

Leonhard Birkofer und Peter Wegner

Isomere *N*-Acetyl-1.2.3-triazole¹⁾

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln²⁾

(Eingegangen am 5. Mai 1967)

Durch Acetylierung der 1.2.3-Triazole **20**—**25** und der *N*²-Trimethylsilyl-1.2.3-triazole **1**—**6** mit Acetylchlorid entstehen die *N*¹-Acetylverbindungen **7**—**12**, die sich bei höheren Temperaturen teils quantitativ, teils bis zu einem Gleichgewicht in *N*²-Acetyl-triazole (**13**—**18**) umlagern. Beim Erhitzen von Triazolen mit Acetanhydrid entstehen direkt die *N*²-Acetyl-triazole. Die NMR- und IR-Spektren wurden gemessen. Die Struktur des 1.2.3-Triazols wird diskutiert.

Bisher sind in der Literatur nur einige „*N*-acylierte“ 1.2.3-Triazole beschrieben, bei denen aber die Stellung des Acylrestes nicht diskutiert wurde^{3,4)}. In einer früheren Mitteilung berichteten wir erstmalig über die Darstellung isomerer *N*-Acetyl-1.2.3-triazole⁵⁾. Die ergebnisreiche Synthese von Triazolen aus Trimethylsilyl-azid und Acetylenen durch 1.3-dipolare Cycloaddition⁵⁾ erlaubte es uns, die Acylierung, speziell die Acetylierung, an einer größeren Zahl von in 4- bzw. 4.5-Stellung substituierten Triazolen zu untersuchen.

Zur Herstellung isomerer *N*-Acetyl-triazole haben wir folgende drei Methoden angewandt:

- a) Umsetzung der entsprechenden *N*-TMS-Triazole⁶⁾ mit Acetylchlorid in der Kälte⁷⁾,
- b) Erhitzen der Triazole mit Acetanhydrid⁸⁾ und
- c) Reaktion der Triazole mit Acetylchlorid in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln⁹⁾.

1. Herstellung der Ausgangssubstanzen

Die silylierten Triazole **3**—**6** wurden durch Cycloaddition aus Trimethylsilyl-azid und den entsprechenden Acetylenen gewonnen⁵⁾. Der TMS-Rest läßt sich durch Eintropfen in Wasser oder Alkohol (allgemein protonenhaltigen Lösungsmitteln)

1) XXXIV. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XXXIII. Mitteil.: L. Birkofer, F. Müller und W. Kaiser, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2781.

2) Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 5 Köln, Zulpicher Straße 47.

3) R. Hüttel und J. Kratzer, Chem. Ber. 92, 2014 (1959); H. v. Pechmann, Liebigs Ann. Chem. 262, 265, 323 (1891).

4) M. Ruccia, Ann. chimica applicata [Rom] 50, 1363 (1960); C. A. 55, 8394 (1961).

5) L. Birkofer und P. Wegner, Chem. Ber. 99, 2512 (1966).

6) Die Abkürzung TMS wird für Trimethylsilyl verwendet.

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

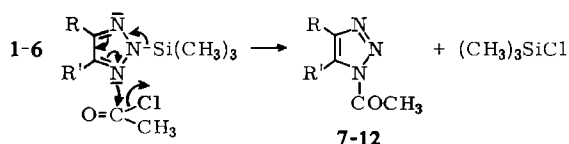
8) G. S. Reddy, L. Mandell und J. H. Goldstein, J. chem. Soc. [London] 1963, 1414.

9) Th. Wieland und G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 (1953).

praktisch momentan und quantitativ unter Bildung von **22–25** entfernen. 1.2.3-Triazol (**20**) und 4-Methyl-1.2.3-triazol (**21**)¹⁰⁾ wurden ausgehend von Propiol- bzw. Tetrolsäure synthetisiert. Diese Säuren wurden mit *N*-TMS-Acetamid in die Silylester übergeführt. Cycloaddition mit Trimethylsilylazid, anschließende Hydrolyse und Decarboxylierung der entstandenen Triazol-carbonsäuren-(5) liefert die Heterocyklen **20** und **21** mit 90–95% Ausbeute. Deren Silylierung zu *N*²-TMS-Triazol (**1**) und *N*²-TMS-4-Methyl-triazol (**2**) gelingt durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan/Triäthylamin in Benzol.

