

Rolf Huisgen, Günter Szeimies<sup>1)</sup> und Leander Möbius<sup>2)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXIV<sup>3)</sup>

## Triazoline aus organischen Aziden und $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen oder Nitrilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. Juli 1965)



Aromatische Azide und Benzylazid lagern sich an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonester, Ketone und Nitrile so an, daß der elektronenanziehende Substituent in der 4-Stellung des  $\Delta^2$ -1.2.3-Triazolins erscheint. Unter Basenkatalyse gehen die 1-substituierten  $\Delta^2$ -Triazolincarbonsäure-(4)-methylester vollständig in ringoffene *N*-substituierte 3-Amino-2-diazo-propionsäureester über, die ihrerseits als aliphatische Diazoverbindungen zur erneuten Cycloaddition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonester befähigt sind. Aus den Azid-Additionen an Dimethyl-fumarat oder Äthyl-crotonat ließen sich zum Teil nur die offenkettigen Diazokörper oder deren Folgeprodukte isolieren. Bei den  $\Delta^2$ -Triazolinen aus Äthyliden-aceton und Methyl-vinylketon ist die Ringöffnung besonders rasch. — Das aus Phenylazid und Acrylnitril hervorgehende 1-Phenyl-4-cyan- $\Delta^2$ -triazolin setzt sich unter Triäthylamin-Katalyse mit 29% 3-Anilino-2-diazo-propionitril ins Gleichgewicht.



Die Literatur bot nur spärliche Hinweise zur Anlagerung organischer Azide an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonester und Ketone, wenn man von Chinonen absieht. Die Addukte an Fumar-säureester<sup>4,5)</sup> sowie an Maleinimid und dessen *N*-Aryl-Derivate<sup>6,7)</sup> ließen wegen der Symmetrieverhältnisse keinen Rückschluß auf die Orientierung zu. Andere Addukte, wie die an Benzal-aceton und Äthyliden-aceton<sup>8)</sup>, wurden in der Konstitution nicht erkannt.

Bedeutsam ist hier, wie bei den früher bearbeiteten Enoläther-Additionen<sup>9)</sup>, daß man träge Azid-Anlagerungen nicht durch Erwärmen beschleunigen darf. Die empfindlichen  $\Delta^2$ -Triazoline spalten dabei Stickstoff ab oder treten in andere Folgereaktionen ein.

### A. Acrylsäureester

Phenylazid vereinigte sich mit überschüssigem *Acrylsäure-methylester* bei Raumtemperatur. Nach 5 Tagen war das Azid verbraucht; 77% des farblosen kristallinen 1:1-Adduktes **1** ließen sich isolieren. Die bislang noch nicht bekannte Dehydrierung von  $\Delta^2$ -Triazolinen zu den aromatischen Triazolinen — die Schwierigkeit liegt in der

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. G. Szeimies, Univ. München 1964.

<sup>2)</sup> Versuche 1961/62.

<sup>3)</sup> XXIII. Mitteil.: R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 4014 (1965).

<sup>4)</sup> L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **394**, 68 (1912).

<sup>5)</sup> Th. Curtius und K. Raschig, J. prakt. Chem. [2] **125**, 466 (1930).

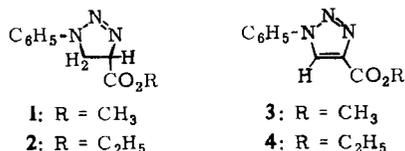
<sup>6)</sup> S. J. Davis und C. S. Rondestvedt, Chem. and Ind. **1956**, 845.

<sup>7)</sup> A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed und S. Khattab, J. Amer. chem. Soc. **78**, 145 (1956).

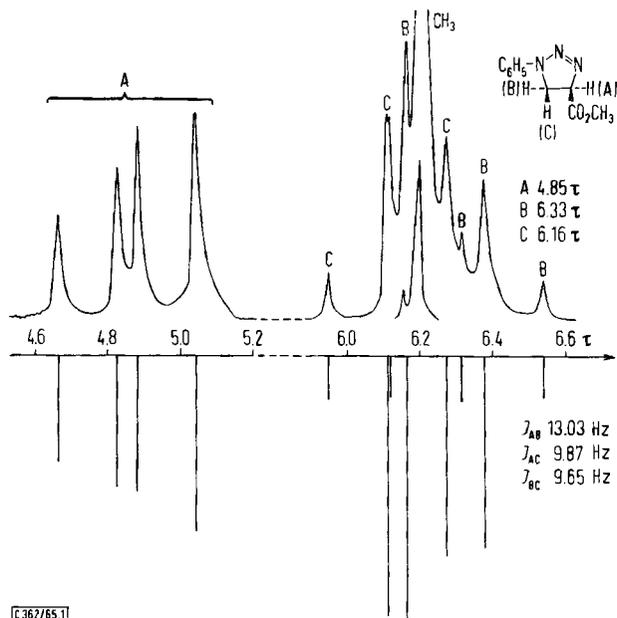
<sup>8)</sup> K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 (1933).

<sup>9)</sup> R. Huisgen, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1138 (1965).

leichten Stickstoff-Abgabe der  $\Delta^2$ -Triazoline beim Erhitzen oder bei der Einwirkung elektrophiler Agentien – gelang mit Kaliumpermanganat in kaltem Aceton. Die Bildung des 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters (**3**)<sup>3,10</sup> überzeugte davon, daß **1** die Carbonester-Gruppe in der 4-Stellung trägt. Der Äthylester **2**, aus Phenylazid und Acrylsäure-äthylester zu 71% isoliert, wurde mit Permanganat in 43-proz. Ausb. aromatisiert.



Das NMR-Spektrum (Abbild. 1) befindet sich im Einklang mit **1**, ohne allerdings die Orientierung zu beweisen. Das Quadruplett bei 4.85  $\tau$  ist dem 4-ständigen Proton zuzuweisen, während das Singulett des Ester-methyls im Bereich des Methylen-Multipletts erscheint. Die Berechnung des ABX-Teils mit dem Programm Exan II<sup>11)</sup> lieferte die exakten Werte für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Intensitäten (Abbild. 1) verbürgt die richtige Zuordnung.



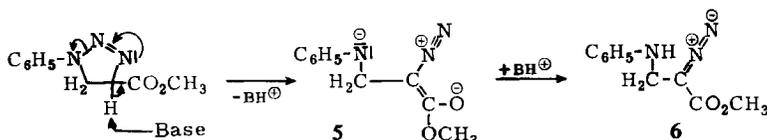
[C 362/65.1]

Abbild. 1. Ausschnitt aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum des 1-Phenyl- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylesters (**1**) in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Unten berechnete<sup>11)</sup> Linienpositionen und Intensitäten

<sup>10)</sup> O. Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1029 (1902).

<sup>11)</sup> S. Castellano und J. S. Waugh, J. chem. Physics 34, 295 (1961). Wir danken Herrn Dr. A. A. Bothner-By, Mellon Institute, Pittsburgh (USA), für die liebenswürdige Überlassung des Rechenprogramms.

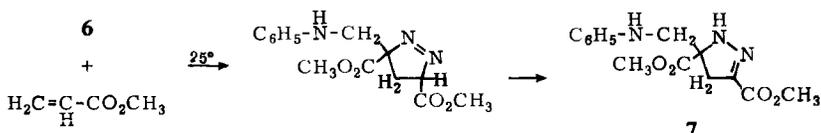
Unter der Einwirkung von Triäthylamin ging das farblose Triazolol **1** bei Raumtemperatur in ein gelbes, bei 10° schmelzendes Isomeres über; gemäß IR-Spektrum handelt es sich um 3-Anilino-2-diazo-propionsäure-methylester (**6**). Die starke CNN-Valenzschwingung, die sich beim Diazoessigsäure-äthylester bei 2110/cm findet, liegt hier bei 2098/cm (Film). Die nichtkonjugierte Estergruppe von **1** absorbiert bei 1738/cm und rückt bei der Ringöffnung zu **6** nach 1690/cm (1686/cm bei Diazoessigsäure-ester); die NH-Bande tritt bei 3385/cm auf.



