

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXV¹⁾

Azid-Additionen an (Silyläthiny)-, (Germyläthiny)- und (Stannyläthiny)amine

Gerhard Himbert, Dirk Frank und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Pfaffenbergstr.

Eingegangen am 24. April 1975

Durch Umsetzung von Lithiumacetyliden **1** mit Trialkyl- und Triphenylmetallhalogeniden **2** werden (Silyläthiny)-, (Germyläthiny)- und (Stannyläthiny)amine **3** synthetisiert. Diese Inamine addieren Aryl- und Sulfonylazide zu den 5-Amino-1,2,3-triazolen **4**, **5** und **7**, die im Falle der Sulfonyladdukte (**5** und **7**) weitgehend zu den Diazoacetamidinen **6** bzw. **8** isomerisieren. Die Diazoverbindungen **8** spalten den Metallrest bei Einwirkung von Wasser oder Deuteriumoxid leicht ab unter Bildung der [2-H₁]- und der [2-D₁]Diazoacetamide **9** und **10**.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXV¹⁾

Azide Additions on (Silylethynyl)-, (Germylethynyl)-, and (Stannylethynyl)amines

The lithium acetylides **1** react with trialkyl- and triphenylmetal halides **2** to form the (silylethynyl)-, (germylethynyl)-, and (stannylethynyl)amines **3**. The ynamines add aryl- and sulfonyl azides to the 5-amino-1,2,3-triazoles **4**, **5**, and **7**, which in the case of the sulfonyl azide adducts **5** and **7** isomerize largely to the diazoacetamidines **6** and **8**, respectively. Water or deuterium oxide hydrolyze the carbon-metal bond of the diazo compounds **8** with formation of the [2-H₁]- and [2-D₁]diazoacetamidines **9** and **10**.

Sulfonylazide addieren sich bereitwillig an Inamine zu 5-Amino-1-aryl(alkyl)sulfonyl-1,2,3-triazolen, die je nach Substitution völlig in die isomeren 2-Diazoalkanamide übergehen oder mit diesen im Gleichgewicht stehen²⁻⁵⁾. Nach dem Einfluß der Amin- und Sulfonylreste untersuchten wir Substituenteneffekte in 4-Stellung des Triazols auf obiges Gleichgewicht. In der Reihe Alkyl²⁾ < Aryl²⁾ < Phosphoryl³⁾ < H⁴⁾ < Acyl⁵⁾ wird das Diazoisomere zunehmend begünstigt⁶⁾. In diesem Zusammenhang interessierte uns der Einfluß 4-ständiger Silyl-, Germyl- und Stannylgruppen auf das Ring-Ketten-Gleich-

¹⁾ XXIV. Mittel.: D. Stadler, W. Anschutz, M. Regitz, G. Keller, D. van Assche und J. P. Fleury, Liebigs Ann. Chem. 1975, im Druck.

²⁾ G. Himbert und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1505.

³⁾ G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. 107, 2513 (1974).

⁴⁾ G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. 105, 2963 (1972).

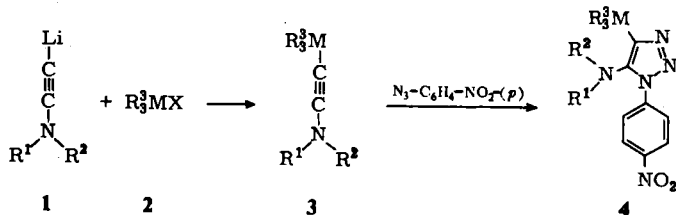
⁵⁾ G. Himbert und M. Regitz, Synthesis 1972, 571.

⁶⁾ Die Addition eines Azides an ein Inamin mit nachfolgender Ringöffnung zum Diazoamidin wird als Diazogruppen-Übertragung klassifiziert; s. hierzu M. Regitz, Synthesis 1972, 351.

wicht, d. h. die Beantwortung der Frage, ob und inwieweit zunehmender Metallcharakter der Substituenten dieses verändert.

(Silyläthiny)-, (Germyläthiny)- und (Stannyläthiny)amine

Die für das Vorhaben erforderlichen, teils unbekannt metallierten Inamine **3** sind in recht guten Ausbeuten durch Einwirkung der Trialkyl- bzw. Triphenylmetallhalogenide **2** auf die Lithiumacetylide **1**^{4, 7)} in ätherischer Lösung zugänglich; nach der gleichen Methode waren bereits **3a, b** und **d** synthetisiert worden⁸⁾.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²	M	R ³	
1a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3, 4	a	C ₂ H ₅	Si	CH ₃	
b	CH ₃	C ₆ H ₅		b	CH ₃	C ₆ H ₅	Si	CH ₃
c	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅		c	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	Si	CH ₃
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Si	CH ₃
	R ³	M		X	e	C ₂ H ₅	Si	C ₆ H ₅
2a	CH ₃	Si		Cl	f	CH ₃	Si	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	Si		Cl	g	C ₆ H ₅	Si	C ₆ H ₅
c	C ₂ H ₅	Ge		J	h	C ₂ H ₅	Ge	C ₂ H ₅
d	C ₆ H ₅	Ge		Br	i	CH ₃	Ge	C ₂ H ₅
e	CH ₃	Sn		Cl	j	C ₆ H ₅	Ge	C ₂ H ₅
f	C ₆ H ₅	Sn		Cl	k	C ₂ H ₅	Ge	C ₆ H ₅
					l	CH ₃	Ge	C ₆ H ₅
					m	C ₆ H ₅	Ge	C ₆ H ₅
					n	C ₂ H ₅	Sn	CH ₃
					o	C ₂ H ₅	Sn	C ₆ H ₅
					p	CH ₃	Sn	C ₆ H ₅
				q	C ₆ H ₅	Sn	C ₆ H ₅	

Das Auftreten der C≡C-Absorption im IR-Spektrum sowie des Molekül-Ions M⁺ im MS-Spektrum (s. Tab. 1) belegt die Konstitution der neuen Inamine **3e–q**, wenn auch in einigen Fällen die Elementaranalysen nicht voll befriedigen. Zusätzliche charakteristische Banden zeigen die IR-Spektren von **3a–d** in den Bereichen 830–870 und 745–765 cm⁻¹ (SiCH₃)^{9, 10)}, von **3n** bei 772, 740 und 532 cm⁻¹ (SnCH₃)¹⁰⁾ und von **3e–g, k–m** und **o–q** im Bereich 1429–1437 cm⁻¹ (Metall-Phenyl)⁹⁾. In den NMR-Spektren von **3a–d** und **n** beobachtet man 9H-Singulets bei δ = 0.11–0.25 ppm, während die Ge-Äthylgruppen von **3h–j** A₃B₂-Multipletts im Bereich δ = 0.7–1.4 ppm liefern¹¹⁾ (s. Tab. 1).

⁷⁾ J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. Chim. France 1965, 2787.

⁸⁾ J. Ficini und A. Duréault, C. R. Acad. Sci., Ser. C 273, 289 (1971).

⁹⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 254ff., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

¹⁰⁾ W. Steingross und W. Zeil, J. Organomet. Chem. 6, 464 (1966).

¹¹⁾ K. M. Mackay und R. Watt, J. Organomet. Chem. 6, 336 (1966).

Tab. 1. Spektroskopische Daten der (Silyläthiny)-, (Germyläthiny)- und (Stannyläthiny)amine **3e–q**

3	IR [cm ⁻¹] ^{a)} C≡C	NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)		MS ^{c)} (70 eV); m/e (%)		
		N-Alkyl	M-Alkyl	M ⁺	Andere Fragmente	
e	2140	1.21 (t, CH ₃) ^{b)} 2.98 (q, CH ₂)	—	355 (56)	327 (100)	283 (23)
f	2162	3.33 (s, CH ₃)	—	389 (100)	312 (47)	283 (94)
g	2160	—	—	451 (28)	374 (24)	283 (100)
h	2158 (F)	1.18 (t, CH ₃) ^{b)} 2.88 (q, CH ₂)	0.7–1.3 (m, C ₂ H ₅)	257 (2)	228 (30) 103 (57)	133 (100)
i	2165 (F)	3.23 (s, CH ₃)	0.7–1.4 (m, C ₂ H ₅)	291 (16)	262 (100) 204 (28)	233 (28)
j	2165 (F)	—	0.7–1.4 (m, C ₂ H ₅)	353 (11)	324 (100)	193 (27)
k	2148	1.23 (t, CH ₃) ^{b)} 2.98 (q, CH ₂)	—	401 (21)	173 (100) 151 (33)	158 (22)
l	2170	3.27 (s, CH ₃)	—	435 (37)	358 (35) 207 (100)	329 (23)
m	2170	—	—	497 (37)	305 (95) 151 (90)	269 (100)
n	2135 (F)	1.17 (t, CH ₃) ^{b)} 2.87 (q, CH ₂)	0.25 (s, CH ₃)	261 (25)	246 (100) 165 (50)	216 (60)
o	2138 (F)	1.20 (t, CH ₃) ^{b)} 2.92 (q, CH ₂)	—	447 (2)	351 (100) 197 (61)	275 (29)
p	2140	3.32 (s, CH ₃)	—	481 (9)	404 (15) 197 (30)	207 (100)
q	2140	—	—	543 (15)	466 (17)	269 (100)

^{a)} In KBr; Flüssigkeiten als Film (F).

^{b)} ³J = 7 Hz.

^{c)} Es werden die Fragmente mit den Isotopen ²⁸Si (92%), ⁷⁴Ge (37%) bzw. ¹²⁰Sn (33%) angegeben; kursiv gesetzte Bruchstücke enthalten keine Metallatome.

Arylazid-Addukte

4-Nitrophenylazid addiert sich regio-spezifisch an die Inamine **3** zu den 5-Amino-1-aryl-4-silyl(oder germyl bzw. stannyl)-1,2,3-triazolen **4a, c–q**, die – wie erwartet – keinerlei Neigung zeigen, zu Diazoacetamidinen zu isomerisieren. Die spektroskopischen Daten (s. Tab. 2) sind mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung. Besonders charakteristisch sind die im Massenspektrum beobachteten Fragmente der Massenzahl M – 28.

