

## Reaktion metallierter Nitrosamine mit Nitrilen Eine neue Methode zur Darstellung von *v*-Triazolen<sup>1,2)</sup>

Dieter Seebach\*, Dieter Enders, Rolf Dach und Reimund Pieter

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 18. August 1976

Die Umsetzung von nicht enolisierbaren, aromatischen Nitrilen **1** mit Li-Nitrosaminen **2** liefert nach Schema E mit 45–90% Ausbeute 1,2,3-Triazole **3**. Während die neue Triazolsynthese empfindlich auf Strukturvariationen der Nitrilkomponente anspricht, hat sie in bezug auf die einsetzbaren Nitrosamine eine große Anwendungsbreite: di- (**3a–i**) und trisubstituierte Triazole (z. B. **3j**) und bicyclische Vertreter (**3k–m**) sind zugänglich. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### Reaction of Metalated Nitrosamines with Nitriles. A Novel Access to *v*-Triazoles<sup>1,2)</sup>

Non-enolizable nitriles **1** and Li-nitrosamines **2** combine according to scheme E to give 1,2,3-triazoles **3** in yields ranging from 45 to 90%. While the new triazole synthesis is sensitive to structural variations in the nitrile component, its scope with respect to the nitrosamine is broad: di- (**3a–i**) and trisubstituted triazoles (e. g. **3j**) as well as bicyclic derivatives (**3k–m**) are accessible. The reaction mechanism is discussed.

1,2,3- oder *v*-Triazole, die als Komponenten in Azofarbstoffen, als optische Aufheller, als Weißtöner sowie als Vorläufer von anderen Heterocyclen, z.B. Azapurinen (Krebstherapie) oder Azirinen (4 $\pi$ -Antiaromat) und von Inaminaten<sup>3a)</sup> interessant sind, lassen sich nach vielen Methoden darstellen. Nach einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel<sup>3b)</sup>, kann das Triazol-system durch Knüpfung der in A–E durch Wellenlinien unterbrochenen Bindungen aus den verschiedenartigsten Vorläufern zusammengebaut werden. Die bei weitem vielseitigste Synthese geht von Aziden aus<sup>3b, c)</sup>, während für das Prinzip E nur wenige Beispiele bekannt sind, bei denen Diazoalkanderivate mit Nitrilen umgesetzt werden.



A



B



C



D



E

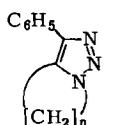
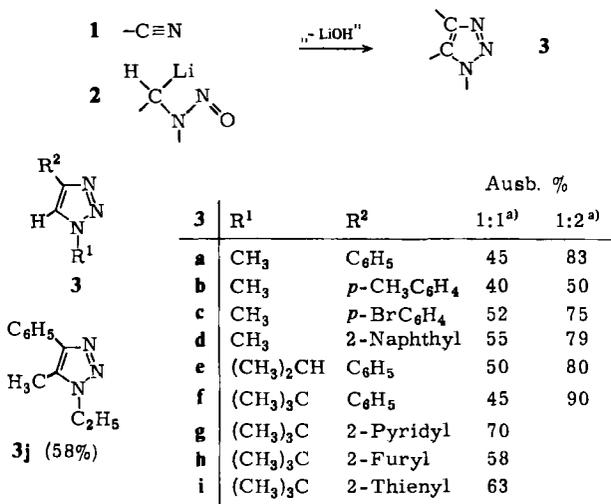
<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von D. Enders, Univ. Gießen 1974, und der geplanten Dissertation von R. Dach, Univ. Gießen.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteil.: D. Seebach und D. Enders, *Angew. Chem.* **84**, 1187 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1102 (1972).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> R. Raap, *Can. J. Chem.* **49**, 1792 (1971); U. Schöllkopf und I. Hoppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1655. — <sup>3b)</sup> T. L. Gilchrist und G. E. Gymer, *Adv. Heterocycl. Chem.* **16**, 33 (1974). —

<sup>3c)</sup> Siehe auch C. E. Olsen, *Acta Chem. Scand.* **27**, 2983 (1973).