Die 1738/cm-Bande von **1** verschwand übrigens bei der Isomerisierung vollständig. Wenn es sich also um eine Ring-Ketten-Tautomerie  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{6}$  handelt, dann liegt das Gleichgewicht ganz auf seiten der Diazoverbindung **6**. Als Zwischenstufe wird **5** vermutet.

Das UV-Spektrum von **6** läßt sich befriedigend aus den Spektren des *N*-Methylanilins und des Methyl-diazoacetats additiv zusammensetzen; die Absorptionskurve von **6** zeigt lediglich ein langsames langwelliges Abfallen. Auch das NMR-Spektrum befindet sich mit **6** im Einklang.

Als  $\alpha$ -Diazo-carbonsäureester ist **6** ein 1.3-Dipol. Aus der Cycloaddition an Acrylsäureester ging das Addukt **7** hervor; die Additionsrichtung entspricht der bei Diazoalkanen üblichen<sup>12)</sup>. Das IR-Spektrum weist zwei NH-Banden bei 3295 und 3340/cm sowie Schwingungen des konjugierten und nichtkonjugierten Estercarbonyls bei 1710 und 1746/cm auf. Das Produkt der umgekehrten Orientierung bei der Cycloaddition könnte nicht in ein carbonyl-konjugiertes  $\Delta^2$ -Pyrazolin übergehen.



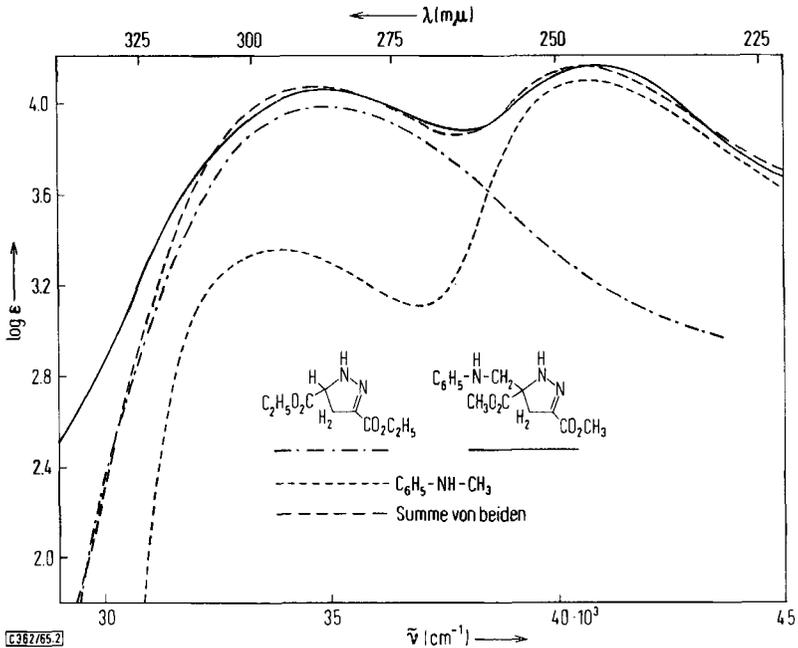
Das NMR-Spektrum bestätigt Konstitution **7**. Die Protonen der Ring-Methylen-gruppe bilden Dubletts bei 6.60 und 6.89  $\tau$  mit  $J_{\text{gem}} = -18.0$  Hz. Das Methylen der Seitenkette tritt als verbreitertes Singulett bei 6.48  $\tau$  in Erscheinung.

Die Superposition der UV-Spektren des *N*-Methylanilins und des Addukts aus Diazoessigsäure-äthylester und Acrylsäure-äthylester führte zu einer Absorptionskurve, die der von **7** sehr ähnlich ist (Abbild. 2). An der  $\Delta^2$ -Pyrazolin-Struktur des formalen Bisaddukts aus Acrylsäureester und Phenylazid ist daher wohl nicht zu zweifeln.

Übergänge von  $\Delta^2$ -Triazolinen in Amino-diazoalkane wurden unseres Wissens bislang nicht beschrieben. Dagegen bietet die von *O. Dimroth*<sup>13)</sup> entdeckte Ring-Ketten-

<sup>12)</sup> Übersicht: *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604, und zwar 615 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565, und zwar 576 (1963).

<sup>13)</sup> *O. Dimroth*, *Liebigs Ann. Chem.* **335**, 1 (1905); **338**, 143 (1905); **373**, 336 (1910).



Abbild. 2. UV-Spektren des Bisaddukts 7, des *N*-Methyl-anilins und des  $\Delta^2$ -Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters sowie der Summe der beiden letzteren in Äthanol

Tautomerie 1-substituierter 5-Hydroxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-ester mit Diazomalonsäure-esteramiden eine Analogie. Auch die spontane Ringöffnung des 1-Tosyl-5-äthoxy-1.2.3-triazols zu *N*-Tosyl-diazoacetimidsäure-äthylester<sup>14)</sup> sei erwähnt.

Das Auftreten der gelben Farbe von 6 bei der basenkatalysierten Ringöffnung des Triazolins 1 wurde im zeitlichen Ablauf photometrisch verfolgt. Die Reaktion in Benzol bei 25° erwies sich als erster Ordnung in 1 und in Triäthylamin. In der 5-proz. benzolischen Triäthylaminlösung beträgt die Halbreaktionszeit der Ringöffnung 21.5 Minuten. Das langsame Absinken der  $k_2$ -Werte bei hohen Amin-Konzentrationen (Tab. 1) geht wohl auf die Veränderung des Lösungsmittels zurück.

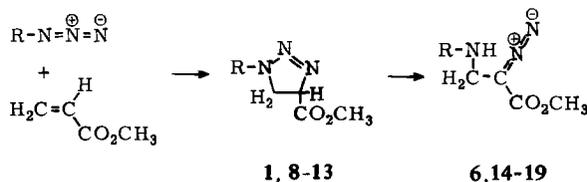
Tab. 1. Kinetik des Übergangs des 1-Phenyl- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylesters (1) in 3-Anilino-2-diazo-propionsäure-methylester (6) unter Triäthylamin-Katalyse in Benzol bei 25° (Photometrie der Diazobande)

Triazolin 1 mMol/l	Triäthylamin Vol%	Triäthylamin mMol/l	$10^4 k_1 \psi$ (sec <sup>-1</sup> )	$10^4 k_2$ (l/Mol·sec)
14.0	2.5	179	2.79	15.6
16.1	4.0	287	4.08	14.2
17.2	5.0	358	5.32	14.9
14.6	5.0	358	5.40	15.1
13.9	7.5	537	7.12	13.3
14.6	10.0	716	8.88	12.4
15.3	10.0	716	8.95	12.5

<sup>14)</sup> P. Grünanger, P. V. Finzi und C. Scotti, Chem. Ber. 98, 623 (1965).

Zum Studium der Triazolin-Thermolyse<sup>15)</sup> lagerten wir weitere organische Azide an Acrylsäure-methylester zu den  $\Delta^2$ -Triazolin-carbonestern an (Tab. 2). Die mit Triäthylamin in Benzol erhaltenen Diazoverbindungen **14**–**19** wurden mit Ausnahme von **18** nicht isoliert, sondern IR-spektral charakterisiert. In allen Fällen vollzog sich die Ringöffnung vollständig. Die Additionsrichtung war somit in allen  $\Delta^2$ -Triazolinen die gleiche.