Die Metall-Triazol-Bindung ist relativ hydrolyseunempfindlich, vor allem im Falle der Triphenylverbindungen. Die Trialkylmetallreste dagegen werden bereits bei der säulen-chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel zumindest teilweise abgespalten, wie exemplarisch an **4h** gezeigt wird (s. S. 388).

Sulfonylazid-Addukte an (Triphenylsilyläthiny)-, (Triphenylgermyläthiny)- und (Triphenylstannyläthiny)amine

Die Umsetzung der Äthynylamine **3e–g, k–m** und **o–q** mit Methansulfonylazid und substituierten Benzolsulfonylaziden in Äther liefert in guten Ausbeuten 1 : 1-Addukte, die

Tab. 2. Spektroskopische Daten der 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-4-silyl(oder germyl bzw. stannyl)-1,2,3-triazole **4a, c–q**

4	IR (KBr) [cm^{-1}]			NMR (CDCl_3 ; δ in ppm)		MS (70 eV); m/e (%)	
	C=C	NO_2	M-Alkyl M-Phenyl	N-Alkyl	M-Alkyl	M^+	Andere Fragmente
a	1615 1607 1504	1525 1352	858 ^{a)} 839 ^{a)} 753	0.99 (t, CH_3) ^{b)} 3.03 (q, CH_2)	0.42 (s, CH_3)	333 (<1)	304 (15) 289 (38) 128 (44) 73 (100) 72 (26)
c	1603 1587 1504	1531 1349	862– 845 ^{a)} 756 744	0.90 (d, CH_3) ^{c)} 4.08 (h, CH)	0.18 (s, CH_3)	395 (<1)	366 (11) 351 (27) 233 (22) 134 (17) 133 (40) 73 (100)
d	1602 1590 1581 1502 1497 1488 (Sch)	1520 1347	857 ^{a)} 848 ^{a)} 760 749	–	0.12 (s, CH_3)	429 (5)	401 (39) 233 (86) 77 (40) 73 (100)
e	1613 1602 1590 1501 1489	1522 1351	1434	0.65 (t, CH_3) ^{b)} 2.49 (q, CH_2)	–	519 (<1)	492 (26) 491 (57) 259 (69) 181 (27) 72 (21) 28 (100)
f	1606 1589 1508 1500 (Sch)	1537 1351	1433	2.47 (s, CH_3)	–	553 (2)	525 (50) 419 (36) 259 (100) 181 (27) 77 (20) 28 (46)
g	1600 1594 1496 1487	1529 1345	1430	–	–	615 (<1)	587 (89) 508 (41) 259 (74) 28 (100)
h	1610 1598 1498	1530 1343	581	0.97 (t, CH_3) ^{b)} 2.97 (q, CH_2)	1.13 (s, C_2H_5)	421 (1)	377 (29) 133 (100) 105 (51)
i	1604 1502	1529 1351 1345	582	3.07 (s, CH_3)	0.9–1.1 (m, C_2H_5)	455 (5)	427 (27) 322 (28) 133 (100) 105 (54)
j	1601 1589 1505 1489	1525 1346	581	–	0.7–1.1 (m, C_2H_5)	517 (7)	489 (30) 322 (64) 133 (100) 105 (58)
k	1598 1499 1485	1518 1350	1432	0.68 (t, CH_3) ^{b)} 2.53 (q, CH_2)	–	565 (1)	537 (25) 305 (100) 151 (36)
l	1600 1502	1530 1351	1439	2.49 (s, CH_3)	–	599 (1)	571 (32) 305 (100) 151 (39)

Tab. 2 (Fortsetzung)

4	IR (KBr) [cm ⁻¹]			NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)		MS (70 eV); m/e (%)	
	C=C	NO ₂	M-Alkyl M-Phenyl	N-Alkyl	M-Alkyl	M ⁺	Andere Fragmente
m	1601	1526	1436	—	—	661 (0)	633 (11)
	1591	1351					555 (17)
	1500						305 (100)
	1490						151 (42)
n	1609	1518	772	1.00 (t, CH ₃) ^{b)}	0.45 (s, CH ₃)	425 (0)	397 (9)
	1600	1347	757	2.98 (q, CH ₂)			382 (13)
	1498		539				165 (75)
			530 518				56 (100)
o	1611	1529	1435	0.72 (t, CH ₃) ^{b)}	—	611 (0)	583 (3)
	1600	1520		2.71 (q, CH ₂)			351 (100)
	1501	1350					218 (29)
	1485						197 (67)
p	1598	1526	1430	2.60 (s, CH ₃)	—	645 (11)	617 (10)
	1580	1345					539 (29)
	1500						351 (100)
	1480						267 (83)
q	1600	1524	1430	—	—	707 (0)	197 (67)
	1590	1346					120 (49)
	1503						679 (5)
	1488						601 (31)
						358 (38)	
						351 (38)	
						329 (100)	
						197 (28)	

^{a)} Sehr breite, intensive Absorptionsbanden.

^{b)} ³J = 7 Hz.

^{c)} ³J = 6.5 Hz.

überwiegend in der Diazoform (6a–h, j–o, q–v, x, z–j') kristallisieren. Nur wenige Addukte mit elektronenliefernden Gruppen (+M-Effekt) im Sulfonylteil und zumindest einer Phenylgruppe am Aminrest kristallisieren als Triazole (5i, p, w und y). Sie sind jedoch, wie Diazoabsorptionen schwacher bis mittlerer Intensität in den IR-Spektren (KBr) zeigen, mit einem mehr oder weniger großen Anteil an 6 verunreinigt (s. Tab. 3).

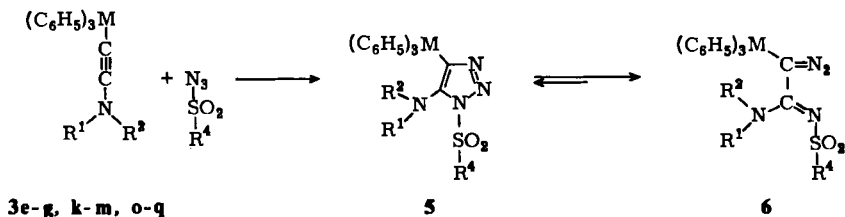
Die Triazole 5 zeigen intensive IR-Absorptionen im Bereich 1385–1394 und 1170 bis 1202 cm⁻¹, die für triazolische SO₂-Schwingungen charakteristisch sind^{2, 12)}. Die Struktur der 2-Diazoacetamide 6 wird durch das Auftreten der Diazo- und der amidinischen C=N- bzw. SO₂-Absorption belegt (s. Tab. 3). Besonders charakteristisch ist die Niederfrequenz-Verschiebung der antisymmetrischen SO₂-Schwingung¹³⁾.

Die von Lappert, Lorberth und Poland¹⁴⁾ beobachtete langwellige Verschiebung der Diazovalenzschwingung metallierter Diazoalkane, die in der Reihenfolge Si → Ge → Sn → Pb zunimmt, ist in 6 kaum zu erkennen. Alle Silyl- und Germyldiazoacetamide

¹²⁾ G. R. Harvey, J. Org. Chem. **31**, 1587 (1966).

¹³⁾ G. Tosolini, Chem. Ber. **94**, 2731 (1961).

¹⁴⁾ M. F. Lappert, J. Lorberth und J. S. Poland, J. Chem. Soc. A **1970**, 2954.



	M	R ¹	R ²	R ⁴		M	R ¹	R ²	R ⁴
5, 6a	Si	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	5, 6s	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
b	Si	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	t	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	Si	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	u	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
d	Si	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	v	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄
e	Si	CH ₃	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	w	Ge	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄
f	Si	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	x	Ge	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
g	Si	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	y	Ge	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
h	Si	CH ₃	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	z	Ge	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
i	Si	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	a'	Ge	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
j	Si	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	b'	Sn	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
k	Si	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-NO ₂ C ₆ H ₄	c'	Sn	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
l	Ge	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	d'	Sn	CH ₃	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄
m	Ge	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	e'	Sn	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
n	Ge	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	f'	Sn	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
o	Ge	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	g'	Sn	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄
p	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	h'	Sn	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
q	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	i'	Sn	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
r	Ge	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	j'	Sn	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃

absorbieren um 2080 cm⁻¹, nur die Stannyilverbindungen 6d' - j' zeigen etwas verschobene Absorptionen (2058 - 2070 cm⁻¹, KBr). Im etwa gleichen Bereich (2040 - 2090 cm⁻¹) beobachtet man die Diazabsorptionen von 2-Diazopropionamidinen (6: CH₃ statt R₃M)²). Die Verschiebung bei beiden Verbindungstypen im Vergleich zu den Diazabsorptionen unsubstituierter Diazoacetamidine⁴) (6: H statt R₃M, s. auch 9: 2090 bis 2130 cm⁻¹) läßt sich durch den Elektronendonatorcharakter von Alkyl- und Metallresten deuten.

In Lösung (CHCl₃ bzw. CDCl₃) liegen die Azid-Addukte entweder in der ringoffenen Form 6 oder im Gleichgewicht 5 ⇌ 6 vor. So zeigen bereits die IR(CHCl₃)-Spektren der Triazole 5i, p, w und y starke Absorptionen in den für die isomeren Diazoacetamidine 6 charakteristischen Bereichen. Die quantitative Auswertung der Gleichgewichte erfolgte durch Integrationsvergleich der N-Methyl-Singulets beider Isomeren. Die Zuordnung dieser Signale zu 5 bzw. 6 basiert auf der Kenntnis entsprechender chemischer Verschiebungen im System 4-Phosphoryl-1,2,3-triazol/2-Diazo-2-phosphorylacetamidin [5 ⇌ 6, (C₆H₅)₂P=X statt (C₆H₅)₃M]³) und ist in Übereinstimmung mit den qualitativen Aussagen der IR-Spektren (CHCl₃). Die erhaltenen Werte lassen sich an Hand der zu hohem Feld verschobenen Multipletts der triazolischen o-Anilinprotonen überprüfen^{2,3}). Da zur quantitativen Auswertung geeignete Signale bei den Diphenylamino-Verbindungen 5 bzw. 6 (R¹ = R² = C₆H₅) fehlen, sind in diesen Fällen nur qualitative Aussagen möglich (s. Tab. 3).

