

Gerhard Himbert und Manfred Regitz *)

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XIV¹⁾

Guanyldiazomethane durch Diazogruppen-Übertragung auf β H-Inamine

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

(Eingegangen am 4. Mai 1972)

Die Umsetzung der β H-Inamine **3a–f** mit Sulfonylaziden spielt sich ausschließlich im Sinne einer Diazogruppen-Übertragung zu den Guanyldiazomethanen **6a–u** ab, wobei die isomeren Triazole **5** als Zwischenstufen durchlaufen werden. Lediglich die Reaktion von **3f** mit 4-Dimethylamino-benzolsulfonsäureazid liefert 5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1.2.3-triazol, das in Chloroform-Lösung mit dem Diazo-Isomeren im Gleichgewicht steht. Die Reaktivität der Guanyldiazomethane wurde nur orientierend untersucht: Mit äther. Chlorwasserstoff entstehen die Chloracetamide **7a–h**, mit Diacylacetylenen die Cycloaddukte **8a–c** und mit Triphenylphosphin die Phosphazine **9a–e**.

Studies with Diazo Compounds and Azides, XIV¹⁾

Guanyldiazomethanes by Diazo Group Transfer with β H-Ynamines

The reaction of the β H-ynamines **3a–f** with sulfonyl azides occurs exclusively in the sense of a diazo group transfer, leading to the guanyldiazomethanes **6a–u**, whereby the isomeric triazoles are intermediates. Only the reaction of **3f** with 4-(dimethylamino)benzenesulfonic acid azide yields 1-[4-(dimethylamino)benzenesulfonyl]-5-(diphenylamino)-1.2.3-triazole, which exists in equilibrium with the diazo isomer in chloroform solution. A limited investigation of the reactivity of the guanyldiazomethanes was performed: With ethereal hydrogen chloride the chloroacetamides **7a–h** are formed, diacylacetylenes yield the cycloadducts **8a–c** and triphenylphosphine yields the phosphazines **9a–e**.

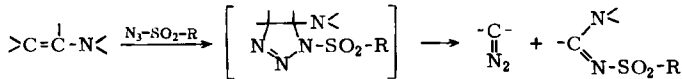
Der Anwendungsbereich der Diazogruppen-Übertragung²⁾ läßt sich erheblich ausweiten, wenn man elektronenreiche Äthylene und Acetylene anstelle CH-acider Verbindungen als Diazogruppen-Akzeptoren verwendet. So ist die Herstellung von Diazomethan aus Enaminen wie etwa dem käuflichen 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin

*) Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße, AVZ.

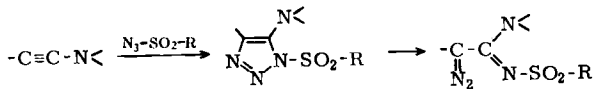
¹⁾ XIII. Mitteil.: M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971).

²⁾ M. Regitz in Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, Bd. VI, S. 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1970; Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Bd. VI, S. 81, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Academic Press, New York 1971.

(„Fischer-Base“) und *p*-Toluolsulfonylazid in ihrer Einfachheit kaum noch zu überbieten³. α -Dialkylamino- α -alkyl-acroleine zugänglich geworden⁴). Beide Reaktionen verlaufen bei richtungsspezifischer Azidaddition unter der Bildung von Triazolinen, die spontan zu Diazoverbindungen und Amidinen fragmentieren.



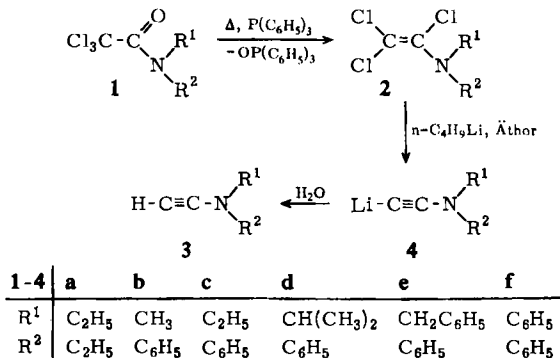
Inamine sollten bei vergleichbarer Cycloadditionsbereitschaft Sulfonylazide zu Triazolen addieren. Aus Analogiegründen wäre für diese statt obiger Fragmentierung die Ringöffnung zu Guanyldiazomethanen zu erwarten. Für Inäther ist dieser Reaktionsweg seit einigen Jahren bekannt⁵).



Wir haben die Substituenteneinflüsse bei der Diazogruppen-Übertragung auf Inamine untersucht⁶) und berichten zunächst über die Ergebnisse bei β *H*-Inaminen⁷).

β *H*-Inamine

Die β *H*-Inamine **3a, b** und **f** sind bereits bekannt; bei der Herstellung von **3c–e** haben wir uns an das von *Ficini* und *Barbara*⁸) ausgearbeitete Syntheseprinzip angelehnt: Zunächst wurden die *N*-Alkyl-trichloressigsäure-anilide **1c–e** mit Triphenylphosphin in Trichlor-*N*-anilinoäthylene (**2c–e**) umgewandelt⁹). Deren Enthalogenie rung mit *n*-Butyllithium in Äther liefert Lithiumderivate der *N*-Alkyl-anilinoacetylene (**4c–e**). Den abschließenden Li/H-Austausch zu den β *H*-Inaminen **3c–e** haben wir



³) M. Regitz und G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **734**, 70 (1970).

⁴) J. Kučera, Z. Janoušek und Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **35**, 3618 (1970).

⁵) P. Grünanger, P.-Vita Finzi und C. Scotti, Chem. Ber. **98**, 623 (1965).

⁶) G. Himbert, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1972.

⁷) Kurzmitteil.: M. Regitz und G. Himbert, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2823.

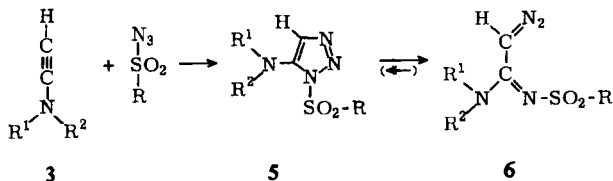
⁸) J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. chim. France **1965**, 2787.