2. Reaktion silylierter 1.2.3-Triazole mit Acetylchlorid

In silylierten Triazolen ist der Silylrest ausnahmslos an das *N*²-Atom des Fünfringes gebunden. Zur Strukturbestimmung hatten wir die IR- und NMR-Spektren, die Siedepunkte und besonders die Dipolmomente herangezogen⁵⁾. Die von uns zunächst offengelassene Struktur des *N*-TMS-Triazols (**1**) ist ebenfalls mit der Annahme einer reinen *N*²-Verbindung zu vereinbaren. Insbesondere der niedrige Siedepunkt (Sdp.₇₆₀ 147°) und das NMR-Spektrum (keine Aufspaltung der aromatischen Protonen H⁴ und H⁵ im Temperaturbereich von –70 bis +37°) sind Beweise für die hohe Symmetrie. Setzt man silylierte Triazole in Benzol mit Acetylchlorid um, so erfolgt in der Kälte schnelle Reaktion nach folgendem Schema:

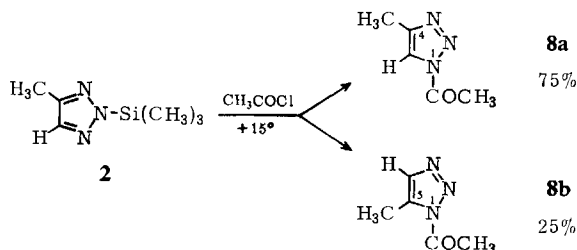


	R	R'	
1	H	H	7
2	CH ₃	H	8a und 8b } in 9a und 9b } 8b, 9b u. 10b 10a und 10b } sind R u. R' vertauscht
3	n-C ₃ H ₇	H	
4	n-C ₄ H ₉	H	
5	C ₆ H ₅	H	11
6	CH ₃	CH ₃	12

Durch nucleophilen Angriff des *N*¹- (bzw. *N*³-)Atoms auf den Carbonylkohlenstoff des Acetylchlorids bilden sich die entsprechenden *N*¹-Acetyl-triazole **7–12**. Im *N*²-TMS-Triazol (**1**) und *N*²-TMS-4.5-Dimethyl-triazol (**6**) sind *N*¹ und *N*³ äquivalent, bei den in 4-Stellung monosubstituierten Silyltri唑en besteht daneben die Möglichkeit der Bildung der 1.5-Produkte (identisch mit den 3.4-Verbindungen) **8b–10b** durch nucleophilen Angriff der *N*³-Atome. Die Konkurrenz zwischen diesen beiden Stickstoffatomen ist am ausgeglichensten in **2**; im *N*²-TMS-4-*n*-Propyl-triazol (**3**) und *N*²-TMS-4-*n*-Butyl-triazol (**4**) wird die zunehmende sterische Abschirmung des *N*³-Atoms durch die β-Wasserstoffatome der Alkylgruppen in 4-Stellung bemerkbar. Dementsprechend sinken die Ausbeuten von 25% **8b** über 15% **9b** auf 10% **10b**. Die Werte gelten für die Reaktionstemperatur +15°; bei –10° ist der *N*³-Stickstoff

¹⁰⁾ R. Hüttel und G. Welzel, Liebigs Ann. Chem. **593**, 207 (1955).

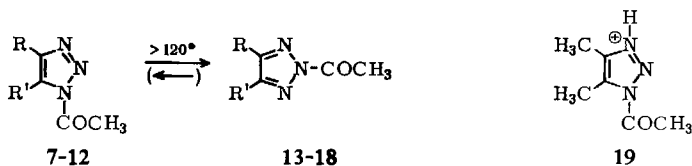
noch weniger konkurrenzfähig. Die Anwesenheit zweier *N*¹-Acetyl-Verbindungen (**8a–10a** und **8b–10b**) gibt sich im NMR-Spektrum durch das Auftreten von 2 Acetylsignalen und zwei Absorptionen im Bereich 2.0–2.7 τ zu erkennen (s. Tab. 3). Die Zuordnung der zwei Signale im Bereich 2.0–2.7 τ basiert auf der Tatsache, daß in **8b–10b** das Proton H⁴ durch die Nachbarschaft des elektronenreichen N³-Atoms bei höchstem Feld absorbiert. Wiederholte Integrationen dieser Signale liefert die prozentuale Zusammensetzung.



Diese Herstellungsmethode, für die ein synchroner cyclischer Mehrzentrenprozeß anzunehmen ist, zeichnet sich durch kurze Reaktionszeiten aus. Man läßt zu dem in Benzol gelösten *N*-TMS-Triazol die äquimolare Menge Acetylchlorid tropfen und entfernt nach einiger Zeit das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylchlorosilan i. Vak. Es muß unter Bedingungen gearbeitet werden, unter denen eine Acylgruppenwanderung ausgeschlossen ist: also absolut trocken und säurefrei.