Tab. 3. 5-Amino-1-ary(alkyl)sulfonyl-4-triphenylsilyl(germyl, stannyl)-1,2,3-triazol/*N*²-Ary(alkyl)sulfonyl-2-diazo-2-triphenylsilyl(germyl, stannyl)-acetamidin-Gleichgewichte (5 \rightleftharpoons 6)

5 bzw. 6	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C = N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹]	SO ₂ -Bereich antisymm. symm.	NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm) <i>N</i> -Alkyl	Gleichgewicht (CDCl ₃ /40°C) % 5 % 6
a	gelb (6)	2080	1520	1297 1281	1148 1113 1101	0
					0.70 (t, CH ₃) ^d 3.18 (q, CH ₂)	100
b	gelb (6)	2080	1525	1309 1291 1279	1139 1109	0
					0.69 (t, CH ₃) ^d 3.18 (q, CH ₂)	100
c	hellgelb (6)	2081	1522	1301 1290 1280 1275	1143 1108	0
					0.71 (t, CH ₃) ^d 3.17 (q, CH ₂)	100
d	hellgelb (6)	2084	1540	1317 1300 1272	1170 1159 1125 1115 1110	0
					0.74 (t, CH ₃) ^d 3.23 (q, CH ₂)	100
e	gelb (6)	2084	1510 1498	1300 1287	1149 1131 1118 1108	10
					2.74 (s, CH ₃) ^e 3.09 (s, CH ₃)	90
f	gelb (6)	2090	1512 1497	1313 1292 1260	1151 1132 1116	4 ^f
					2.54 (s, CH ₃) ^f 3.14 (s, CH ₃)	96
g	hellgelb (6)	2079	1530 1502	1317 1308 1290	1157 1133 1113	0 ^f
					2.54 (s, CH ₃) ^f 3.12 (s, CH ₃)	100
h	gelb (6)	2086	1519 1510	1319 1290 1280	1160 1142 1114	0
					3.26 (s, CH ₃)	100

Tab. 3 (Fortsetzung)

5 bzw. 6	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C=N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=N	SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm) N-Alkyl		Gleichgewicht (CDCl ₃ /40°C) % 5 % 6
				antisymm.	symm.	5	6	
i	farblos (5)	2090 ^{a)} 2100 ^{b)}	— 1492 ^{b)}	1391	1200	—	—	^{a)}
				1180	1182			
				1163	1163			
				1150	1150			
j	hellgelb (6)	2094	1502	1312	1149	—	—	^{a)}
			1492	1302	1118			
				1291				
k	hellgelb (6)	2114	1493—	1312	1158	—	—	^{a)}
		2104	1477	1306	1115			
l	hellgelb (6)	2070	1519	1297	1144	—	—	
				1279				
m	gelb (6)	2085	1521	1310	1148	—	0.71 (t, CH ₃) ^{d)} 3.18 (q, CH ₂)	0 100
				1290			0.70 (t, CH ₃) ^{d)} 3.18 (q, CH ₂)	0 100
n	gelb (6)	2087	1519	1298	1143	—	0.68 (t, CH ₃) ^{d)} 3.18 (q, CH ₂)	0 100
				1283			3.18 (q, CH ₂) ^{d)} 3.18 (q, CH ₂) ^{d)}	0 100
o	gelb (6)	2087	1519	1289	1125	—	0.83 (t, CH ₃) ^{d)} 3.27 (q, CH ₂)	0 100
				1276			3.05 (s, CH ₃)	37 63
p	farblos (5)	2080 ^{a)} 2083 ^{b)}	1522 ^{a)}	1392	1184	2.58 (s, CH ₃)		
		2078	1508	1385	1171			
q	gelb (6)	2078	1508	1300	1149			
				1132	1132	^{b)}	3.07 (s, CH ₃)	10 90
r	gelb (6)	2075	1509	1309	1152	2.58 (s, CH ₃)		5 95
				1295				
				1265				
s	gelb (6)	2080	1520	1309	1160	2.57 (s, CH ₃) ^{d)}	3.05 (s, CH ₃)	2 ^{d)} 98
				1294				
t	gelb (6)	2095	1483	1303	1153	—	3.08 (s, CH ₃)	0 100
				1295				

Tab. 3 (Fortsetzung)

5 bzw. 6	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C=N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=N	SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ , δ in ppm) N-Alkyl		Gleichgewicht (CDCl ₃ /40°C) % 5 % 6	
				antisymm.	symm.	5	6		
u	gelb (6)	2081	1512	1301 1289	1132	—	3.32 (s, CH ₃)	0	100
v	gelb (6)	2080	1505	1309 1298	1164 1159	—	3.28 (s, CH ₃)	0	100
w	farblos (5)	2085 ^{a)} 2090 ^{b)}	1526 ^{a)}	1394	1187 1178 1159	—	—	—	—
x	gelb (6)	2080	1486	1340 1304	1140	—	—	—	—
y	farblos (5)	2085 ^{c)} 2085 ^{b)}	1539 ^{c)}	1391 1278 1268	1202 1170 1162 1153	—	—	—	—
z	gelb (6)	2080	1495	1318 1304 1295	1150	—	—	—	—
a'	schwach gelb (6)	2083	1510 1495	1313 1298	1132	—	—	—	—
b'	gelb (6)	2080	1519	1311 1291 1262	1150	—	0.88 (t, CH ₃) ^{d)} 3.32 (q, CH ₂)	0	100
c'	gelb (6)	2080	1522	1296 1287 1262	1147	—	0.88 (t, CH ₃) ^{d)} 3.33 (q, CH ₂)	0	100
d'	ocker- gelb (6)	2058	1505	1282	1141 1136	—	3.23 (s, CH ₃)	0	100

Tab. 3 (Fortsetzung)

5 bzw. 6	Farbe der Kristalle (vorliegendes bzw. vorwiegendes Isomeres)	C=N ₂	IR (KBr) [cm ⁻¹]		SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)		Gleichgewicht (CDCl ₃ /40°C) % 5 % 6
			C=N	antisymm.	antisymm.	symm.	5	6	
e'	gelb (6)	2068	1495	1313 1282	1141	—	—	3.25 (s, CH ₃)	0 100
f'	gelb (6)	2065	1490	1311 1288 1267	1143	—	—	3.23 (s, CH ₃)	0 100
g'	fast farblos	2070	1520	1390 ^{b)} 1308 1290 1277	1185 ^{b)} 1141	—	—	—	0 ^{a)}
h'	blaußgelb (6)	2070	1495	1310 1292 1265	1149 1139	—	—	—	0 ^{a)}
i'	gelb (6)	2065	1490	1311 1288	1144	—	—	—	0 ^{a)}
j'	blaußgelb (6)	2065	1510	1288 1277	1129 1118	—	—	—	0 ^{a)}

^{a)} Banden von 6i, p bzw. w; geringe Intensität.

^{b)} In Chloroform.

^{c)} Banden von 6y; mittlere Intensität.

^{d)} $J = 7$ Hz.

^{e)} Zuordnung zweifelhaft; Gleichgewicht wurde am Signal der *o*-Anilinprotonen bestimmt.

^{f)} Werte an der Nachweisgrenze.

^{g)} Gleichgewicht wegen Fehlens geeigneter NMR-Signale nicht bestimmbar; laut IR-Spektrum (CHCl₃) jedoch überwiegend, wenn nicht ausschließlich Diazoacetamidin 6.

^{h)} Signal vom *o*-CH₃-Singulett überlagert; Gleichgewicht wurde am Signal der *o*-Anilinprotonen bestimmt.

ⁱ⁾ Mit großer Wahrscheinlichkeit Banden von 5g.

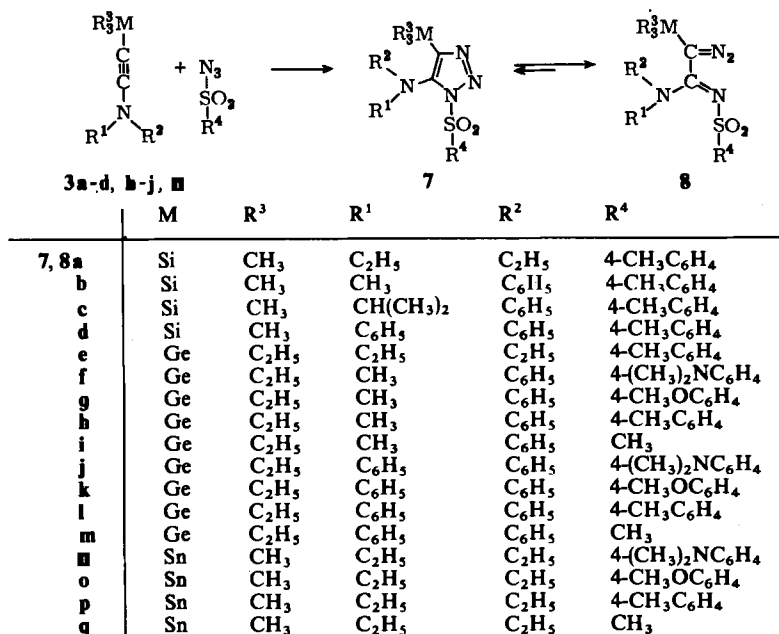
^{j)} Laut IR-Spektrum (CHCl₃) Verhältnis der beiden Isomeren in der Größenordnung 1 : 1.

