

Manfred Regitz

(unter Mitarbeit von Annemarie Liedhegener)

Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden, XI<sup>1)</sup>

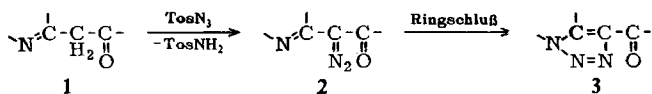
## Synthese von $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridinen und -chinolinen durch Diazogruppenübertragung<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 15. März 1966)

Die  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridine sowie -chinoline **7a–g**, **8a–d** und **9a–g** werden in präparativ einstufiger Reaktion aus entsprechenden Acyl-pyridyl-(2)- bzw. Acyl-chinolyl-(2)-methanen und Tosylazid in stark basischem Medium erhalten. Im Falle der Triazolopyridine **7a–e** wurden durch Ringspaltung mit Perchlorsäure die Perchlorate der bisher unbekanntenen Acyl-pyridyl-(2)-diazomethane (**11a–e**) gewonnen. Aus diesen bilden sich bei der Hydrolyse die Heterocyclen **7a–e** zurück.

Arylaktivierte  $\alpha$ -Methylen-carbonylverbindungen werden durch Diazogruppenübertragung<sup>3)</sup> mit Tosylazid in präparativ einstufiger Reaktion in Aryl-acyl-diazomethane umgewandelt, z. B. vom Typ des „Azibenzils“<sup>4)</sup>. Es war nun in zweierlei Hinsicht erwünscht, die Diazogruppenübertragung auch auf  $\alpha$ -pyridyl- und  $\alpha$ -chinolyl-aktivierte Methylenketone **1** anzuwenden: Einmal interessierte der im Hinblick auf diese Reaktion (**1**  $\rightarrow$  **2**) bisher kaum untersuchte protonaktivierende Effekt der  $\text{>C=N-}$ -Bindung auf eine  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe (s. l. c. <sup>1)</sup>).



Zum anderen bot sich die Möglichkeit, dieses Reaktionsprinzip auch zur Synthese von Heterocyclen heranzuziehen, da die zur Azomethin-Bindung benachbarte Diazogruppe im allgemeinen unter Ringschluß mit dieser reagiert (**2**  $\rightarrow$  **3**), was im vorliegenden Falle zu 1.2.3-Triazolen führen sollte. So ist die Herstellung des  $\alpha$ -Pyridyl-diazomethans durch Dehydrierung des entsprechenden Hydrazons bisher unmöglich, da es sofort zum isomeren  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridin cyclisiert, dem Grundkörper dieser Substanzklasse<sup>5,6)</sup>.

<sup>1)</sup> X. Mittel.: *M. Regitz*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3287.

<sup>2)</sup> Vorläuf. Mittel.: *M. Regitz*, *Angew. Chem.* **77**, 428 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 431 (1965).

<sup>3)</sup> Zusammenfassung s. Habilitationsschrift *M. Regitz*, Univ. des Saarlandes 1965.

<sup>4)</sup> *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **98**, 1210 (1965).

<sup>5)</sup> *J. H. Boyer*, *R. Borgers* und *L. T. Wolford*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 678 (1957).

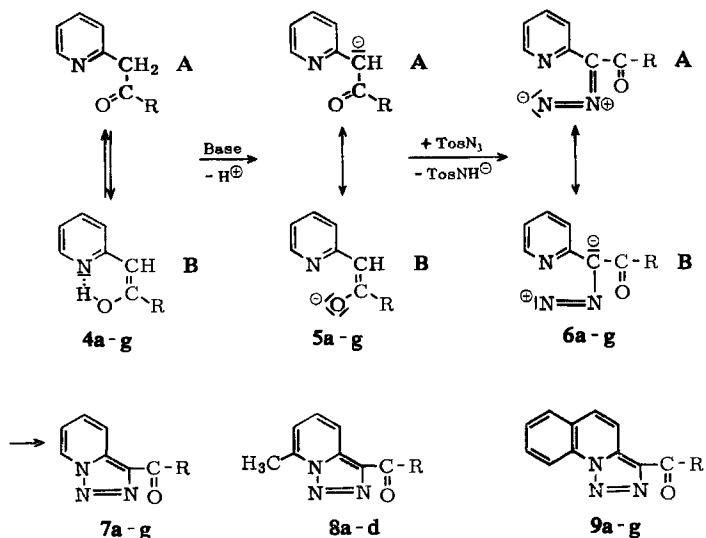
<sup>6)</sup> *J. D. Bower* und *G. R. Ramage*, *J. chem. Soc.* [London] **1957**, 4506.

### Acyl-pyridyl-(2)- (bzw. Acyl-chinolyl-(2)-)methane

Ausgangsstoffe der Diazogruppenübertragung sind die Acyl-pyridyl-methane **4a–g** bzw. die den Triazolen **8a–d** und **9a–g** entsprechenden Methylenverbindungen. Sie sind zur Ausbildung chelatisierter Enolformen (**4a–g**, Formel B) befähigt, was sie durch eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid und Bildung von Kupferchelaten zu erkennen geben<sup>7)</sup>. Eine intensive CO-Bande im IR-Spektrum (Film oder Methylenechlorid) des Acetyl-pyridyl-(2)-methans (**4a**) bei 1724/cm zeigt aber noch das Vorhandensein eines beträchtlichen Ketonanteiles unter diesen Bedingungen an. Auf eine systematische Untersuchung des Tautomerieproblems konnte verzichtet werden, da die Umsetzung mit Tosylazid in stark basischem Medium erfolgt, in dem mesomere Anionen wie z. B. **5a–g** vorliegen, die sich sowohl aus den Keto- als auch den Enolformen (**4a–g**, Formel A bzw. B) zu bilden vermögen.