Wir beschreiben im folgenden eine neuartige Methode der Triazolynthese aus den in E ange deuteten Bruchstücken: der obere Teil entstammt einem Nitril **1**, der untere einem Nitrosamin, dessen Li-Derivat<sup>4)</sup> **2** sich mit diesem, formal unter Abspaltung von LiOH, zum Triazol **3** vereinigt. Wir entdeckten diese Reaktion bei Versuchen, die Lithionitrosamine **2** zu  $\alpha$ -Nitrosamino-carbonylverbindungen zu acylieren. Hierzu gaben wir zur Lösung des metallierten Nitrosamins **2** bei  $-78^\circ\text{C}$  ein Äquivalent eines aromatischen Nitrils und arbeiteten nach etwa 10 Stunden auf, was die Triazole mit 35–70% Ausbeute lieferte. Bei längeren Umsetzungszeiten und bei Verwendung von überschüssigem Lithionitrosamin konnten die Ausbeuten, wie neben den Formelnummern **3** angegeben, auf 50–90% gesteigert werden.



**3k**: n = 3 (35 bzw. 45%)

**l**: n = 4 (51%)

**m**: n = 5 (54%)

Die Konstitution der Triazole **3** wurde durch Vergleich von physikalischen Daten mit denen authentischer Proben und durch die charakteristischen<sup>3b)</sup> spektroskopischen Eigenschaften gesichert.

Außer Arylnitrilen ( $\rightarrow$ **3a–f**, **3j–m**) können auch 2-Cyanpyridin ( $\rightarrow$ **3g**), -furan ( $\rightarrow$ **3h**) und -thiophen ( $\rightarrow$ **3i**) eingesetzt werden. Die offensichtlich im Stabilitätsbereich<sup>4a, 5)</sup>

4) <sup>4a)</sup> Übersicht: D. Seebach und D. Enders, *Angew. Chem.* **87**, 1 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 15 (1975); *New Synthetic Methods*, Vol. 2, S. 69, Verlag Chemie, Weinheim 1975. — <sup>4b)</sup> Lithiumderivate von Methylnitrosaminen: D. Seebach und D. Enders, *Chem. Ber.* **108**, 1293 (1975). — <sup>4c)</sup> Metallierung an  $\alpha$ -Methylengruppen von Nitrosaminen: D. Seebach, D. Enders und B. Renger, *Chem. Ber.* **110**, 1852 (1977), vorstehend; B. Renger, H.-O. Kalinowski und D. Seebach, ebenda **110**, 1866 (1977), vorstehend; D. Seebach und B. Renger, ebenda **110**, im Druck.

<sup>5)</sup> D. Seebach, D. Enders, B. Renger und W. Brügel, *Angew. Chem.* **85**, 504 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 495 (1973).

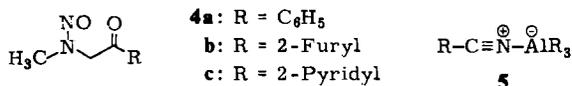
der Lithionitrosamine **2** um  $-78^{\circ}\text{C}$  langsame Reaktion mit den Nitrilen **1** hängt empfindlich von der Art des Substituenten am Nitrilteil ab (s. auch Diskussion, unten). Während 2-Naphthalincarbonitril glatt reagiert, konnten wir keine Umsetzung von metalliertem Dimethylnitrosamin mit dem 1-Isomeren beobachten. Acrylonitril, Zimtsäurenitril und Pivalononitril reagierten nicht oder gaben komplexe Produktgemische. Von enolisierbaren Nitrilen wie Acetonitril und 2-Methylpropiononitril abstrahieren die Li-Derivate **2** ein  $\alpha$ -Proton; die Nitrosamine werden nach der Aufarbeitung zurückgewonnen. Die Cyangruppe in **1** darf also für diese Triazolynthese nicht zu stark sterisch abgeschirmt sein, und es dürfen keine aciden  $\alpha$ -Wasserstoffe vorhanden sein.