Tab. 2. Addition organischer Azide an Methyl-acrylat und Ringöffnung der  $\Delta^2$ -Triazoline zu *N*-substituierten 3-Amino-2-diazo-propionsäure-methylestern; IR-Spektren in Benzol



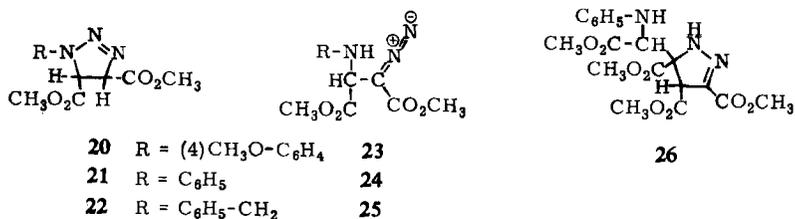
R	$\Delta^2$ -Triazolin		Diazo-carbonester			
	Formel	Zers.-P.	Formel	NH	CN <sub>2</sub>	C=O (cm <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1</b>	70–72°	<b>6</b>	3410	2068	1684
(4)CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>8</b>	71–72.5°	<b>14</b>	3415	2076	1686
(4)CH <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>9</b>	76–77°	<b>15</b>	3415	2070	1684
(4)Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10</b>	75–76.5°	<b>16</b>	3415	2070	1686
(4)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>11</b>	99–101°	<b>17</b>	3409	2076	1682
(4)NO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>12</b>	>95°	<b>18</b>	3409	2079	1690
(4)NO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CH <sub>2</sub>	<b>13</b>	85–87°	<b>19</b>	3350	2080	1689

Daß das  $\Delta^2$ -Triazolin **1** oben nur zu 77% gefaßt wurde, hängt mit den Isolierungsschwierigkeiten zusammen; es bedeutet nicht, daß die restlichen 23% etwa der umgekehrten Additionsrichtung entsprechen. Wir haben die Rohprodukte der Phenylazid- und 4-Nitro-phenylazid-Addition an Methylacrylat NMR-spektroskopiert und gewannen keinen Anhaltspunkt für das Auftreten anderer Triazoline als **1** bzw. **12**.

## B. Fumarsäure-dimethylester

Schon *Wolff*<sup>4)</sup> erwähnte ein bei 54° schmelzendes Addukt aus Phenylazid und Fumarsäure-dimethylester, allerdings ohne Versuchsbeschreibung.

Aus 4-Methoxy-phenylazid und Fumarsäure-dimethylester in Dioxan isolierten wir nach 25 Tagen bei Raumtemperatur 59% des farblosen kristallinen  $\Delta^2$ -Triazolins **20**.



<sup>15)</sup> G. Szeimies und R. Huisgen, Chem. Ber. **99**, 491 (1966), nachstehend.

Das NMR-Spektrum weist für die 4- und 5-ständigen Protonen ein AB-Spektrum mit  $J = 8.4$  Hz auf; dieser Wert legt nahe, daß die *trans*-Beziehung der Wasserstoffatome des Fumaresters im Addukt erhalten blieb.

In der gelben Mutterlauge von **20** fand sich die Diazoverbindung **23**, die zwar keine Kristallisationsneigung zeigte, aber durch die infrarote Diazobande bei 2105/cm und die beiden Esterschwingungen bei 1745 und 1707/cm ausreichend charakterisiert war. Offensichtlich kommt es während der langen Reaktionszeit auch ohne Basenzusatz zur teilweisen Ringöffnung zu **23**. Möglicherweise entfaltet die sekundäre Aminogruppe des Produkts **23** eine Autokatalyse bei der Öffnung des Triazolinerings. Überließ man die Komponenten in Benzol 35 Tage bei Raumtemperatur der Cycloaddition, so wies die quantitative IR-Analyse **20** und **23** im 63:37-Verhältnis mit 90% Gesamtausbeute nach.

Die Ringöffnung zur Diazoverbindung vollzog sich beim *Phenylazid*-Addukt des Fumarsäure-dimethylesters noch rascher. Nach 60tägiger Reaktion bei 25° gelangten wir zu 90% eines gelben, bei 51–52° schmelzenden Monoaddukts. Es handelte sich nicht um das von *Wolff*<sup>4)</sup> vermutete Hydrotriazol **21**, sondern bereits um den ring-offenen Diazocarbonester **24**. Die UV-Absorption ist derjenigen von **6** sehr ähnlich. Das IR-Spektrum mit scharfer NH-Bande bei 3395/cm, der Diazo-Valenzschwingung bei 2105/cm sowie den Banden der konjugierten und nichtkonjugierten Estergruppe bei 1692 und 1734/cm ist nur mit **24** vereinbar.

Neben **24** isolierten wir 3% eines Fumarsäure-dimethylester-Bisaddukts. Im Einklang mit **26** läßt das IR-Spektrum zwei NH- und drei Carbonylschwingungen erkennen. Nur untergeordnet tritt also die sterisch stark belastete aliphatische Diazoverbindung **24** in die erneute Cycloaddition an Fumarsäureester ein. Das Bisaddukt **26** wurde übrigens schon 1911 in einer Dissertation<sup>16)</sup> beschrieben, allerdings nicht in der Konstitution erkannt.

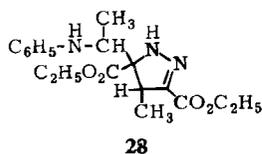
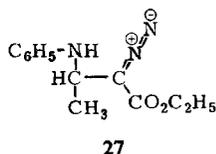
*Curtius* und *Raschig*<sup>5)</sup> erhielten aus *Benzylazid* und Fumarsäure-dimethylester bei 85° in schwankender, bestenfalls 30% betragender Ausbeute ein Addukt vom Schmp. 75°. Nach 23tägiger Reaktion der Komponenten in Toluol bei 20° isolierten wir 55% des Triazolins **22**, dessen IR- und NMR-Spektrum sich eng denen von **20** anschließen. Als weiterer Konstitutionsbeweis können die IR-spektralen Veränderungen bei Triäthylamin-Zusatz gelten, die die Isomerisierung zur Diazoverbindung **25** eindeutig diagnostizieren.

Übrigens ließ die leichte thermische Stickstoffabgabe *Curtius* und *Raschig*<sup>5)</sup> vermuten, daß in ihrem Addukt **25** vorläge; erst die Farblosigkeit überzeugte sie von der Triazolin-Formel.

### C. Crotonsäure- und Methacrylsäureester

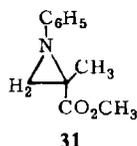
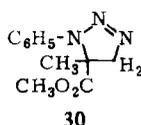
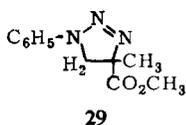
Die kinetische Messung<sup>1,2)</sup> lehrte, daß sich Phenylazid an *Crotonsäure-äthylester* 36mal langsamer addiert als an *Acrylsäureester*. Dieses Absinken der Geschwindigkeitskonstante bei Einführung einer  $\beta$ -Methylgruppe in *Acrylsäureester* findet man bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen allgemein. Die Umsetzung des Phenylazids mit 4 Äquiv. Äthyl-crotonat erbrachte nach 14 Monaten als kristallines Produkt das 1:2-Addukt **28** in 15-proz. Ausbeute. Das IR-Spektrum entsprach weitgehend dem des *Acrylester*-Bisaddukts **7** und bestätigte den  $\Delta^2$ -Pyrazolin-Charakter.

<sup>16)</sup> Dissertat. O. Rasch, Univ. Jena 1911; vgl. Beilstein I. Erg.-Werk, Bd. 5, S. 141.



Das Hauptprodukt war ein zähes, gelbes Öl, dessen IR-Spektrum mit NH bei 3335 und Diazobande bei 2080/cm auf den ringoffenen 3-Anilino-2-diazo-buttersäure-äthylester (**27**) wies. Das zugehörige  $\Delta^2$ -Triazolins war nicht mehr nachweisbar.

