

Gerhard Himbert und Manfred Regitz*)

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XV¹⁾

Über das 5-Alkoxy-1.2.3-triazol/ α -Diazo-carbonimidsäure-alkylester-Gleichgewicht

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

(Eingegangen am 9. Mai 1972)

Diazogruppen-Übertragung mit 4-Methoxy- und 4-Dimethylamino-benzolsulfonylazid auf Äthoxyacetylen (4) führt zu den Diazoacetimidsäure-äthylestern 6e und f. Die Umsetzung der β -Alkyl-inäther 7a–d mit einer repräsentativen Auswahl von Sulfonylaziden nimmt den gleichen Weg unter der Bildung von α -Diazo-carbonimidsäure-alkylestern (9) oder liefert isomere 5-Alkoxy-1-arylsulfonyl-4-alkyl-1.2.3-triazole (8) (s. Tab. 1). — In CDCl₃-Lösung findet man Gleichgewichte beider Isomere gemäß $8 \rightleftharpoons 9$, die NMR-spektroskopisch an Hand der OR¹-Signale quantitativ bestimmt werden können (s. Tab. 1). Ihre Lage ist weitgehend von den Substituenten des Sulfonylrestes abhängig. Arylazide gehen mit Inäthern Cycloaddition ein; lediglich im Falle des Pikrylazids findet Ringöffnung zu α -Diazo-*N*-pikryl-carbonimidsäure-methylestern statt (7b, c \rightarrow 10b, c \rightarrow 11b, c).

Studies with Diazo Compounds and Azides, XV¹⁾

On the 5-Alkoxy-1.2.3-triazole/Alkyl α -Diazocarboximidate Equilibrium

Diazo group transfer with 4-methoxy- and 4-(dimethylamino)benzenesulfonyl azide onto ethoxyacetylene (4) leads to the ethyl diazoacetimidates 6e and f. The reaction of the β -alkyl-yneethers 7a–d with a representative spectrum of sulfonyl azides takes the same way under the formation of alkyl α -diazocarboximidates (9) or yields isomeric 5-alkoxy-1-(arylsulfonyl)-4-alkyl-1.2.3-triazoles (8) (see table 1). — In CDCl₃-solution equilibriums of both isomeres according to $8 \rightleftharpoons 9$ are found, which may be determined quantitatively by n.m.r. spectroscopy with the help of the OR¹-signals (see table 1). They are dependent above all from the substituents of the sulfonyl group. Aryl azides undergo cycloaddition-reactions with yneethers; only in the case of picryl azide they are followed by a ring-opening, leading to methyl α -diazocarboximidates (7b, c \rightarrow 10b, c \rightarrow 11b, c).

Äthoxyacetylen (4) reagiert mit Sulfonylaziden im Sinne einer Diazogruppen-Übertragung²⁾ zu den Diazoacetimidsäure-äthylestern 6a–d³⁾; es liegt auf der Hand, die 5-Äthoxy-1.2.3-triazole 5a–d als Zwischenstufen anzusehen, die Ring-

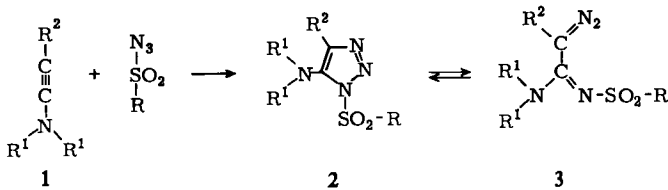
*) Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße, AVZ.

1) XIV. Mitteil.: G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. 105, 2963 (1972), vorstehend.

2) Neueste Zusammenfassung: M. Regitz, Synthesis 1972, im Druck.

3) P. Grünanger und P. V. Finzi, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1839; P. Grünanger, P. V. Finzi und C. Scotti, Chem. Ber. 98, 623 (1965).

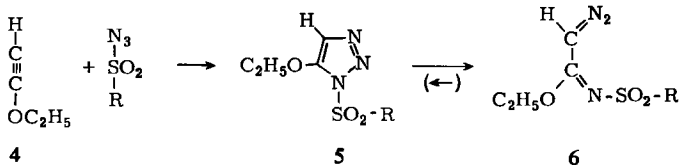
öffnung zu den Diazo-Isomeren eingehen. Analog bilden sich aus βH -Inaminen und Sulfonylaziden, wie wir fanden, Guanyldiazomethane ($1 \rightarrow 3$, $R^2 = H$, R und R^1 sind variabel)¹⁾.