Addukte mit Diäthylaminogruppen ($R^1 = R^2 = C_2H_5$) kristallisieren als Diazoverbindungen (6a–d, l–o, b' und c') und zeigen auch in Lösung keinerlei Neigung, mit den isomeren Triazolen 5 in ein Gleichgewicht zu treten. Triazolisomeres im kristallinen Zustand und auch in Lösung findet man nur bei Addukten von elektronenreicheren Sulfonylaziden (OCH_3 - bzw. $N(CH_3)_2$ -Gruppen im Arylkern) an Anilinoacetylene ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$ bzw. C_6H_5). Diese Beobachtung läßt sich durch eine Verminderung des Amidiniumcharakters bzw. durch eine Erhöhung der Nucleophilie des amidinischen N^2 -Stickstoffes erklären^{2, 3, 15)}.

Überraschend ist die große Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des Kettenisomeren beim Ersatz von Alkyl- durch Silyl-, Germyl- bzw. Stannylgruppen in der 4-Stellung des 1,2,3-Triazols. Bei Anwesenheit von 4-Alkylresten läßt sich das Triazol (mit Ausnahme von Nitrobenzolsulfonyl-Derivaten) bei allen Sulfonylazid-Addukten (selbst an *N,N*-Diäthylaminamine) beobachten²⁾. Bei Triphenylstannyl-Derivaten sind dagegen kristalliner Zustand und Chloroformlösung weitgehend triazolfrei (s. Tab. 3). Die Bevorzugung des Diazoisomeren bei Substitution mit Elementen der dritten und höheren Perioden läßt sich durch Wechselwirkung der Diazogruppe mit den d-Orbitalen dieser Elemente deuten.

Sulfonylazid-Addukte an (Trimethylsilyläthynyl)-, (Triäthylgermyläthynyl)- und (Trimethylstannyläthynyl)amine

Der Ablauf der Sulfonylazid-Addition an die Äthynylamine 3a–d, h–j und n in Chloroform bzw. Deuteriochloroform läßt sich IR- und NMR-spektroskopisch gut kontrollieren.



¹⁵⁾ Beim 5-Alkoxy-1,2,3-triazol \rightleftharpoons 2-Diazocarbonimidsäure-alkylester-Gleichgewicht beobachtet man den gleichen Einfluß der Sulfonylreste: G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. 105, 2975 (1972).

Es entstehen bevorzugt die metallierten 2-Diazoacetamide **8**, auf deren Isolierung wegen ihrer großen Hydrolyseempfindlichkeit verzichtet werden mußte.

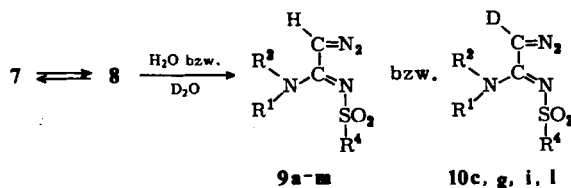
Die Konstitution der Additionsprodukte ist durch das Auftreten intensiver Diazoabsorption im Bereich 2050–2092 cm^{-1} und anderer für N^2 -Sulfonylamidine charakteristischer Absorptionen sowie durch NMR-spektroskopische Daten gesichert (s. Tab. 4). Auf ein im Gleichgewicht vorhandenes Triazol **7** deutet nur das NMR-Spektrum (CDCl_3) des 4-(Dimethylamino)benzolsulfonylazid-Adduktes an **3j** hin, indem man für die Dimethylaminogruppe zwei Signale bei $\delta = 3.02$ und 3.05 ppm findet (Intensitätsverhältnis 4 : 1). Hier und bei der Addition von 4-Methoxybenzolsulfonylazid an das gleiche Inamin gelingt beim Arbeiten in Äther auch mühelos die Isolierung der Triazole **7j** und **k** (s. S. 388).

In Chloroformlösung scheint jedoch das Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 8$ auch für **j** bzw. **k** bevorzugt auf der Seite des ringoffenen Isomeren **8** zu liegen, da im IR-Spektrum dieser Lösungen intensive Absorptionen bei 2080 cm^{-1} auftreten, die man der Diazo-Gruppe zuordnen muß.

Trialkylsilyl-, Trialkylgermyl- bzw. Trialkylstannylreste verschieben also das Ring-Ketten-Gleichgewicht noch stärker zum ringoffenen Isomeren als entsprechende Triphenylmetallreste.

Hydrolyse

Beim Behandeln der Chloroformlösungen von **7** bzw. **8** mit Wasser oder Deuteriumoxid werden unter Wärmeentwicklung die Metall/Diazokohlenstoff-Bindungen gespalten unter Bildung der $[2-H_1]$ - bzw. $[2-D_1]$ -2-Diazoacetamide **9** und **10**.



	R ¹	R ²	R ⁴		R ¹	R ²	R ⁴
9, 10 a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	9, 10 h	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	i	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	j	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄
e	CH ₃	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄
f	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
g	CH ₃	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄				

Die Diazoacetamide **9** sind zum großen Teil bekannt und wurden durch IR-Vergleich mit authentischen Proben⁴⁾ identifiziert; **9j** kristallisiert nicht als Diazoverbindung, sondern wie beschrieben⁴⁾ in der isomeren Triazolform. Dieses Verfahren zur Darstellung der unsubstituierten 2-Diazoacetamide über die metallierten Inamine **3** empfiehlt sich zur Synthese der N^1, N^1 -Diäthyl-derivate **9 a–d**, da das für die direkte Synthese⁴⁾ benötigte N -Äthinyldiäthylamin nur schwer zugänglich und weniger gut zu handhaben ist. Die Solvolysereaktionen mit Deuteriumoxid liefern die Diazoverbindungen **10 c, g, i, l** mit einem Deuterierungsgrad von 91–97%. Ihre Struktur ist durch spektroskopische Daten, vor allem durch die IR-Absorptionen der Diazo-, der amidinischen C=N- und SO₂- und der

Tab. 4. IR- und NMR-spektroskopische Daten der 2-Diazo-2-trialkylsilyl-
 (germyl, stannyl)acetamide **8a–q**

8	IR (CHCl ₃ bzw. CDCl ₃) ^{a)} [cm ⁻¹]		SO ₂ -Bereich		N-alkyl	NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)		Andere Signale
	C=N ₂	C=N	antisymm.	symm.		M-alkyl	Andere Signale	
a	2076	1522	1304	1142	1.08 (t, CH ₃) ^{f)} 3.46 (q, CH ₂)	0.31 (s, CH ₃)	2.33 (s, Aryl-CH ₃)	
			1290					
			1281					
b	2063	1518 1502	1312	1151	3.32 (s, CH ₃)	-0.04 (s, CH ₃)	2.38 (s, Aryl-CH ₃)	
			1298					
			1289					
c	2060	1488	1300	1141	1.00 (d, CH ₃) ^{f)} 4.81 (h, CH)	0.02 (s, CH ₃)	2.34 (s, Aryl-CH ₃)	
			1291					
			1278					
d	2092	1490	1308	1150	-	0.06 (s, CH ₃)	2.28 (s, Aryl-CH ₃)	
			1299					
			1284					
e	2080 2068	1517	1310	1147	1.10 (t, CH ₃) ^{f)} 3.45 (q, CH ₂)	0.7–1.2 (m, C ₂ H ₅)	2.36 (s, Aryl-CH ₃)	
			1295					
			1280					
f^{b)}	2078	1498	1300	1145	3.34 (s, CH ₃)	0.6–1.2 (m, C ₂ H ₅)	2.98 (s, N(CH ₃) ₂)	
			1288					
g	2076	1495	1287	1146	3.35 (s, CH ₃)	0.6–1.2 (m, C ₂ H ₅)	3.82 (s, OCH ₃)	
			1257					
h	2076	1495	1297	1148	3.33 (s, CH ₃)	0.6–1.2 (m, C ₂ H ₅)	2.38 (s, Aryl-CH ₃)	
			1283					
i	2080	1500	1289	1130	3.42 (s, CH ₃)	0.7–1.2 (m, C ₂ H ₅)	3.03 (s, SO ₂ -CH ₃)	
			1308					
j^{e)}	2080	1494	1297	1142	-	0.7–1.3 (m, C ₂ H ₅)	3.02 (s, N(CH ₃) ₂) ^{e)} 3.05 (s, N(CH ₃) ₂) ^{e)}	
			1297					
			1288					

Tab. 4 (Fortsetzung)

8	IR (CHCl ₃ bzw. CDCl ₃) ^{a)} [cm ⁻¹]		SO ₂ -Bereich		NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)	Andere Signale
	C=N ₂	C=N	antisymm.	symm.		
k ^{d)}	2080	1493	1311 1295 1260	1149	0.7–1.2 (m, C ₂ H ₅)	3.80 (s, OCH ₃)
l	2080	1495	1311 1302 1289	1150	0.7–1.2 (m, C ₂ H ₅)	2.32 (s, Aryl-CH ₃)
m	2080	1497	1311 1293	1130	0.7–1.2 (m, C ₂ H ₅)	2.65 (s, SO ₂ CH ₃)
n	2050	e)			0.43 (s, CH ₃)	2.97 (s, N(CH ₃) ₂)
o	2059	e)			0.40 (s, CH ₃)	3.82 (s, OCH ₃)
p	2050	e)			0.40 (s, CH ₃)	2.38 (s, Aryl-CH ₃)
q	2058	e)			0.43 (s, CH ₃)	2.92 (s, SO ₂ CH ₃)

^{a)} 8a–d, n–q in CHCl₃, 8e–m in CDCl₃.

^{b)} Die Existenz von 7f im Gleichgewicht mit 8f ist nicht auszuschließen.

^{c)} Nach qualitativen Aussagen der IR-Spektren sollte das weniger intensive Signal im NMR-Spektrum bei δ = 3.05 ppm dem isomeren 7j zugeordnet werden.

^{d)} Die Existenz von 7k im Gleichgewicht mit überwiegendem 8k ist nicht auszuschließen.

^{e)} Auf die Angabe der C=N- und SO₂-Absorptionen wird verzichtet, da sie sehr rasch durch die ähnlichen Banden der durch Hydrolyse entstehenden 2-Diazoacetamidine verdeckt werden.

^{f)} ³J = 7 Hz.

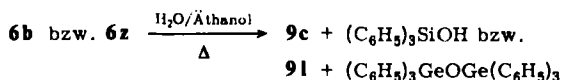
charakteristischen C–D-Schwingungen¹⁶⁾ belegt (Tab. 5). Durch kurzes Einwirken von methanolischer Natriummethanolatlösung erfolgt D/H-Austausch (10 → 9).