3. Acylgruppenwanderung unter Bildung von *N*²-Acetyl-1.2.3-triazolen

Die aus den Silylverbindungen gewonnenen *N*¹-Acetyl-triazole **7–12** lagern sich beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°, teilweise auch schon nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur, in die entsprechenden *N*²-Acetyl-derivate **13–18** um. Diese Substituentenwanderung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in **13–18** die sterische Behinderung auf ein Mindestmaß reduziert ist.



	R	R'	
7	H	H	13
8	CH ₃	H	14
9	n-C ₃ H ₇	H	15
10	n-C ₄ H ₉	H	16
11	C ₆ H ₅	H	17
12	CH ₃	CH ₃	18

Wir fanden, daß die Acylgruppenwanderung schon in der Kälte stattfindet, wenn man zu der Lösung eines *N*¹-Acetyl-triazols (IR-spektroskopisch verfolgt am Beispiel **12**) in Tetrachlorkohlenstoff geringe Mengen wasserfreier Säuren (Essigsäure oder

Trichloressigsäure) gibt. Dabei entsteht durch Addition eines Protons an einen basischen Aza-Stickstoff von **12** das Kation **19**. In **19** ist die Elektronegativität dieses Stickstoffatoms durch die Positivierung beträchtlich erhöht und damit der Elektronensog an der Carbonylgruppe verstärkt. Dies führt zu leichter Abspaltung des Acylrestes. Hieraus erklärt sich auch die begrenzte Haltbarkeit der *N*¹-Acetyl-triazole, da infolge der Hydrolyse-Empfindlichkeit stets spurenweise Essigsäure vorhanden ist.

Bei höheren Temperaturen macht sich jedoch die rückläufige Umlagerung der *N*²-Acetyl-triazole in die energiereicheren *N*¹-Verbindungen störend bemerkbar. Die Destillation liefert deshalb ein Isomerengemisch, in dem zwar die in *N*²-Stellung acetylierten Heterocyclen überwiegen, aber doch beträchtliche Mengen der *N*¹-Isomeren enthalten sind. Wir haben den Anteil der Isomeren NMR-spektroskopisch durch wiederholte Integration der Spektren bestimmt, da alle in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen in 5-Stellung ein Proton (**12** und **18** eine Methylgruppe) besitzen, dessen chemische Verschiebung bei den Isomeren differiert. Im gleichen Maße kann das Verhältnis der Acetylsignale zur Auswertung herangezogen werden (siehe auch Tab. 3).

Tab. 1. Gleichgewichtsgemisch der *N*²-Acetyl-triazole¹¹⁾

-1.2.3-triazol	% <i>N</i> ¹ -Subst.	% <i>N</i> ² -Subst.
<i>N</i> ² -Acetyl- (13)	18—22	78—82
4-Methyl- <i>N</i> ² -acetyl- (14)	9—11	89—91
4-Propyl- <i>N</i> ² -acetyl- (15)	11	89
4-Butyl- <i>N</i> ² -acetyl- (16)	12	88
4-Phenyl- <i>N</i> ² -acetyl- (17)	12—14	86—88
4.5-Dimethyl- <i>N</i> ² -acetyl- (18)	—	100

Aus den hauptsächlich **13** bzw. **17** enthaltenden Isomerengemischen lassen sich das reine *N*²-Acetyl-triazol bzw. das reine 4-Phenyl-*N*²-acetyl-triazol durch Umkristallisation aus Äther bzw. Tetrachlorkohlenstoff gewinnen. Beim Erhitzen auf 100 bzw. 130° bilden sich wieder obige Gleichgewichtsgemische (Tab. 1).

Die IR-Spektren¹²⁾ enthalten neben der Carbonylbande (Tab. 2) und der C—N-Bande (um 1250/cm) zwei weitere analytisch wertvolle Absorptionen: die γ C—H-Schwingung im Bereich 1017—1048/cm und die planare Ringgerüstschwingung. Die letztgenannte Bande ist von großer Intensität und Lagekonstanz. Die *N*¹-Acetyl-Isomeren **7—12** absorbieren zwischen 934—955/cm, die *N*²-Acetyl-derivate **13—18** zwischen 923—932/cm.