Nach der 69tägigen Umsetzung von Phenylazid mit überschüssigem *Methacrylsäure-methylester* bei Raumtemperatur isolierten wir (ohne Temperaturerhöhung bei der Aufarbeitung) ein Gemisch, das laut NMR-Spektrum das Aziridin **31** und möglicherweise ein  $\Delta^2$ -Triazolins im 75:25-Verhältnis enthält. Ein zweiter Versuch, bei dem die Komponenten 24 Stdn. auf 90° erhitzt wurden, lieferte nach der Hochvak.-Dest. bei 90–135° ein Produktgemisch *annähernd gleicher* Zusammensetzung.



Aziridine als Thermolyseprodukte der  $\Delta^2$ -Triazolins werden in der nachstehenden Mittel.<sup>15)</sup> beschrieben; dort wird auch der Konstitutionsbeweis für **31** nachgeholt.

Eine Methylgruppe in 4-Stellung eines  $\Delta^2$ -Triazolins beschleunigt die Stickstoffabgabe unter Aziridinbildung. Wir nehmen daher an, daß das vornehmlich auftretende  $\Delta^2$ -Triazolins **29** schon unter den Bedingungen der Cycloaddition in **31** übergegangen war. Es ist undenkbar, daß ein Teil des Triazolins **29** gar noch die erhöhte Temperatur der Destillation überstand.

Die NMR-Signale des im Produktgemisch erscheinenden Triazolins schlossen **29** aus und wiesen auf **30**. Die chemischen Verschiebungen der 5-ständigen Methylenprotonen betragen im Acrylester-Addukt **1** 6.16 und 6.33  $\tau$ . Sie sollten im 4-Methyl-Derivat, also im Triazolins **29** um rund 0.2  $\tau$  nach höherem bzw. tieferem Feld gerückt erscheinen<sup>17)</sup>. Entgegen dieser Voraussage für **29** traten die symm. Dubletts der Methylenprotonen im das Aziridin **31** begleitenden  $\Delta^2$ -Triazolins bei 5.28 und 5.57  $\tau$  mit  $J = -16.8$  Hz auf.

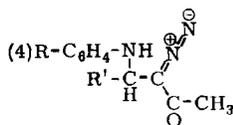
Die niedrigeren  $\tau$ -Werte sind mit **30** wohl vereinbar. NMR-Studien an  $\Delta^2$ -Triazolins aus Norbornen und Arylaziden haben gezeigt, daß der doppelt gebundene 3-Stickstoff das 4-H geringer abschirmt als der 1-Stickstoff das benachbarte 5-H. Die chemische Verschiebung des 4-ständigen Protons (5.49  $\tau$  im Phenylazid-Addukt des Norbornens) liegt um ca. 0.9  $\tau$  tiefer als die des 5-ständigen<sup>18)</sup>.

<sup>17)</sup> Zum Einfluß von Methyl auf die chem. Verschiebungen *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffs am 5-gliedigen Ring vgl. Dissertat. R. Sustmann, Univ. München 1965.

<sup>18)</sup> R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).

### D. $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Ketone

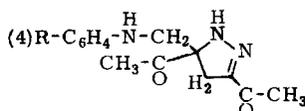
Aus *Äthyliden-aceton* und Phenylazid erhielten Alder und Stein<sup>8)</sup> ein gelbes, als Hydrotriazol angesprochenes Addukt. Schon die Farbe der zitronengelben Kristalle, die wir nach 28tägiger Reaktion bei Raumtemperatur zu 41% isolierten, ließ vermuten, daß es sich um das ringgeöffnete Diazoketon **32** handelt.



**32:** R = H, R' = CH<sub>3</sub>

**33:** R = NO<sub>2</sub>, R' = H

**34:** R = CH<sub>3</sub>O, R' = H



**35:** R = NO<sub>2</sub>

**36:** R = CH<sub>3</sub>O

Die Spektren bestätigten dies. Die IR-Banden der Diazo- und Carbonylgruppe bei 2074 bzw. 1625/cm (in Methylchlorid) entsprechen denen des Diazoacetons bei 2092 und 1649/cm<sup>19)</sup>. Auch UV- und NMR-Spektren sind nur mit **32**, nicht aber mit einer Triazolium-Formel vereinbar. Das primäre Cycloaddukt erlitt also schon bei Raumtemperatur Ringöffnung zum Diazoketon.

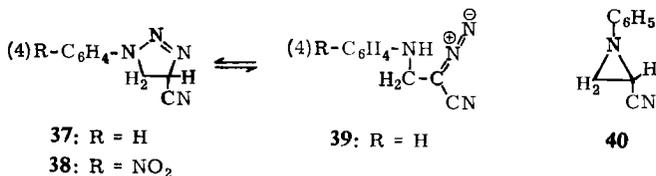
Wahrscheinlich bedarf auch das als Triazolium beschriebene Addukt aus Phenylazid und *Benzyliden-aceton*<sup>8)</sup> der Revision; die gelbe Farbe legt auch hier ein Diazoketon nahe.

Die analoge Reaktion des 4-Nitro-phenylazids mit überschüssigem *Methyl-vinylketon* ließ sich nicht einmal auf der Stufe des Diazoketons **33** festhalten. Nach 70 Std. bei 20° gelangte man praktisch quantitativ zum 1:2-Addukt **35**, dem Cycloaddukt von **33** an eine zweite Molekel des Dipolarophils. Das IR-Spektrum stützte die Pyrazolinformel **35**. Aus der Umsetzung des 4-Methoxy-phenylazids mit *Methyl-vinylketon* ging ein entsprechendes Bisaddukt **36** hervor.

Die Folgeprodukte erlauben den Schluß, daß die Addition der Arylazide an die untersuchten ungesättigten Ketone ausschließlich so erfolgt, daß die Carbonylfunktion in der 4-Stellung des  $\Delta^2$ -1.2.3-Triazolins auftritt.

### E. $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Nitrile

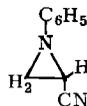
Nach Gurvich und Terentev<sup>20)</sup> liefert Phenylazid mit *Acrylnitril* in 12 Tagen bei 20° 91% 1-Phenyl-4-cyan- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin (**37**). Die mangelnde Schlüssigkeit des Konstitutionsbeweises wird in der folgenden Mitteilung<sup>15)</sup> diskutiert.



**37:** R = H

**38:** R = NO<sub>2</sub>

**39:** R = H



**40**

<sup>19)</sup> P. Yates, B. Shapiro, N. Yoda und J. Fugger, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5756 (1957).

<sup>20)</sup> S. M. Gurvich und A. P. Terentev, Sb. Stat. Obsch. Khim. Akad. Nauk SSSR **1**, 409 (1953), C. A. **49**, 1047 (1955).



Fumarsäure-dimethylester nimmt organische Azide in *cis*-Addition auf. Zum Nachweis der Stereospezifität wäre Maleinsäureester geeigneter. Leider ist die dipolarophile Aktivität des Dimethyl-maleinats derjenigen des -fumarats erheblich unterlegen<sup>22</sup>). Unsere Bemühungen um die Isolierung von  $\Delta^2$ -Triazolinen aus Maleinsäure-dimethylester waren bisher ohne Erfolg. 4-Methoxy-phenylazid lieferte lediglich bescheidene Mengen eines farblosen 2:1-Addukts, dessen Konstitution wohl **26** analog ist. Die Addukte des Maleinsäure- und Fumarsäure-dinitrils entzogen sich durch HCN-Abspaltung der Prüfung auf den sterischen Ablauf der Cycloaddition.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir für die Förderung der Arbeit Dank. Des weiteren gilt unser Dank Herrn *H. Huber* für die Aufnahme der NMR- und IR-Spektren, Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Erledigung der Mikroanalysen.