### $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridine und -chinoline

Die Diazogruppenübertragung auf die Acyl-pyridyl-(2)-methane **4a–e** und **4g** erfolgt bei Raumtemperatur mit Tosylazid und äquivalenter Menge Kaliumäthylat in Äthanol in leicht exothermer Reaktion. Umsetzungsprodukte sind nicht die Acyl-pyridyl-(2)-diazomethane **6a–e** und **6g**, sondern erwartungsgemäß deren cyclische Isomere, die  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridine **7a–e** und **7g**, die in recht hohen Ausbeuten



- 4–7a:** R = Methyl  
**b:** R = Propyl  
**c:** R = tert.-Butyl  
**d:** R = Furyl-(2)  
**e:** R = Phenyl  
**f:** R = Pyridyl-(2)  
**g:** R = Pyridyl-(3)

- 8a:** R = Methyl  
**b:** R = Furyl-(2)  
**c:** R = Thienyl-(2)  
**d:** R = Pyridyl-(3)

- 9a:** R = Methyl  
**b:** R = Propyl  
**c:** R = Isopropyl  
**d:** R = Furyl-(2)  
**e:** R = Thienyl-(2)  
**f:** R = Pyridyl-(3)  
**g:** R = Phenyl

<sup>7)</sup> N. N. Goldberg, L. B. Barkley und R. Levine, J. Amer. chem. Soc. 73, 4301 (1951).

und großer Reinheit anfallen. Letzteres beruht nicht nur auf dem eindeutigen Verlauf der Reaktion, sondern auch auf dem stark basischen Reaktionsmedium: Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser bleibt nämlich Tosylamid als Kaliumsalz in Lösung, während sich die Triazole abscheiden.

Unter gleichen Bedingungen werden die 7-Methyl-3-acyl- $\nu$ -triazolo[3.4-*a*]pyridine **8a**, **b** und **d** sowie die Chinoline **9a**–**g** hergestellt. Sonderbarerweise versagt aus bisher nicht geklärten Gründen die Reaktion in Äthanol/Kaliumäthylat bei der Synthese der Triazole **7f** und **8c**; sie gelingt aber mit Piperidin als Base<sup>8)</sup> in dem stark polaren Dimethylformamid, in dem sich noch weitere Ringschlüsse durchführen lassen (s. Tab. 2). Einige dieser Heterocyclus sind bereits durch andere Synthesen, bei denen möglicherweise die isomeren Diazo-ketone als kurzlebige Zwischenstufen auftreten, dargestellt worden. So bilden sich 3-[Pyridoyl-(2)]- $\nu$ -triazolo[3.4-*a*]pyridin (**7f**)<sup>9,10)</sup>, das analoge 3-Benzoyl-Derivat **7e**<sup>11)</sup> und das 3-Benzoyl- $\nu$ -triazolo[3.4-*a*]chinolin (**9g**)<sup>11)</sup> sowohl durch Dehydrierung entsprechender Monohydrazone als auch durch Umsetzung der  $\alpha$ -Diketone mit Tosylhydrazid. Da die Ausgangsstoffe dieser mehrstufigen Synthesen die gleichen wie bei der Diazogruppenübertragung sind, nämlich die Methylenverbindungen **4f**, **4e** und ein analoges Chinolin-Derivat (Chinolyl-(2)- statt Pyridyl-(2)- in **4e**) und diese noch zuerst in die  $\alpha$ -Diketone umgewandelt werden müssen, sind sie der hier beschriebenen einstufigen Ringschluß-Reaktion präparativ unterlegen.

Die Struktur der Triazole **7**, **8** und **9** als cyclische Isomere von Pyridyl-(2)- bzw. Chinolyl-(2)-diazo-ketonen (z. B. **6**) ergibt sich eindeutig aus dem Fehlen einer Diazobande im IR-Bereich von 4–5  $\mu$ . Sie zeigen starke Absorption im Doppelbindungsbereich, die durch die C=O-, C=C- und N=N-Gruppen bzw. durch Ringschwingungen verursacht wird. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht immer möglich, da Überschneidungen der Absorptionsbereiche zu berücksichtigen sind; doch dürfte die kurzweiligste Bande im allgemeinen einer C=O-Gruppe zuzuordnen sein. (IR-Werte s. Tab. 2; Auszug aus dem IR-Spektrum von **7b** s. Abbild. 3.)

Die UV-Absorption der Heteroaromaten wird einmal durch das zugrundeliegende Ringsystem, zum anderen durch die 3-ständigen Acylgruppen bestimmt. Die  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridine mit aliphatischem Acylrest (**7a**–**c** und **8a**) zeigen ein Hauptmaximum zwischen 305 und 310  $m\mu$  (z. B. **7b**, Abbild. 1). Die analog gebauten  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]chinoline **9a**–**c** dagegen besitzen ein breites fingerartig aufgespaltenes Spektrum über den Gesamtbereich von 220–340  $m\mu$  (z. B. **9b**, Abbild. 1).