Während die CO-Bande bei *N,N*-disubstituierten Amidin infolge der Amidresonanz um 1650/cm liegt¹³⁾, ist sie durch die aromatische Natur der heterocyclischen Fünfringe beträchtlich nach höheren Wellenzahlen verschoben. Eine die C=O-

¹¹⁾ Im folgenden werden auch die Verbindungen als „*N*²-Acetyl-triazole“ bezeichnet, die wie **13—17** in Wirklichkeit ein Isomerengemisch sind.

¹²⁾ E. Borello und A. Zecchina, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1703 (1963); C. N. R. Rao und R. Venkataraghavan, Canad. J. Chem. **42**, 43 (1964).

¹³⁾ L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, S. 205, 209, 212, Methuen and Co. Ltd., London 1962.

Bindung schwächende Amidresonanz kann hier nicht mehr auftreten, weil das einsame N-Elektronenpaar in das Resonanzsystem der Ringe einbezogen ist. Die aufgefundenen Werte liegen zwischen den von *Otting*¹⁴⁾ gemessenen Wellenzahlen für *N*-Acetyl-imidazol (ν_{CO} : 1747/cm) und *N*-Acetyl-tetrazol (1779/cm).

Tab. 2. Lage der Carbonylschwingung der Acetyl-triazole, aufgenommen in 10–20proz. CCl₄-Lösung

Acetylverbindung von	<i>N</i> ¹ -Acetyl- [cm ⁻¹]	<i>N</i> ² -Acetyl- [cm ⁻¹]
1.2.3-Triazol	1762	1780
4-Methyl-1.2.3-triazol	1761	1771
4-Propyl-1.2.3-triazol	1759	1769
4-Butyl-1.2.3-triazol	1758	1769
4-Phenyl-1.2.3-triazol	1760	1771
4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol	1755	1765

Tab. 3. NMR-Spektren der *N*-Acetyl-triazole (die chemischen Verschiebungen von 14–16 sind den Spektren der Isomerengemische entnommen)

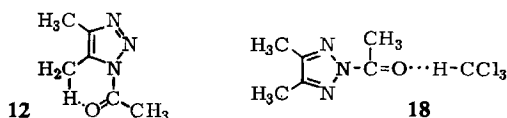
<i>N</i> -Acetyl-triazol	τ_4	τ -Werte τ_5	τ_{COCH_3}	$J_{4,5}$
7 (<i>N</i> ¹ -Acetyl)	2.32	1.72	7.13	1.3 Hz
13 (<i>N</i> ² -Acetyl)	2.12	2.12	7.24	
8a (<i>N</i> ¹)	(7.62)	2.02	7.18	1.0 Hz
8b (<i>N</i> ¹)	2.60	(7.47)	7.16	1.0 Hz
14 (<i>N</i> ²)	(7.62)	2.32	7.29	
9a (<i>N</i> ¹)	(komp.)	2.06	7.18	0.7 Hz
9b (<i>N</i> ¹)	2.61	(komp.)	7.15	
15 (<i>N</i> ²)	(komp.)	2.38	7.30	
10a (<i>N</i> ¹)	(komp.)	2.05	7.19	0.7 Hz
10b (<i>N</i> ¹)	2.61	(komp.)	7.16	
16 (<i>N</i> ²)	(komp.)	2.35	7.30	
11 (<i>N</i> ¹)	(2.00–2.75)	1.66	7.13	
17 (<i>N</i> ²)	(2.07–2.77)	2.00	7.24	
12 (<i>N</i> ¹)	(7.76)	(7.57)	7.22	
18 (<i>N</i> ²)	(7.75)	(7.75)	7.40	

Lösungsmittel CCl₄; Standard Si(CH₃)₄.

Bei der Betrachtung der Tab. 2 und 3 fällt auf, daß im Vergleich zu den *N*²-Acetyl-triazolen bei allen *N*¹-Acetylverbindungen der Substituent an C-5 bei tieferem Feld absorbiert und die Carbonylbande nach tieferen Wellenzahlen verschoben ist. Deshalb ist die Annahme einer Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem Substituenten

¹⁴⁾ *W. Otting*, Chem. Ber. **89**, 1940 (1956).

an C-5 gerechtfertigt. Wahrscheinlich kommt ein Teil des „down-shifts“ durch die paramagnetische Anisotropie der CO-Doppelbindung zustande. Einen Hinweis auf das Vorhandensein einer Art „Wasserstoffbrücke“ zwischen der Carbonylgruppe und dem Substituenten an C-5 könnte man aus der Frequenzlage der CO-Bande in verschiedenen Lösungsmitteln entnehmen. Denn beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Chloroform als Lösungsmittel absorbiert die CO-Gruppe im IR-Spektrum in **12** und **11** an der gleichen Stelle, sie erfährt dagegen in **18** und **17** eine Verschiebung nach niederen Frequenzen:



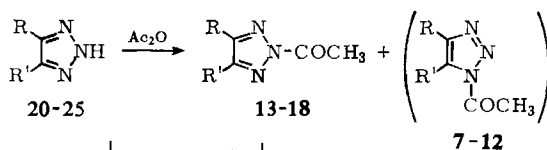
Tab. 4. Verschiebung der CO-Bande bei Änderung des Lösungsmittels (jeweils in 10proz. Lösung)

-1.2.3-triazol	CCl ₄ [cm ⁻¹]	CHCl ₃ [cm ⁻¹]
4.5-Dimethyl- <i>N</i> ¹ -acetyl- (12)	1755	1755
4.5-Dimethyl- <i>N</i> ² -acetyl- (18)	1765	1746
4-Phenyl- <i>N</i> ¹ -acetyl- (11)	1760	1759
4-Phenyl- <i>N</i> ² -acetyl- (17)	1771	1757

Eine „Wasserstoffbrückenbildung“ (s. **12**) erscheint jedoch unwahrscheinlich, da nicht einzusehen ist, warum sich das polare Chloroform nicht in die postulierte Brücke einschieben sollte. Vielleicht ist der beobachtete Effekt auf eine Änderung der Dipolmomente in den verschiedenen Lösungsmitteln zurückzuführen.

4. Acetylierung der 1.2.3-Triazole mit Acetanhydrid

Werden Triazole mit freier NH-Gruppe mit Acetanhydrid 1–2 Stdn. auf 150° erwärmt, so erhält man die entsprechenden *N*²-Acetyl-triazole. Die Umsetzung führt zu den gleichen Isomerengemischen, die man bei der thermischen Umlagerung von *N*¹-Acetyl-triazolen (s. Tab. 1) erhält.

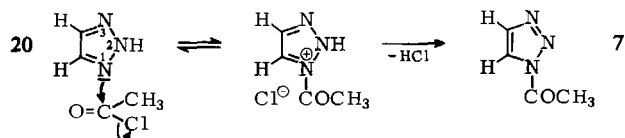


	R	R'	
20	H	H	13
21	CH ₃	H	14
22	n-C ₃ H ₇	H	15
23	n-C ₄ H ₉	H	16
24	C ₆ H ₅	H	17
25	CH ₃	CH ₃	18

5. Umsetzung der 1.2.3-Triazole mit Acetylchlorid und Struktur des Triazols

Über die Struktur des 1.2.3-Triazols herrscht zur Zeit noch keine Klarheit¹⁵⁻¹⁷. Ziel einer Strukturbestimmung muß u. a. die exakte Ermittlung der Position des N-H-Protons sein. Die bisher in der Literatur diskutierten Modelle werden der Tatsache nicht gerecht, daß bei nucleophilen Substitutions- und Additionsreaktionen des Triazols in der Hauptsache *N*¹-Verbindungen neben nur sehr geringen Mengen *N*²-Isomeren entstehen^{17,18}. Man muß demzufolge in der 1-Position mit einer höheren Elektronendichte rechnen, was nur dann der Fall sein kann, wenn das N-H-Proton an das *N*²-Atom gebunden ist. Auf diese Weise kann ein nucleophiler Angriff nur durch das *N*¹- (bzw. *N*³-) Atom erfolgen, denn das freie Elektronenpaar am *N*²-Stickstoff ist in das cyclische Resonanzsystem einbezogen und für nucleophile Reaktionen nicht verfügbar. Dieser Strukturvorschlag findet eine weitere Stütze in dem geringen Dipolmoment von 1.77 Debye in Benzol (dagegen Benzotriazol 4.07 Debye in Dioxan)¹⁹.

Wir untersuchten die Reaktion von 1.2.3-Triazol (**20**) und 4,5-Dimethyl-1.2.3-triazol (**25**) mit Acetylchlorid. Als Hauptprodukt erhält man auch hier in beiden Fällen *N*¹-Acetyl-Verbindungen neben nur etwa 10 bzw. unter 5% *N*²-Produkt. Interessanterweise sind die N-Atome nicht gleichwertig, sonst würde ein Mengenverhältnis von 66 : 33% resultieren. Dieses Ergebnis betrachten wir als deutlichen Hinweis dafür, daß das N-H-Proton an das Stickstoffatom *N*² des Fünfringes gebunden ist. Wenn auch wegen der großen Acetylierungsgeschwindigkeit keine konventionelle kinetische Untersuchung möglich ist, glauben wir aufgrund der anderen Überlegungen folgenden Mechanismus annehmen zu können:



Das entstehende HCl wird durch Bildung des benzolunlöslichen Triazolhydrochlorids aus dem Gleichgewicht entfernt.