## Beschreibung der Versuche

### Cycloadditionen an Acrylsäureester

*1-Phenyl- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester (1)*: 9.99 g *Phenylazid* (83.6 mMol) wurden mit 33.8 g *Acrylsäure-methylester* (392 mMol) gemischt und 5 Tage im Dunkeln bei 25° aufbewahrt; eine in CCl<sub>4</sub> gelöste Probe zeigte die Azidbande nicht mehr. Abziehen des überschüssigen Dipolarophils i. Vak. hinterließ ein Öl, das beim Anreiben mit Cyclohexan kristallisierte: 13.15 g farbloses *Rohaddukt 1* (77%) mit Zers.-P. 55–59°. Umlösen aus Methanol bei tiefer Temperatur gab farblose Nadeln mit Zers.-P. 70–72°. IR (KBr): Benzolbande 1602 und 1500 (m), arom. CH-Wagging 689 und 754/cm. Im NMR-Spektrum (vgl. Abbild. 1) treten die Phenylprotonen bei 2.71  $\tau$  als wenig strukturiertes Signal auf; man darf auf nur schwache Konjugationsbeziehung des Phenyls mit N-1 schließen.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48 Gef. C 59.03 H 5.55 N 20.43

*Oxydation*: Die Lösung von 2.60 g *Kaliumpermanganat* (4.5 Oxydat.-Äquiv.) in 50 ccm stabilem Aceton rührten wir bei Raumtemp. in 1.13 g **1** (5.50 mMol), gelöst in 10 ccm Aceton, innerhalb 30 Min. ein. Anfangs wurde das Oxydationsmittel momentan verbraucht; der Überschuss wurde mit Methanol verkocht. Man filtrierte vom Mangandioxyd, wusch mit viel Aceton und engte i. Vak. ein. Das gelbe Öl kristallisierte aus Benzol/Cyclohexan im Kühlschrank: 375 mg (34%) farblose Nadeln des *1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters (3)* mit Schmp. 115–119°. Das aus Benzol umgelöste **3** schmolz bei 121–122°, ohne Depression im Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat<sup>3)</sup> (Lit.-Schmp.<sup>10)</sup>: 121°).

*1-Phenyl- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-äthylester (2)*: 40.0 mMol *Phenylazid* addierten sich analog beim 14tägigen Aufbewahren in 10 ccm frisch dest., mit Hydrochinon stabilisiertem *Acrylsäure-äthylester* bei 20°. Der blaßgelbe Rückstand nach Entfernung überschüssigen Acrylesters i. Vak. kristallisierte aus Äther im Trockeneisbad: 6.24 g **2** (71%) in farblosen, bei 38–40° schmelzenden Nadeln. Nach häufigem Umlösen aus Äther Schmp. 45°.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.15 Gef. C 60.76 H 6.05 N 19.28

Der *Oxydation* von 3.19 mMol **2** mit *KMnO<sub>4</sub>* in Aceton wurde eine alkalische Umesterung von **4** in **3** angeschlossen; 280 mg **3** (43%) mit Schmp. 113–116° ließen sich durch Umlösen aus Cyclohexan im Schmp. auf 120–121.5° steigern.

<sup>22)</sup> Allgemein sind *cis*-1,2-disubstituierte Äthylene schlechtere Dipolarophile als die *trans*-Isomeren. Vgl. die *RG*-Konstanten der Diphenyldiazomethan-Addition: *R. Huisgen H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Z. Naturforsch. 17b, 202 (1962).*

*3-Anilino-2-diazo-propionsäure-methylester (6)*: 730 mg **1** (3.56 mMol) bewahrte man 24 Stdn. in 10 ccm 5-proz. benzolischer *Triäthylamin*-Lösung bei Raumtemp. auf. Die tiefgelbe Lösung wurde bis 40°/10 Torr von flüchtigen Anteilen befreit. Das quantitativ anfallende, zähe gelbe Öl kristallisierte aus Methanol mit wenig Wasser bei -20°. Die gelben Nadeln schmolzen gegen 10° zu einer zähen Flüssigkeit mit  $n_D^{20}$  1.5858. Maxima der UV-Absorption (Äthanol) bei 245.6 m $\mu$  ( $\epsilon = 17700$ ) und 288.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 3410$ ). Erwartungsgemäß ist die Ringöffnung **1**  $\rightarrow$  **6** im IR-Spektrum (Film) von einer Extinktionssteigerung der Phenylbanden bei 1604 und 1501/cm begleitet. NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> 6.30  $\tau$  (s); CH<sub>2</sub> bei 5.91  $\tau$  (s) wird nicht vom NH aufgespalten; Phenyl 2.69–3.47  $\tau$  (m).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48

Gef. C 58.77 H 5.36 N 20.32 Mol.-Gew. 202 (osmometr. in Benzol)

*5-[Anilino-methyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin-dicarbonensäure-(3.5)-dimethylester (7)*: 3.50 mMol **1** wurden in 60 mMol *Methyl-acrylat* gelöst und mit 5 ccm Methanol und 1.0 ccm *Triäthylamin* 8 Tage bei 25° aufbewahrt. Nach Abdampfen i. Vak. erstarrte das blaßgelbe Öl im Kühlschrankschrank und wurde mit Petroläther/Benzol durchgerieben: 755 mg farbloses, bei 84–86° schmelzendes *Addukt 7* (74%); nach Umlösen aus Cyclohexan/Benzol (1:1) Schmp. 85.5 bis 86.5°. NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>; vgl. S. 477): CH<sub>3</sub> der konjug. und nichtkonjug. Estergruppe bei 6.18 bzw. 6.27  $\tau$  (s); aliphat. NH als breites Signal um 6.07  $\tau$ . Die Integration lehrte, daß das arom. NH zusammen mit den Benzolprotonen bei 2.66–3.44  $\tau$  auftritt.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (291.3) Ber. C 57.72 H 5.88 N 14.43

Gef. C 57.44 H 6.11 N 14.60 Mol.-Gew. 291 (osmometr. in Benzol)

*Kinetik der basenkatalysierten Ringöffnung des 1-Phenyl- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylesters (1)*. — Die Konzentrationsbestimmung der Diazoverbindung **6** wurde mit dem lichtelektrischen Photometer Elko II (C. Zeiss), Filter S 38 E (Schwerpunkt 372 m $\mu$ ) in der auf 25.0° thermostatisierten 1-cm-Küvette vorgenommen. Tab. I enthält die Konzentrations- und Resultate. Bis zu über 90-proz. Umsatz fand sich das Gesetz der pseudoersten Reaktionsordnung erfüllt. Die Auswertung erfolgte graphisch.

*1-[4-Nitro-phenyl]- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester (12)*: 3.54 g *4-Nitro-phenylazid* (21.6 mMol) wurden in 10.0 g *Methyl-acrylat* (116 mMol) 3 Tage im Dunkeln bei 20° aufbewahrt; vermutlich war die Addition noch nicht abgeschlossen. Nach Entfernung überschüss. Esters kristallisierten aus Methylacetat bei -70° 64% **12** in blaßgelben Nadeln, die sich je nach Erhitzungsgeschwindigkeit bei 95–111° unter Gasentwicklung zersetzten; dabei handelt es sich nicht um einen Übergang in **18**, das ohne Zers. schmilzt. NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard): Aromat. Protonen in 2 Dubletts bei 1.73 und 2.62  $\tau$  mit  $J = 9.3$  Hz; H-4 als Quadruplett bei 4.58  $\tau$  mit  $J_{cis} = 12.5$  und  $J_{trans} = 9.4$  Hz. Das Ester-methyl-Singulett bei 6.09  $\tau$  fällt in das 5-Methylen-Multiplett. IR (KBr): Ester-CO 1731, starke Aromatenbanden bei 1601 und 1501, NO<sub>2</sub> 1512, 1332 und 747; arom. CH-Wagging 841/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (250.2) Ber. C 48.00 H 4.02 N 22.39 Gef. C 48.06 H 4.10 N 22.35