Lediglich die Umsetzung von Diphenylaminoacetylen mit 4-Dimethylamino-benzolsulfonylazid führte primär zum Triazol ($1 \rightarrow 2$, $R = C_6H_4-N(CH_3)_2-(p)$, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$), das sich in Chloroform-Lösung mit dem entsprechenden Guanyldiazomethan **3** ins Gleichgewicht setzt. Ferner beobachteten wir bei der Diazogruppen-Übertragung auf 1-Diäthylamino-propin-(1) in Abhängigkeit von den Sulfonylresten die Bildung der beiden Isomeren **2** und **3** ($R^1 = C_2H_5$, $R^2 = CH_3$), von denen sich in Lösung echte 5-Amino-1.2.3-triazol/Guanyldiazomethan-Gleichgewichte ($2 \rightleftharpoons 3$) einstellen^{4,5)}. Die vorliegende Arbeit widmet sich deshalb der Frage, ob auch ein 5-Alkoxy-1.2.3-triazol/ α -Diazo-carbonimidsäure-alkylester-Gleichgewicht existiert und welche Faktoren dessen Lage gegebenenfalls beeinflussen.

Diazoacetimidsäure-äthylester

Legte man die Verhältnisse der Diazogruppen-Übertragung auf βH -Inamine zugrunde (s. Einleitung), so bestand die Chance, aus Äthoxyacetylen (**4**) und Benzolsulfonylaziden mit Elektronendonator-Substituenten 5-Äthoxy-1.2.3-triazole (**5**) zu erhalten, die in Lösung ein Gleichgewicht mit den isomeren Diazoverbindungen **6** eingehen sollten. Dies traf aber weder für die Umsetzung von 4-Methoxy- noch von 4-Dimethylamino-benzolsulfonylazid mit dem βH -Inäther **4** zu.



5,6	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	C ₆ H ₄ -Br-(p)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)

Beidmal entstanden Diazoacetimidsäure-äthylester (**6e** und **f**). Diazovalenzschwingungsbanden im IR-Spektrum (KBr, s. S. 2981) schließen isomere Triazole (**5e** und **f**) aus. Daß in Lösung innerhalb der NMR-Erfassungsgrenze kein Gleichgewicht gemäß $5 \rightleftharpoons 6$ existiert, geht daraus hervor, daß man in Deuteriochloroform

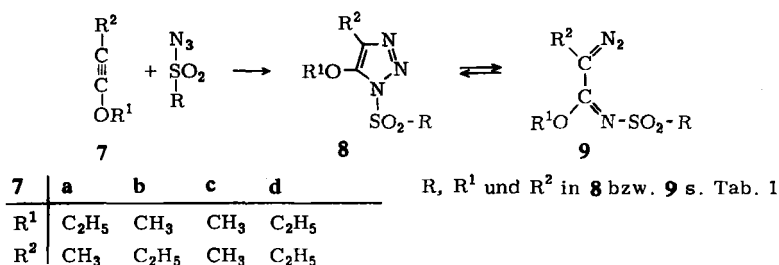
⁴⁾ M. Regitz und G. Himbert, Tetrahedron Letters [London] 1970, 2823.

⁵⁾ G. Himbert, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1972.

nur Signale für jeweils ein Isomeres findet (s. S. 2981). Hierbei muß es sich um **6e** und **f** handeln, da beider IR-Spektren auch in Chloroform intensive Diazobanden (2123 und 2118/cm) aufweisen.

5-Alkoxy-1.2.3-triazol/ α -Diazo-carbonimidsäure-alkylester-Gleichgewichte

Da wir Ring/Ketten-Gleichgewichte (**2** \rightleftharpoons **3**) bei den Sulfonylazid-Addukten von β -Alkyl-inaminen beobachteten^{4,5}), durften diese auch bei Verwendung von β -Alkyl-inäthern als Dipolarophilen erwartet werden (**8** \rightleftharpoons **9**). Zunächst liefern **7a–d** mit einem repräsentativen Spektrum an Sulfonylaziden kristalline 1:1-Verbindungen (s. Tab. 1), die teils als Triazole (**8a, b, h, o, v** und **w**), aber doch überwiegend als Diazo-Isomere (**9c–g, i–n, p–u, x** und **y**) kristallisierten.