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

- 15) E. Borello und A. Zecchina, *Ann. Chimica* **52**, 1302 (1962), *C. A.* **58**, 13751 (1963).
- 16) W. Otting, *Chem. Ber.* **89**, 2887 (1956). Die von Otting diskutierte Eigendissoziation in ein Triazol-Anion und -Kation trifft, wenn überhaupt, nur in einem ganz untergeordneten Maße zu. Für diesen Fall müßte eine Triazolschmelze analog einer Salzsäure eine Leitfähigkeit von der Größenordnung $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzen. Wir fanden jedoch bei 25° nur eine Leitfähigkeit von $5.78 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- 17) H. Gold, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 205 (1965).
- 18) R. H. Wiley, N. R. Smith, D. M. Johnson und J. Moffat, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4933 (1954).
- 19) K. A. Jensen und A. Friediger, *Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd.* **20**, Nr. 20, 1 (1943), *C.* **1944** I, 416.

Beschreibung der Versuche

Bei allen Reaktionen mit *N*- und *O*-Trimethylsilyl-Verbindungen ist der Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Alle Lösungsmittel und Ausgangsprodukte sind sorgfältig zu trocknen.

4- bzw. 4,5-substituierte Triazole **22**–**25**: Zu 100 ccm kaltem Äthanol wurden 0.3 Mol der *N*-silylierten Heterocyclen **3**–**6**⁵⁾ unter Rühren hinzugegotropft. Unter sofortiger Reaktion entstanden Trimethylsilyl-äthyl-äther und die entsprechenden Triazole **22**–**25**, die nach Eindampfen i. Vak. kristallin (**24** und **25**) bzw. als ölige Flüssigkeiten (**22** und **23**) in großer Reinheit und quantitativer Ausb. zurückblieben. Die Identifizierung erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Vergleich der Schmelzpunkte und Brechungsindizes mit den Literaturangaben.

4-Propyl-1.2.3-triazol (**22**): n_D^{25} 1.4824 (Lit.²⁰⁾: 1.4760).

4-Butyl-1.2.3-triazol (**23**): n_D^{25} 1.4782 (Lit.²⁰⁾: 1.4805), Schmp. 15–16°.

4-Phenyl-1.2.3-triazol (**24**): Schmp. 148° (Lit.²⁰⁾: 148.5°).

4,5-Dimethyl-1.2.3-triazol (**25**): Schmp. 68–69° (Lit.²¹⁾: ca. 70°).

Propiolsäure- und Tetrolsäure-trimethylsilylester: 0.3 Mol Propiolsäure bzw. Tetrolsäure²²⁾ wurden in 200 ccm Äther unter Rühren mit 0.3 Mol *N*-Trimethylsilyl-acetamid²³⁾ in 50 ccm Äther versetzt. Dann wurde einige Zeit gerührt, auf –40° gekühlt und über eine Drucknutsche vom ausgefallenen Acetamid abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther destillierte man die vereinigten Filtrate. Ausb. 88–92%.

Propiolsäureester: Sdp.₇₅ 70°, n_D^{20} 1.4163.

C₆H₁₀O₂Si (142.2) Ber. C 50.68 H 7.09 Gef. C 50.95 H 7.08

Tetrolsäureester: Sdp.₁₃ 68–69°, n_D^{20} 1.4350.

C₇H₁₂O₂Si (156.3) Ber. C 53.81 H 7.74 Gef. C 53.55 H 7.83

*N*²-Trimethylsilyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-trimethylsilylester: 0.2 Mol Propiolsäure-trimethylsilylester wurden mit 0.25 Mol Trimethylsilylazid im Autoklaven 30 Stdn. auf 160° erhitzt. Ausb. 93–97%, Sdp.₁₃ 130–131°, Schmp. 60–68°.

C₉H₁₉N₃O₂Si₂ (257.5) Ber. N 16.32 Gef. N 16.82

*N*²-Trimethylsilyl-4-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-trimethylsilylester: Analog hergestellt aus 0.2 Mol Tetrolsäure-trimethylsilylester. Ausb. 93–97%, Sdp.₁₃ 130–132°, n_D^{20} 1.4643.