*3-[4-Nitro-anilino]-2-diazo-propionsäure-methylester (18)*: Die Ringöffnung von **12** vollzog sich nicht nur mit *Triäthylamin* in Benzol, sondern schon beim Umlösen aus Methanol: Gelbe Nadeln mit Schmp. 109–110.5°. NMR (Deuteriochloroform): Aromat. Protonen in 2 Dubletts bei 3.36 und 1.90  $\tau$  mit  $J = 9.2$  Hz; NH breites Multiplett bei 4.80  $\tau$ ; CH<sub>2</sub> (d) 5.70  $\tau$  mit  $J = 6.2$  Hz; Ester-CH<sub>3</sub> (s) 6.21  $\tau$ . IR (KBr): NH 3335, Diazo 2103, C–O 1679, NO<sub>2</sub> 1296 und 1542/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (250.2) Ber. C 48.00 H 4.02 N 22.39 Gef. C 47.98 H 4.08 N 21.86

Weitere  $\Delta^2$ -Triazolin-carbonsäure-(4)-methylester der Tab. 2: Die im folgenden angegebenen Ausbeuten sind sicher nicht die optimalen, da die Cycloaddition bei 20° nach 3 Tagen abgebrochen wurde. Zum Umlösen eignete sich Methanol bzw. für 11 Methylacetat/Cyclohexan und für 13 Benzol/Petroläther.

Triazolin	% Ausb.	Formel	Mol.-Gew.	C	H	N
8	47	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	(235.2)	Ber. 56.16 Gef. 55.84	5.57 5.51	17.86 17.99
9	51	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	(219.2)	Ber. 60.26 Gef. 59.69	5.98 5.97	19.15 18.89
10	72	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	(239.6)	Ber. 50.10 Gef. 50.02	4.21 4.35	17.53 18.02
11	94	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	(309.3)	Ber. 66.01 Gef. 66.02	4.89 4.75	13.59 13.53
13	70	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	(264.2)	Ber. 50.00 Gef. 49.97	4.58 4.53	21.20 21.02

NMR-Spektrum des 1-[4-Benzoyl-phenyl]- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylesters (11) in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz: O-CH<sub>3</sub> 6.12  $\tau$  (s); 5-CH<sub>2</sub> 5.80–6.39  $\tau$  (m); 4-H Quadruplett bei 4.66  $\tau$  mit  $J = 9.5$  und 13.0 Hz; Arylprotonen 2.03–2.71  $\tau$  (m).

#### Fumarsäure-dimethylester

1-[4-Methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (20): 2.28 g Fumarsäure-dimethylester (15.8 mMol) und 2.75 g 4-Methoxy-phenylazid (18.4 mMol) wurden in 10 ccm Dioxan 25 Tage bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Abziehen flüchtiger Anteile inklusive überschüssigen Azids bis 50° (Bad)/0.01 Torr hinterließ ein Öl, das aus Methanol bei –78° langsam kristallisierte: 2.72 g 20 (59%) in farblosen Nadeln, die nach Umlösen aus Chloroform/Petroläther bei –70° einen Zers.-P. 94–95° zeigten. IR (KBr): Breite C=O-Bande bei 1738 mit Schulter bei 1750, starke Doppelbande bei 1500 und 1512; schwache Ringschwingung bei 1597, arom. CH-Wagging 828/cm. NMR (Deuteriochloroform, 60 MHz): AB-Spektrum der arom. Protonen bei 2.63 und 3.03  $\tau$  mit  $J = 8.9$  Hz zeigt Andeutung einer Feinaufspaltung. Die tert. Protonen in 4- und 5-Position erscheinen als Dubletts bei 4.47 und 5.12  $\tau$  mit  $J = 8.4$  Hz; Methyl-Singuletts bei 6.17, 6.25 und 6.28  $\tau$ .

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (293.3) Ber. C 53.24 H 5.16 N 14.33 Gef. C 52.89 H 5.19 N 14.33

2-[4-Methoxy-anilino]-3-diazo-bernsteinsäure-dimethylester (23): Löste man 20 in 5-proz. benzolischem Triäthylamin, so zeigte das IR-Spektrum nach 24 Stdn. die vollständige Umwandlung in 23 an. Das Öl, das bei der Darstellung von 20 nach Eindampfen der Mutterlauge hinterblieb, zeigte die IR-Banden von 20 und 23, nach Aufbewahren mit Triäthylamin-Zusatz nur noch die von 23.

Ein Cycloadditionsversuch, bei dem 17.9 mMol Fumarsäure-dimethylester und 19.8 mMol 4-Methoxy-phenylazid in 10 ccm Benzol 35 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt wurden, lieferte bei obiger Aufarbeitung 2.89 g 20 (55%) mit Zers.-P. 93–95°. Die Mutterlauge wurde von flüchtigen Komponenten befreit, der Rückstand im Meßkolben mit Benzol auf 50 ccm aufgefüllt. Die Extinktion der Bande bei 2105/cm in der 0.2-mm-Fixküvette mit Benzol im zweiten Strahlengang ermöglichte eine quantitat. IR-Analyse. Der Mutterlaugeanteil enthielt 0.12 g 20 und 1.73 g 23. Unter Berücksichtigung des kristallinen Anteils ergibt sich ein Produktverhältnis von 63:37. Den Eichkurven wurden reines 20 und ausreagierte benzolische Triäthylamin-Lösungen von 20 zugrunde gelegt.

2-Anilino-3-diazo-bernsteinsäure-dimethylester (24): 7.57 g Fumarsäure-dimethylester (52.5 mMol) und 15 ccm Phenylazid (114 mMol) wurden 60 Tage bei 25° im Dunkeln aufbewahrt und i. Hochvak. von überschüssigem Azid befreit. Aus Methanol bei –70° kristallisierten

12.83 g gelbe Nadeln mit Schmp. 37–45°. Beim Lösen in Äther blieben 368 mg *Bisaddukt 26* zurück. Der Rückstand der Ätherlösung bestand aus **24**, das nach Tieftemperaturkristallisation aus Methanol bei 51–52° schmolz. UV-Maxima (Äthanol): 244 m $\mu$  ( $\epsilon = 16400$ ) und Schulter bei 284 m $\mu$  ( $\epsilon = 2500$ ). Ausb. 90%.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (263.3) Ber. C 54.75 H 4.98 N 15.96 Gef. C 54.65 H 5.21 N 16.22

Auch in Gegenwart von 2 Tropfen *Essigsäure* ließ sich bei der Cycloaddition von 3.05 g *Dimethyl-fumarat* und 11.0 g *Phenylazid* die Ringöffnung des Primäraddukts nicht unterdrücken. Nach 14 Tagen bei Raumtemp. erbrachte obige Aufarbeitung 4.42 g **24** (80%).

*N-Phenyl- $\alpha$ -[3.4.5-tris-methoxycarbonyl- $\Delta^2$ -pyrazolinyl-(5)]-glycin-methylester (26)*: Das oben zu 3.4% isolierte Bisaddukt schmolz nach Umlösen aus Methanol/Wasser bei 165–166° (Lit.-Schmp.<sup>16</sup>): 167°). IR (KBr): NH 3330, C=O 1711, 1723 und 1742/cm.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (407.4) Ber. C 53.07 H 5.20 N 10.32 Gef. C 52.92 H 5.52 N 10.18

Die Umsetzung von *Phenylazid* und *Maleinsäure-dimethylester* erbrachte in bescheidener Ausbeute ebenfalls **26**. Das stereoisomere Triazolien ließ bei der Ringöffnung **24** erwarten. Vermutlich löst die sekundäre Aminogruppe von **24** eine basenkatalysierte Isomerisierung des Malein- zum Fumarsäure-dimethylester aus. Letzterer cycloaddiert dann **24**.