⁹) A. J. Speziale und L. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1868 (1962).

nicht mit *tert.*-Butylbromid in Hexamethylphosphorsäuretriamid durchgeführt, wie die Autoren⁸⁾ für **4b** vorschlagen, sondern mit Eiswasser. Unter diesen Bedingungen ist die Wasseranlagerung an die Inamine zu *N*-Alkyl-essigsäure-aniliden weitestgehend unterdrückt. Das Auftreten von $\equiv\text{CH}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption im IR-Spektrum sowie des acetylenischen Protons im NMR-Spektrum (s. Tab. 4) belegen die Konstitution der neuen Inamine, wenn auch die Elementaranalysen nicht voll befriedigen.

Guanyldiazomethane

Die Diazogruppen-Übertragung auf die Inamine **3a–f** erfolgte mit einem breiten Spektrum bekannter Sulfonylazide in Äther. Lediglich *p*-Dimethylamino- und 2,4,6-Trimethyl-benzolsulfonsäureazid wurden durch Chlorid/Azid-Austausch neu synthetisiert. Ausnahmslos wurden hohe Ausbeuten an gelben 1:1-Addukten (**6a–u**, R, R¹, R² s. Tab. 1) erhalten, denen auf Grund spektroskopischer Untersuchungen die Guanyldiazomethan-Struktur zukommt. Im IR-Spektrum (KBr) zeigen sie intensive Diazobanden und starke Absorption im $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ -Bereich (s. Tab. 1) sowie eine für die symmetrische und asymmetrische SO_2 -Schwingung in Amidinen typisch verschobene Absorption bei 1115–1155 und 1265–1310/cm^{10,11}). Für den kristallinen Zustand läßt sich aus dem zuvor Gesagten ein kleiner Isomerenanteil an 5-Amino-1,2,3-triazol (**5**) nicht ausschließen, da zu dessen Erkennen typische IR-Banden fehlen.



R, R¹ und R² s. Tab. 1

Alle Addukte zeigen im NMR-Spektrum ein 1H-Singulett bei $\delta = 5.53\text{--}6.09$ ppm (s. Tab. 1), das dem Diazomethyl-Proton zugeordnet wird¹²⁾. In der isomeren Triazolform würde man für diesen Wasserstoff als Folge des Ringstromes eine starke paramagnetische Verschiebung erwarten. Berücksichtigt man noch, daß die Addukte **6a** bis **o** bezüglich der Aminosubstituenten Methyl, Äthyl, Isopropyl und Benzyl nur die für ein Individuum erwartete Bandenzahl zeigen¹³⁾ und die intensive Diazovalenzschwingung im IR-Spektrum auch in Chloroform beibehalten wird⁷⁾, so ist auch in Lösung die Guanyldiazomethan-Struktur **6** sicher. Ein denkbarer Gleichgewichtsanteil an **5** ist mit weniger als 5% zu veranschlagen.

¹⁰⁾ W. Logemann, D. Artini und G. Tosolini, Chem. Ber. **91**, 2566 (1958).

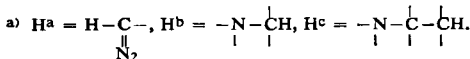
¹¹⁾ G. Tosolini, Chem. Ber. **94**, 2731 (1961).

¹²⁾ Das entsprechende Signal in α,β -ungesättigten Diazomethylketonen liegt bei $\delta = 5.25$ bis 5.72 ppm: M. Regitz, F. Menz und A. Liedhegener, Liebigs Ann. Chem. **739**, 174 (1970).

¹³⁾ Bei den Addukten aus 1-Diäthylamino-propin-(1) und Sulfonsäureaziden z. B. beobachtet man in Deuteriochloroform 5-Amino-triazol/Diaziformamidin-Gleichgewichte gemäß **5** \rightleftharpoons **6** (R¹ = R² = C₂H₅, CH₃ statt H, R ist variabel). In beiden Isomeren zeigen die Methyl- und Methylenprotonen der Diäthylaminogruppe deutlich verschiedene chemische Verschiebungen, die eine Gleichgewichtsbestimmung gestatten; s. hierzu l. c. ⁷⁾.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Guanyldiazomethane (6a-u)

6	R	R ¹	R ²	IR (KBr) [cm ⁻¹]		NMR (CDCl ₃) ^{a, b}		
				CN ₂	C=N	δH ^a	δH ^b	δH ^c
a	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2119	1527	5.58	3.36, q	1.12, t
b	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2112 2100	1532	5.64	3.39, q	1.13, t
c	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2112 2122 ^{c)}	1532	5.53	3.39, q	1.14, t
d	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₆ H ₅	2110	1517-1530 1500	5.91	3.36	-
e	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₆ H ₅	2100	1502	5.85	3.36	-
f	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₆ H ₅	2096	1506	5.83	3.36	-
g	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	2112	1510, 1498	5.80	3.37	-
h	α-C ₁₀ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅	2102	1508	5.88	3.24	-
i	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	CH ₃	C ₆ H ₅	2105	1494-1515	5.79	3.36	-
j	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₆ H ₅	2090	1521	5.75	3.38	-
k	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>m</i>)	CH ₃	C ₆ H ₅	2110	1509	5.74	3.40	-
l	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	2100	1498-1518	5.83	3.85, q	1.11, t
m	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	2100	1507-1532	5.70	3.84, q	1.11, t
n	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	2098	1500 ^{c)} , 1477	5.63	5.07, h	1.04, d
o	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2115	1507	5.87	4.99	-
p	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2115	1503	6.09	-	-
q	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2110	1509, 1500	6.08	-	-
r	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2107	1512	5.87	-	-
s	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2110	1511, 1502	6.02	-	-
t	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2115	1498, 1472	5.84	-	-
u	C ₆ H ₄ -SO ₂ N ₃ -(<i>m</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2106 (2141, N ₃)	1510	5.88	-	-



b) d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, h = Heptett; J_{HH} beträgt in allen Fällen 7 Hz.

c) Schulter.