C₁₀H₂₁N₃O₂Si₂ (271.5) Ber. N 15.48 Gef. N 15.09

Die sofortige Abspaltung der Silylschutzgruppen erfolgte auch hier durch langsames Eintropfen in Wasser oder Äthanol etc. Abdampfen zur Trockene lieferte 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(5), Schmp. 213° (Lit.²⁴): 219–220°) bzw. 4-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5), Schmp. 211° (Lit.¹⁰): 213–214°). Ausb. quantitativ.

1.2.3-Triazol (**20**) und 4-Methyl-1.2.3-triazol (**21**): Die vorstehend erhaltenen, bei 120° getrockneten Carbonsäuren wurden in Anteilen zu je 10 g bei 20 Torr im Metallbad auf 230–240° erhitzt. Unter Decarboxylierung bildeten sich **20**, Schmp. 23° (Lit.²⁴): 23°) und **21**, Schmp. 36° (Lit.¹⁰): 36–36.5°). Ausb. 90–95%.

²⁰⁾ L. W. Hartzel und F. R. Benson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 667 (1954).

²¹⁾ E. Müller und W. Rundel, Chem. Ber. **89**, 1065 (1956).

²²⁾ F. Feist, Liebigs Ann. Chem. **345**, 104 (1906).

²³⁾ L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, Chem. Ber. **96**, 1473 (1963).

²⁴⁾ O. Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1038 (1902).

Ein nach *Wiley, Hussung* und *Moffat*²⁵⁾ hergestelltes Vergleichspräparat war mit **20** in allen Eigenschaften identisch.

*N*²-Trimethylsilyl-triazol (**1**) und *N*²-Trimethylsilyl-4-methyl-triazol (**2**): 0.4 Mol **20** bzw. **21** wurden zu einer Lösung von 44.0 g (0.434 Mol) *Triäthylamin* in 150 ccm Benzol gegeben und in 30 Min. 48.3 g (0.444 Mol) *Trimethylchlorosilan* in 50 ccm Benzol unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Es wurde 2 Stdn. auf 80° erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Zwecks Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurde in einer Drucknutsche vom gebildeten Triäthylaminhydrochlorid getrennt. Nach mehrmaligem Waschen mit trockenem Benzol und Einengen der vereinigten Filtrate wurde der Rückstand über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 81–96%.

1: Sdp.₇₆₀ 147–148° bzw. Sdp.₉₀ 80–81°, *n*_D²⁵ 1.4490.

C₅H₁₁N₃Si (141.3) Ber. C 42.50 H 7.85 N 29.74 Gef. C 42.59 H 7.91 N 29.75

2: Sdp.₅₅ 83–84°, *n*_D²⁰ 1.4523.

C₆H₁₃N₃Si (155.3) Ber. C 46.41 H 8.44 N 27.06 Gef. C 46.40 H 8.47 N 27.28

*Umsetzung der N*²-Trimethylsilyl-triazole **1–6** mit *Acetylchlorid*: Je 50 mMol **1–6** wurden in 30 ccm Benzol tropfenweise unter Rühren (Magnetrührer) bei 15° mit 50 mMol *Acetylchlorid* (muß unbedingt frisch dest. sein) in ca. 30 ccm Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. gerührt, das gebildete *Trimethylchlorosilan* sowie das Benzol wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ. Analysen der entstandenen, sehr labilen *N*¹-Acetyl-triazole wurden nicht durchgeführt, da leicht Isomerisierung zu den *N*²-Acetyl-triazolen stattfindet. Die Analysen der *N*²-Acetyl-triazole s. Tab. 5. Die prozentualen Mengenverhältnisse der Isomeren **8a–10a** zu **8b–10b** wurden NMR-spektroskopisch durch Integration ermittelt (s. theoret. Teil).

*N*¹-Acetyl-1.2.3-triazol (**7**): Schmp. 60–62° (Lit.³⁾: 62°), Nadeln (hygroskopisch).

4-Methyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**8a**): Schmp. 67–69° (aus Petroläther/CCl₄ 1:1), Nadeln. 5-Methyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**8b**), das zu 25% entsteht, wurde nicht isoliert.

4-Propyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**9a**): Schmp. 28°, lange Nadeln.

4-Butyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**10a**): Schmp. 35°, lange Nadeln. 5-Propyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**9b**) und 5-Butyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**10b**), die zu 15 bzw. 10% entstehen, bleiben nach dem Umkristallisieren in der Mutterlauge gelöst.

4-Phenyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**11**): Schmp. bei schnellem Erhitzen 80–85°, jedoch schon teilweise Umlagerung; glänzende Blättchen.