In bezug auf die Nitrosaminkomponente **2** ist die Anwendungsbreite groß: Am Stickstoff von **2** und damit an N<sup>1</sup> der Triazole **3** können Methyl- (**3a–d**) sowie primäre (**3j–m**), sekundäre (**3e**) und tertiäre (**3f–i**) Alkylgruppen stehen; am lithiierten C-Atom von **2** und damit an C<sup>5</sup> der Triazole Wasserstoff (**3a–i**) oder Alkyl (**3j–m**). Vor allem für die nach anderen Methoden nicht leicht zugänglichen Bicyclen **3k–m** ist die hier beschriebene Triazolynthese besonders einfach.

Um Informationen über den *Mechanismus* der Reaktion zu erhalten, führten wir folgende Versuche durch:

a) Bei der 1:1-Umsetzung, bei der man maximal 70% Triazol erhält, isoliert man daneben unumgesetztes Nitril und Nitrosamin sowie Tetrahydro-*v*-tetrazin-*N*-oxide, die Zerfallsprodukte<sup>5)</sup> von Lithionitrosaminen **2**.

b) Stoppt man die 1:1-Reaktion zwischen Lithiodimethylnitrosamin und Benzonitril bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nach 30 min durch Zugabe von Essigsäure, so isoliert man neben Dimethylnitrosamin 65% unumgesetztes Benzonitril, 25% Triazol **3a** und 5% des Benzoylierungsproduktes **4a**.



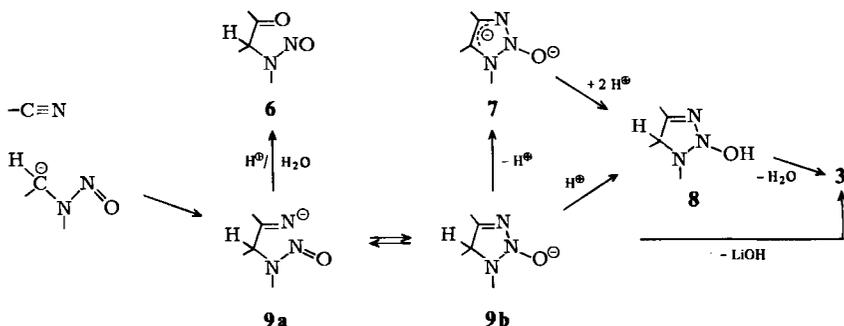
c) Auch bei der Synthese der Bicyclen **3k–m** erhöht sich die Ausbeute, wenn man **2** im Überschuß einsetzt.

d) Li-Dimethylnitrosamin liefert im Gegensatz zu Li-*tert*-Butylmethylnitrosamin ( $\rightarrow$ **3h**) mit 2-Furancarbonitril statt des Triazols zu 62% das acylierte Nitrosamin **4b**.

e) Der Versuch, die Triazolbildung zugunsten der Acylierung zu **4** durch Zusatz von Lewis-Säuren wie Diisobutylaluminiumhydrid oder Triisobutylaluminium ( $\rightarrow$ **5**) zu unterdrücken, scheiterte: nur bei 2-Cyanpyridin konnten so größere Mengen (35%) an **4c** erhalten werden, bei anderen 1/2-Kombinationen wurde unter diesen Bedingungen weder viel Triazol noch viel Acylierungsprodukt isoliert.

Aus diesen Beobachtungen kann man für den Mechanismus nur folgende Möglichkeiten diskutieren: Li-Nitrosamin und Nitril vereinigen sich über das Addukt **9a** zum Heterocyclen **9b**, der bei der Aufarbeitung zu **8** protoniert und zum Triazol **3** aromatisiert wird<sup>3c)</sup>. Überschuß an **2** ist deshalb günstig, weil die Reaktion zu **9a** zu langsam ist und mit dem Zerfall der Li-Verbindung konkurriert; er könnte auch nötig sein, weil das Zwischenprodukt **9b** von überschüssigem metalliertem Nitrosamin zu **7** deprotoniert wird; schließlich ist es denkbar, daß die Aromatisierung zu **3** schon vor der Aufarbeitung durch Abspaltung von LiOH aus **9b** erfolgt und das Lithiumhydroxid oder das entstehende Triazol **3a–i**<sup>3a)</sup> als H<sup>⊖</sup>-Lieferanten für noch unumge-