*1-Benzyl- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (22)*: Die Lösung von 3.48 g *Fumarsäure-dimethylester* (24.1 mMol) und 7.96 g *Benzylazid* (59.7 mMol) in 5 ccm Toluol war nach 23 Tagen bei Raumtemp. tiefgelb. Nach Abziehen des Toluols unter 12 Torr digerierten wir den kristallinen Rückstand mit Methanol und kühlten auf –78°: 3.16 g farblose Nadeln mit Schmp. 70–72.5°. Nach Einengen und Abdestillieren des überschüssigen Benzylazids aus dem 50°-Bad i. Hochvak. wurde wiederum die methanolische Lösung gekühlt, wobei man weitere 0.54 g des gleichen Produkts erhielt, zusammen 55% **22**. Die aus Methanol umgelösten Nadeln schmolzen bei 73–74.5° (Lit.-Schmp.<sup>5</sup>): 75°). NMR (60 MHz, Deuteriochloroform): 4- und 5-ständige Protonen als Dubletts bei 4.75 und 5.86  $\tau$  mit  $J_{45} = 11.3$  Hz; Singulett der beiden Estermethylgruppen bei 6.25 und 6.39  $\tau$ ; benzylständige Protonen als Dubletts bei 4.93 und 5.21  $\tau$  mit  $J = -15.0$  Hz; Phenyl (s) 2.73  $\tau$ . IR (KBr): C=O 1734; arom. Ringschwingung bei 1496 schwach, die 1600-Bande fehlt; arom. CH-Wagging 698 und 756/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (277.3) Ber. C 56.31 H 5.45 N 15.16 Gef. C 56.43 H 5.33 N 14.87

*2-Benzylamino-3-diazo-bernsteinsäure-dimethylester (25)*: Nach mehrstdg. Aufbewahren von **22** in 5-proz. benzolischer Triäthylaminlösung war die Umwandlung in **25** vollständig. IR (Benzol): NH 3595, Diazo 2094, C=O 1690 und 1741/cm. Die Verbindung zeigte keine Kristallisationsneigung.

*4-Methoxy-phenylazid und Maleinsäure-dimethylester*: 11.2 und 65.0 mMol der Komponenten ließ man bei Raumtemp. reagieren; nach 4 Monaten war kein Azid mehr nachweisbar. Nach Einengen i. Hochvak. bis 50° (Bad) wurden aus dem Rückstand farblose, bei 110–112° schmelzende Kristalle isoliert, deren Analyse ein 1:2-Addukt nahelegte.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (437.4) Ber. N 9.61 Gef. N 9.88

### Crotonsäure-äthylester

5.46 g *Phenylazid* (45.8 mMol) wurden mit 18.2 g *Äthyl-crotonat* (159 mMol) gemischt und nach Zusatz von etwas Hydrochinon 14 Monate unter Lichtabschluß bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Entfernen des Esterüberschusses i. Vak. kristallisierten aus Cyclohexan/Petroläther 2.33 g (15%) *4-Methyl-5-[1-anilino-äthyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (28)* mit Schmp. 142–145°. Die aus Benzol/Cyclohexan umgelösten farblosen Nadeln

schmolzen bei 147.5–148°. IR (KBr): NH-Doppelbande bei 3295 und 3335/cm, Estercarbonyl bei 1678 und 1730/cm; die mittelstarke Bande bei 1568/cm (7 zeigt sie bei 1566/cm) wird verschweisweise C=N zugeordnet.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (347.4) Ber. C 62.23 H 7.25 N 12.10

Gef. C 62.32 H 7.35 N 11.88 Mol.-Gew. 333 (osmometr. in Benzol)

Die Mutterlauge von **28** wurde i. Hochvak. bis 55° (Badtemp.) eingedampft: 9.23 g gelbes Öl, dessen Hauptbestandteil *3-Anilino-2-diazo-buttersäure-äthylester* (**27**) bildet. IR (CCl<sub>4</sub>): NH 3335, Diazo 2080/cm; neben dem ungesättigten Estercarbonyl bei 1680 tritt eine zweite schwächere Bande bei 1728/cm auf. Da diese Bande auch nach Triäthylamin-Zusatz nicht verschwindet, ist sie nicht dem *5-Methyl-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-triazolin-carbonsäure-(4)-äthylester* zuzuordnen. Dagegen könnte sie einem Δ<sup>2</sup>-Triazolin umgekehrter Additionsrichtung (mögliches Nebenprodukt) angehören. Das letztere würde mit Triäthylamin den Ring nicht öffnen, da kein mesomeriestabilisierter α-Diazo-carbonsäureester zu entstehen vermag.

### Methacrylsäure-methylester

a) Aus 5.10 g *Phenylazid* (42.8 mMol) und 12.15 g *Methacrylsäure-methylester* (121 mMol) in 20 ccm Toluol traten in 24 Stdn. im 90°-Bad ca. 700 ccm N<sub>2</sub> aus. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile gingen bei 90–135°/0.008 Torr 8.11 g eines blaßgelben Öls mit  $n_D^{20}$  1.5468 über. Dieses enthält lt. NMR-Analyse **30** und **31** im 30:70-Verhältnis. Die Ausbeute an Gemisch betrug 95%.

Zweimalige Destillation erbrachte als leichtsiedenden Anteil (75–78°/0.002 Torr) den *2-Methyl-1-phenyl-aziridin-carbonsäure-(2)-methylester* (**31**) mit  $n_D^{20}$  1.5336. IR (Film): kein NH, C=O 1729, kein C=N, starke Benzolbanden bei 1495 und 1600, C–O 1158/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.33

Gef. C 69.28 H 6.93 N 7.47 Mol.-Gew. 190 (osmometr. in Benzol)

Die Fraktionierung des höhersiedenden Anteils erlaubte zwar eine Anreicherung des *5-Methyl-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-triazolin-carbonsäure-(5)-methylesters* (**30**), nicht aber dessen Reindarstellung. Ein Präparat mit Sdp.<sub>0.002</sub> 110–113° enthielt 15.26% N; ber. 19.15% für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (219.2). Das NMR-Spektrum wies neben den Banden von **30** noch die des Aziridins **31** auf. NMR von **30** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, vgl. S. 481): C-CH<sub>3</sub> 8.47 τ (s), O-CH<sub>3</sub> 6.25 τ (s).

b) Wir überließen 4.57 g *Phenylazid* (38.4 mMol) in 187 mMol *Methyl-methacrylat* 69 Tage der Reaktion bei 20° im Dunkeln, wobei Stickstoff entwich. Der überschüssige Dipolarophil wurde dann mit Rotationsverdampfer im 25°-Bad entfernt. Der ölige Rückstand zeigte ein NMR-Spektrum, das mit dem des Produkts aus Versuch a) nahezu identisch war.

Die Hoffnung, daß das *Triazolin* **30** bei hoher Temperatur unter Stickstoffabgabe ebenfalls in das Aziridin **31** übergeht, erfüllte sich nicht. Wir erhitzen vorstehendes Gemisch in *o*-Dichlorbenzol 17 Stdn. auf 140°. Nach der Hochvak.-Dest. wies das NMR-Spektrum eine Vielzahl neuer Signale auf.