Aromatische und heteroaromatische Acylreste in der 3-Stellung von  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridinen wie **7d**–**g** und **8b**–**d** bewirken gegenüber aliphatischen Acylresten eine bathochrome Absorptionsverschiebung des Hauptmaximums in den Bereich von 320–340  $m\mu$  (z. B. **7d**, Abbild. 2). Entsprechend acylierte Chinoline wie **9d**–**g**

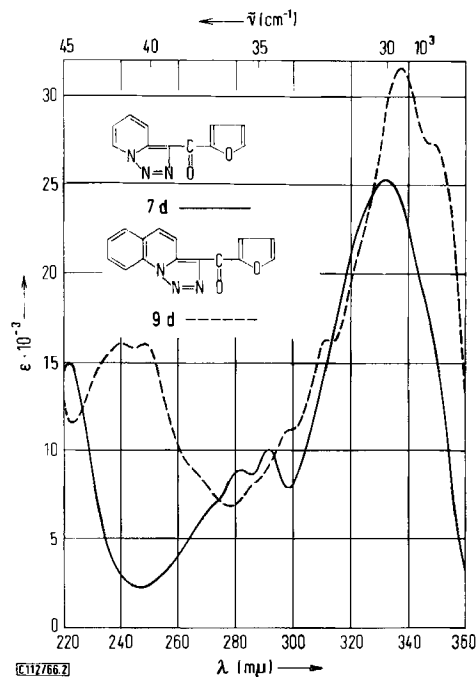
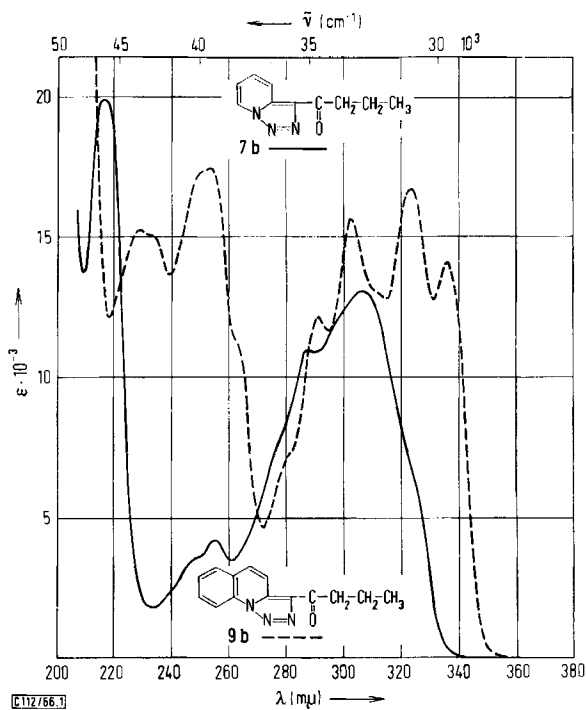
<sup>8)</sup> Über die Verwendung von Piperidin als Base bei Diazogruppenübertragungen s. I. c. 4).

<sup>9)</sup> B. Eistert und W. Schade, Chem. Ber. **91**, 1411 (1958), sprachen das Produkt als „Azipyridil“ an.

<sup>10)</sup> J. H. Boyer und N. Goebel, J. org. Chemistry **25**, 304 (1960), wiesen die Triazolstruktur nach.

<sup>11)</sup> E. Endres, Dissertat., Univ. des Saarlandes 1962 (bei B. Eistert).

Abbild. 1  
 UV-Spektren von  
 a) 3-Butyryl- $\nu$ -triazolo-  
 [3.4- $a$ ]pyridin  
 (7b,  $4.82 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) ———  
 in Methanol  
 b) 3-Butyryl- $\nu$ -triazolo-  
 [3.4- $a$ ]chinolin  
 (9b,  $4.82 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) - - -  
 in Methanol

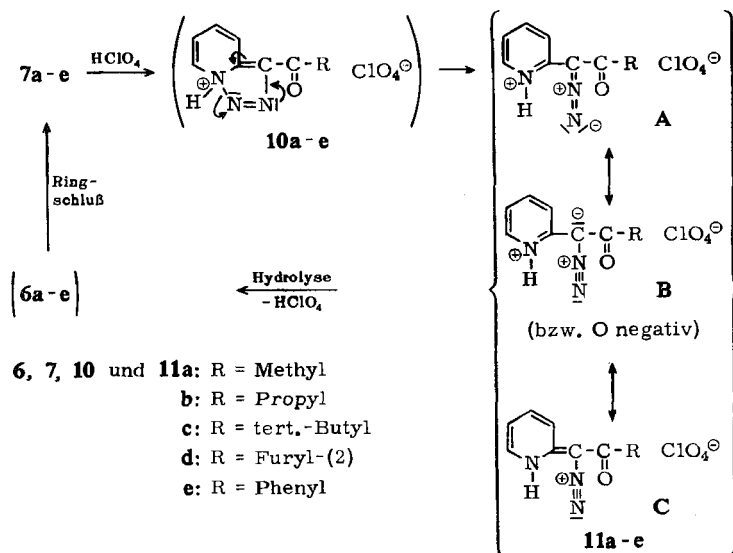


Abbild. 2  
 UV-Spektren von  
 a) 3-[Furoyl-(2)]- $\nu$ -triazolo[3.4- $a$ ]pyridin  
 (7d,  $3.0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) ———  
 in Methanol  
 b) 3-[Furoyl-(2)]- $\nu$ -triazolo[3.4- $a$ ]  
 chinolin (9d,  $3.0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) - - -  
 in Methanol

zeigen nicht mehr die starke Unterteilung der Absorption wie solche mit aliphatischen Acylgruppen. Ihre UV-Absorption zeigt Schwerpunkte im Bereich von 240–250 und 330–340 m $\mu$ , wobei das längerwellige Maximum aufgespalten ist und Schultern besitzt (z. B. **9d**, Abbild. 2). Über Einzelheiten der UV-Absorption informiert Tab. 2.