4.5-Dimethyl-*N*¹-acetyl-1.2.3-triazol (**12**): flüssig, erstarrt jedoch im Eisschrank.

*Umlagerung der N*¹-Acetyl-triazole **7–12** in die *N*²-Acetyl-triazole **13–18**: **7–12** wurden 1–2 Stdn. auf 120–160° erhitzt und anschließend destilliert. Näheres siehe Tab. 5.

Umsetzung der 1.2.3-Triazole 20–25 mit *Acetanhydrid*: 0.2 Mol **20–25** wurden mit der doppelten Mol-Menge *Acetanhydrid* 1–2 Stdn. auf 150° erwärmt. Das überschüss. Anhydrid und die entstandenen *Acetyltriazole 13–18* wurden i. Vak. destillativ getrennt. Die Ausb. lagen über 90%. Siedepunkte, Schmelzpunkte und Elementaranalysen s. Tab. 5.

*N*²-Acetyl-1.2.3-triazol (**13**): Aus dem 78–82% **13** (NMR-spektroskop.) enthaltenden Gleichgewichtsgemisch vom Schmp. 33–36° läßt sich durch mehrfache Umkristallisation aus Äther das reine *N*²-Acetyl-triazol in Form langer Nadeln mit dem Schmp. 39–41° gewinnen.

²⁵⁾ R. H. Wiley, K. F. Hussung und J. Moffat, *J. org. Chemistry* **21**, 190 (1956).

Jeweils 100–200 mg hiervon wurden in 10-ccm-Ampullen eingeschmolzen und im Ölbad auf 70, 100, 130 und 160° erhitzt. Die Konzentration des entstandenen *N*¹-Acetyl-triazols stieg von 10% bei 70° auf 22% bei 100° und veränderte sich mit steigender Temperatur nicht mehr. Bei 160° trat schon etwas Verharzung ein. Das Verhältnis der Isomeren wurde NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tab. 5. Durch Umlagerung von 7–12 erhaltene *N*²-Acetyl-triazole 13–18

<i>N</i> ² -Acetyl-triazol ²⁶⁾	Sdp./Torr	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
13	110°/50 (80°/13)	33–36°	C ₄ H ₅ N ₃ O (111.1)	Ber. 43.24 Gef. 43.48	4.54 4.66	37.82 37.74
14	94–95°/13	—	C ₅ H ₇ N ₃ O (125.1)	Ber. 47.99 Gef. 47.92	5.64 5.61	33.58 33.56
15	113–115°/13	—	C ₇ H ₁₁ N ₃ O (153.2)	Ber. 54.89 Gef. 54.91	7.24 7.42	27.43 27.47
16	126–128°/13	—	C ₈ H ₁₃ N ₃ O (167.2)	Ber. 57.46 Gef. 57.36	7.84 7.96	25.13 25.33
17 ²⁷⁾	—	110° (Lit. ⁴⁾ : 111°)	C ₁₀ H ₉ N ₃ O (187.2)	Ber. 64.16 Gef. 64.11	4.85 4.91	22.45 22.34
18	110–111°/13	39° (Lit. ³⁾ : 36°)	C ₆ H ₉ N ₃ O (139.2)	Ber. 51.79 Gef. 51.65	6.52 6.51	30.20 30.22

Umsetzung von 1.2.3-Triazol (20) und 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol (25) mit Acetylchlorid: 0.1 Mol 20 bzw. 25 wurden in 200 ccm Benzol unter Eiskühlung mit 50 mMol frisch dest. Acetylchlorid versetzt. Nach 10stdg. Schütteln und Stehenlassen über Nacht wurde das ausgeschiedene Triazolhydrochlorid mit Hilfe einer Drucknutsche abfiltriert, mit Benzol gewaschen und das Benzol i. Vak. bei 20–25° abgezogen. Das sofort vom Rückstand aufgenommene NMR-Spektrum ergab folgende Mengenverhältnisse:

N-Acetyl-1.2.3-triazol: 90% *N*¹- und 10% *N*²-Isomeres.

4.5-Dimethyl-*N*-acetyl-1.2.3-triazol: Über 95% *N*¹- und unter 5% *N*²-Isomeres.

²⁶⁾ 13–16 sind in Wirklichkeit Isomerengemische (s. Tab. 1).

²⁷⁾ Das reine 4-Phenyl-*N*²-acetyl-triazol wurde aus dem Gleichgewichtsgemisch (Tab. 1) durch Umkristallisation aus CCl₄ isoliert.

[196/67]