Tab. 5. Spektroskopische Daten der neuen Diazoacetamide **9** und der [2-D₁]-Diazoacetamide **10**

	IR (KBr) [cm ⁻¹]					NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm)	
	C=N ₂	C=N	2-C–H bzw. 2-C–D	SO ₂ -Bereich anti- symm.	SO ₂ -Bereich symm.	N-Alkyl	Andere Signale
9a	2121 2110	1522	3085	1253	1131	1.14 (t, CH ₃) ^{a)} 3.38 (q, CH ₂)	3.00 (s, N(CH ₃) ₂) 5.70 (s, 2-H)
b	2122	1521	3100	1269 1254	1136	1.13 (t, CH ₃) ^{a)} 3.38 (q, CH ₂)	3.83 (s, OCH ₃) 5.62 (s, 2-H)
d	2128	1532	3080	1280 1267	1124	1.19 (t, CH ₃) ^{a)} 3.42 (q, CH ₂)	3.00 (s, SO ₂ CH ₃) 5.52 (s, 2-H)
h	2103	1510	3080	1265	1117	3.38 (s, CH ₃)	3.08 (s, SO ₂ CH ₃) 5.65 (s, 2-H)
10c	2104 2093	1528	2280	1255 1240	1135	1.11 (t, CH ₃) ^{a)} 3.35 (q, CH ₂)	2.38 (s, Aryl-CH ₃)
g	2100	1503 1493	2303	1300 1270	1165 1153	3.33 (s, CH ₃)	2.38 (s, Aryl-CH ₃)
i	2080	1497 1455	2277	1290 1273	1157 1146	1.04 (d, CH ₃) ^{a)} 5.04 (h, CH)	2.39 (s, Aryl-CH ₃)
l	2120	1495 1485	2320	1268	1145	–	2.37 (s, Aryl-CH ₃)

^{a)} ³J = 7 Hz.

Die Diazoacetamide **9** lassen sich auch durch Hydrolyse der Triphenylmetallverbindungen **6** darstellen, wie exemplarisch an **6b** und **6z** gezeigt wird.



Allerdings erfordert die Spaltung dieser Metall/Kohlenstoff-Bindungen, verglichen mit der Hydrolyse von **8**, drastische Bedingungen. Nur die Triphenylstannylverbindungen **6b'–j'** spalten bereits bei Raumtemperatur in wasserhaltigen Lösungsmitteln teilweise den Metallrest ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die finanzielle Unterstützung.

¹⁶⁾ S. Pinchas und J. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, 1. Aufl., S. 143, Academic Press Inc., London 1971.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR-20 A. — ¹H-NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard, 37°C). — Massenspektren: Varian MAT 311. — Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*¹⁷⁾ bzw. Verfahren von *Merz* und *Pfab*¹⁸⁾.

Die Sulfonylazide wurden aus entsprechenden Chloriden und Natriumazid hergestellt. Literaturzusammenstellung s. Lit.²¹⁾

Inamine

N-Isopropyl-N-(trimethylsilyläthynyl)anilin (3c): Zu der ätherischen Lösung von 0.1 mol des Lithiumacetylids **1c**⁴⁾ tropft man unter Stickstoff bei -10°C 16.5 g (0.15 mol) Chlortrimethylsilan (**2a**) in 20 ml Äther. Nach 7stdg. Rühren bei Raumtemp. gießt man auf 500 ml Äther, der mit dem gleichen Volumen Eiswasser unterschichtet ist, schüttelt gut durch, trocknet die organische Phase über Calciumchlorid, entfernt das Lösungsmittel und destilliert i. Vak.; Ausb. 14.2 g (61%) farbloses Öl, Sdp. 80–84°C/0.05 Torr. — IR (Film): 2150 (C≡C), 1604, 1503 (C=C), 843–854 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.22 ppm (s, SiCH₃), 1.32 (d, J = 6.5 Hz, NCC₃H₇), 3.98 (h, J = 6.5 Hz, NCH).

C₁₄H₂₁NSi (231.4) Ber. C 72.66 H 9.14 N 6.05 Gef. C 71.3 H 9.40 N 7.0

Analog wurden *N-(Trimethylsilyläthynyl)diäthylamin (3a; 24%)*, *N-Methyl-N-(trimethylsilyläthynyl)anilin (3b, 70%)* und *N-(Trimethylsilyläthynyl)diphenylamin (3d, 81%)* erhalten. Die Herstellung dieser Inamine ist in der Zwischenzeit jedoch von anderer Seite^{8, 19)} publiziert worden.

(Triphenylsilyläthynyl)amine 3e–g (Allgemeine Vorschrift): Zu der ätherischen Lösung von 0.1 mol der Lithiumacetylde **1a**, **b** und **d**⁷⁾ gibt man bei Raumtemp. portionsweise 25 g (0.085 mol) Chlortriphenylsilan (**2b**) und tropft anschließend 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid hinzu. Man destilliert bis zu einer Innentemp. von 60°C das Lösungsmittel ab, beläßt dann die Reaktionsmischung unter magnetischem Rühren 3 h bei Raumtemperatur, hydrolysiert und trocknet gemäß vorstehender Vorschrift, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt mit 100 ml Petroläther (40–80°C). Spätestens beim Abkühlen und Anreiben kristallisieren **3e–g** (Tab. 6).

(Germyläthynyl)amine 3h–m und *(Triphenylstannyläthynyl)amine 3o–q* (Allgemeine Vorschrift): Zu der ätherischen Lösung von 0.1 mol der Lithiumacetylde **1a**, **b** und **d**⁷⁾ tropft man bei +10°C eine Lösung von 28.7 g (0.1 mol) Triäthyljodgerman (**2c**)²⁰⁾ in 50 ml Äther bzw. gibt man bei +10°C vor der Zugabe von 50 ml Äther portionsweise 38.4 g (0.1 mol) Bromtriphenylgerman (**2d**)²⁰⁾ bzw. 38.5 g (0.1 mol) Chlortriphenylstannan (**2f**). Nach zweistdg. Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man rasch mit 500 ml Eiswasser, trocknet die Ätherphase über Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die (Triäthylgermyläthynyl)amine **3h–j** werden i. Vak. destilliert; die beiden Dialkylaminverbindungen **3k** und **o** nimmt man in 100 ml Petroläther (40–80°C) auf, behandelt mit Aktivkohle und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Bei den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen werden diese rohen Verbindungen eingesetzt. Nur **3k** konnte bisher auch aus Äther bei -30°C kristallin erhalten werden. Die übrigen Inamine **3l**, **m**, **p** und **q** nimmt man in 100 ml Äther auf, kühlt im Eisbad, reibt an und beläßt 12 h bei -30°C (Tab. 6).

¹⁷⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); Angabe von C- und N-Werten mit 0.1% Genauigkeit.

¹⁸⁾ *W. Merz* und *W. Pfab*, Microchem. J. **10**, 346 (1966).

¹⁹⁾ *L. L. Shchukovskaya*, *L. D. Budakova* und *R. I. Pal'chik*, Zh. Obshch. Khim. **43**, 1989 (1973) [C. A. **80**, 15001b (1974)].

²⁰⁾ Käuflich bei Strem Chemicals, Danvers, Mass., USA.

Tab. 6. (Silyläthiny)-, (Germyläthiny)- und (Stannyläthiny)amine 3e–q

Äthinyllamin ^{a)}	% Ausb.	Schmp. bzw. Sdp. (umkristallisiert aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	N
<i>N</i> -(Triphenylsilyläthiny)-diäthylamin (3e)	23	50–52°C (Petroläther 40–80°C)	C ₂₄ H ₂₅ NSi (355.6)	Ber. 81.06 Gef. 80.5	7.09 7.13	3.94 3.7
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(triphenylsilyläthiny)anilin (3f)	59	117–118°C (Petroläther 40–80°C)	C ₂₇ H ₂₃ NSi (389.6)	Ber. 83.23 Gef. 82.8	5.95 5.98	3.59 3.3
<i>N</i> -(Triphenylsilyläthiny)-diphenylamin (3g)	30	84–86°C (Petroläther 40–80°C)	C ₃₂ H ₂₅ NSi (451.7)	Ber. 85.09 Gef. 84.59	5.58 5.55	3.10 2.41
<i>N</i> -(Triäthylgermyläthiny)-diäthylamin (3h)	34	95–100°C/ 9 Torr	C ₁₂ H ₂₅ GeN (255.9)	Ber. 56.32 Gef. 56.09	9.85 10.23	5.47 4.11
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(triäthylgermyläthiny)anilin (3i)	69	102–105°C/ 0.2 Torr	C ₁₅ H ₂₃ GeN (289.9)	Ber. 62.14 Gef. 61.45	8.00 7.80	4.83 5.00
<i>N</i> -(Triäthylgermyläthiny)-diphenylamin (3j)	66	134–137°C/ 0.2 Torr	C ₂₀ H ₂₅ GeN (352.0)	Ber. 68.24 Gef. 67.98	7.16 7.05	3.98 4.09
<i>N</i> -(Triphenylgermyläthiny)-diäthylamin (3k)	61	46–47°C ^{b)} (Petroläther 40–80°C)	C ₂₄ H ₂₅ GeN (400.1)	Ber. 72.06 Gef. 71.65	6.30 6.34	3.50 3.25
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(triphenylgermyläthiny)anilin (3l)	80	101–102°C (Petroläther 40–80°C)	C ₂₇ H ₂₃ GeN (434.1)	Ber. 74.71 Gef. 74.88	5.34 5.42	3.23 3.03
<i>N</i> -(Triphenylgermyläthiny)-diphenylamin (3m)	80	97–98°C (Petroläther 40–80°C)	C ₃₂ H ₂₅ GeN (496.1)	Ber. 77.47 Gef. 77.96	5.08 5.10	2.82 2.62
<i>N</i> -(Trimethylstannyläthiny)-diäthylamin (3n)	51	50–55°C/ 0.1 Torr	C ₉ H ₁₉ NSn (259.9)	d)		
<i>N</i> -(Triphenylstannyläthiny)-diäthylamin (3o)	58	c)	C ₂₄ H ₂₅ NSn (446.2)	Ber. 64.61 Gef. 64.65	5.65 6.48	3.14 2.85
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(triphenylstannyläthiny)anilin (3p)	52	89°C (Petroläther 40–80°C)	C ₂₇ H ₂₃ NSn (480.2)	Ber. 67.54 Gef. 67.9	4.83 4.93	2.92 2.7
<i>N</i> -(Triphenylstannyläthiny)-diphenylamin (3q)	62	88°C (Petroläther 40–80°C)	C ₃₂ H ₂₅ NSn (542.3)	Ber. 70.88 Gef. 70.7	4.65 4.74	2.58 2.8

a) Die Inamine 3a, b und d sind bekannt^{8, 19)}; 3c wird gesondert beschrieben.

b) 3k wird bei Umsetzungen als Rohprodukt eingesetzt.

c) Rohöl.

d) 3n konnte nicht analysenrein erhalten werden.