### α,β-Ungesättigte Ketone

*4-Anilino-3-diazo-pentanon-(2)* (**32**): 5.49 g *Äthyliden-aceton* (65.2 mMol) und 10.95 g *Phenylazid* (91.5 mMol) wurden 28 Tage bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt, dann i. Hochvak. bis 50° (Bad) von flüchtigen Komponenten befreit. Digerieren mit Petroläther/Cyclohexan ergab 5.38 g gelbbraunes, bei 81–94° u. Zers. schmelzendes Rohkristalliat (41%). Tieftemperaturumlösen aus wenig Methanol führte zu zitronengelben Nadeln mit Zers.-P. 99.5–101° (Lit.<sup>8</sup>): 106–107°. IR (KBr): NH 3320, Diazo 2082, C=O 1619/cm. UV-Maxima

in Äthanol: 243 m $\mu$  ( $\epsilon = 22400$ ) und 280 m $\mu$  (7250). NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): Acetyl-CH<sub>3</sub> 7.87  $\tau$  (s); C-CH<sub>3</sub> Dublett bei 8.89  $\tau$  mit  $J = 6.5$  Hz; CH und NH als nichtaufgelöste Multiplikts bei 5.54 und 5.97  $\tau$ .

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (203.2) Ber. C 65.00 H 6.45 N 20.68 Gef. C 64.88 H 6.40 N 20.58

5-[4-Nitro-anilinomethyl]-3.5-diacetyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (35): 3.29 g 4-Nitro-phenylazid (20.0 mMol) reagierten mit 6.01 g Methyl-vinylketon (84.8 mMol) bei Raumtemp.; nach 24 Stdn. hatte die Kristallabscheidung begonnen. Nach 70 Stdn. wurde i. Vak. eingengt, der Kristallbrei mit Petroläther gewaschen: 6.03 g 1:2-Addukt (99% roh) mit Zers.-P. 143–160°. Aus Methanol umgelöst, zeigten die gelben Kristalle Zers.-P. 164.5–165.5°. IR (KBr): NH 3345, nichtkonjug. C=O 1703, konjug. C=O 1644, C=N (?) 1548, NO<sub>2</sub> 1305 und 1532, arom. CH-Wagging 827/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (304.3) Ber. C 55.25 H 5.30 N 18.41 Gef. C 54.96 H 5.33 N 17.92

5-[4-Methoxy-anilinomethyl]-3.5-diacetyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (36): Aus Methanol mit Schmp. 83.5–84.5°. IR (KBr): NH 3280 und 3345, nichtkonjug. C=O 1712, konjug. C=O 1654 (Schulter), arom. CH-Wagging 813/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (289.3) Ber. C 62.26 H 6.62 N 14.52 Gef. C 62.89 H 6.82 N 14.62

### Acrylnitril

1-Phenyl-4-cyan- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin (37): 9.50 g Phenylazid (79.7 mMol) und 14.7 g Acrylnitril (277 mMol) wurden 1 Woche bei 20–25° im Dunkeln aufbewahrt, dann i. Vak. bei Raumtemp. vom überschüss. Dipolarophil befreit. Der Rückstand kristallisierte aus Cyclohexan: 8.68 g (63% roh) farbloses 37 mit Schmp. 69–73°. Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Nadeln bei 96.5–97.5° (Lit.<sup>20</sup>: Schmp. 98°). IR (KBr): kein NH, C $\equiv$ N 2240 (in Benzol 2246); arom. CH-Wagging 689 und 754/cm. NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Da  $J_{45}$  (cis) =  $J_{45}$  (trans) = 11.5 Hz, erscheint das tertiäre 4-Proton als symm. Triplett bei 4.77  $\tau$ . Die 5-Methylengruppe bildet zwei Dubletts bei 6.09 und 6.11  $\tau$ , ohne daß eine gem-Aufspaltung erkennbar wäre. Aryl-H 2.43–2.87  $\tau$  (m).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (172.2) Ber. C 62.77 H 4.68 N 32.54 Gef. C 62.76 H 4.41 N 32.76

3-Anilino-2-diazo-propionitril (39): Löste man 57.0 mg 37 in 2.00 ccm 1-proz. benzolischem Triäthylamin, so ging die Extinktion der infraroten Nitrilbande von 37 in 5 Min. auf 75% des Anfangswertes zurück. Nach 10 Min. war bereits das Gleichgewicht, das 71% 37 und 29% 39 enthielt, eingestellt; nach 30 Min. unverändertes Verhältnis der Nitrilbanden. Die quantitat. IR-Analyse erfolgte in der 1-mm-Fixküvette des Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometers M 125 mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang; Lösungen steigender Konzentration von 37 in Benzol ergaben eine lineare Eichkurve.

Das gelbe 39 ließ sich aus den Gleichgewichtsgemischen nicht isolieren. Aus der eingeeengten Lösung kristallisierte das schwerer lösliche 37 wieder zu 66% aus. Die IR-Banden (S. 483) bewiesen die Konstitution 39 eindeutig; die Absorptionsbande des konjugierten C $\equiv$ N bei 2197/cm übertrifft die 2246-Bande von 37 in der Extinktion um das 6fache. Die Diazoabsorption bei 2076/cm ist die stärkste des Spektrums. 39 ist nicht stabil; nach 1 Stde. hatte sich die benzolische Lösung braun gefärbt, nach längerem Aufbewahren schieden sich dunkelbraune Flocken ab.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-cyan- $\Delta^2$ -1.2.3-triazolin (38): 3.28 g 4-Nitro-phenylazid (20.0 mMol) in 8.0 ccm mit Hydrochinon stabilisiertem Acrylnitril (122 mMol) überließ man 28 Tage bei Raumtemp. der Cycloaddition. Von 2.80 g hellgelber Kristalle wurde abgesaugt, aus der Mutterlauge ließen sich weitere 0.28 g 38, zusammen 71%, isolieren. Nach Umlösen aus Aceton Zers.-P. 120°. IR (KBr): kein NH, C $\equiv$ N 2250, NO<sub>2</sub> 1330 und 1500/cm.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (217.2) Ber. C 49.77 H 3.25 N 32.25 Gef. C 50.05 H 3.45 N 32.57

**Fumarsäure- und Maleinsäure-dinitril**

*1-[4-Methoxy-phenyl]-4-cyan-1.2.3-triazol (41)*: Die Lösung von 1.42 g *Fumarsäure-dinitril* (18.2 mMol) und 1.87 g *4-Methoxy-phenylazid* (12.5 mMol) in 10 ccm Benzol war nach 40tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. dunkelbraun und roch nach Blausäure. Abdestillieren i. Hochvak. bis 50° (Bad) hinterließ 513 mg hellbrauner, bei 126–131° schmelzender Kristalle. Die aus Methanol/Wasser umgelösten farblosen Blättchen zeigten Schmp. 135 bis 136°. IR (KBr): C≡N 2240; arom. CH-Wagging 824/cm. Ausb. 21%.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O (200.2) Ber. C 59.99 H 4.03 N 27.99 Gef. C 60.07 H 4.11 N 28.03

Die entsprechende Umsetzung des *4-Methoxy-phenylazids* mit *Maleinsäure-dinitril* in Benzol erbrachte nach 60 Tagen bei Raumtemp. 24% **41**.

*1-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (42)*: 320 mg **41** wurden in 5 ccm Dioxan mit 10 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser erhielt man 246 mg (70%) Nadeln, die nach Umlösen aus Benzol/Petroläther bei 159–160° u. Zers. schmolzen.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (219.2) Ber. N 19.17 Gef. N 19.08

*Unabhängige Synthese von 42*: 10.8 mMol *Natrium-formylessigsäure-äthylester*<sup>23)</sup> und 10.4 mMol *4-Methoxy-phenylazid* in 25 ccm absol. Äthanol kochte man 2 Stdn., fügte 10 ccm 2*n* NaOH zu und erwärmte zur Esterhydrolyse 1 weitere Stde. auf 100°. Eingießen in wäbr. Säure ergab 28% **42**; die aus Benzol umgelöste Probe zeigte Zers.-P. 161–162°. Mischprobe und IR-Spektrum dienten der Identifizierung.

<sup>23)</sup> W. Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 2930 (1887).