausb. 96% *XXVI*.

6a-Pyrrolidino-1-benzoyl-1.3a.4.5.6.6a-hexahydro-cyclopentatriazol (XXVII): 6.85 g *1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)* (50 mMol) in 5 ccm Benzol wurden bei –5° in 15 Min. mit 5.88 g *Benzazid* (40 mMol) in 15 ccm Benzol versetzt. Nach 3 Stdn. bei 0° wurde von 3.01 g farblosem Addukt *XXVII* (26%) abgesaugt, dessen Zers.-P. nach Tieftemperaturkristallisation aus Äther/Petroläther bei 68–70° lag. Aus der Mutterlauge ließe sich vermutlich weiteres Addukt gewinnen. IR (KBr): C=O 1675/cm.

$C_{16}H_{20}N_4O$ (284.4) Ber. N 19.71 Gef. N 19.67

1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)

7a-Pyrrolidino-1-[4-nitro-phenyl]-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-benzotriazol (XXVIII): 40 mMol *4-Nitro-phenylazid* und 50 mMol des Enamins in 20 ccm Benzol wurden 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und lieferten 10.85 g elfenbeinfarbene Nadeln (86%) mit Schmp. 137 bis 138° u. Zers. (Methylchlorid/Methanol).

$C_{16}H_{21}N_5O_2$ (315.4) Ber. C 60.93 H 6.71 N 22.21 Gef. C 61.12 H 6.56 N 22.38

XXVIII und *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*: 1.0 mMol *XXVIII* wurde mit 3.3 mMol des äthanolisch-schwefelsauren Reagens 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Es schieden sich 255 mg rote Nadeln ab, die nach Umlösen aus DMF/Methanol Zers.-P. 224° (Lit.: 218–219°²⁵⁾, 221°²⁶⁾) aufwiesen und sich im IR-Spektrum mit einem aus *2-Hydroxy-cyclohexanon* bereiteten Präparat des *Cyclohexandion-(1.2)-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazons]* (*XXIX*) identisch erwiesen. Ausb. 54%. IR (KBr): C=N bei 1615/cm und Aromatenbande bei 1594/cm gleich stark.

$C_{18}H_{16}N_8O_8$ (472.4) Ber. N 23.72 Gef. N 23.98

²³⁾ E. OLIVERI-MANDALA und A. COPPOLA, Gazz. chim. ital. **40**, II, 435 [1910].

²⁴⁾ L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. **301**, 1 [1898].

²⁵⁾ H. ADKINS und A. G. ROSSOW, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3836 [1949].

²⁶⁾ J. C. SHEEHAN, R. C. O'NEILL und M. A. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3376 [1950].

Benzazid und 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1): Die 5stdg. Umsetzung mit 40 mMol Azid und 50 mMol Enamin in 20 ccm Benzol bei 0° führte zu einem nicht kristallisierbaren Öl. Die schon bei Raumtemperatur einsetzende Stickstoffentwicklung war nach 3 Stdn. bei 60° beendet. Das Produkt wurde mit 30 ccm 2*n* H₂SO₄ auf dem Dampfbad erhitzt, wobei sich in 15 Min. 5.51 g mit Schmp. 142–143° ausschieden; Umlösen aus Methanol steigerte den Schmp. nicht. Es handelt sich möglicherweise um das *N-Benzoyl-cyclopentan-carbonsäureamid* (XXXII). Ausb. 64%. IR (KBr): NH 3230/cm, C=O 1678 und 1720/cm.

C₁₃H₁₅NO₂ (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.58 H 7.18 N 6.24

Tosylazid und 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1): In die eisgekühlte Lösung von 21.2 mMol Enamin in 40 ccm Benzol ließen wir in 30 Min. 21.2 mMol Azid in 10 ccm Benzol einfließen, wobei 87 Mol-% Stickstoff austraten. Einengen und Anreiben mit Cyclohexan führten zu 5.72 g farblosen Nadeln (84%) mit Schmp. 105–106.5° (Cyclohexan). Vermutlich liegt *N-Tosyl-N'-N'-tetramethylen-cyclopentan-carbonsäureamidin* (XXXI) vor.

C₁₇H₂₄N₂O₂S (320.5) Ber. C 63.71 H 7.55 N 8.75 Gef. C 63.61 H 7.61 N 8.56