setztes 2 fungieren. Eine Entscheidung zwischen diesen Alternativen ist deshalb aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht möglich, weil wir je nach den Reaktionspartnern wechselnde Verhältnisse der Mengen an unumgesetztem Nitrosamin (spricht für Protonierungsschritt) und Zerfallsprodukt des Li-Nitrosamins (spricht für zu langsame Reaktion mit dem Nitril) isolieren. Die erhaltenen Acylderivate 6 kann man als Hydrolyseprodukte von 9a auffassen. Eine plausible Erklärung, warum gerade die Kombination Li-Dimethylnitrosamin/2-Furancarbonitril ( $\rightarrow$ 4b) eine Verbindung vom Typ 6 als Hauptprodukt liefert, haben wir nicht.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Frau *E. Sauerwein*, Herrn *W. Kreiling* und Herrn *A. Schöнке* danken wir für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen, Frau *L. Dybowski* für die Anfertigung des Manuskripts. Für die Gewährung eines Stipendiums ist *D. Enders* der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

UV-Spektren: Leitz-Unicam SP-800 Ultraviolett-Spektralphotometer. Über weitere Geräte, Arbeitstechniken und Vorsichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit *N*-Nitrosoverbindungen s. Lit.<sup>4b)</sup>.

### 1. Ausgangsprodukte

2-Thiophencarbonitril wurde nach *Pinner*<sup>6)</sup> aus 2-Thiophencarbaldehyd (Merck) dargestellt. Alle anderen Nitrile sind im Handel erhältlich. Die Nitrosamine stellten wir durch Nitrosierung der entsprechenden sek. Amine her<sup>4b)</sup>. Di- und Triisobutylaluminiumhydrid in *n*-Hexan wurden uns freundlicherweise von der *Schering AG*, Bergkamen, zur Verfügung gestellt. Die Vorschriften zur Herstellung von Lösungen von Li-Nitrosaminen finden sich in Lit.<sup>4b, c)</sup>.

### 2. Darstellung der *v*-Triazole 3

*1-Methyl-4-phenyl-1,2,3-triazol* (3a)<sup>2)</sup>: 1.62 ml (22 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin wurden mit Lithium-diisopropylamid (LDA) (23 mmol, hergestellt aus 3.22 ml Diisopropylamin und 14.2 ml 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 70 ml THF metalliert und nach 10 min unter Rühren mit 1.03 ml (10 mmol) Benzonnitril umgesetzt. Nach 5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und 12 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde in Wasser  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  geschüttelt, die wäßrige Phase noch zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Das kristalline Rohprodukt wurde aus  $\text{CCl}_4$  oder Ligroin umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp.  $122^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>7a)</sup>  $123^{\circ}\text{C}$ ), Ausb. 1.32 g (83%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\text{max}} = 247$  nm ( $\lg \epsilon = 3.99$ ). Analytische Daten s. Tabelle.

<sup>6)</sup> *A. Pinner*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 47 (1891).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> *H. Hoberg*, Liebigs Ann. Chem. **707**, 147 (1967). – <sup>7b)</sup> Siehe auch *G. Garcia-Muñoz*, *R. Madroñero*, *M. Rico* und *M. C. Saldaña*, J. Heterocycl. Chem. **6**, 921 (1969).

Tabelle: Elementaranalysen, NMR- und IR-spektroskopische Daten der 1,2,3-Triazole **3a** – **m** (Ausbeuten, Schmelzpunkte und UV-Daten s. exp. Teil)