## 2-[Diazo-acyl-methyl]-pyridinium-perchlorate

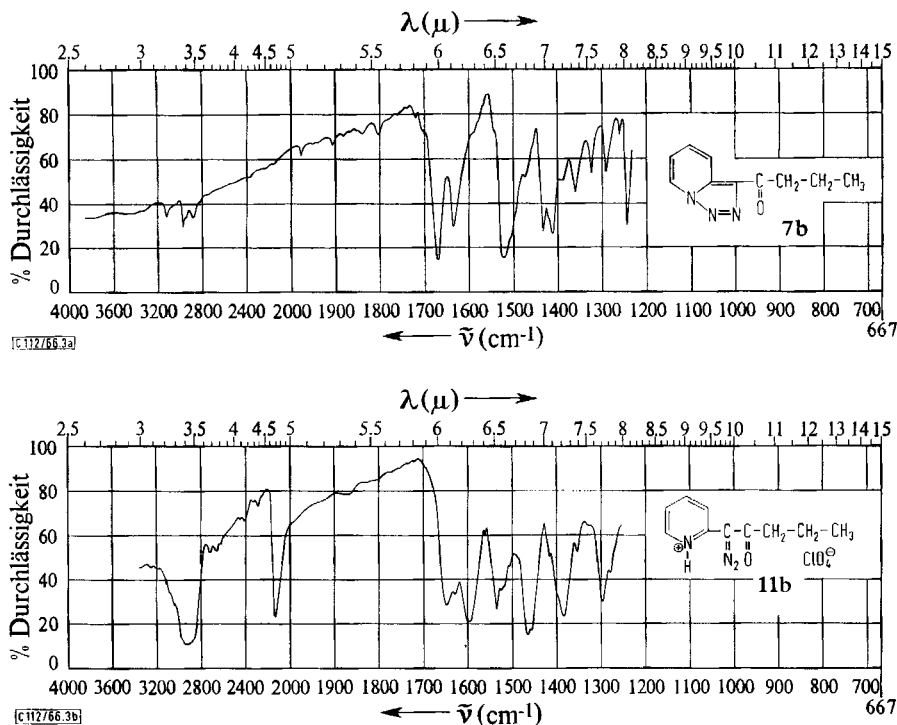
Die im Falle von 8-Oxo-3-aryl-indeno[1,2-*d*]v-triazolen mit Mineralsäuren beobachtete Ringaufspaltung zu 2-Diazo-3-arylimonio-indanon-(1)-Salzen<sup>12)</sup> gab den Anstoß, eine derartige Ringöffnung auch bei den Triazolopyridinen zu versuchen (**7**  $\rightarrow$  **10**  $\rightarrow$  **11**).



So entstanden denn auch beim Behandeln von **7a–e** mit 60-proz. Perchlorsäure in Dioxan die gelben bis orangefarbenen Perchlorate **11a–e**, die unter Zersetzung schmelzen und im Falle von **11a** bzw. **11d, e** heftig explodieren. In ihnen sind die bisher unbekanntenen Acyl-pyridyl-(2)-diazomethane erstmals in Form von Salzen fixiert. Auszüge aus den IR-Spektren von **7b** (KBr) und **11b** (Paraffinöl) (s. Abbild. 3) zeigen die mit der Ringspaltung verbundenen Veränderungen: Mit dem Auftreten einer intensiven Diazobande (**11b**) bei 2137/cm ist erwartungsgemäß eine Verschiebung der CO-Bande des Triazols **7b** von 1672/cm nach 1647/cm beim Pyridinium-diazoketon **11b** verbunden.

Eine Zusammenfassung der Diazobanden aller 2-[Diazo-acyl-methyl]-pyridinium-perchlorate (**11a–e**) befindet sich in Tab. 1; die Messungen konnten nicht in KBr durchgeführt werden, da unter den Bedingungen der Preßtechnik offensichtlich durch Feuchtigkeitseinfluß wieder teilweise Cyclisierung zu den Triazolen eintrat (s. hierzu die Hydrolyse der Perchlorate).

<sup>12)</sup> J. c. <sup>1)</sup>; s. auch G. Holt und D. K. Wall, J. chem. Soc. [London] 1965, 1428.



Abbild. 3. IR-Spektren (Auszüge) von a) 3-Butyryl-*v*-triazolo[3,4-*a*]pyridin (**7b**) in KBr  
b) 2-[2-Oxo-1-diazo-pentyl]-pyridinium-perchlorat (**11b**) in Paraffinöl

Tab. 1. Diazobanden der 2-[Diazo-acyl-methyl]-pyridinium-perchlorate (in Paraffinöl)

Verbindung	<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11c</b>	<b>11d</b>	<b>11e</b>
Diazobande ( $\text{cm}^{-1}$ )	2134	2137	2128	2139	2121

Auch beim Übergießen der Triazolopyridine **7b** und **7e** mit Bortrifluorid-ätherat wurde Ringspaltung und Bildung gelber Diazoverbindungen beobachtet, die wahrscheinlich eine **11** analoge Struktur besitzen ( $\text{BF}_3$ -Addition statt *N*-Protonierung): Sie zeigen Diazobanden im gleichen IR-Bereich, erleiden ebenfalls Hydrolyse zu den Ausgangsstoffen (s. unten), konnten aber zur Elementaranalyse nicht genügend gereinigt werden.

Die Diazobanden aller 2-[Diazo-acyl-methyl]-pyridinium-perchlorate (**11a–e**) sind gegenüber denen der aromatischen Diazoniumsalze (um 4,4  $\mu$ ) ins Längerwellige verschoben und liegen im gleichen Bereich wie die des diazotierten *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamins (2151 bzw. 2141/ $\text{cm}^{-1}$ )<sup>13</sup>, was durch eine starke Anteiligkeit der Grenzformel **A** gedeutet werden kann<sup>14</sup>. Inwieweit dieses die Auffassung der Perchlorate, die ja nur durch mehrere Grenzformeln zu beschreiben sind, als nicht aromatische Diazoniumsalze (**B** bzw. **C**) verbietet, sei dahingestellt<sup>15</sup>.