Da für die Ringöffnung **8** \rightarrow **9** zweifellos der Elektronenakzeptorcharakter der SO₂-Gruppen verantwortlich ist, kann man verstehen, daß nur mit solchen Aziden Triazole gebildet werden, bei denen dieser Effekt durch Substituenten mit Elektronendonatorcharakter [OCH₃, N(CH₃)₂] reduziert ist. In den IR-Spektren (KBr) der Triazole **8** ist der Diazobereich naturgemäß bandenfrei; die symmetrische und antisymmetrische SO₂-Schwingung sind kurzweilig verschoben (1172–1202 bzw. 1378 bis 1397/cm). Die α -Diazo-carbonimidsäure-alkylester **9** besitzen die strukturbeweisende Diazovalenzschwingung (s. Tab. 1) sowie intensive Absorption im C=N- (1522 bis 1570/cm) und SO₂-Bereich (1122–1170 bzw. 1258–1303/cm). Ein Vergleich der SO₂-Bereiche von **8** und **9** läßt erkennen, daß **9c** und **x** offenbar zufällig mit einem beträchtlichen Anteil an **8c** und **x** kristallisiert waren. Für **9d–g** und **y** kann ein kleiner Isomerenanteil an Triazol nicht ausgeschlossen werden. Alle übrigen α -Diazo-carbonimidsäure-alkylester kristallisierten isomerenfrei.

In Lösung (CHCl₃ bzw. CDCl₃) liegen die Azid-Addukte entweder in der ring-offenen Form **9** oder nebeneinander im Gleichgewicht **8** \rightleftharpoons **9** vor (s. Tab. 1). Im Falle der Triazole zeigt sich die teilweise Isomerisierung bereits am Auftreten mittelstarker Diazobanden in den Chloroform-IR-Spektren (s. Tab. 1). Die quantitative Erfassung der Gleichgewichte geschah durch Integrationsvergleich der OCH₂- bzw. OCH₃-NMR-Signale der beiden Isomeren. Für die Addukte **8** bzw. **9a–g** ist darüber hinaus das Methyl-Triplett der Äthoxygruppe (s. Tab. 1) zur quantitativen Auswertung geeignet. Die Protonensignale der Alkoxygruppen der ringoffenen Isomeren **9** erscheinen bei höherem Feld als die der Triazole **8** (s. Tab. 1). Für die Alkylamino-gruppen im System 5-Alkylamino-1.2.3-triazol/Guanyldiazomethan (**2** \rightleftharpoons **3**) liegen

Tab. 1. 5-Alkoxy-1,2,3-triazol/ α -Diazo-carbonimidäure-alkylester-Gleichgewichte (**8** \rightleftharpoons **9**)