	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H N	s. Lit. <sup>7)</sup>	NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CDCl <sub>3</sub> ; b: CCl <sub>4</sub> ; c: [D <sub>6</sub> ]DMSO) δ (ppm) (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum (Kl) Hauptbanden in cm <sup>-1</sup> (Zuordnung)
<b>3a</b> <sup>2, 7b)</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> (159.2)			(a) 4.05 (s, CH <sub>3</sub> ); 7.2 – 7.8 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.67 (s, Triazol-H)	3125 (Triazol-CH), 3095, 3060, 2940, 1460 – 85, 1410, 1220, 1190, 1080, 970, 920, 835, 770, 720, 710, 700, 520
<b>3b</b>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> (173.2)	Ber. 69.34 6.40 24.26 Gef. 69.64 6.77 24.10		(a) 2.36 (s, CH <sub>3</sub> ); 4.08 (s, NCH <sub>3</sub> ); 7.1 – 7.28 (m, <i>m</i> -Phenyl-H); 7.64 (s, Triazol-H); 7.6 – 7.76 (m, <i>o</i> -Phenyl-H)	3140 (Triazol-CH), 3110, 3020, 2940, 2920, 2860, 1555, 1500, 1455, 1220, 1180, 1075, 1050, 970, 810, 710, 518
<b>3c</b>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>3</sub> (238.1)	Ber. 45.40 3.39 17.65 Gef. 45.40 3.40 18.00		(c) 4.05 (s, CH <sub>3</sub> ); 7.63 (AA'BB'-System, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.42 (s, Triazol-H)	3130 (Triazol-CH), 3090, 3040, 2950, 1915, 1660, 1550, 1445, 1410, 1400, 1340, 1300, 1280, 1220, 1190, 1100, 1070, 1015, 978, 830, 725, 680, 522, 473, 440
<b>3d</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> (209.2)	Ber. 74.62 5.30 20.08 Gef. 74.40 5.54 20.12		(a) 4.12 (s, CH <sub>3</sub> ); 7.44 (m, Naphthyl-3-H); 7.5 (s, Triazol-H); 7.85 (m, Naph- thyl-H); 8.29 (s, Naphthyl-1-H)	3150 (Triazol-CH), 3100, 3060, 3020, 2955, 1630, 1608, 1555, 1480, 1435, 1370, 1360, 1220, 1208, 1175, 1065, 1038, 952, 900, 872, 843, 810, 755, 745, 704, 485, 480
<b>3e</b>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> (187.2)	Ber. 70.56 7.00 22.44 Gef. 70.32 6.98 22.72		(b) 1.6 (d, CH <sub>3</sub> ); 4.78 (sept., CH); 7.28 (m, <i>m</i> - und <i>p</i> - Phenyl-H); 7.6 (s, Triazol-H); 7.73 (m, <i>o</i> -Phenyl-H)	3130 (Triazol-CH), 3020 – 3090, 2980, 2935, 2875, 1610, 1580, 1550, 1480, 1455, 1435, 1390, 1370, 1367, 1228, 1190, 1180, 1072, 1035, 1025, 972, 915, 803, 760, 693, 515

Tabelle (Fortsetzung)