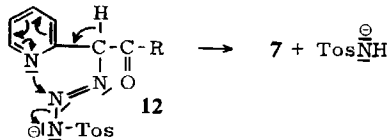
<sup>13</sup>) K. B. Whetsel, G. F. Hawkins und F. E. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3360 (1956).

<sup>14</sup>) E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **617**, 11 (1958), und zwar S. 12.

<sup>15</sup>) S. hierzu H. Reimlinger, Angew. Chem. **75**, 788 (1963) und Chem. Ber. **97**, 3493 (1964).

**11a–e** sind äußerst solvolyseempfindlich: Bereits beim Behandeln mit Äthanol oder Wasser schieden sich unter Ringschluß die farblosen Triazole **7a–e** ab (**11** → **6** → **7**). Die offenkettigen isomeren Diazoketone **6a–e**, die zunächst entstehen sollten, ließen sich also nicht fassen. Von einem echten Gleichgewicht zwischen der Triazolopyridin- und der Pyridyl-(2)-diazoketon-Form kann also keine Rede sein (s. auch l. c. <sup>1)</sup>).

Der Diazoimin-Triazol-Ringschluß kann als intramolekulare 1.3-dipolare Cycloaddition<sup>16)</sup> des Azeniumcarbeniat-Dipols **6** (Grenzformel **B**) an die Azomethin-Bindung des Pyridinkernes aufgefaßt werden. Nimmt man an, daß z. B. auch bei der Diazogruppenübertragung<sup>17)</sup> auf die Acyl-pyridyl-(2)-methane (**4**) zunächst die Diazoderivate **6** entstehen, so wäre es bei deren „Cyclisierungsfreudigkeit“ verständlich, daß sie nicht als Zwischenstufen faßbar sind. Allerdings wäre die Ringschlußreaktion gemäß Formelbild **12** auch ohne Auftreten einer Diazoketonstufe denkbar<sup>18)</sup>. Eine Entscheidung zugunsten eines Reaktionsablaufes läßt sich nicht treffen, da die Isolierung von Zwischenstufen bisher nicht gelang.



Die Diazogruppenübertragung auf  $\beta$ -Keto-imine, bei denen die Azomethin-Bindung exocyclisch liegt, verläuft ebenfalls unter Triazol-Ringschluß und wird zur Zeit noch untersucht<sup>19)</sup>.

Herrn Prof. Dr. *B. Eistert* danken wir für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Herrn *J. Müller* haben wir für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. *W. Marks* und Herrn *K. Schäfer* für die Durchführung der Elementaranalysen zu danken.

<sup>16)</sup> Zusammenfassung *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 und 742 (1963).

<sup>17)</sup> Über die mechanistischen Möglichkeiten s. l. c. <sup>4)</sup>.

<sup>18)</sup> Im Falle der Umsetzung des Phenyl-pyridyl-(2)-ketons und des Dipyridyl-ketons mit Tosylhydrazid konnte gezeigt werden, daß die Triazolbildung nicht über die Diazostufe verläuft. *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **97**, 3493 (1964).

<sup>19)</sup> Diplomarb. *F. Menz*, Univ. des Saarlandes 1966.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Beckman IR-4, die UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Beckman DK-1 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *W. Walisch*<sup>20)</sup> durchgeführt.

*Herstellung der aktiven Methylenverbindungen:* Alle Pyridyl-(2)-, [6-Methyl-pyridyl-(2)]- und Chinolyl-(2)-acyl-methane (ausgenommen Chinolyl-(2)-butyryl-methan) sind bereits durch Kondensation entsprechender Lithiumalkyle mit Carbonsäureestern hergestellt worden<sup>21, 22)</sup>. Die als Öle beschriebenen [6-Methyl-pyridyl-(2)]-nicotinoyl-methan und [6-Methyl-pyridyl-(2)]-thenoyl-(2)-methan kristallisieren nach einigem Kühlen auf 0° und schmelzen nach Abpressen auf Ton bei 47° bzw. 40–41°. Ebenso kristallisiert Chinolyl-(2)-isobutyryl-methan beim Kühlen der Ätherlösung auf –20°, wobei gelbe Nadeln vom Schmp. 34–36° erhalten werden.

*Chinolyl-(2)-butyryl-methan* wurde nach der in Lit.<sup>7)</sup> angegebenen allgemeinen Vorschrift aus *Chinaldyl-lithium* und *Buttersäure-methylester* hergestellt. Bei gleichem Ansatz wurden 25.8 g (60%) orangefarbenes Öl vom Sdp.<sub>0.3</sub> 120–125° erhalten, das beim Aufbewahren bei 0° vollständig kristallisierte. Aus Äther bei –20° erhält man gelborange Kristalle vom Schmp. 32–33°.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO (213.3) Ber. C 78.86 H 7.09 N 6.57 Gef. C 78.6 H 7.10 N 6.6

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Triazole 7a–e, 7g, 8a, b, d und 9a–g aus entsprechenden Methylenverbindungen und Tosylazid in Äthanol/Kaliumäthylat:* Zur Lösung von 0.4 g Kalium in 30 ccm Äthanol gibt man 0.01 Mol der *Methylenverbindung*, die sich darin mit gelb bis orangeroter Farbe löst. Es wird magnetisch im 20°-Wasserbad gerührt und in einigen Min. tropfenweise mit 2.2 g (etwa 10% Überschuß) *Tosylazid*<sup>23)</sup> versetzt, wobei man darauf achtet, daß die Reaktionstemperatur nicht über +30° ansteigt. In fast allen Fällen entsteht bereits während der Azidzugabe ein farbloser, zuweilen gelblicher Kristallbrei, der 30 Min. im 20°-Bad gerührt wird. Man tropft 40–50 ccm Wasser zu, saugt nach 10 Min. ab, wäscht mit etwas Wasser/Äthanol (1 : 1) nach und trocknet die rohen Triazole bei 50°/60 Torr.