Die Bildung der Guanyldiazomethane **6** ist somit als Zweistufenreaktion zu interpretieren. Der auch hier richtungsspezifischen 1,3-dipolaren Cycloaddition der Sulfonsäureazide an die Inamine (**3** → **5**) folgt die Ringöffnung, die durch den starken elektronenanziehenden Effekt der Sulfonylreste ermöglicht wird (**5** → **6**).

Mit der Bildung der Triazol-Isomeren sollte demnach zu rechnen sein, wenn der Elektronenakzeptorcharakter des Sulfonylrestes z. B. durch Donatorsubstituenten im Benzolkern reduziert wird. Für die Umsetzung von **3b** mit 4-Dimethylamino-benzolsulfonsäureazid trifft dies nicht zu, wohl aber für die gleiche Reaktion von **3f**¹⁴⁾; sie liefert farbloses 5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1,2,3-triazol [**5**, R¹ = R² = C₆H₅; R = C₆H₄N(CH₃)₂-(*p*)], das mit 0,5 Mol Äther kristallisiert.

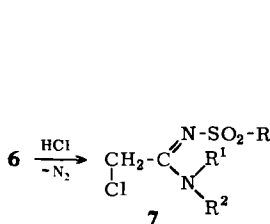
Dieses zeigt im IR-Spektrum (KBr) keine Diazoabsorption; sie tritt erst in der gelben Chloroform-Lösung als mittelstarke Bande bei 2105/cm neben den authentischen Triazolbanden auf. Hier liegt offenbar ein echtes Gleichgewicht gemäß **5** ⇌ **6** vor, das sich NMR-spektroskopisch allerdings nicht bestimmen läßt¹⁵⁾. Mit äther. Salzsäure und mit Triphenylphosphin geht das Triazol die vom Diazo-Isomeren abgeleiteten Reaktionen ein (s. S. 2968).

14) Auf die Frage, welche Faktoren außer Nucleophilie des Iminostickstoffs die Lage des Gleichgewichtes **5** ⇌ **6** bestimmen, gehen wir später ein; s. auch l. c.⁶⁾.

15) Es fehlen geeignete Signale beider Isomeren; vgl. l. c.¹³⁾. Substituenten im Sulfonylteil sind zur Gleichgewichtsbestimmung ungeeignet, da deren chemische Verschiebung praktisch unabhängig vom übrigen Molekülteil ist; s. hierzu l. c.⁷⁾.

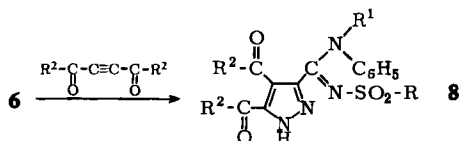
Reaktionen der Guanyldiazomethane

Zur Charakterisierung der Guanyldiazomethane wurden einige ausgewählte Umsetzungen ausgeführt. Mit äther. Chlorwasserstoff entstehen in eindeutigen Reaktionen die Chlor-guanyl-methane **7a–h**. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigen sie das 2H-Singulett der Methylengruppe im Bereich $\delta = 4.38\text{--}4.77$ ppm (s. Tab. 6). Bei **7a** beobachtet man das Phänomen der Rotationsbehinderung um die C–N-Bindung: Es äußert sich im Auftreten von zwei Quartetts ($\delta = 3.57$ bzw. 3.52 ppm, $J = 7$ Hz) und von zwei Triplets ($\delta = 1.33$ bzw. 1.11 ppm, $J = 7$ Hz) der Äthylgruppen¹⁶.



7	R	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
b	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	CH ₃	C ₆ H ₅
c	α-C ₁₀ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
f	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
g	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
h	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Die Cycloadditionsbereitschaft der Guanyldiazomethane, exemplarisch für **6i** und **n**, gegenüber Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Dibenzoylacetylen untersucht, führte zu den Guanyl-1H-pyrazolen **8a–c** (NH-Absorption im IR-Spektrum bei 3184–3217/cm) bei recht langsamer Reaktion.



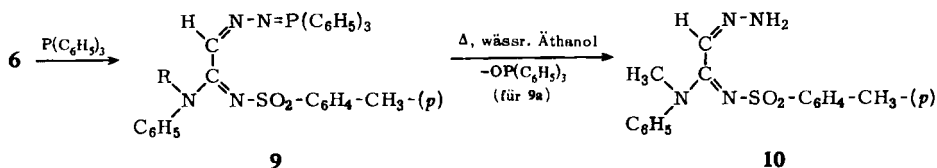
8	a	b	c
R	C ₆ H ₄ -Cl-(p)	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)
R ¹	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
R ²	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅

Triphenylphosphin dagegen wird rasch zu den Guanyldiazomethan-triphenylphosphazinen **9a–e** addiert. Im IR-Spektrum (KBr) zeigen sie C=N-Absorption um 1540/cm sowie intensive Banden im Bereich der P=N-Schwingung (1070–1130/cm)¹⁷. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) tritt das Azomethinproton bei $\delta = 8.12\text{--}8.45$ ppm mit einer durch den Phosphor verursachten Kopplung von 2 Hz auf. Daneben zeigen alle Phosphazinspektren am Auftreten authent. Signale die Anwesenheit von etwa 10% Guanyldiazomethan **6**. Da im IR in Kaliumbromid der Diazobereich bandenfrei ist, in Chloroform aber eine schwache Diazovalenzschwingung vorhanden ist, ist die

¹⁶) Ausführliche Abhandlung der Rotationsbehinderung bei Sulfonylamidinen s. l. c. ⁶).

¹⁷) Zu deren Lage s. H. Bock, M. Schmöller und H. tom Dieck, Chem. Ber. **102**, 1363 (1969), dort weitere Lit.