	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H N	NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CDCl <sub>3</sub> ; b: CCl <sub>4</sub> ; c: [D <sub>6</sub> ]DMSO) δ (ppm) (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum (KI) Hauptbanden in cm <sup>-1</sup> (Zuordnung)
3f	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (201.3)	Ber. 71.61 7.51 20.88 Gef. 72.00 7.95 21.04	(b) 1.65 (s, t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ); 7.28 (m, m- und p-Phenyl-H); 7.8 (m, o-Phenyl-H), 7.86 (s, Triazol-H)	3130 (Triazol-CH), 3100, 3030–3080, 2970–3000, 2940, 1610, 1580, 1550, 1485, 1465, 1453, 1408, 1395, 1378, 1238, 1229, 1212, 1078, 1041, 1028, 978, 915, 836, 770, 712, 692, 525
3g	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (202.3)	Ber. 65.32 6.98 27.70 Gef. 65.50 6.98 28.06	(a) 1.7 (s, t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ); 7.16 (d von d von d, Pyridyl-5-H); 7.72 (d von d von d, Pyridyl-4-H); 8.2 (s, Triazol-H); 8.53 (d von d von d, Pyridyl-6-H)	3130 (Triazol-CH), 2900–3050, 1600, 1560, 1540, 1470, 1230, 850, 800, 750, 710, 610, 530
3h	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (191.2)	Ber. 62.80 6.85 21.98 Gef. 62.68 6.72 21.62	(b) 1.6 (s, t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ); 6.4 (d von d, Furyl-4-H); 6.7 (d von d, Furyl-3-H); 7.2 (d von d, Furyl-5-H); 7.6 (s, Triazol-H)	3100 (Triazol-CH), 3000, 1530, 1480, 1370, 1320, 1230, 1170, 1080, 1040, 980, 900, 820, 740, 600
3i	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S (207.3)	Ber. 57.97 6.28 20.28 Gef. 57.69 6.20 20.07	(a) 1.68 (s, t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ); 7.0 (d von d, Thienyl-4-H); 7.17 (d von d, Thienyl-3-H); 7.30 (d von d, Thienyl-5-H)	3100 (Triazol-CH), 2980, 1430, 1370, 1300, 1220, 1080, 1040, 930, 850, 700
3j	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> (187.2)	Ber. 70.56 7.00 22.44 Gef. 70.40 6.88 22.63	(a/b) 1.45 (t, CH <sub>3</sub> ); 2.25 (s, CH <sub>3</sub> ); 4.07 (q, CH <sub>2</sub> ); 7.0–7.5 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(Film) 2850–3100, 1600, 1580, 1500, 1440, 1370, 1200, 1180, 1060, 1010, 970, 770, 710, 530
3k	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> (185.2)	Ber. 71.33 5.99 22.69 Gef. 71.27 6.02 22.93	(a) 2.95 (m, 5-H <sub>2</sub> ); 3.12 (m, 4-H <sub>2</sub> ); 4.36 (m, 6-H <sub>2</sub> ); 7.44 (m, m- und p-Phenyl-H); 7.8 (m, o-Phenyl-H)	3030–3075, 2985, 2960, 1610, 1583, 1500, 1453, 1365, 1323, 1191, 1178, 1075, 1015, 995, 909, 845, 779, 690, 670, 605, 510
3l	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> (199.3)	Ber. 72.33 6.57 21.09 Gef. 71.94 6.49 20.96	(a/b) 1.7–2.2 (m, 5-, 6-H <sub>2</sub> ); 2.7–3.1 (m, 4-H <sub>2</sub> ); 4.3 (m, 7-H <sub>2</sub> ); 7.2–7.8 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	3050, 2850–2980, 1600, 1570, 1500, 1450, 1350, 1240, 1210, 1075, 1000, 780, 720
3m	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (213.3)	Ber. 73.21 7.09 19.70 Gef. 73.37 7.20 19.75	(a) 1.52–2.0 (m, 5-, 6-, 7-H <sub>2</sub> ); 2.7–3.0 (m, 4-H <sub>2</sub> ); 4.24–4.46 (m, 8-H <sub>2</sub> ); 7.08–7.52 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	2850–3100, 1610, 1580, 1500, 1450, 1430, 1370, 1240, 1200, 1140, 1080, 1000, 800, 780, 740, 710, 550

*1-Methyl-4-p-tolyl-1,2,3-triazol (3b)*: Aus 1.5 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin und 1.17 g (10 mmol) *p*-Tolunitril, gelöst in 5 ml THF, wie vorstehend. Farblose Kristalle vom Schmp. 134°C (CHCl<sub>3</sub>/*n*-Pentan), Ausb. 0.86 g (50%).

*4-(4-Bromphenyl)-1-methyl-1,2,3-triazol (3c)*: Aus 1.5 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin und 1.82 g (10 mmol) 4-Brombenzonnitril, gelöst in 8 ml THF, wie oben. Das kristalline Rohprodukt wurde mit Ether extrahiert und der nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff aus CHCl<sub>3</sub>/Ethanol (4:1) umkristallisiert; beige Blättchen vom Schmp. 202–203°C, Ausb. 1.8 g (75%).

*1-Methyl-4-(2-naphthyl)-1,2,3-triazol (3d)*: Aus 1.5 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin und 1.46 g (10 mmol) 2-Naphthalincarbonitril, gelöst in 5 ml THF, wie oben. Das kristalline Rohprodukt wurde mit Ether gewaschen und aus CHCl<sub>3</sub>/*n*-Pentan umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 179.5–180.5°C, Ausb. 1.65 g (79%).