8 bzw. 9	R	R ¹	R ²	Farbe d. Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	IR (cm ⁻¹) C=N ₂	CHCl ₃	NMR (CDCl ₃) δ in ppm OCH ₂ ^{a)} bzw. OCH ₃ ^{a)} 8	NMR (CDCl ₃) δ in ppm OCH ₂ ^{a)} bzw. OCH ₃ ^{a)} 9	Gleichgewicht (CDCl ₃ , 40°) % 8b / % 9b
a	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>)	C ₂ H ₅	CH ₃	farblos (8)	—	2096	4.26 (1.43)	4.13 (1.22)	75 / 25
b	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	C ₂ H ₅	CH ₃	farblos (8)	—	2096	4.17 (1.27)	4.08 (1.20)	42 / 58
c	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	CH ₃	bläßgelb (9)	2110	—	4.27 (1.42)	4.14 (1.22)	30 / 70
d	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	CH ₃	gelb (9)	2114	—	4.26 (1.43)	4.14 (1.22)	22 / 78
e	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	gelb (9)	2106	—	e) (1.42)	4.12 (1.22)	5 / 95
f	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	CH ₃	gelb (9)	2099 2132 (Sch.)	—	—	4.14 (1.24)	0 / 100
g	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	gelb (9)	2110 2132 (Sch.) 2174 (Sch.)	—	—	4.23 (1.31)	0 / 100
h	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>)	CH ₃	C ₂ H ₅	farblos (8)	—	2097	3.98	3.68	60 / 40
i	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	CH ₃	C ₂ H ₅	gelb (9)	2096	—	3.88	3.66	10 / 90
j	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₂ H ₅	gelb (9)	2098	—	4.00	3.69	5 / 95
k	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₂ H ₅	gelb (9)	2096	—	4.01	3.70	5 / 95
l	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	gelborange (9)	2094	—	—	3.71	0 / 100
m	α -C ₁₀ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	gelb (9)	2096	—	—	3.54	0 / 100
n	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	CH ₃	C ₂ H ₅	gelb (9)	2100 2117 (Sch.)	—	—	3.72	0 / 100
o	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>)	CH ₃	CH ₃	farblos (8)	—	2097	3.99	3.69	66 / 34
p	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	CH ₃	CH ₃	gelb (9)	2160 2098	—	3.89	3.66	17 / 83

Tab. 1 (Fortsetzung)

8 bzw. 9	R	R ¹	R ²	Farbe d. Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	IR (cm ⁻¹) C=N ₂ KBr	NMR (CDCl ₃) δ in ppm OCH ₂ ^{a)} bzw. OCH ₃ ^{a)} 8	9	Gleichgewicht (CDCl ₃ , 40°) % 8b) % 9b)
q	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	CH ₃	CH ₃	gelb (9)	2174 2109	4.02	3.70	15 85
r	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	gelb (9)	2170 2100	4.01	3.70	3 97
s	C ₆ H ₄ -Br-(p)	CH ₃	CH ₃	gelb (9)	2175 2116	—	3.68	0 100
t	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(m)	CH ₃	CH ₃	hellgelb (9)	2170 2120	—	3.75	0 100
u	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	CH ₃	CH ₃	gelb (9)	2095	—	3.73	0 100
v	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(p)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	farblos (8)	—	2093	4.13	69 31
w	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	farblos (8)	—	2093	4.08	d) d)
x	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	gelb (9)	2095	?	4.14	d) d)
y	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	gelb (9)	2106	—	4.16	0 100

a) Die eingeklammerten Werte gelten für 8CH₃-Äthyl (t, J_{HH} = 7 Hz); OCH₃ erscheint als Quartett mit J_{HH} = 7 Hz.

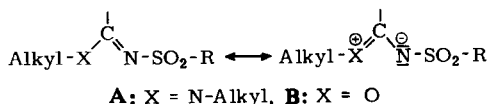
b) Die Fehlerbreite ist bei 8 bzw. 9 h - u ± 3%, in allen anderen Fällen wegen oft beträchtlicher Überlappungen

geigneter Signale ± 5%.

c) OCH₃-Quartett nicht mehr auffindbar.

d) Das Gleichgewicht ist qualitativ zu erkennen, aber auf Grund von Überlagerungen nicht mehr bestimmbar.

die Verhältnisse gerade umgekehrt^{4,5}). Dies wird plausibel, wenn man bedenkt, daß die Elektronenverteilung im Guanylrest gemäß **A** weitgehend durch die Amidinomesomerie bestimmt ist, was Entschirmung der *N*-Alkylgruppen zur Folge hat.



Ein vergleichbar großer Effekt im Imidester-Rest gemäß **B** ist aufgrund der Elektronegativität des Sauerstoffs nicht vorhanden. Dieser dürfte sogar seine Elektronendichte auf Kosten des Imidstickstoffs noch erhöhen, was die oben erwähnte Hochfeldverschiebung der Alkoxygruppen erklärt.

