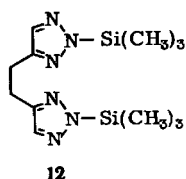


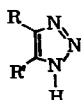
Unser Verfahren zur Herstellung einfacher Triazolderivate⁴⁾ konnten wir wesentlich vereinfachen und die Ausbeuten auf durchschnittlich 80% erhöhen. Die beiden Komponenten wurden ohne Lösungsmittel im Autoklaven auf 120–150° erhitzt. Auf diese Weise gewannen wir aus Butin-(2) (2), Pentin-(1) (3), Hexin-(1) (4), Hexadiin-(1.5) (5) und Tolan (6) durch Cycloaddition 4.5-Dimethyl- (7), 4-*n*-Propyl- (8), 4-*n*-Butyl- (9), 4-[Butin-(3)-yl]- (10) und 4.5-Diphenyl-2-trimethylsilyl-1.2.3-triazol (11).

Die doppelte Addition des Trimethylsilyl-azids (1) an Hexadiin-(1.5) (5) führt zu 1.2-Bis-[2-trimethylsilyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-äthan (12).

Die Verbindungen 7–12 sind wasserklare, i. Vak. destillierbare Flüssigkeiten. Durch Hydrolyse mit Wasser oder vorteilhafter Äthanol entstehen daraus die Stammverbindungen 13–18.



12



13–18

	R	R'
13	CH ₃	CH ₃
14	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
15	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H
16	-[CH ₂] ₂ -C≡CH	H
17	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
18	H	-[CH ₂] ₂ -

In 10 und 16 lassen sich die Seitenketten quantitativ hydrieren, wobei 9 und 15 entstehen.

Bei den Verbindungen 7–12 ist der Trimethylsilylrest an das Stickstoffatom 2 des Triazolrings gebunden. Dies folgt eindeutig aus den IR-Spektren, die infolge der Symmetrie sehr linienarm sind, den NMR-Spektren (im Falle von 7 zeigen beide Methylgruppen bei 7.85 τ Resonanz⁵⁾) und besonders aus den Dipolmomenten (Tab. 1). Diese sind ganz allgemein bei in 1-Stellung substituierten Triazolen infolge der Asymmetrie wesentlich größer (zwischen 4 und 6 Debye) als bei den in 2-Position symmetrisch substituierten Triazolen (unter 1.2 Debye)⁶⁾.

Tab. 1. Dipolmomente von Silyl-1.2.3-triazolen

2-TMS ⁷⁾ -4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (7)	0.66 Debye
2-TMS-4- <i>n</i> -propyl-1.2.3-triazol (8)	1.05 Debye
2-TMS-4- <i>n</i> -butyl-1.2.3-triazol (9)	1.03 Debye
2-TMS-4-phenyl-1.2.3-triazol ⁸⁾	1.09 Debye
1-TMS-benzotriazol ⁴⁾	4.27 Debye
<i>N</i> -TMS-1.2.3-triazol ⁴⁾ (19)	1.54 Debye

4) Diplomarb. P. Wegner, Univ. Köln 1964.

5) Herrn Dr. H. Günther danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren. Die Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Varian A 60 Protonenresonanzspektrometer vermessen; als innerer Standard diente Tetramethylsilan, bei Verbindung 7 jedoch Benzol.

6) K. A. Jensen und A. Friediger, Kgl. danske Vidensk. Selsk. math.-fysiske Medd. 20, Nr. 20, 1 (1944), C. 1944 I, 416.

7) Der Trimethylsilylrest wird mit TMS abgekürzt.

8) Hergestellt nach 1. c.³⁾.

Aus dem Rahmen fällt lediglich das Dipolmoment von 1.54 Debye des *N*-TMS-1.2.3-triazols (**19**). Wir haben Grund zu der Annahme, daß in diesem Fall der Trimethylsilylrest rasch wandert.



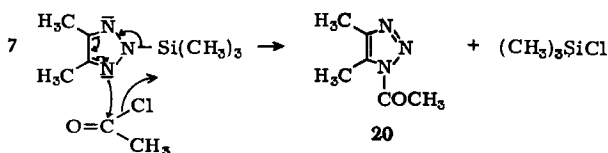
Die Molekularrefraktionen^{9,10} ergeben Übereinstimmung mit den berechneten Werten (Tab. 2).