*1-Isopropyl-4-phenyl-1,2,3-triazol (3e)*: Aus 1.9 ml (20 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitrosoisopropylamin und 1.03 ml (10 mmol) Benzonnitril wie oben. Farblose Kristalle vom Schmp. 43.5°C (Ligroin), Ausb. 1.5 g (80%).

*1-tert-Butyl-4-phenyl-1,2,3-triazol (3f)*: Aus 2.3 g (20 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*tert*-butylamin und 1.03 ml (10 mmol) Benzonnitril wie üblich. Farblose Kristalle vom Schmp. 96.2–96.6°C (Ether), Ausb. 1.8 g (90%).

*1-tert-Butyl-4-(2-pyridyl)-1,2,3-triazol (3g)*: 2.4 ml (20 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*tert*-butylamin in 60 ml THF wurden mit LDA (20 mmol) bei –78°C metalliert und nach 10 min unter Rühren mit 2.08 g (20 mmol) 2-Pyridincarbonitril in 10 ml THF versetzt. Es wurde 5 h bei –78°C gerührt, auf 0°C aufgewärmt und nach Zugabe von 3.6 ml (60 mmol) Eisessig mit Wasser/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (15 g, Durchmesser 1.5 cm, Ether) filtriert und aus Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 108°C, Ausb. 2.8 g (70%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\max} = 242$  (lg  $\epsilon = 4.07$ ) und 280 nm (3.92). – NMR siehe Tab.; durch Computer-Simulation (LAOCOON-III)<sup>8)</sup> berechnete Kopplungskonstanten im Pyridylrest:  $J_{3,4} = 7.5$ ,  $J_{3,5} = 1$ ,  $J_{3,6} = 1$ ,  $J_{4,5} = 7.5$ ,  $J_{4,6} = 1.8$  und  $J_{5,6} = 4.7$  Hz<sup>9)</sup>.

*1-tert-Butyl-4-(2-furyl)-1,2,3-triazol (3h)*: Aus 2.4 ml (20 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*tert*-butylamin und 1.8 ml (20 mmol) 2-Furancarbonitril wie vorstehend. Farblose Kristalle vom Schmp. 80°C (Ether), Ausb. 2.2 g (58%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\max} = 254$  nm (lg  $\epsilon = 4.05$ ).

*1-tert-Butyl-4-(2-thienyl)-1,2,3-triazol (3i)*: Aus 2.4 ml (20 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*tert*-butylamin und 2.0 ml (20 mmol) 2-Thiophencarbonitril, wie für 3g beschrieben. Farblose Kristalle vom Schmp. 123°C (Ether), Ausb. 2.6 g (63%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\max} = 269$  nm (lg  $\epsilon = 4.18$ ).

*1-Ethyl-5-methyl-4-phenyl-1,2,3-triazol (3j)*: Aus 2.2 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodiethylamin und 2.06 ml (20 mmol) Benzonnitril, wie für 3g beschrieben. Farblose Kristalle vom Schmp. 68°C (Ether), Ausb. 1.6 g (58%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\max} = 240$  nm (lg  $\epsilon = 4.16$ ).

*3-Phenyl-5,6-dihydro-4H-pyrrolo[1,2-c][1,2,3]triazol (3k)*: Aus 1.86 ml (20 mmol) *N*-Nitrosopyrrolidin und 1.03 ml (10 mmol) Benzonnitril, wie für 3a beschrieben. Das kristalline Rohprodukt wurde mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 156°C, Ausb. 0.83 g (45%).

<sup>8)</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Phys. Chem. 41, 3863 (1964).

<sup>9)</sup> L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 307, Pergamon Press, Oxford 1969.

**3-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydro[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin (3l):** Aus 2.3 ml (20 mmol) *N*-Nitrosopiperidin und 2.06 ml (20 mmol) Benzonitril, wie für **3g** beschrieben. Farblose Kristalle vom Schmp. 97°C (Ether), Ausb. 2.0 g (51%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\max} = 244$  nm ( $\lg \epsilon = 4.29$ ).