Im Falle von **7b**, **7c** und **8a** verwendet man bei sonst gleicher Ausführung 15 ccm Äthanol zur Bereitung der Kaliumäthylatlösung und verdünnt im Falle des letzteren nur mit 25 ccm Wasser. Schließlich setzt man bei der Darstellung von **8d** 80 ccm Wasser zum Reaktionsgemisch zu.

Alle Ausbeuten, Schmelzpunkte, zum Umkristallisieren geeigneten Lösungsmittel und Elementaranalysen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

*Herstellung der Triazole 7d, 7f, 8c und 9d aus entsprechenden Methylenverbindungen und Tosylazid in Dimethylformamid/Piperidin:* 0.01 Mol entsprechender *Methylenverbindungen* werden in einem Gemisch aus 30 ccm Dimethylformamid und 1.7 g (0.02 Mol) Piperidin gelöst und im 20°-Bad magnetisch gerührt. Zur gelborangefarbenen Lösung tropft man 2.2 g (etwa 10% Überschuß) *Tosylazid*<sup>23)</sup>, so daß die Reaktionstemperatur nicht über +30° ansteigt, wobei sich im Falle von **7d** und **9d** kristalline Produkte (wahrscheinlich entsprechende

<sup>20)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>21)</sup> *R. P. Zelinski* und *M. Benilda*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 696 (1951).

<sup>22)</sup> *N. N. Goldberg* und *R. Levine*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5217 (1952); s. auch l. c.<sup>7)</sup>.

<sup>23)</sup> *Th. Curtius*, J. prakt. Chem. [2] **125**, 303 (1930); s. auch *W. von E. Doering* und *C. H. De Puy*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 (1953).



Tab. 2. *ν*-Triazolol[3,4-*q*]pyridine und -chinoline

Triazol Nr.	Ausb. [%]	Aussehen (Umkristalli- siert aus)	Schmp. [°C]	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	IR-Banden (KBr) im Doppel- bindungsbereich [cm <sup>-1</sup> ]	UV-Absorption in Methanol λ <sub>max</sub> [mμ] (ε · 10 <sup>-3</sup> )
<b>7a</b>	50	farblose Kristalle (Äthanol)	157–158	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O (161.2)	Ber. 59.62 4.38 26.07 Gef. 60.0 4.36 26.2	1667 st <sup>a</sup> 1634 st 1520 st	247 (3.8) Schulter; 254 (4.4); 287 (11.2); 305 (13.65)
<b>7b</b>	79	farblose Kristalle (Äthanol)	98	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O (189.2)	Ber. 63.47 5.86 22.21 Gef. 63.6 5.90 21.9	1672 st 1634 m 1522 st	249 (3.75) Schulter; 255 (4.3); 287 (10.85); 305 (12.9)
<b>7c</b>	90	farblose Nädelchen (Äthanol/Wasser)	95–96	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (203.2)	Ber. 65.00 6.45 20.68 Gef. 65.3 6.53 20.5	1659 st 1637 m 1517 st	248 (3.75) Schulter; 256 (4.35); 288 (10.95); 307 (13.3)
<b>7d</b>	94 84 <sup>b</sup>	farblose Nädelchen ( <i>n</i> -Butanol oder Äthanol)	215	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (213.2)	Ber. 61.96 3.31 19.71 Gef. 62.1 3.36 19.6	1640 u. 1629 st (aufgespalt. Bande) 1560 m 1520 st	222 (15.0); 282 (9.15); 292 (10.0); 332 (25.1)
<b>7e</b>	88	farblose Nadeln (Äthanol)	111–112 <sup>c</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O (223.2)	Ber. 69.92 4.08 18.82 Gef. 70.1 4.10 18.6	1650 st 1603 m 1585 m 1520 st	217 (17.7); 256 (8.85); 292 (10.65) Schulter; 319 (19.25)