Der Ringschluß **9** → **8** ist als 1,5-dipolare Cyclisierung⁶⁾ anzusehen, die von der Elektrophilie der Diazogruppe und der Nucleophilie des Sulfonyliminorestes geprägt wird. Demnach ist es klar, daß Elektronendonatoren im Sulfonylrest das Triazol, Elektronenakzeptoren dagegen das Diazo-Isomere im Gleichgewicht **8** ⇌ **9** begünstigen (s. Tab. 1). Auch die Reste R¹ und R² scheinen von Bedeutung für die Gleichgewichtslage zu sein (s. Tab. 1)⁷⁾. Interesse verdient schließlich noch ein Vergleich der beiden in Tab. 2 aufgeführten Ring/Ketten-Gleichgewichte **8** ⇌ **9** und **2** ⇌ **3**⁴⁾.

Tab. 2. Vergleich des Diazo-Isomerenanteiles in den Gleichgewichten **8** ⇌ **9** und **2** ⇌ **3** für R¹ = C₂H₅, R² = CH₃ (CDCl₃, 40°)

R	% 9	% 3
C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	25	0
C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2.4.6)	58	5
C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	70	8
C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	78	20
CH ₃	100	37
C ₆ H ₅	100	40
C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	100	100

Der Diazo-Isomerenanteil (**9** bzw. **3**) ist bei den α-Diazo-carbonimidsäure-alkylestern **9** eindeutig höher. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Nucleophilie des Imino-Stickstoffs durch den Sauerstoff herabgesetzt, d. h. der 1,5-Ringschluß erschwert wird.

α-Diazo-*N*-pikryl-carbonimidsäure-methylester

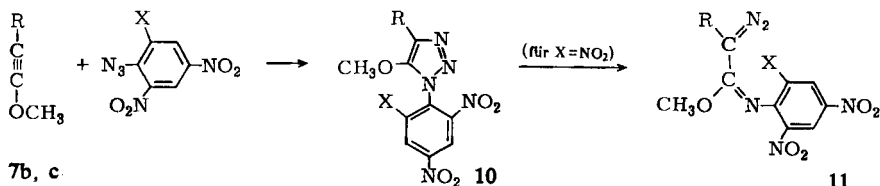
Inäther addieren Alkyl- und Arylazide zu nicht isomerisierungsfähigen 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-5-alkoxy-1,2,3-triazolen. Selbst 5-Äthoxy-1-[4- bzw. 2-nitro-phenyl]-1,2,3-triazol zeigt keine Neigung zur Ringöffnung^{8,9)}. Das Gleiche gilt für das von uns hergestellte Dinitroderivat **10a**.

⁶⁾ Zur Definition s. *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **103**, 1900 (1970).

⁷⁾ Analoge Verhältnisse beobachtet man beim Gleichgewicht **2** ⇌ **3**, s. Lit.⁵⁾.

⁸⁾ *P. Grünanger, P. V. Finzi und E. Fabbri*, Gazz. chim. ital. **90**, 413 (1960).

⁹⁾ *P. V. Finzi und C. Scotti*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **41**, 204 (1966), C. A. **67**, 540 80 c (1967).



7b, c

10

11

10, 11	a	b	c
R	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
X	H	NO ₂	NO ₂

Erst bei der Addition von Pikrylazid an **7b** und **c** gehen die Cycloaddukte in die isomeren α -Diazo-*N*-pikryl-carbonimidsäure-methylester **11b** und **c** über. Beide sind spektroskopisch charakterisiert (s. S. 2984) und zeigen keine Ring/Ketten-Gleichgewichte.

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

(Mitbearbeitet von F. Thomas, N. Tien Tanh und K. Witte)

Allgemeine Bemerkungen siehe vorstehende Mittel.¹⁾

Ausgangsverbindungen: Äthoxyäthin (**4**)¹⁰⁾, 1-Äthoxy-propin-(1) (**7a**)¹¹⁾, 1-Methoxybutin-(1) (**7b**)¹²⁾, 1-Methoxy-propin-(1) (**7c**)¹²⁾, 1-Äthoxy-butin-(1) (**7d**)¹²⁾, 4-Brom-benzolsulfonylazid¹³⁾; zur Herstellung aller weiteren Sulfonylazide s. Lit.¹⁾

Allgemeine Vorschrift zur Addition von Sulfonylaziden an Inäther zu 6 und 8 bzw. 9: 10 mMol Sulfonylazid und 15 mMol Inäther **4** bzw. **7** in 5 ccm Chloroform (im Falle von Methan-, Benzol-, *p*-Toluol- und 2,4,6-Trimethyl-benzolsulfonylazid ohne Lösungsmittel) werden 10–14 Tage bei Raumtemp. gerührt. Bei den solvensfreien Umsetzungen kristallisieren meistens die Addukte aus. Man entfernt das Chloroform, versetzt mit 10–15 ccm Äther, kühlt im Aceton/CO₂-Bad (gegebenenfalls Anreiben) und saugt ab.