Tab. 2. Molekularrefraktionen der Silyl-1.2.3-triazole

Verbindung	Mol.-Gew.	d_4^{20}	n_D^{20}	$MR_{\text{gef.}}$	$MR_{\text{ber.}}$
19	141.26	0.9517 (19°)	1.4520 (19°)	40.04	40.02
7	169.31	0.9309 (17°)	1.4581 (17°)	49.64	49.42
8	183.34	0.9203 (17°)	1.4553 (17°)	54.08	53.85
9	197.37	0.9164 (17°)	1.4564 (17°)	58.59	58.50

Im IR-Spektrum finden sich im Bereich von 900—2000/cm die von Rao und Venkataraghavan¹¹ für den Triazolring angegebenen Schwingungen. Alle *N*-TMS-Verbindungen zeigen charakteristische Absorptionen bei 1504—1514, 1226—1231, 1020—1047 und 958—992/cm. Die Banden bei 1504—1514/cm sind Schwingungen des Ringskeletts und den ersten Aromatenbanden vergleichbar. Lediglich bei **19** fehlt die Bande bei 1504—1514/cm. Die erste Bande im CH-Deformationsbereich liegt bei 1410/cm, was durch seinen besonderen Bindungszustand bewirkt wird. Die anderen Banden entsprechen dem „ring-breathing“ und den „CH-in-plane“-Deformations-schwingungen.

Schon früher hatten wir bei der Acetylierung von *N*-Trialkylsilyl-heterocyclen eine außergewöhnlich große Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt¹², weshalb es wünschenswert erschien, die Reaktionsfähigkeit unserer *N*-TMS-triazole durch Überführung in ihre Acetyl-derivate zu testen. Wir erhielten auf diese Weise in einigen Fällen isomere Acetyl-1.2.3-triazole. So reagiert z. B. **7** mit Acetylchlorid unter Bildung des bisher noch unbekanntenen 4.5-Dimethyl-1-acetyl-1.2.3-triazols (**20**).



Das in der Literatur beschriebene *N*-Acetyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol¹³ ist nach unseren Untersuchungen das 2-Isomere (**21**). Im symmetrischen **21** sind beide Me-

⁹) A. J. Vogel, A. P. Mills und W. E. Becker, J. phys. Chem. **60**, 1644 (1956).

¹⁰) C. Eaborn, Organosilicon Compounds, S. 482, Butterworths Scientific Publications, London 1960.

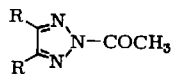
¹¹) C. N. R. Rao und R. Venkataraghavan, Canad. J. Chem. **42**, 43 (1964).

¹²) L. Birkofer, P. Richter und A. Ritter, Chem. Ber. **93**, 2804 (1960).

¹³) R. Hüttel und J. Kratzer, Chem. Ber. **92**, 2014 (1959).

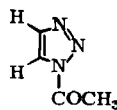
thylgruppen äquivalent und erscheinen im NMR-Spektrum⁵⁾ an der gleichen Stelle bei 7.77 τ . Die Protonen der Acetylgruppe absorbieren bei 7.42 τ (Flächenverhältnis 2:1). Im unsymmetrischen **20** jedoch zeigen beide Methylgruppen an C-4 bzw. C-5 unterschiedliche chemische Verschiebungen; die 4-CH₃-Gruppe absorbiert bei 7.76 τ , die 5-CH₃-Gruppe bei 7.57 τ und die Acetylgruppe bei 7.21 τ . Für die Zuordnung gingen wir von der Annahme aus, daß Substituenten in der 4-Position in Nachbarschaft zum elektronenreichen Stickstoff-3 am stärksten abgeschirmt sind und deshalb bei höchster Feldstärke absorbieren¹⁴⁾.

Zum Vergleich acetylierten wir 1.2.3-Triazol mit Acetylchlorid in der Kälte¹³⁾. Das als *N*-Acetyl-1.2.3-triazol beschriebene Produkt ist nach unserem Befund 1-Acetyl-1.2.3-triazol (**23**). Daneben entsteht in Spuren das 2-Isomere **22**. **23** lagert sich durch längeres Erhitzen über 150° und auch schon bei der Destillation in 2-Acetyl-1.2.3-triazol (**22**) um. Das NMR-Spektrum von **23** zeigt zwei Dubletts im aromatischen C-H-Bereich (Intensitätsverhältnis 1:1). Die chemischen Verschiebungen⁵⁾ sind H⁴ = 2.30, H⁵ = 1.71 und CH₃CO = 7.13 τ . Die Kleinheit der Kopplungskonstanten überrascht. So hat *J*₄₅ beim 1-Acetyl-1.2.3-triazol (**23**) den Wert 1.3 Hz, beim 1-Benzyl-1.2.3-triazol 1.0 Hz. Solche kleinen Werte sind auch an anderen heterocyclischen Fünfringen beobachtet worden¹⁵⁾. Das symmetrische **22** zeigt bei 2.10 τ die aromatischen Protonen und bei 7.23 τ die Acetylgruppe (Flächenverhältnis 2:3).