<b>7f</b>	72 <sup>b)</sup>	gelbstichige Nadeln (Äthanol)	153 <sup>d)</sup>	$C_{12}H_8N_4O$ (224.2)	Ber. 64.28 3.60 24.99 Gef. 64.2 3.52 25.0	1658 st 1631 m 1585 s 1572 s 1515 st	216 (15.45) Schuler; 269 (6.15); 322 (18.2)
<b>7g</b>	57	farblose Nadelchen (Äthanol)	134—135	$C_{12}H_8N_4O$ (224.2)	Ber. 64.28 3.60 24.99 Gef. 64.3 3.58 25.3	1640 st 1591 st 1510 st	222 (16.35) Schuler; 269 (5.55); 279 (5.65); 293 (7.4) Schuler; 322 (19.25)
<b>8a</b>	84	farblose Nadeln (Äthanol)	147—148	$C_9H_9N_3O$ (175.2)	Ber. 61.70 5.18 23.99 Gef. 61.5 5.15 23.9	1669 st 1642 m 1558 s 1531 st	219 (16.6); 245 (2.2); 252 (2.5); 309 (17.15)
<b>8b</b>	77	farblose Blättchen (n-Butanol)	183	$C_{12}H_9N_3O_2$ (227.2)	Ber. 63.43 4.00 18.49 Gef. 63.3 3.99 18.6	1645 m 1616 st 1555 m 1530 st	226 (13.1); 281 (10.05); 291 (9.95); 339 (26.0)
<b>8c</b>	88 <sup>b)</sup>	farblose Blättchen (n-Butanol)	150	$C_{12}H_9N_3OS$ (243.3)	Ber. 59.24 3.73 17.27 Gef. 59.3 3.68 17.2	1642 m 1598 st 1528 st	221 (11.15) Schuler; 274 (9.1) Schuler; 280 (9.4); 292 (9.7); 340 (24.6)
<b>8d</b>	75	farblose Nadeln (Äthanol)	160	$C_{13}H_{10}N_4O$ (238.2)	Ber. 65.53 4.24 23.52 Gef. 65.5 4.26 23.3	1650 st 1590 m 1531 st	227 (15.35); 269 (5.4); 278 (5.35); 291 (6.4); 329 (21.6)
<b>9a</b>	85	farblose Nadeln (Äthanol)	170	$C_{12}H_9N_3O$ (211.2)	Ber. 68.23 4.30 19.90 Gef. 68.5 4.34 19.8	1678 st 1616 st 1553 st	228 (15.35); 253 (17.0); 261 (11.4) Schuler; 281 (7.15) Schuler; 290 (11.9); 301 (15.25); 323 (16.3); 335 (14.0)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Triazol Nr.	Ausb. [%]	Aussehen (Umkristallisiert aus)	Schmp. [°C]	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	IR-Banden (KBr) im Doppel- bindungsbereich [cm <sup>-1</sup> ]	UV-Absorption in Methanol $\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ] ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )
9b	88	farblose Nädelchen (Äthanol)	137—138	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (239.3)	Ber. 70.27 5.48 17.56 Gef. 70.2 5.55 17.4	1667 st 1610 st 1546 st	229 (15.1); 253 (17.0); 262 (11.25) Schulter; 281 (7.35) Schulter; 291 (11.95); 302 (15.25); 323 (16.3); 336 (13.85)
9c	87	farblose Nädelchen (Äthanol)	127 <sup>a)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (239.3)	Ber. 70.27 5.48 17.56 Gef. 70.4 5.41 17.6	1674 st 1613 st 1550 st	229 (14.5); 253 (16.5); 262 (11.0) Schulter; 281 (7.0) Schulter; 290 (11.65); 302 (14.85); 323 (15.85); 336 (13.5)
9d	90 83 <sup>b)</sup>	farblose Blättchen (Dimethyl- formamid)	215	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (263.2)	Ber. 68.44 3.45 15.97 Gef. 68.2 3.36 15.7	1629 u. 1618 st (aufgespalt. Bande) 1565 m	240 (16.3); 249 (16.1); 299 (11.15) Schulter; 312 (16.2); 337 (31.3); 347 (27.25) Schulter
9e	85	farblose Nädelchen (Dimethyl- formamid)	213	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS (279.3)	Ber. 64.49 3.25 15.04 Gef. 64.6 3.19 15.2	1621 u. 1608 st (aufgespalt. Bande) 1550 st 1517 m	301 (10.0) Schulter; 314 (14.85); 337 (32.1); 353 (29.95) $\rho$
9f	65	farblose Nadeln (n-Butanol)	213	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O (274.3)	Ber. 70.06 3.68 20.43 Gef. 70.2 3.66 20.1	1651 st 1614 st 1592 st 1553 st	239 (23.95); 296 (9.3) Schulter; 309 (14.35) Schulter; 332 (26.15); 344 (22.85)
9g	85	farblose Nadeln (Äthanol)	167—168 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O (273.3)	Ber. 74.71 4.06 15.37 Gef. 74.5 4.06 15.1	1646 st 1616 m 1601 m 1581 s 1550 st	249 (22.1); 295 (11.7) Schulter; 307 (15.75); 330 (23.45); 340 (19.9) Schulter

<sup>a)</sup> Geschätzte Intensitäten, st = stark, m = mittel, s = schwach. <sup>b)</sup> Diazogruppenübertragung in Dimethylformamid/Piperidin. <sup>c)</sup> Lit. 11); 109°. <sup>d)</sup> Lit. 9, 10); 151°.

<sup>e)</sup> In Lit. 2) irrtümlich mit 157—158° angegeben. <sup>f)</sup> Messung in Dimethylformamid wegen der geringen Löslichkeit in Methanol. <sup>g)</sup> Lit. 11); 162°.

Triazole) abzuscheiden beginnen. Nach 30 Min. Rühren werden 40 ccm Wasser zugetropft (im Falle **9d** nur 30 ccm), die abgeschiedenen Triazole nach dem Absaugen mit Äthanol/Wasser (1 : 1) gewaschen und bei 50°/60 Torr getrocknet.

Ausbeuten, Schmelzpunkte, zum Umkristallisieren geeignete Lösungsmittel und Elementaranalysen s. Tab. 2.

*Ringaufspaltung der  $\nu$ -Triazolo[3.4-*a*]pyridine mit Perchlorsäure*

*2-[ $\alpha$ -Diazo-acetonyl]-pyridinium-perchlorat (11a):* 2.0 g reines Triazol **7a** werden durch Erwärmen in 15 ccm absol. Dioxan gelöst und rasch auf +45° abgekühlt. Unter gelegentlicher Kühlung werden 10 ccm 60-proz. Perchlorsäure zugetropft, wobei obige Temperatur nicht überschritten werden soll. Das sich noch während der Perchlorsäurezugabe abscheidende Pyridiniumsalz **11a** wird 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, nach Zugabe von 10 ccm absol. Äther abgesaugt, mit absol. Dioxan, dann Äther gewaschen und bei 50°/60 Torr getrocknet. Ausb. 2.7 g (83%) gelbe Kristalle (Zers.-P. 131°), die noch mit absol. Äther ausgekocht werden. Zers.-P. 132° (zuerst Gasentwicklung, dann explosionsartige Zers.).