Annahme des Gleichgewichtes $9 \rightleftharpoons 6 + P(C_6H_5)_3$ in Lösung berechtigt. Das Phosphazin **9a** wurde zusätzlich in wäßr. Äthanol zum Hydrazon **10** und Triphenylphosphinoxid hydrolysiert¹⁸⁾.



9	a	b	c	d	e
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1.2.3-triazol reagiert über das Diazo-Isomere im üblichen Sinne mit äther. Chlorwasserstoff und mit Triphenylphosphin zu **7** [R¹ = R² = C₆H₅; R = C₆H₄N(CH₃)₂-(p)] bzw. **9** [R = C₆H₅, N(CH₃)₂ statt CH₃], das als Chloroform-Addukt anfällt. Es kann zum Hydrazon **10** [N(C₆H₅)₂ statt N(CH₃)(C₆H₅) sowie N(CH₃)₂-(p) statt CH₃-(p)] hydrolysiert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte, im Heizblock bestimmt, sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard, 37°) aufgenommen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach dem Ultramikro-schnellverfahren von Walisch¹⁹⁾.

Sulfonylazide

Die Sulfonsäureazide werden aus Sulfonsäurechloriden und Natriumazid hergestellt und sind größtenteils bekannt: R = C₆H₄-OCH₃-(p)²⁰⁾, C₆H₄-CH₃-(p)²¹⁾, CH₃²⁰⁾, C₆H₅²²⁾, α-C₁₀H₇²²⁾, C₆H₄-Cl-(p)²²⁾, C₆H₄-SO₂N₃-(m)²²⁾, C₆H₄-NO₂-(p)²³⁾, C₆H₄-NO₂-(m)²³⁾.

4-Dimethylamino-benzolsulfonsäureazid: Man tropft eine gesätt. wäßr. Lösung von Natriumazid (ca. 10% Überschuß) bei 0° unter Rühren zu der Lösung von 4-Dimethylamino-benzolsulfonsäurechlorid²⁴⁾ in Aceton, rührt noch je 1 Stde. bei 0° und Raumtemp. und fällt das Azid durch Zugabe von Eiswasser aus. Ausb. ca. 90%. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 72–74°, die sich im Licht rasch violett verfärben.

C₈H₁₀N₄O₂S (226.3) Ber. C 42.48 H 4.46 N 24.77 Gef. C 42.7 H 4.48 N 25.1

2.4.6-Trimethyl-benzolsulfonsäureazid: Wie vorstehend. Ausb. ca. 80%. Aus Äther bei –70° farblose Kristalle, die sich bei etwa 15° verflüssigen.

C₉H₁₁N₃O₂S (225.3) Ber. C 48.00 H 4.92 N 18.66 Gef. C 47.6 H 4.97 N 19.3

¹⁸⁾ Vgl. M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

¹⁹⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

²⁰⁾ L. Horner und A. Christmann, Chem. Ber. **96**, 388 (1963).

²¹⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1969).

²²⁾ T. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **125**, 303 (1930).

²³⁾ D. L. Rector und R. E. Harmon, J. org. Chemistry **31**, 2837 (1966).

β H-Inamine

Diäthylaminoacetylen (3a) und N-Methyl-anilinoacetylen (3b) sind auf dem Wege **1** \rightarrow **2** \rightarrow **4** \rightarrow **3** zugänglich⁸⁾. Es empfiehlt sich, das bei der Reaktion **1b** \rightarrow **2b**⁹⁾ entstandene Triphenylphosphinoxid möglichst quantitativ vor der Destillation zu entfernen, da dies die Ausbeute steigert (85%). Die Umwandlung **4b** \rightarrow **3b** kann mit Eiswasser anstelle von tert.-Butylbromid in Hexamethylphosphorsäuretriamid erfolgen (72%). *N*-Äthyl-, -Isopropyl- und -Benzyl-anilinoacetylen (**3c**–**e**) werden auf gleichem Wege synthetisiert (s. unten). Diphenylaminoacetylen (**3f**) ist aus 1,2-Dichlor-1-diphenylamino-äthylen über **4f** herstellbar⁸⁾.

N-Alkyl-trichloressigsäure-anilide (1c–e): 182 g (1 Mol) Trichloracetylchlorid tropft man unter Eiskühlung zur Lösung von 2 Mol *N*-Alkyl-anilin (bzw. 1 Mol *N*-Alkyl-anilin und 1 Mol Triäthylamin) in 600–800 ccm Benzol, erhitzt 2–3 Stdn. unter Rückfluß und saugt nach Abkühlen von ausgeschiedenen Aminhydrochloriden ab. Im Falle von **1d** und **e** entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Bei **1c** wird die Benzol-Lösung noch mit Wasser gewaschen und getrocknet, um das bei der anschließenden Destillation störende Aminhydrochlorid zu entfernen. Eigenschaften und analytische Daten von **1c**–**e** s. Tab. 2.

Tab. 2. *N*-Alkyl-trichloressigsäure-anilide (**1c**–**e**)

-trichloressigsäure-anilid	% Ausb.	Schmp. bzw. Sdp./Torr	IR CO(cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
<i>N</i> -Äthyl- (1c) ^{a)}	56 ^{b)}	124–125°/0.85	1690 (Film)	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ NO (266.6)	Ber. 45.05 Gef. 45.0	3.78 3.90	5.26 5.6
<i>N</i> -Isopropyl- (1d)	60 ^{c)}	43–45°	1679 (KBr)	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₃ NO (280.6)	Ber. 47.08 Gef. 47.0	4.31 4.22	4.99 5.3
<i>N</i> -Benzyl- (1e)	87	86–88°	1669 (KBr)	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₃ NO (328.6)	Ber. 54.66 Gef. 54.6	3.68 3.58	4.26 4.1

^{a)} Aus der Fortgeschrittenenarbeit von cand. chem. *H. Simon*, Univ. Saarbrücken 1971.

^{b)} Nach zweimaliger Destillation.