N-(Trimethylstannyläthiny)diäthylamin (3n): Zu der ätherischen Lösung von 0.1 mol 1a⁷⁾ tropft man bei +10°C 20 g (0.1 mol) Chlortrimethylstannan (2e) in 50 ml Äther und beläßt die Reaktionsmischung bei magnetischem Rühren 2 h bei Raumtemperatur. Ohne vorhergehende Eiswasser-Hydrolyse engt man i. Vak. stark ein, versetzt mit 150 ml Petroläther (40–80°C), filtriert und destilliert i. Vak. (Tab. 6).

Arylazid-Addukte

5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-4-silyl-1,2,3-triazole 4a–g (Allgemeine Vorschrift): Die Mischung von 0.5 g (3 mmol) 4-Nitrophenylazid und 3 mmol (Silyläthiny)amin 3a–g wird in möglichst

Tab. 7. Dargestellte Addukte 4 von 4-Nitrophenylazid an (Silyläthiny)-, (Germyläthiny)- und (Stannyläthiny)amine

-1,2,3-triazol	% Ausb. (Reaktionszeit)	Schmp. (umkristallisiert aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	N
5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-trimethylsilyl- (4a)	47 (12 h)	105–111 °C (Äther/–70 °C)	C ₁₄ H ₂₃ N ₅ O ₂ Si (333.5)	Ber. 54.02 Gef. 53.9	6.95 6.88	21.00 21.5
5-(<i>N</i> -Isopropylamino)-1-(4-nitro- phenyl)-4-trimethylsilyl- (4c)	58 (2 d)	133–135 °C (Äther/–70 °C)	C ₂₀ H ₂₅ N ₅ O ₂ Si (395.5)	Ber. 60.73 Gef. 60.8	6.37 6.26	17.71 17.0
5-Diphenylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-trimethylsilyl- (4d)	55 (6 d)	161–162 °C (Äther/–70 °C)	C ₂₃ H ₂₃ N ₅ O ₂ Si (429.6)	Ber. 64.31 Gef. 64.46	5.39 5.46	16.30 16.38
5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triphenylsilyl- (4e)	56 (6 d)	184–186 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₀ H ₂₉ N ₅ O ₂ Si (519.7)	Ber. 69.34 Gef. 69.01	5.62 5.57	13.48 13.45
5-(<i>N</i> -Methylamino)-1-(4-nitro- phenyl)-4-triphenylsilyl- (4f)	54 (21 d)	206–207 °C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₃ H ₂₇ N ₅ O ₂ Si (553.7)	Ber. 71.58 Gef. 71.50	4.73 4.86	12.65 12.75
5-Diphenylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triphenylsilyl- (4g)	22 ^{a)} (6 d)	182–184 °C (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₆ H ₂₉ N ₅ O ₂ Si (615.8)	Ber. 74.12 Gef. 73.21	4.75 4.63	11.37 11.92
5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triäthylgermyl- (4h)	18 ^{b)} (24 h)	43–44 °C (Petroläther 40–80 °C)	C ₁₃ H ₂₉ GeN ₅ O ₂ (420.1)	Ber. 51.47 Gef. 50.97	6.96 7.01	16.67 16.58
5-(<i>N</i> -Methylamino)-1-(4-nitro- phenyl)-4-triäthylgermyl- (4i)	71 (5 d)	124–125 °C (Äther/Petroläther 40–80 °C)	C ₂₁ H ₂₇ GeN ₅ O ₂ (454.1)	Ber. 55.55 Gef. 55.10	5.99 6.11	15.42 15.68
5-Diphenylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triäthylgermyl- (4j)	53 (5 d)	127–128 °C (Äther/Petroläther 40–80 °C)	C ₂₄ H ₂₉ GeN ₅ O ₂ (516.1)	Ber. 60.50 Gef. 60.54	5.66 5.76	13.57 13.59
5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triphenylgermyl- (4k)	73 (24 h)	195–197 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₀ H ₂₉ GeN ₅ O ₂ (564.2)	Ber. 63.87 Gef. 63.58	5.18 5.17	12.41 12.20
5-(<i>N</i> -Methylamino)-1-(4-nitro- phenyl)-4-triphenylgermyl- (4l)	74 (2 d)	188 °C (Zers.) (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₃ H ₂₇ GeN ₅ O ₂ (598.2)	Ber. 66.26 Gef. 66.55	4.55 4.50	11.71 11.68
5-Diphenylamino-1-(4-nitro- phenyl)-4-triphenylgermyl- (4m)	47 (4 d)	195–196 °C (Zers.) (CHCl ₃ /Äther/Petroläther 40–80 °C)	C ₃₆ H ₂₉ GeN ₅ O ₂ (660.3)	Ber. 69.13 Gef. 69.06	4.43 4.36	10.61 10.69
5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-trimethylstannyl- (4n)	73 (5 h)	119–121 °C (Zers.) (Äther/Petroläther 40–80 °C)	C ₁₅ H ₂₃ N ₅ O ₂ Sn (424.1)	Ber. 42.48 Gef. 42.97	5.47 5.64	16.51 16.75
5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triphenylstannyl- (4o)	39 (1 h)	178–180 °C (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₀ H ₂₉ N ₅ O ₂ Sn (610.3)	Ber. 59.04 Gef. 58.80	4.79 4.70	11.48 11.33
5-(<i>N</i> -Methylamino)-1-(4-nitro- phenyl)-4-triphenylstannyl- (4p)	55 (24 h)	173–175 °C (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₃ H ₂₇ N ₅ O ₂ Sn (644.3)	Ber. 61.52 Gef. 62.05	4.22 4.15	10.87 11.02
5-Diphenylamino-1-(4-nitrophenyl)- 4-triphenylstannyl- (4q)	44 (3 d)	205 °C (Zers.) (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₆ H ₂₉ N ₅ O ₂ Sn (706.4)	Ber. 64.61 Gef. 65.06	4.14 4.16	9.91 9.99

^{a)} Noch etwas verunreinigt durch die Ausgangsverbindungen.

^{b)} Nach Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert, z. T. wird der Metallrest abgespalten (s. nachstehend).

wenig Chloroform (1–2 ml) gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Nach den in Tab. 7 angegebenen Reaktionszeiten entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit 10 ml Äther, kühlt auf -30°C und saugt die gelblichen bis gelben Kristalle ab.

5-Amino-4-germyl-1-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazole (4h–m) und 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-4-stannyl-1,2,3-triazole (4n–q) (Allgemeine Vorschrift): Die Lösung von 0.33 g (2 mmol) 4-Nitrophenylazid und 2 mmol Inamin **3h–q** in 5 ml Äther wird bei Raumtemp. unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß magnetisch gerührt. Nach der in Tab. 7 angegebenen Reaktionszeit gibt man nach Maßgabe der Kristallisation Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$) zu und saugt die gelblichen bis gelben Kristalle ab. Im Falle von **4h**, **p** und **q** entfernt man nach den angegebenen Reaktionszeiten das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 30 g Aluminiumoxid (Fa. Woelm, W 200 neutral, Aktivität Super I) mit etwa 300 ml Chloroform. Man dampft die gelbe Fraktion i. Vak. ein, löst den Rückstand in wenig Äther und fällt mit Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$).

5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazol (4, R¹ = R² = C₂H₅, H statt R₃M): Bei der säulenchromatographischen Reinigung von **4h** an Aluminiumoxid gemäß vorstehendem Versuch werden aus der zweiten Fraktion 0.2 g (38%) 5-Diäthylamino-1-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazol isoliert; aus Äther/Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$) sandfarbene Kristalle vom Schmp. $83-84^{\circ}\text{C}$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.05$ ppm (t, $J = 7$ Hz, CH₃), 3.00 (q, $J = 7$ Hz, CH₂), 7.35 (s, 4-H).

C₁₂H₁₅N₃O₂ (261.3) Ber. C 55.16 H 5.79 N 26.80 Gef. C 55.38 H 5.88 N 26.89

Sulfonylazid-Addukte

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von (Triphenylsilyläthiny)-, (Triphenylgermyläthiny)- und (Triphenylstannyläthiny)aminen mit Sulfonylaziden: Die Mischung von 2 mmol Inamin **3e–g**, **k–m**, **o–q** und 2 mmol Sulfonylazid in 10 ml Äther wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Nach den in Tab. 8 angegebenen Reaktionszeiten kühlt man im Eisbad und saugt ab. In einigen Fällen (z. B. bei **5p** und **6x**) wird die Kristallisation durch tropfenweise Zugabe von 10 ml Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$) eingeleitet.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von (Trimethylsilyläthiny)-, (Triäthylgermyläthiny)- und (Trimethylstannyläthiny)aminen mit Sulfonylaziden (keine Isolierung der Addukte **7** bzw. **8**): Je 0.5 mmol Sulfonylazid und Inamin werden in 1 ml Chloroform bzw. Deuteriochloroform bei Raumtemp. 30 min (**3a**, **h**, **n**), 8 h (**3b**, **c**, **i**) bzw. 24 h (**3d**, **j**) gerührt. Von diesen Lösungen werden IR- und NMR-Spektren aufgenommen (s. Tab. 4).