21: R = CH₃

22: R = H



23

Die Carbonylschwingung (etwa 20-proz. Tetrachlorkohlenstofflösung) der Acetylverbindungen ist nach hohen Wellenzahlen verschoben; sie liegt bei den 1-Acetylverbindungen (**20**: 1754/cm; **23**: 1762/cm) tiefer als bei den entsprechenden 2-Acetyl-Derivaten (**21**: 1762/cm; **22**: 1778/cm).

Sowohl bei 4,5-Dimethyl-1.2.3-triazol (**13**) als auch bei 1.2.3-Triazol sind die Acetylprodukte **21** und **22** thermodynamisch begünstigt, in denen die sterische Behinderung auf ein Mindestmaß reduziert ist. Denn auch **20** lagert sich oberhalb 100° quantitativ in **21** um. Diese Umlagerung ist säurekatalysiert und findet schon in der Kälte statt, wenn man zu der Lösung von **20** in CCl₄ geringe Mengen Säure (HCl oder Eisessig) gibt.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, und für überlassene Chemikalien den *Farbenfabriken Bayer, Leverkusen*.

¹⁴⁾ A. Mannschreck, W. Seitz und H. A. Staab, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 470 (1963).

¹⁵⁾ R. J. Abraham und H. J. Bernstein, Canad. J. Chem. 39, 905 (1961).

Beschreibung der Versuche

Bei allen Reaktionen mit *N*-Trimethylsilyl-Verbindungen ist Feuchtigkeit zu vermeiden. Alle Lösungsmittel und Ausgangsprodukte sind sorgfältig zu trocknen.

Umsetzung von Trimethylsilyl-azid (1) mit den Acetylenen 2–6: 0.5 Mol *Acetylenverbindung* (2–6) wurden mit jeweils 0.60 Mol **1** gemischt und im Autoklaven bei 120–150° 10–20 Stdn. erhitzt. Hierauf wurde in absol. Äther aufgenommen und fraktioniert destilliert. Näheres siehe Tab. 3. (Die Ausbb. beziehen sich in allen Fällen auf eingesetztes Acetylen.) Zur Herstellung von **12** wurden 0.2 Mol Hexadiin-(1.5) (**5**) mit 0.45 Mol **1** gemischt und sodann wie oben beschrieben behandelt.

Durch Hydrolyse mit Wasser bzw. Äthanol wurden aus den Silylverbindungen die Triazole mit freier NH-Gruppe erhalten. Deren Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch¹⁶⁾, in manchen Fällen auch an Hand der in der Literatur beschriebenen Schmp. In den Fußnoten a) und c) von Tab. 3 sind die Schmp. und Analysenwerte der bisher unbekanntenen Verbindungen **16** und **18** angegeben.

Tab. 3. Dargestellte Silyl-1.2.3-triazole

<i>N</i> -Trimethylsilyl- 1.2.3-triazol	Temp. (Stdn.)	% Ausb.	Sdp./Torr	n_D^{25}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
7	150° (20)	78–87	65–66°/13	1.4537	C ₇ H ₁₅ N ₃ Si (169.3)	Ber. 49.65 Gef. 49.72	8.93 9.06	24.82 24.73
8	150° (16)	86	77–78°/13	1.4515	C ₈ H ₁₇ N ₃ Si (183.3)	Ber. 52.41 Gef. 52.69	9.35 8.94	22.92 23.22
9	150° (20)	86	92–94°/13	1.4527	C ₉ H ₁₉ N ₃ Si (197.3)	Ber. 54.77 Gef. 55.18	9.70 9.21	21.29 21.55
10 ^{a)}	150° (6)	40–50	102°/14	1.4742	C ₉ H ₁₅ N ₃ Si (193.3)	Ber. 55.91 Gef. 55.85	7.82 7.72	21.74 21.73
11 ^{b)}	150° (20)	85–90	—	—	—	—	—	—
12 ^{c)}	150° (20)	77	111°/0.04	1.4852	C ₁₂ H ₂₄ N ₆ Si ₂ (308.5)	Ber. 46.71 Gef. 46.72	7.84 7.78	27.24 27.38