^{c)} Nach dreimaligem Umkristallisieren.

Trichlor-N-alkyl-anilinoäthylene (2c–e): 0.5 Mol *N*-Alkyl-trichloressigsäure-anilid (**1c**–**e**) und 131 g (0.5 Mol) Triphenylphosphin werden in 400–500 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das Triphenylphosphinoxid abgesaugt²⁵⁾, mit Äther gewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert. Eigenschaften und analytische Daten von **2c**–**e** s. Tab. 3.

Tab. 3. Trichlor-*N*-alkyl-anilinoäthylene (**2c**–**e**)

-anilinoäthylen	% Ausb.	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
Trichlor- <i>N</i> -äthyl- (2c) ^{a)}	85	102–103°/0.15	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ N (250.6)	Ber. 47.93 Gef. 46.9	4.02 3.77	5.59 5.5
Trichlor- <i>N</i> -isopropyl- (2d)	72 ^{b)}	111–112°/0.13	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₃ N (264.6)	Ber. 49.93 Gef. 49.6	4.57 4.47	5.30 5.3
Trichlor- <i>N</i> -benzyl- (2e)	77 ^{c)}	160–180°/0.3 ^{d)} Schmp. 62–63°	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₃ N (312.6)	Ber. 57.63 Gef. 57.8	3.87 3.68	4.48 4.4

^{a)} S. Fußnote ^{a)} in Tab. 2.

^{b)} Nach zweimaliger Destillation.

^{c)} Nach Destillation und Umkristallisieren aus Äther bei –70°.

^{d)} Da **2e** durch Kristallisation (s. ^{c)}) gereinigt werden konnte, wurde über einen großen Temperaturbereich destilliert.

²⁴⁾ *I. G. Farbenindustrie* (Erf. *H. Schweitzer* und *K. Burr*) Amer. Pat. 1939025, C. A. **28**, 1361 (1934).

²⁵⁾ Eine möglichst vollständige Entfernung ist ausbeutesteigernd bei der Destillation von **2c**–**e**.

N-Alkyl-anilinoacetylene (**3c–e**): Zu der aus 4.3 g Lithium und 34.5 g *n*-Butylbromid in 150 ccm absol. Äther bereiteten *n*-Butyllithium-Lösung²⁶⁾ tropft man bei -10° 0.1 Mol Trichlor-*N*-alkyl-anilinoäthylen (**2c–e**) in 30 ccm absol. Äther und rührt anschließend 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Man gießt in eiskalten Äther, der mit Eiswasser unterschichtet ist, schüttelt gut durch, trocknet die Ätherphase über Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die verbleibenden braunen Öle werden fraktioniert destilliert. Eigenschaften und analytische Daten der Inamine **3c–e** s. Tab. 4.

Tab. 4. *N*-Alkyl-anilinoacetylene (**3c–e**)

-anilinoacetylen (3c–e) ^{a)}	% Ausb.	Sdp./Torr	IR (cm ⁻¹)		NMR (CDCl ₃)		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			HC≡	C≡C	δHC≡	sonstige Signale		C	H	N
<i>N</i> -Äthyl- (3c) ^{b)}	51	45–46°/0.5	3294 (Film)	2128	2.92	3.53 (CH ₂ , q) ^{b)} 1.30 (CH ₃ , t)	C ₁₀ H ₁₁ N (145.2)	Ber. 82.72	7.64	9.69
<i>N</i> -Isopropyl- (3d)	77	48–52°/0.05	3300 (Film)	2123	2.92	3.97 (NCH, h) ^{b)} 1.32 (CH ₃ , d)	C ₁₁ H ₁₃ N (159.2)	Ber. 82.97	8.23	8.80
<i>N</i> -Benzyl- (3e)	34	130°/0.05 Schmp. 49–51 ^{c)}	3280 (KBr)	2120	2.94	4.77 (CH ₂)	C ₁₅ H ₁₃ N (207.3)	Ber. 86.92	6.32	6.76
				2136				Gef. 83.5	8.42	6.6
								Gef. 86.5	6.54	6.1

a) S. Fußnote^{a)} in Tab. 2.

b) J_{HH} jeweils 7 Hz.

c) Aus Äther bei -70° .

Synthese und Reaktionen von Guanyldiazomethanen (Diazoacetamidine)

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Guanyldiazomethanen (6a–u): Zur Lösung bzw. Suspension von 10 mMol Sulfonylazid in 20 ccm Äther tropft man bei 0° 11 mMol Inamin **3** und rührt 30 Min. im Eisbad sowie 20 Stdn. bei Raumtemperatur. Die gelben Produkte werden abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen und aus Äthanol oder Chloroform/Äther umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen von **6a–u** s. Tab. 5.

Chloracetamidine (7a–h) aus Guanyldiazomethanen: Zur Lösung von 1 mMol Guanyldiazomethan (**6**) in 5 ccm Chloroform gibt man bei 0° 5 ccm äther. Chlorwasserstoff. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung dampft man i. Vak. ein, nimmt in wenig Äther auf, kühlt im Eisbad (gegebenenfalls Anreiben) und saugt ab. Eigenschaften und analytische Daten von **7a–h** s. Tab. 6.

4.5-Bis-methoxycarbonyl-3-[N'-(4-chlor-benzolsulfonyl)-N-methyl-N-phenyl-guanyl]-1H-pyrazol (8a): 0.7 g (2 mMol) **6i** und 0.71 g (5 mMol) Acetylcendicarbonsäure-dimethylester in 10 ccm Chloroform werden 30 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. **8a** wird durch Zusatz von Äther ausgefällt, Ausb. 0.92 g (94%). Lösen in Chloroform, Eindampfen auf die Hälfte des Volumens und Zusatz von Äther liefert farblose Kristalle vom Schmp. $202–204^{\circ}$. — IR (KBr): NH 3217, CO 1758, 1715/cm. — NMR (DMSO-*d*₆): δOCH_3 3.86, 3.73, δNCH_3 3.50 ppm, NH-Signal nicht auffindbar.