***N*-[4-Methoxy-benzolsulfonyl]-diazooacetimidsäure-äthylester (6e)**¹⁴⁾: Ausb. 2.3 g (81%) Aus Petroläther (60–90°) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 95°. — IR (KBr): C=N₂ 2101, C=C/C=N-Bereich 1592, 1572, 1536, 1524, 1504, 1493, SO₂-Bereich 1326, 1311, 1299 (asymm.), 1161, 1152, 1134/cm (symm.). — NMR (CDCl₃): δ CH₃-Äthyl 1.28 ppm (t, *J* = 7 Hz), δ OCH₃ 3.88, δ CH₂-Äthyl 4.33 (q, *J* = 7 Hz), δ CH-Diazomethyl 6.11.

C₁₁H₁₃N₃O₄S (283.3) Ber. C 46.63 H 4.63 N 14.84 Gef. C 46.6 H 4.56 N 14.8

***N*-[4-Dimethylamino-benzolsulfonyl]-diazooacetimidsäure-äthylester (6f)**: Ausb. 2.1 g (71%) Aus Chloroform/Petroläther 40–80° blaßgelbe Kristalle vom Zers.-P. 111–112°. — IR (KBr): C=N₂ 2132, C=C/C=N-Bereich 1613, 1558 (breit, mehrfach aufgespalten), SO₂-Bereich 1307, 1279 (asymm.), 1166, 1143/cm (symm.). — NMR (CDCl₃): δ CH₃-Äthyl 1.26 ppm (t, *J* = 7 Hz), δ NCH₃ 3.03, δ CH₂-Äthyl 4.30 (q, *J* = 7 Hz), δ CH-Diazomethyl 6.04.

C₁₂H₁₆N₄O₃S (296.3) Ber. C 48.64 H 5.44 N 18.91 Gef. C 48.3 H 5.34 N 18.7

Ausbeuten, Lösungsmittel, Schmelzpunkte und Analysen der Addukte **8** bzw. **9** befinden sich in Tab. 3.

¹⁰⁾ T. L. Jacobs, R. Cramer und J. E. Hanson, J. Amer. chem. Soc. **64**, 223 (1942).

¹¹⁾ J. Ficini, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1367.

¹²⁾ J. R. Nooi und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 284 (1959).

¹³⁾ D. L. Rector und E. R. Harmon, J. org. Chemistry **31**, 2837 (1966).

¹⁴⁾ U. Eckstein, Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1970.

Tab. 3. Dargestellte Addukte von Sulfonylaziden an Inäther (8 bzw. 9)