**3-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,2,3]triazolo[1,5-a]azepin (3m):** Aus 2.6 ml (20 mmol) *N*-Nitrosoperhydroazepin und 2.06 ml (20 mmol) Benzonitril, wie für **3g** beschrieben. Farblose Kristalle vom Schmp. 126°C (Ether), Ausb. 2.3 g (54%). – UV (Methanol,  $c = 10^{-4}$  M):  $\lambda_{\max} = 236$  nm ( $\lg \epsilon = 4.12$ ).

### 3. Acylierte Nitrosamine 4

***o*-(*N*-Nitrosomethylamino)acetophenon (4a):** 0.75 ml (10 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin in 30 ml THF wurden mit LDA (10 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  metalliert und nach 10 min unter Rühren mit 1.03 ml (10 mmol) Benzonitril versetzt. Nach weiteren 30 min gab man 2.4 ml (40 mmol) Eisessig zu, ließ auf Raumtemp. kommen und arbeitete mit Wasser/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte neben *N*-Nitrosodimethylamin 65% unumgesetztes Benzonitril, 25% **3a** und 5% **4a** an. **4a** wurde chromatographisch (Kieselgel, Ether) abgetrennt, alle analytischen Daten stimmten mit einer authent. Probe<sup>4b)</sup> überein.

Versetzt man metalliertes *N*-Nitrosodimethylamin (10 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer ca.  $-60^\circ\text{C}$  kalten Lösung von 10 mmol Triisobutylaluminiumhydrid und 10 mmol Benzonitril in 10 ml THF, rührt 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , läßt auf  $0^\circ\text{C}$  kommen und arbeitet mit wäßriger Essigsäure/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, so erhöht sich die Ausb. an **4a** auf 25%.

**2-[(*N*-Nitrosomethylamino)acetyl]furan (4b):** 1.45 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin wurden mit LDA (20 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  in 60 ml THF metalliert und nach 10 min mit 1.8 ml (20 mmol) 2-Furancarbonitril versetzt. Man rührte 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , ließ auf  $0^\circ\text{C}$  kommen, gab 3.6 ml (60 mmol) Eisessig zu und arbeitete mit Wasser/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (15 g, Durchmesser 1.5 cm, Ether) filtriert und aus Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp.  $89^\circ\text{C}$ , Ausb. 2.1 g (62%). – IR (KI): 3150, 2900, 1680 (CO), 1570, 1480, 1400, 1330, 1170, 1040, 1000, 910, 880, 760–800, 700, 600  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.1$  (s,  $\text{CH}_3$  E); 3.9 (s,  $\text{CH}_3$  Z); 4.8 (s,  $\text{CH}_2$  Z); 5.5 (s,  $\text{CH}_2$  E); 6.6 (d von d, Furan-4-H); 7.3 (d von d, Furan-3-H); 7.8 ppm (d von d, Furan-5-H).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  (168.2) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.66 Gef. C 50.25 H 4.65 N 16.77

**2-[(*N*-Nitrosomethylamino)acetyl]pyridin (4c):** 1.45 ml (20 mmol) *N*-Nitrosodimethylamin wurden mit LDA bei  $-78^\circ\text{C}$  in 60 ml THF metalliert und nach 10 min mit einer auf ca.  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 20 mmol Diisobutylaluminiumhydrid und 2.08 g (20 mmol) 2-Pyridin-carbonitril in 20 ml THF versetzt. Es wurde 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, auf  $0^\circ\text{C}$  aufgewärmt und – wie für **4b** beschrieben – aufgearbeitet. Farblose Kristalle vom Schmp.  $116^\circ\text{C}$  (Ether), Ausb. 1.25 g (35%). – IR (KI): 3400, 2900–3100, 1710 (CO), 1590, 1430, 1400, 1330, 1270, 1230, 1150, 1050, 780, 750, 690, 620, 580, 400  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.16$  (s,  $\text{CH}_3$  E); 3.9 (s,  $\text{CH}_3$  Z); 5.1 (s,  $\text{CH}_2$  Z); 5.82 (s,  $\text{CH}_2$  E); 7.5–8.5 ppm (m, Pyridin-H).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  (179.2) Ber. C 53.62 H 5.06 N 23.45 Gef. C 53.54 H 4.88 N 23.45