C₂₁H₁₉ClN₄O₆S (490.9) Ber. C 51.38 H 3.91 N 11.41 Gef. C 50.9 H 3.87 N 11.4

4.5-Bis-methoxycarbonyl-3-[N'-p-toluolsulfonyl-N-isopropyl-N-phenyl-guanyl]-1H-pyrazol (8b): Aus 0.71 g (2 mMol) **6n** erhält man wie vorstehend 0.93 g (93%) **8b**. Aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. $184–186^{\circ}$. — IR (KBr): NH 3205, CO 1750, 1735/cm (Schulter). — NMR (CDCl₃): δOCH_3 3.82, 3.68 ppm, δCH -Isopropyl 5.24 (h, $J = 7$ Hz), δCH_3 -Isopropyl 1.15 (d, $J = 7$ Hz), δCH_3 -Aryl 2.40, δNH 11.87.

C₂₄H₂₆N₄O₆S (498.5) Ber. C 57.82 H 5.26 N 11.24 Gef. C 57.6 H 5.19 N 11.0

Tab. 5. Guanyldiazomethane (6a—u)

-guanyldiazomethan	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
<i>N'</i> -[2.4.6-Trimethyl-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diäthyl- (6a)	a)	160° (Zers.)	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₂ S (322.4)	Ber. 55.88 Gef. 55.6	6.88 6.95	17.38 16.9
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N,N</i> -diäthyl- (6b)	a)	130° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₂ S (294.4)	Ber. 53.05 Gef. 52.6	6.16 6.11	19.04 18.9
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diäthyl- (6c)	a, b)	133—134° (Zers.)	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O ₄ S (325.3)	Ber. 44.31 Gef. 44.2	4.65 4.54	21.53 21.3
<i>N'</i> -[4-Dimethylamino-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6d)	61	149—150° (Zers.)	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₂ S (367.4)	Ber. 57.13 Gef. 57.0	5.36 5.28	19.60 19.4
<i>N'</i> -[4-Methoxy-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6e)	77	95—97°	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₃ S (344.4)	Ber. 55.81 Gef. 55.9	4.68 4.72	16.27 16.1
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6f)	72	110—112°	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (328.4)	Ber. 58.53 Gef. 58.6	4.91 4.95	17.07 16.8
<i>N'</i> -Benzolsulfonyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6g)	83	91—92°	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S (314.4)	Ber. 57.32 Gef. 57.2	4.49 4.38	17.83 17.8
<i>N'</i> - α -Naphthylsulfonyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6h)	88	> 57° (Zers.)	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (364.4)	Ber. 62.63 Gef. 62.2	4.43 4.30	15.38 15.3
<i>N'</i> -[4-Chlor-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6i) ^{c)}	65	114—115°	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S (348.8)	Ber. 51.65 Gef. 51.5	3.75 3.63	16.07 15.6
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6j)	83	154—156°	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₄ S (359.4)	Ber. 50.14 Gef. 50.2	3.65 3.60	19.49 19.0
<i>N'</i> -[3-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (6k)	77	110—111°	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₄ S (359.4)	Ber. 50.14 Gef. 49.7	3.65 3.68	19.49 19.2
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -phenyl- (6l) ^{c)}	97	148—149°	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₂ S (342.4)	Ber. 59.64 Gef. 59.4	5.30 5.35	16.37 16.1
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -phenyl- (6m) ^{c)}	98	166—168°	C ₁₆ H ₁₅ N ₅ O ₄ S (373.4)	Ber. 51.47 Gef. 51.3	4.05 4.00	18.76 18.7
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -isopropyl- <i>N</i> -phenyl- (6n)	97	108—110°	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ S (356.4)	Ber. 60.66 Gef. 61.1	5.66 5.61	15.72 15.7
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -benzyl- (6o)	55	145° (Zers.)	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₂ S (404.5)	Ber. 65.33 Gef. 65.2	4.99 4.90	13.86 13.5
<i>N'</i> -[4-Methoxy-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diphenyl- (6p)	84	180° (Zers.)	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₃ S (406.5)	Ber. 62.06 Gef. 61.9	4.46 4.35	13.79 13.6
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N,N</i> -diphenyl- (6q)	75	167—168° (Zers.)	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ S (390.5)	Ber. 64.60 Gef. 64.3	4.65 4.60	14.35 14.6
<i>N'</i> -Methansulfonyl- <i>N,N</i> -diphenyl- (6r)	54	142° (Zers.)	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S (314.4)	Ber. 57.32 Gef. 57.2	4.49 4.51	17.38 17.5
<i>N'</i> -Benzolsulfonyl- <i>N,N</i> -diphenyl- (6s)	90	180—181° (Zers.)	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (376.4)	Ber. 63.82 Gef. 63.2	4.29 4.17	14.89 14.7
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diphenyl- (6t)	81	169—170° (Zers.)	C ₂₀ H ₁₅ N ₅ O ₄ S (421.4)	Ber. 57.01 Gef. 56.7	3.59 3.50	16.62 16.4
<i>N'</i> -[3-Azidosulfonyl-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diphenyl- (6u)	75	133—135° (Zers.)	C ₂₀ H ₁₅ N ₇ O ₄ S ₂ (481.5)	Ber. 49.88 Gef. 50.0	3.14 3.18	20.37 19.8

a) Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da nur wenig Inamin 3a zur Verfügung stand.

b) Zur Abtrennung von nicht umgesetztem Azid wurde der gesamte Ansatz an Kieselgel Merck (0.2—0.5 mm) mit Chloroform, dann Essigester chromatographiert.

c) S. Fußnote^{a)} in Tab. 2.