Sulfonylazid-Addukt ^{a)}	% Ausb.	Umkristallisiert aus	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
5-Äthoxy-1-[4-dimethylamino-benzol-sulfonyl]-4-methyl-1,2,3-triazol (8a)	71	Chloroform/Äther	106° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₃ S (310.4)	Ber. 50.31 5.85 18.06 Gef. 49.9 5.76 18.1
5-Äthoxy-1-[2,4,6-trimethyl-benzol-sulfonyl]-4-methyl-1,2,3-triazol (8b)	58	Chloroform/Petrol-äther 40—80 ^{b)}	112° (Zers.)	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (309.4)	Ber. 54.36 6.19 13.59 Gef. 54.3 6.19 13.9
N-[4-Methoxy-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-äthylester (9c)	37	Äther (—70°)	61—62°	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (297.3)	Ber. 48.48 5.09 14.14 Gef. 48.5 5.08 13.9
N-p-Toluolsulfonyl- α -diazopropionimidsäure-äthylester (9d)	61	Äther (—70°)	66—67°	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (281.3)	Ber. 51.24 5.38 14.94 Gef. 51.1 5.41 14.9
N-Benzolsulfonyl- α -diazopropionimidsäure-äthylester (9e)	60	Äther/Petroläther 40—80° (1:1)	53—55°	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (267.3)	Ber. 49.43 4.90 15.73 Gef. 49.6 4.94 15.6
N-[4-Nitro-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-äthylester (9f)	78	Äthanol	112° (Zers.)	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₅ S (312.3)	Ber. 42.31 3.87 17.95 Gef. 42.1 3.77 17.8
N-Methansulfonyl- α -diazopropionimidsäure-äthylester (9g)	60	Äther (—70°)	84—85° (leichte Zers.)	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃ S (205.2)	Ber. 35.12 5.40 20.48 Gef. 35.2 5.42 20.8
5-Methoxy-1-[4-dimethylamino-benzol-sulfonyl]-4-äthyl-1,2,3-triazol (8h)	61	Äther (—70°)	96—101°	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₃ S (310.4)	Ber. 50.31 5.85 18.06 Gef. 49.6 5.71 17.5
N-[2,4,6-Trimethyl-benzolsulfonyl]- α -diazobutyrimidsäure-methylester (9i)	50	Äther (—70°)	88—89°	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (309.4)	Ber. 54.36 6.19 13.59 Gef. 54.6 6.26 13.5
N-[4-Methoxy-benzolsulfonyl]- α -diazobutyrimidsäure-methylester (9j)	26	Äther (—70°)	61—63°	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ S (297.3)	Ber. 48.48 5.09 14.14 Gef. 48.4 5.02 14.1
N-p-Toluolsulfonyl- α -diazobutyrimidsäure-methylester (9k)	54	Äther (—70°)	79—81°	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (281.3)	Ber. 51.24 5.38 14.94 Gef. 51.1 5.29 15.0
N-Benzolsulfonyl- α -diazobutyrimidsäure-methylester (9l)	74	Äther (—70°)	69—72° (Zers.)	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (267.3)	Ber. 49.43 4.90 15.73 Gef. 49.4 4.85 15.8
N-1-Naphthalinsulfonyl- α -diazobutyrimidsäure-methylester (9m)	41	Äther (—70°)	95—96° (Zers.)	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (317.3)	Ber. 56.78 4.77 13.24 Gef. 56.2 4.57 13.7
N-[4-Nitro-benzolsulfonyl]- α -diazobutyrimidsäure-methylester (9n)	36	Äther (—70°)	86—88°	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₅ S (312.3)	Ber. 42.31 3.87 17.95 Gef. 42.1 3.74 17.6

Tab. 3 (Fortsetzung)

Sulfonylazid-Addukt ^{a)}	% Ausb.	Umkristallisiert aus	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
5-Methoxy-1-[4-dimethylamino-benzol-sulfonyl]-4-methyl-1,2,3-triazol (8o)	68	Chloroform/Äther	122—123° (Zers.)	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₃ S (296.3)	Ber. 48.64 5.44 18.91 Gef. 48.4 5.50 19.1
N-[2,4,6-Trimethyl-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-methylester (9p)	94	Chloroform/Äther	110—111° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₃ S (295.4)	Ber. 52.87 5.80 14.23 Gef. 52.0 5.58 14.3
N-[4-Methoxy-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-methylester (9q)	88	Chloroform/Äther	93—94° (Zers.)	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (283.3)	Ber. 46.64 4.63 14.84 Gef. 46.1 4.59 14.7
N-Benzolsulfonyl- α -diazopropionimidsäure-methylester (9r)	83	Chloroform/Äther	34—36°	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S (253.3)	Ber. 47.43 4.38 16.60 Gef. 47.3 4.27 16.6
N-[4-Brom-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-methylester (9s)	51	Chloroform/Äther	114—115°	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₃ O ₃ S (332.2)	Ber. 36.15 3.03 12.65 Gef. 35.9 2.91 12.4
N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-methylester (9t)	81	Chloroform/Äther	111—112°	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₃ S (298.3)	Ber. 40.27 3.38 18.79 Gef. 40.0 3.26 18.6
N-[4-Nitro-benzolsulfonyl]- α -diazopropionimidsäure-methylester (9u)	90	Chloroform/Äther	117—118° (Zers.)	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₃ S (298.3)	Ber. 40.27 3.38 18.79 Gef. 39.1 3.23 17.8
5-Äthoxy-1-[4-dimethylamino-benzol-sulfonyl]-4-äthyl-1,2,3-triazol (8v)	48	Äther (—70°)	63—66° (Zers.)	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₃ S (324.4)	Ber. 51.84 6.22 17.28 Gef. 51.7 6.24 17.2
5-Äthoxy-1-[2,4,6-trimethyl-benzol-sulfonyl]-4-äthyl-1,2,3-triazol (8w)	62	Äther (—70°)	71—73°	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ S (323.4)	Ber. 55.72 6.55 13.00 Gef. 55.7 6.57 13.2
N-[4-Methoxy-benzolsulfonyl]- α -diazobutyrimidsäure-äthylester (9x)	75	Äther (—70°)	61—63°	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₄ S (311.4)	Ber. 50.16 5.50 13.50 Gef. 50.1 5.56 13.7
N-[4-Nitro-benzolsulfonyl]- α -diazobutyrimidsäure-äthylester (9y)	58	Äther (—70°)	104—105° (Zers.)	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₅ S (326.3)	Ber. 44.17 4.33 17.17 Gef. 44.2 4.31 17.2