^{a)} Bei der Hydrolyse von **10** entsteht **16**: Sdp._{0,04} 87°; Schmp. 35°. C₆H₇N₃ (121.2) Ber. C 59.49 H 5.82 N 34.69 Gef. C 59.56 H 5.85 N 34.72

^{b)} **11** wurde nicht isoliert, sondern der ganze Ansatz sofort hydrolysiert. Das entstandene 4.5-Diphenyl-1.2.3-triazol (**17**) schmolz bei 138°, der Misch-Schmp. mit einem nach *R. Huisgen* und *M. Seidel*, Chem. Ber. **94**, 2509 (1961), hergestellten Vergleichspräparat zeigte keine Depression. Die IR-Spektren beider Verbindungen stimmten überein.

^{c)} Bei der Hydrolyse von **12** entsteht **18**. Aus Äthanol Schmp. 175–176°. C₆H₈N₆ (164.2) Ber. C 43.90 H 4.91 N 51.19 Gef. C 44.01 H 4.91 N 50.92

Die untersuchten Silylverbindungen **7** bis **10** sowie **12** waren gaschromatographisch einheitlich (Säule SE 30, 20% Silicongummi auf Chromosorb; Länge 1.20 m; Trägergas: He, 49 ccm/Min.; Temperaturintervall: 135–285°, 15°/Min.).

Hydrierung von 4-[Butin-(3)-yl]-2-trimethylsilyl-1.2.3-triazol (10) zu 9: 1.171 g **10** wurden in 50 ccm Petroläther nach Zugabe von 50 mg Palladium/Kohle in der Schüttelapparatur hydriert. Nach Aufnahme von 285 ccm H₂ kam die Reduktion zum Stillstand (ber. 291 ccm). Es wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand IR-spektroskopisch als **9** identifiziert.

Hydrierung von 4-[Butin-(3)-yl]-1.2.3-triazol (16) zu 4-n-Butyl-1.2.3-triazol (15): 3.259 g **16** in 50 ccm Äthanol wurden in der Schüttelapparatur an 50 mg Palladium/Kohle hydriert. 1261 ccm Wasserstoff wurden aufgenommen (ber. 1291 ccm). Das nach Aufarbeiten wie oben erhaltene **15** war mit einem von *Hartzel* und *Benson*²⁾ beschriebenen Produkt identisch.

¹⁶⁾ Gemessen mit Perkin-Elmer-Gitterspektrograph Modell 125.

IR: NH_{ass} . 3200—2750; Triazolgerüst 973; γ -CH- 1016; starke Absorptionen bei 1110, 1216 und 1582/cm.

4.5-Dimethyl-2-acetyl-1.2.3-triazol (21) und *1-Acetyl-1.2.3-triazol (23)* wurden nach Hüttel und Kratzer¹³⁾ hergestellt. **21** wurde durch Destillation i. Vak. gereinigt.

4.5-Dimethyl-1-acetyl-1.2.3-triazol (20): 5.57 g (32.9 mMol) **7** in 25 ccm absol. Benzol wurden tropfenweise unter Rühren mit 2.58 g (32.9 mMol) *Acetylchlorid* in absol. Benzol versetzt. Nach Entfernen des gebildeten Trimethylchlorsilans und des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Petroläther digeriert. Im Kühlschrank bildeten sich lange Nadeln, die schon bei Raumtemperatur schmolzen.

Umlagerung von 4.5-Dimethyl-1-acetyl-1.2.3-triazol (20) in 4.5-Dimethyl-2-acetyl-1.2.3-triazol (21): 200 mg **20** wurden in zugeschmolzener Ampulle 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt; Schmp. 39° (Lit.¹³⁾: 36°). Vollkommen reines **20** ist auch bei höheren Temperaturen beträchtlich stabil. Die Umlagerung geht dagegen rasch von-statten, wenn spurenweise Essigsäure zugegen ist, was bei der großen Hydrolyseempfindlich-keit von **20** fast immer der Fall ist. Desgleichen wurden jeweils 500 mg **20** in 5 ccm CCl_4 mit 1 Tropfen konz. *Salzsäure* bzw. *Eisessig* bei Raumtemperatur umgelagert. Nach 48 Stdn. war in beiden Fällen die Umlagerung nahezu beendet.

Umlagerung von 1-Acetyl-1.2.3-triazol (23) in 2-Acetyl-1.2.3-triazol (22): 7.0 g **23** wurden 30 Min. auf 160° erhitzt und sodann i. Vak. destilliert. Sdp.₅₀ 111°, Schmp. 36°.

[55/66]