1-[4-(Dimethylamino)phenylsulfonyl]-5-diphenylamino-4-triäthylgermyl-1,2,3-triazol (7j): Die Mischung von 0.71 g (2 mmol) **3j** und 0.45 g (2 mmol) 4-(Dimethylamino)benzolsulfonylazid in 5 ml absol. Äther wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 10 ml Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$) erhält man 0.80 g (69%) Produkt; aus Äther/Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$) farblose Kristalle vom Zers.-P. $112-113^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 1529 (Triazol), 1387, 1187, 1172, 1162, 1155 (SO₂), 585 cm⁻¹ (Ge–CH₂CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.02, 3.05$ ppm (jeweils s, N(CH₃)₂, Intensitätsverhältnis 4 : 1, eine sichere Zuordnung zu **7j** bzw. **8j** ist nicht möglich. Vermutlich ist **8j** das dominierende Isomere, s. S. 381), 0.7–1.3 (m, CH₂CH₃).

C₂₈H₃₅GeN₃O₂S (578.3) Ber. C 58.16 H 6.10 N 12.11 Gef. C 58.85 H 6.12 N 11.92

5-Diphenylamino-1-(4-methoxyphenylsulfonyl)-4-triäthylgermyl-1,2,3-triazol (7k): Die Mischung von 0.71 g (2 mmol) **3j** und 0.43 g (2 mmol) 4-Methoxybenzolsulfonylazid in 5 ml Äther wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 5 ml Petroläther ($40-80^{\circ}\text{C}$) wird ein Gemisch von **7k** und **9k** (Hydrolyseprodukt von **8k**) erhalten (0.67 g). Aus dem Filtrat scheiden sich nach längerem Stehenlassen bei 0°C 0.20 g (18%) farbloses **7k** vom Zers.-P. $111-112^{\circ}\text{C}$ ab. – IR (KBr): 1533 (Triazol),

Tab. 8. Dargestellte Addukte 5 bzw. 6 von Sulfonylaziden an [Triphenylsilyl(germyl, stannyl)äthynyl]amine

Sulfonylazid-Addukte	% Ausb. (Reaktionszeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -[4-(dimethylamino)phenylsulfonyl]-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6a)	54 (3 d)	144–145°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₂ H ₃₅ N ₅ O ₂ SSi · CHCl ₃ (701.2)	Ber. 56.52 5.17 9.98 Gef. 56.83 5.15 9.87
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -tosyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6b)	78 (2 h)	137–138°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ O ₂ SSi (552.8)	Ber. 67.35 5.83 10.13 Gef. 67.2 5.82 9.5
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-N ² -(4-bromphenylsulfonyl)-2-diazo-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6c)	74 (2 h)	138–139°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₀ H ₂₉ BrN ₄ O ₂ SSi (617.7)	Ber. 58.34 4.73 9.07 Gef. 57.8 4.70 8.6
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6d)	79 (2 h)	125–127°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₀ H ₂₉ N ₅ O ₄ SSi (583.7)	Ber. 61.73 5.01 12.00 Gef. 60.7 4.98 11.6
2-Diazo-N ² -mesitylsulfonyl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6e)	33 (3 d)	85–86°C (Äther/–70°C)	C ₃₆ H ₃₄ N ₄ O ₂ SSi · 0.5C ₄ H ₁₀ O (651.9)	Ber. 70.01 6.03 8.59 Gef. 70.87 6.03 8.65
2-Diazo-N ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6f)	34 (3 d)	70–75°C (Äther)	C ₃₄ H ₃₀ N ₄ O ₃ SSi · 0.5C ₄ H ₁₀ O (639.9)	Ber. 67.57 5.51 8.75 Gef. 68.70 5.53 8.61
2-Diazo-N ² -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -tosyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6g)	70 (3 d)	108–109°C (Petroläther 110–140°C)	C ₃₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ SSi (586.8)	Ber. 69.58 5.15 9.55 Gef. 68.9 5.03 9.1
N ² -(4-Chlorphenylsulfonyl)-2-diazo-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6h)	60 (3 d)	107–108°C (Äther) ^{b)}	C ₃₃ H ₂₇ ClN ₄ O ₂ SSi (610.1)	Ber. 64.96 4.46 9.19 Gef. 64.9 4.44 8.9
5-Diphenylamino-1-(4-methoxyphenylsulfonyl)-4-triphenylsilyl-1,2,3-triazol (5i)	66 (7 d)	128–129°C (CHCl ₃ /Äther/Petroläther 40–80°C, 1:3:1)	C ₃₉ H ₃₂ N ₄ O ₃ SSi (664.9)	Ber. 70.45 4.85 8.43 Gef. 71.13 4.88 8.13
2-Diazo-N ¹ -diphenyl-N ² -tosyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6j)	31 (3 d)	128–129°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₉ H ₃₂ N ₄ O ₂ SSi (648.9)	Ber. 72.19 4.97 8.63 Gef. 72.76 4.99 8.55
2-Diazo-N ² -(3-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ ,N ¹ -diphenyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (6k)	59 (1 d)	124–125°C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₈ H ₂₉ N ₅ O ₄ SSi (679.8)	Ber. 67.14 4.30 10.30 Gef. 66.99 4.43 9.81

Tab. 8 (Fortsetzung)

Sulfonylazid-Addukte	% Ausb. (Reaktionszeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
N ¹ , N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -[4-(di-methylamino)phenylsulfonyl]-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6l)	75 (1 d)	156 °C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₂ H ₃₅ GeN ₅ O ₂ S (629.3)	Ber. 61.37 5.63 11.18 Gef. 61.33 5.61 11.09
N ¹ , N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6m)	71 (10 min)	153 – 155 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₁ H ₃₇ GeN ₄ O ₃ S (613.3)	Ber. 60.71 5.26 9.14 Gef. 60.94 5.29 9.07
N ¹ , N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -tosyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6n)	74 (10 min)	140 – 141 °C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₁ H ₃₂ GeN ₄ O ₂ S (597.3)	Ber. 62.34 5.40 9.38 Gef. 62.97 5.41 9.53
N ¹ , N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -mesyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6o)	67 (10 min)	146 – 147 °C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₂₉ H ₃₈ GeN ₄ O ₂ S (521.2)	Ber. 57.61 5.42 10.75 Gef. 57.91 5.38 10.79
1-[4-(Dimethylamino)phenylsulfonyl]-5-(N-methylanilino)-4-triphenylgermyl-1,2,3-triazol (5p)	61 (2 d)	99 – 100 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₃ H ₃₃ GeN ₅ O ₂ S · 0.5C ₄ H ₁₀ O (697.4)	Ber. 63.72 5.49 10.04 Gef. 64.38 5.54 9.93
2-Diazo-N ² -mesitylsulfonyl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6q)	67 (24 h)	117 – 118 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₆ H ₃₄ GeN ₄ O ₂ S · 0.5C ₄ H ₁₀ O (696.4)	Ber. 65.54 5.64 8.05 Gef. 65.50 5.66 7.96
2-Diazo-N ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6r)	67 (24 h)	123 °C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₂ H ₃₀ GeN ₄ O ₃ S (647.3)	Ber. 63.09 4.67 8.66 Gef. 63.47 4.66 8.45
2-Diazo-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -tosyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6s)	86 (3 d)	125 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₄ H ₃₀ GeN ₄ O ₂ S (631.3)	Ber. 64.69 4.79 8.88 Gef. 64.60 4.73 9.01
2-Diazo-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-N ² -phenylsulfonyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6t)	86 (24 h)	128 – 129 °C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₃ H ₂₈ GeN ₄ O ₂ S (617.3)	Ber. 64.21 4.57 9.08 Gef. 64.43 4.60 9.06
2-Diazo-N ² -mesyl-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6u)	82 (24 h)	117 – 119 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₂₈ H ₂₆ GeN ₄ O ₂ S (555.2)	Ber. 60.58 4.72 10.09 Gef. 60.12 4.80 10.01
2-Diazo-N ¹ -methyl-N ² -(4-nitrophenylsulfonyl)-N ¹ -phenyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6v)	83 (2 d)	128 – 129 °C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₃ H ₂₇ GeN ₅ O ₄ S (662.3)	Ber. 59.85 4.11 10.58 Gef. 59.92 4.18 10.53

Tab. 8 (Fortsetzung)

Sulfonylazid-Addukte	% Ausb. (Reaktionszeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
1-[4-(Dimethylamino)phenylsulfonyl]-5-diphenylamino-4-triphenylgermyl-1,2,3-triazol (5w)	74 (4 d)	138–140°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₄₀ H ₃₅ GeN ₅ O ₂ S (722.4)	Ber. 66.51 4.88 9.69 Gef. 66.58 4.77 9.61
2-Diazo-N ² -mesitylsulfonyl-N ¹ ,N ¹ -diphenyl-2-(triphenylgermyl)acetamidin (6x)	83 (5 d)	137–138°C (CHCl ₃ /Äther/Petroläther 40–80°C)	C ₄₁ H ₃₆ GeN ₄ O ₂ S (721.4)	Ber. 68.26 5.03 7.77 Gef. 68.73 4.98 7.60
5-Diphenylamino-1-(4-methoxyphenylsulfonyl)-4-triphenylgermyl-1,2,3-triazol (5y)	88 (4 d)	147–148°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₉ H ₃₂ GeN ₄ O ₃ S (709.4)	Ber. 66.04 4.55 7.90 Gef. 66.15 4.62 7.97
2-Diazo-N ¹ ,N ¹ -diphenyl-N ² -tosyl-2-(triphenylgermyl)-acetamidin (6z)	83 (4 d)	144–145°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₉ H ₃₂ GeN ₄ O ₂ S (693.4)	Ber. 67.56 4.65 8.08 Gef. 67.52 4.60 7.88
2-Diazo-N ² -mesyl-N ¹ ,N ¹ -diphenyl-2-(triphenylgermyl)-acetamidin (6a')	76 (5 d)	128–129°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₃ H ₂₉ GeN ₄ O ₂ S (617.3)	Ber. 64.21 4.57 9.08 Gef. 63.94 4.58 8.84
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)-2-(triphenylstannyl)acetamidin (6b')	47 (5 min)	106–108°C (Rohprodukt)	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ O ₃ SSn (659.4)	Ber. 56.47 4.89 8.50 Gef. 55.94 5.02 8.29
N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-2-diazo-N ² -tosyl-2-(triphenylstannyl)acetamidin (6c')	48 (5 min)	87–89°C (Rohprodukt)	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ O ₂ SSn (643.4)	Ber. 57.87 5.01 8.71 Gef. 57.26 5.11 8.56
2-Diazo-N ² -[4-(dimethylamino)phenylsulfonyl]-N ¹ -methyl-N ¹ -phenyl-2-(triphenylstannyl)-acetamidin (6d')	75 (24 h)	126–128°C (Rohprodukt)	C ₃₅ H ₃₃ N ₄ O ₂ SSn (706.4)	Ber. 59.51 4.71 9.91 Gef. 59.52 4.74 9.97