Tab. 6. Chloracetamidine (7a—h)

-chloracetamidin	% Ausb.	Schmp. (umkristallisiert aus)	NMR (CDCl ₃) δCH ₂ (ppm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diäthyl- (7a)	90	106—107° (Chloroform/Äther)	4.77	C ₁₂ H ₁₆ ClN ₃ O ₄ S (333.8)	Ber. 43.18 4.83 12.59 Gef. 43.4 4.83 12.2
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (7b)	92	153—154° (Äthanol)	4.50	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S (336.8)	Ber. 57.05 5.08 8.32 Gef. 56.5 4.97 8.3
<i>N'</i> -α-Naphthylsulfonyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (7c)	81	68—71° (Äther)	4.51	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S (372.9)	Ber. 61.20 4.59 7.51 Gef. 60.7 4.48 7.5
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -phenyl- (7d) ^{a)}	94	167—169° (Chloroform/Äther)	4.47	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₃ O ₄ S (381.8)	Ber. 50.33 4.22 11.01 Gef. 49.9 4.20 10.7
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -isopropyl- <i>N</i> -phenyl- (7e)	87	125—127° (Äther)	4.38	C ₁₈ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S (364.9)	Ber. 59.25 5.80 7.68 Gef. 59.4 5.79 7.4
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -benzyl- (7f)	75	126—128° (Chloroform/Äther)	4.51	C ₂₂ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S (412.9)	Ber. 64.00 5.13 6.78 Gef. 64.2 5.18 6.8
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N,N</i> -diphenyl- (7g)	85	183—185° (Äthanol)	4.68	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ S (398.9)	Ber. 63.23 4.80 7.02 Gef. 63.3 4.75 6.5
<i>N'</i> -[4-Nitro-benzolsulfonyl]- <i>N,N</i> -diphenyl- (7h)	84	211—213° (n-Butanol)	4.67	C ₂₀ H ₁₆ ClN ₃ O ₄ S (429.9)	Ber. 55.87 3.75 9.5 Gef. 55.5 3.56 9.4

a) S. Fußnote^{a)} in Tab. 2.

4,5-Dibenzoyl-3-[*N'*-*p*-toluolsulfonyl-*N*-isopropyl-*N*-phenyl-guanyl]-1*H*-pyrazol (8c): 0.5 g (1.4 mMol) **6n** und 0.33 g (1.4 mMol) Dibenzoylacetylen in 10 ccm Chloroform werden 10 Tage bei Raumtemp. gerührt und **8c** durch Zusatz von Äther ausgefällt. Ausb. 0.60 g (72%). Aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 115—118°. Zur Analyse wurde 24 Stdn. bei 50°/12 Torr belassen, da **8c** hartnäckig 1 Mol Äther festhält. — IR (KBr): NH 3184, CO 1664/cm. — NMR (CDCl₃): δCH-Isopropyl 5.23 ppm (h, *J* = 7 Hz), δCH₃-Isopropyl 1.13 (d, *J* = 7 Hz), δCH₃-Aryl 2.31, NH-Signal nicht auffindbar.

C₃₄H₃₀N₄O₄S (590.7) Ber. C 69.14 H 5.12 N 9.49 Gef. C 68.4 H 5.11 N 9.4

N'-*p*-Toluolsulfonyl-*N*-alkyl-*N*-phenyl-triphenylphosphoranylidendiazonoacetamidine (**9a** bis **9e**): 2 mMol Guanyldiazomethan (Diazonoacetamidin) **6f**, **1**, **n**, **o** und **q** in 10 ccm Chloroform werden mit 1.05 g (4 mMol) Triphenylphosphin 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der größte Teil des Lösungsmittels wird i. Vak. entfernt und nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther versetzt. Die gelben Phosphazine **9a**—**9e** werden aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen s. Tab. 7.

Tab. 7. Dargestellte *N'*-*p*-Toluolsulfonyl-*N*-alkyl-*N*-phenyl-triphenylphosphoranylidendiazonoacetamidine (**9a**—**9e**)

-triphenylphosphoranylidendiazonoacetamidin	% Ausb.	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl- (9a)	88	176—177°	C ₃₄ H ₃₁ N ₄ O ₂ PS (590.7)	Ber. 69.13 5.29 9.49 Gef. 68.9 5.24 9.7
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -phenyl- (9b)	99	158—159°	C ₃₅ H ₃₃ N ₄ O ₂ PS (604.7)	Ber. 69.51 5.50 9.26 Gef. 69.3 5.35 9.3
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -isopropyl- <i>N</i> -phenyl- (9c)	88	145—146°	C ₃₆ H ₃₅ N ₄ O ₂ PS (618.7)	Ber. 69.88 5.70 9.06 Gef. 69.6 5.69 8.8
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -benzyl- (9d)	76	170—171°	C ₄₀ H ₃₅ N ₄ O ₂ PS (666.8)	Ber. 72.04 5.29 8.40 Gef. 71.4 5.30 8.2
<i>N'</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>N,N</i> -diphenyl- (9e)	84	164—165°	C ₃₀ H ₃₃ N ₄ O ₂ PS (652.7)	Ber. 71.78 5.09 8.58 Gef. 69.6 5.09 8.3

N'-*p*-Toluolsulfonyl-*N*-methyl-*N*-phenyl-hydrazoneacetamidin (**10**): 1.5 g Phosphazin **9a** werden in 15 ccm 80proz. Äthanol 2.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Vak. eingedampft, der farblose Rückstand in Chloroform gelöst, über Calciumchlorid getrocknet und an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.75 g (89%) Hydrazon **10**. Aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 170–171°. — IR (KBr): NH 3420, 3281, 3214, C=C/C=N 1578, 1520, 1510, 1484 (Schulter), SO₂ 1274, 1143/cm. — NMR (CDCl₃): δCH₃-Aryl 2.40 ppm, δCH₃-Amin 3.38, δNH₂ 5.94 (verschwindet beim Deuterieren), δCH-Methin 7.54.

C₁₆H₁₈N₄O₂S (330.4) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.0 H 5.45 N 17.3

b) 0.57 g (81%) Triphenylphosphinoxid vom Schmp. 155° (Lit.²⁷): 155–156°); IR-Vergleich mit authentischer Probe.