$C_8H_8N_3O]ClO_4$  (261.6) Ber. C 36.72 H 3.08 N 16.06  
Gef. C 36.5 H 2.96 N 15.9  
Mol.-Gew. 265 und 267

Zur Bestimmung der Molekulargewichte wurden etwa 100-mg-Proben der Perchlorate **11a—e** in 20 ccm Wasser suspendiert und ungeachtet der sich abscheidenden Triazole mit *n*/10 NaOH gegen „Tachiro“ titriert.

*2-[2-Oxo-1-diazo-pentyl]-pyridinium-perchlorat (11b):* 1.0 g analysenreines Triazol **7b** in 3 ccm absol. Dioxan werden tropfenweise mit 3 ccm 60-proz. Perchlorsäure versetzt, wobei unter Temperaturanstieg auf etwa +55° eine gelbe Lösung entsteht. Da leichte Gasentwicklung einsetzt, wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Spatel angerieben, worauf Kristallabscheidung einsetzt. Nach 5 Min. werden 5 ccm absol. Äther zugesetzt, 20 Min. gerührt, abgesaugt, mit absol. Dioxan, dann Äther gewaschen und bei 50°/60 Torr getrocknet. Ausb. 0.75 g (49%) gelbe Kriställchen vom Zers.-P. 117—118°, der sich auch nach Auskochen mit absol. Äther nicht mehr ändert.

$C_{10}H_{12}N_3O]ClO_4$  (289.7) Ber. C 41.46 H 4.18 N 14.51  
Gef. C 41.4 H 4.18 N 14.2  
Mol.-Gew. 291 und 294 (s. **11a**)

*2-[2-Oxo-1-diazo-3.3-dimethyl-butyl]-pyridinium-perchlorat (11c):* Die Lösung von 4.0 g analysenreinem Triazol **7c** in 10 ccm absol. Dioxan wird bei Kühlen unter fließendem Wasser tropfenweise mit 8 ccm 60-proz. Perchlorsäure versetzt und die gelborange Lösung 15 Min. bei Raumtemperatur belassen. Während des Zutropfens von 25 ccm absol. Äther wird angerieben und das abgeschiedene Pyridiniumsalz **11c** nach einigem Rühren abgesaugt. Waschen mit absol. Dioxan, dann mit viel absol. Äther und Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr liefert 2.8 g (47%) kleine gelbe Blättchen vom Zers.-P. 117—118°. Nach Auskochen mit absol. Äther steigt dieser auf 119—120° an.

$C_{11}H_{14}N_3O]ClO_4$  (303.7) Ber. C 43.50 H 4.65 N 13.83  
Gef. C 43.4 H 4.63 N 13.7  
Mol.-Gew. 304 und 306 (s. **11a**)

*2-[Diazo-(furoyl-(2))-methyl]-pyridinium-perchlorat (11d):* 1.5 g fein gepulvertes analysenreines Triazol **7d** werden in 15 ccm absol. Dioxan suspendiert, im 20°-Wasserbad magnetisch gerührt und tropfenweise mit 10 ccm 60-proz. Perchlorsäure versetzt, wobei sich die Reaktionstemperatur zwischen +30 und +35° bewegen soll. Im Laufe von 15 Min. beginnt sich das Perchlorat **11d** aus der gelben Lösung abzuscheiden (gegebenenfalls anreiben). Nach Zusatz

von 15 ccm absol. Äther wird abgesaugt, mit absol. Dioxan, dann Äther nachgewaschen und bei 50°/60 Torr getrocknet. Ausb. 1.05 g (48%) intensiv gelbes Kristallpulver, das noch mit absol. Äther ausgekocht wird. Zers.-P. 137° (zuerst Gasentwicklung, dann explosionsartige Zers.).

$C_{11}H_8N_3O_2]ClO_4$  (313.7) Ber. C 42.12 H 2.57 N 13.40  
Gef. C 41.9 H 2.41 N 12.9  
Mol.-Gew. 314 und 316 (s. 11a)

2-[ $\alpha$ -Diazo-phenacyl]-pyridinium-perchlorat (11e): 2.2 g reines Triazol 7e werden bei leichtem Erwärmen in 12 ccm absol. Dioxan gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur tropfenweise mit 6 ccm 60-proz. Perchlorsäure versetzt. Die unter leichter Selbsterwärmung gelb werdende Lösung wird nur kurz gekühlt, wenn Gasentwicklung einsetzt. Man rührt 45 Min. magnetisch und reibt beim Ausbleiben der Kristallisation des Perchlorates 11e einige Male an. Nach Absaugen wird gut mit absol. Dioxan gewaschen, dann mit absol. Äther ausgekocht und bei 50°/60 Torr getrocknet. Ausb. 1.8 g (56%) gelborange Kriställchen vom Zers.-P. 139° (explosionsartig).

$C_{13}H_{10}N_3O]ClO_4$  (323.7) Ber. C 48.24 H 3.12 N 12.98  
Gef. C 47.8 H 3.00 N 12.9  
Mol.-Gew. 322 und 325 (s. 11a)

Hydrolyse der 2-[Diazo-acyl-methyl]-pyridinium-perchlorate (11a–e) zu entsprechenden Triazolen (7a–e): Jeweils 0.5 g der Pyridinium-perchlorate 11a–e werden in 5 ccm Äthanol suspendiert, wobei bereits unter Verschwinden der gelben Farbe die Abscheidung der Triazole 7a–e einsetzt. Zur Vervollständigung der Kristallisation werden 10 ccm Wasser zugetropft und 15 Min. bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Nach Absaugen wird bei 50°/60 Torr getrocknet. Alle Ausbeuten liegen zwischen 75 und 95%. Umkristallisieren erfolgt aus den in Tab. 2 angegebenen Lösungsmitteln, die Identifizierung mit den bei der Diazogruppenübertragung erhaltenen Triazolen durch Misch-Schmelzpunkte.

[112/66]