Tab. 8 (Fortsetzung)

Sulfonylazid-Addukte	% Ausb. (Reaktionszeit)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
2-Diazo- <i>N</i> ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)- <i>N</i> ¹ -methyl- <i>N</i> ¹ -phenyl-2-(triphenylstanny)acetamidin (6e)	83 (24 h)	142–144°C (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	C ₃₄ H ₃₀ N ₄ O ₃ SSn (693.4)	Ber. 58.90 4.36 8.08 Gef. 59.19 4.30 7.60
2-Diazo- <i>N</i> ¹ -methyl- <i>N</i> ¹ -phenyl- <i>N</i> ² -tosyl-2-(triphenylstanny)acetamidin (6f)	76 (3 d)	139–140°C (CHCl ₃ /Äther)	C ₃₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ SSn (677.4)	Ber. 60.29 4.46 8.27 Gef. 60.04 4.53 8.06
2-Diazo- <i>N</i> ² -[4-(dimethylamino)phenylsulfonyl]- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -diphenyl-2-(triphenylstanny)acetamidin (6g)	47 (3 d)	92–94°C (Rohprodukt)	C ₄₀ H ₃₅ N ₅ O ₂ SSn (768.5)	Ber. 62.52 4.59 9.11 Gef. 62.85 4.64 9.08
2-Diazo- <i>N</i> ² -(4-methoxyphenylsulfonyl)- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -diphenyl-2-(triphenylstanny)acetamidin (6b')	62 (3 d)	142–144°C (Rohprodukt)	C ₃₉ H ₃₂ N ₄ O ₃ SSn (755.5)	Ber. 62.00 4.27 7.42 Gef. 61.75 4.23 7.80
2-Diazo- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -diphenyl- <i>N</i> ² -tosyl-2-(triphenylstanny)acetamidin (6f)	87 (3 d)	137–139°C (Rohprodukt)	C ₃₉ H ₃₂ N ₄ O ₂ SSn (739.5)	Ber. 63.35 4.36 7.58 Gef. 63.29 4.37 7.31
2-Diazo- <i>N</i> ² -mesyl- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ -diphenyl-2-(triphenylstanny)acetamidin (6f')	69 (3 d)	116–118°C (Rohprodukt)	C ₃₃ H ₂₈ N ₄ O ₂ SSn (663.4)	Ber. 59.75 4.25 8.45 Gef. 59.99 4.31 8.80

^{a)} Abweichend von der allgemeinen Vorschrift werden die beiden Reaktanden in 2 ml Chloroform geführt und nach 24 h mit 20 ml Äther versetzt.

^{b)} In Äther unter Rückfluß lösen, die Hälfte des Lösungsmittels abdestillieren und dann bei –30°C auskristallisieren lassen.

1389, 1198, 1168, 1152 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.80$ (s, OCH_3), 0.7–1.2 ppm (m, CH_2CH_3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{GeN}_4\text{O}_3\text{S}$ (565.2) Ber. C 57.37 H 5.71 N 9.91 Gef. C 57.10 H 5.67 N 9.62

Hydrolysen

2-Diazoacetamide 9a–m

a) Die Lösungen von 7 bzw. 8 aus vorstehendem Versuch werden mit 10 ml Äther versetzt und im offenen Gefäß bei Raumtemp. 2 h gerührt. Nach Absaugen erhält man die 2-Diazoacetamide in 60–95 proz. Ausbeute.

b) Die Chloroformlösungen von 7 bzw. 8 werden an 15 g Kieselgel mit 250 ml Chloroform/Essigester (9 : 1) chromatographiert. Die gelbe Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels, Aufnehmen in Äther und Kühlen bei 0°C die 2-Diazoacetamide 9, 40–70 proz. Ausbeute. Neue 2-Diazoacetamide 9 s. Tab. 9. Die übrigen Verbindungen wurden durch IR-Vergleich mit authent. Proben⁴⁾ identifiziert.

Tab. 9. Neue Diazoacetamide 9

-acetamidin	% Ausb.	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	N
N^1, N^1 -Diäthyl-2-diazo- N^2 -[4-(dimethylamino)phenylsulfonyl]- (9a)	56 ^{b)}	158–159°C	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (323.4)	Ber. 51.99 Gef. 52.64	6.55 6.69	21.65 20.92
N^1, N^1 -Diäthyl-2-diazo- N^2 -(4-methoxyphenylsulfonyl)- (9b)	48 ^{b)}	86°C	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (310.4)	Ber. 50.31 Gef. 50.22	5.85 5.90	18.05 18.07
N^1, N^1 -Diäthyl-2-diazo- N^2 -mesyl- (9d)	37 ^{c)}	100–101°C	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (218.3)	Ber. 38.52 Gef. 38.59	6.47 6.37	25.67 25.30
2-Diazo- N^2 -mesyl- N^1 -methyl- N^1 -phenyl- (9h)	83 ^{d)}	141–142°C	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (252.3)	Ber. 47.61 Gef. 47.53	4.79 4.63	22.21 22.16

^{a)} Durch Hydrolyse von 8n, nach Methode b).

^{b)} Durch Hydrolyse von 8o, nach Methode b).

^{c)} Durch Hydrolyse von 8q, nach Methode b).

^{d)} Durch Hydrolyse von 8l, nach Methode a).

[2-D₁]Diazoacetamide 10 (Allgemeine Vorschrift): 5 mmol (Trimethylsilyläthyl)amin 3a–d in 3 ml Chloroform werden mit 1 g (5 mmol) Tosylazid versetzt und bei Raumtemp. 30 min (3a), 12 h (3b, c) bzw. 24 h (3d) gerührt. Man tropft 0.5 ml D₂O hinzu (Wärmeentwicklung!), rührt weitere 4 h, setzt 20 ml Chloroform zu, trocknet über wenig Calciumchlorid, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit 20 ml Äther, kühlt im Eisbad, saugt ab und kristallisiert die gelben Diazoamide aus Chloroform/Äther um: N^1, N^1 -Diäthyl-2-diazo- N^2 -tosyl-[2-D₁]acetamidin (10c), Ausb. 81 %, Zers.-P. 132–134°C, 2-Diazo- N^1 -methyl- N^1 -phenyl- N^2 -tosyl-[2-D₁]acetamidin (10g), Ausb. 46 %, Zers.-P. 113–115°C, 2-Diazo- N^1 -isopropyl- N^1 -phenyl- N^2 -tosyl-[2-D₁]acetamidin (10i), Ausb. 64 %, Zers.-P. 108–110°C, 2-Diazo- N^1, N^1 -diphenyl- N^2 -tosyl-[2-D₁]acetamidin (10l), Ausb. 40 %, Zers.-P. 170–172°C.

D/H-Austausch von 10g: 0.33 g (1 mmol) 10g werden in 10 ml Methanol mit 2 Tropfen einer konz. Natriummethanolatlösung versetzt und kurz aufgekocht. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt den Rückstand mit 5 ml Äther und 5 ml Petroläther (40–80°C), wobei man 0.24 g (73 %) 2-Diazo- N^1 -methyl- N^1 -phenyl- N^2 -tosylacetamidin (9g) erhält. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe⁴⁾. Analog werden die D/H-Austauschreaktionen 10c → 9c, 10i → 9i und 10l → 9l ausgeführt und die Reaktionsprodukte identifiziert.

Hydrolyse von 6b: Die Suspension von 1 g (1.8 mmol) **6b** in 12 ml Äthanol und 3 ml Wasser wird bis zur Lösung (ca. 10 min) unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms i. Vak. und Versetzen mit 15 ml Äther kristallisieren 0.36 g (68%) **9c**, identifiziert durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe⁴⁾. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand an 100 g Kieselgel (Fa. Woelm, 0.06–0.2 mm) mit 1 Liter Chloroform chromatographiert. Die Fraktionen 30–38 (zu je 14 ml) lieferten nach Entfernen des Lösungsmittels und Umlösen des Rückstandes aus Petroläther (40–80°C) 0.13 g (26%) Triphenylsilanol vom Schmp. 154–156°C (Lit.²¹⁾ 155°C).

Hydrolyse von 6z: 0.7 g (1 mmol) **6z** werden in einer Mischung von 8 ml Äthanol, 5 ml Aceton und 2 ml Wasser 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 40 g Kieselgel (Fa. Woelm, 0.06–0.2 mm) mit 400 ml Chloroform. Die 1. Fraktion liefert nach Umlösen aus Äther/Petroläther (40–80°C) 0.18 g (57%) farbloses Bis(triphenylgermanium)oxid vom Schmp. 180–181°C (Lit.²²⁾ 183–185°C). Aus der folgenden Fraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von 10 ml Äther 0.36 g (95%) **9l**, das durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe⁴⁾ identifiziert wird.

²¹⁾ W. Dilthey und F. Eduardoff, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 1139 (1904).

²²⁾ H. Gilman und C. W. Gerow, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5509 (1955).