Versuche mit 5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1.2.3-triazol

5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1.2.3-triazol [**5**, R¹ = R² = C₆H₅, R = C₆H₄–N(CH₃)₂-(*p*)]: Zu 1.0 g (45 mMol) 4-Dimethylamino-benzolsulfonsäureazid gibt man 1.2 g (62 mMol) **3f** in 15 ccm Äther und rührt 7 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur. Absaugen liefert 1.5 g (74%) farbloses Triazol-Äther-Addukt vom Zers.-P. 135–137° (Trocknen bei 20°/12 Torr). Umkristallisieren aus Chloroform/Äther setzt den Zers.-P. herab. — IR (KBr): C=C/N=N-Bereich 1605, 1592, 1556, 1534, 1497, SO₂-Bereich 1397 (asymm.), 1185/cm (symm.). — NMR (CDCl₃): δNCH₃ 3.00 ppm, δCH₃-Äther 1.19 (t, *J* = 7 Hz), δCH₂-Äther 3.48 (q, *J* = 7 Hz), δCH-Diazomethyl 6.24 (vgl. S. 2966), Molverhältnis Triazol : Äther = 1 : 0.5.

C₂₂H₂₁N₅O₂S · 0.5 Mol C₄H₁₀O (456.6) Ber. C 63.16 H 5.74 N 15.34
Gef. C 63.0 H 5.72 N 14.9

N'-[4-Dimethylamino-benzolsulfonyl]-*N,N*-diphenyl-chloracetamidin [**7**, R¹ = R² = C₆H₅; R = C₆H₄–N(CH₃)₂-(*p*)]: Zu 0.5 g 5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1.2.3-triazol in 5 ccm Chloroform gibt man 5 ccm äther. Chlorwasserstoff, wobei Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach 30 Min. füllt man mit Chloroform auf 100 ccm auf und schüttelt mit 100 ccm 2proz. Kaliumhydroxid aus. Nach Trocknen über Calciumchlorid wird i. Vak. eingedampft und in 20 ccm Äther aufgenommen. (Ungelöst verbleiben 0.2 g (43%) Chloracetamidin.) Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 178–180°. — IR (KBr): C=C/C=N-Bereich 1604, 1575, 1561, 1500, SO₂-Bereich 1297, 1275 (asymm.), 1134, 1125/cm (symm.). — NMR (DMSO-*d*₆): δNCH₃ 3.04, δCH₂ 4.67 ppm.

C₂₂H₂₂ClN₃O₂S (427.9) Ber. C 61.74 H 5.18 N 9.82 Gef. C 60.9 H 5.22 N 9.8

N'-[4-Dimethylamino-benzolsulfonyl]-*N,N*-diphenyl-triphenylphosphoranylidenhydrazoneacetamidin [**9**, R = C₆H₅; N(CH₃)₂ statt CH₃]: 0.5 g (11 mMol) 5-Diphenylamino-1-[4-dimethylamino-benzolsulfonyl]-1.2.3-triazol und 1.0 g (38 mMol) Triphenylphosphin in 5 ccm Chloroform werden 2 Std. bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit 80 ccm Äther versetzt und filtriert. Ausb. 0.88 g (100%) Phosphazin-Chloroform-Addukt. Aus Chloroform/Äther gelbe Kristalle vom Zers.-P. 132–136° (Trocknen bei 20°/12 Torr). — IR (KBr): C=C/C=N-Bereich 1608, 1535 (Schulter), 1524, 1498, 1488, SO₂-Bereich 1300, 1277 (asymm.), 1139, 1120/cm (symm.). — NMR (CDCl₃): δNCH₃ 2.96, 3.02 ppm²⁸), δCH-Azomethin 8.65 (d,

²⁷) A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 306 (1885).

²⁸) Wie das Auftreten einer Diazobande bei 2107/cm im IR-Spektrum (CHCl₃) zeigt, liegt auch hier ein Gleichgewicht gemäß **9** ⇌ **6** + P(C₆H₅)₃ vor, an dem auch noch das Triazol-Isomere beteiligt sein muß.

$J = 2$ Hz); das CHCl_3 -Signal liegt unter den arom. Protonen; in DMSO-d_6 erscheint es offenbar auf Grund einer Wasserstoffbrücken-Bindung bei δ 8.34 ppm. Molverhältnis Phosphazin : Chloroform = 1 : 1.

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_2\text{PS} \cdot \text{CHCl}_3$ (801.2) Ber. C 61.46 H 4.65 N 8.75
Gef. C 61.7 H 4.72 N 8.8

N'-[4-Dimethylamino-benzolsulfonyl]-*N,N*-diphenyl-hydrazonoacetamidin **10**, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ statt $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ sowie $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -(*p*) statt CH_3 -(*p*): 0.4 g (0.5 mMol) des vorstehenden Amidins (Chloroformaddukt) in 10 ccm 80proz. Äthanol werden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 0.2 g (95%) Hydrazon. Aus Chloroform/Äther fast farblose Nadelchen vom Zers.-P. 212–213°. — IR (KBr): NH 3408, 3282, 3213, C=C/C=N 1610, 1571, 1520, 1508, 1500 (Schulter), SO_2 1268, 1249, 1138/cm. — NMR (DMSO-d_6): δNCH_3 2.98 ppm, δCH -Azomethin 7.73, δNH_2 8.18 (verschwindet beim Deuterieren)²⁹⁾.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ (421.5) Ber. C 62.69 H 5.50 N 16.62 Gef. C 62.4 H 5.39 N 17.1

Eindampfen des wäbr. äthanol. Hydrazon-Filtrates liefert ein Öl, das beim Anreiben mit Äther kristallisiert. IR-Vergleich mit authentischem Triphenylphosphinoxid²⁷⁾.

²⁹⁾ In DMSO-d_6 erscheint auch das NH_2 -Signal von **10** in diesem Bereich ($\delta = 8.0$ ppm); es verschwindet ebenfalls beim Deuterieren.

[153/72]