a) Die Nomenklatur bezieht sich auf den festen Zustand des Adduktes.

b) Sehr verlustreich.

5-Methoxy-4-äthyl-1-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2,3-triazol (10a): 1.0 g (4.8 mMol) 2,4-Dinitrophenylazid¹⁵) und 1.6 g (19 mMol) **7b** in 5 ccm Chloroform werden 10 Tage bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Mit Chloroform eluiert man nicht umgesetztes Azid, dann mit Chloroform/Äther (96 : 4) das Triazol **10a**. Ausb. 0.31 g (22 %). Aus Äther gelbe Kristalle vom Schmp. 78 bis 80°. — NMR (CDCl₃): δ CH₃-Äthyl 1.36 ppm (t, $J = 7$ Hz), δ CH₂-Äthyl 2.82 (q, $J = 7$ Hz), δ OCH₃ 3.95.

C₁₁H₁₁N₅O₅ (293.2) Ber. C 45.05 H 3.78 N 23.88 Gef. C 45.2 H 3.77 N 23.9

*α -Diazo-*N*-pikryl-propionimidsäure-methylester (11b)*: 1.0 g (3.9 mMol) Pikrylazid¹⁶) und 0.6 g (8.6 mMol) **7c** in 10 ccm Chloroform werden 3 Tage bei Raumtemp. belassen. Dann wird eingedampft und der Rückstand in wenig Äther aufgenommen. Kühlen auf –70° liefert 0.66 g (52 %) **11b**. Aus Äther (–70°) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 112–113°. — IR (KBr): C=N₂ 2096, C=N 1661 (breit), C=C 1619, 1597, NO₂ 1553 (breit, asymm.), 1354/cm (symm.). — NMR (CDCl₃): δ CH₃ 1.80 ppm, δ OCH₃ 3.86, δ CH 8.88.

C₁₀H₈N₆O₇ (324.2) Ber. C 37.04 H 2.49 N 25.92 Gef. C 37.2 H 2.59 N 24.8

*α -Diazo-*N*-pikryl-butyrimidsäure-methylester (11c)*: 1.0 g (3.9 mMol) Pikrylazid¹⁶) und 0.72 g (8.6 mMol) **7b** liefern wie vorstehend 1.0 g (75 %) **11c**. Aus Äther (–70°) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 96–98°. — IR (KBr): C=N₂ 2095, C=N 1673, 1662, C=C 1618, 1590, NO₂ 1547, 1527 (Schulter, asymm.), 1358/cm (symm.). — NMR (CDCl₃): δ CH₃ 1.08 ppm (t, $J = 7$ Hz), δ CH₂ 2.19 (q, $J = 7$ Hz), δ OCH₃ 3.88, δ CH 8.87.

C₁₁H₁₀N₆O₇ (338.2) Ber. C 39.06 H 2.98 N 24.85 Gef. C 38.8 H 3.12 N 24.4

¹⁵) G. Powell, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2436 (1929).

¹⁶) E. Schrader, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 777 (1917).