

## Reaktionen von 2-Cyclopropen-1-yl-aziden

Hans Neunhoeffer\* und Harald Ohl

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 24. März 1977

Aus 2-Cyclopropen-1-yl-aziden **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2**) werden 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazole (**7**) erhalten. 2-Cyclopropen-1-yl-azide (**1**) liefern mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**10**) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazole (**13**) und 3-(2-Cyclopropen-1-yl)-3*H*-azirine (**12**) oder Pyridinderivate (**15**).

### Reactions of 2-Cyclopropen-1-yl Azides

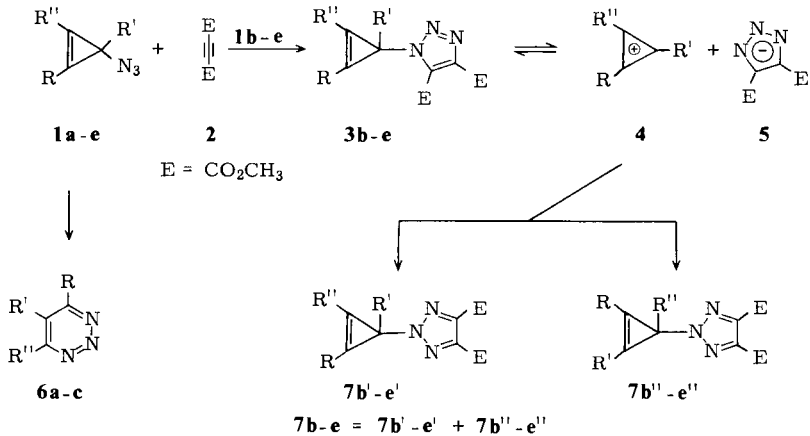
2-Cyclopropen-1-yl azides (**1**) react with dimethyl acetylenedicarboxylate (**2**) to yield 2-(2-cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazoles (**7**). The reaction of **1** with *N,N*-diethyl-1-propynylamine (**10**) gives either 2-(2-cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazoles (**13**) and 3-(2-cyclopropen-1-yl)-3*H*-azirines (**12**) or pyridine derivatives (**15**), depending on the reaction conditions.

2-Cyclopropen-1-yl-azide (**1**) sind die bislang wichtigsten Vorstufen für die Synthese von 1,2,3-Triazinen (**6**), in die sie sich bei Raumtemperatur langsam, bei höherer Temperatur rasch umlagern<sup>1)</sup>. Auf Grund der gleichzeitigen Anwesenheit der Azidgruppe und einer Doppelbindung sind die Verbindungen **1** jedoch auch als bifunktionelle Substanzen anzusehen, die z. B. als 1,3-Dipole (Azidgruppe) oder als Dipolarophile bzw. Dienophile (Doppelbindung) reagieren können, und damit interessante Ausgangsverbindungen für die Synthese von Heterocyclen darstellen sollten. Wir berichten hier über unsere Untersuchungen zu Reaktionen der Azidgruppe mit olefinischen und acetylenischen Dipolarophilen.

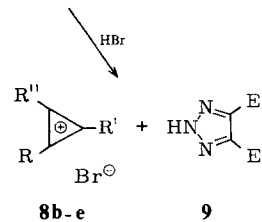
Die Cyclopropenylazide **1a–c** ließen sich weder mit Phenylacetylen noch mit Tolan zur Reaktion bringen. Bei Raumtemperatur wurde in Ether, Benzol, Toluol, Chloroform, Acetonitril und Dimethylformamid keine Reaktion beobachtet, wurden die Reaktionslösungen erhitzt, so trat nur Umlagerung von **1a–c** zu den bekannten 1,2,3-Triazinen **6a–c** ein. Überraschend war, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1** in **6** bei Raumtemperatur in Gegenwart der beiden Acetylene merklich höher war, als in den reinen Lösungsmitteln.

Die Cyclopropenylazide **1b–e** reagieren in Ether nicht mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2**), liefern jedoch in Acetonitril in guten Ausbeuten kristalline 1:1-Addukte, denen auf Grund spektroskopischer Daten die Konstitution von 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-

<sup>1)</sup> E. A. Chandross und G. Smolinsky, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 19; H. Neunhoeffer, H.-D. Vötter und H. Ohl, *Chem. Ber.* **105**, 3695 (1972); G. L. Closs und A. M. Harrison, *J. Org. Chem.* **37**, 1051 (1972); G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper, *Angew. Chem.* **85**, 918 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 847 (1973); T. Eicher und R. Graf, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 535 (1973).



1, 3, 6, 7, 8	R	R'	R''
a	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
e	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
g	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
h	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
i	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



2H-1,2,3-triazolen (**7b-e**) zugeschrieben wird. Grundsätzlich sollten sich bei den durchgeführten Reaktionen die 1-(2-Cyclopropen-1-yl)-1H-1,2,3-triazole (**3b-e**) bilden, die sich jedoch rasch, vermutlich über die beiden Ionen **4** und **5**, in die 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazole (**7b-e**) umlagern können. Derartige Umlagerungen sind in der 1,2,3-Triazolreihe bekannt<sup>2)</sup>. Die Konstitutionszuordnung der von uns isolierten Verbindungen erfolgte mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie. Bei den 1H-1,2,3-Triazolen (**3b-e**) sollten die Resonanzsignale für die Protonen der beiden Methoxycarbonylgruppen bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auftreten, während die Resonanzsignale bei den 2H-1,2,3-Triazolen **7b-e** für die beiden Methoxycarbonylgruppen auf Grund der Symmetrie der Verbindungen zusammenfallen sollten<sup>3)</sup>. Bei unseren Verbindungen beobachteten wir jeweils nur ein Singulett für diese beiden Gruppen. Der Beweis für die Bildung der 2H-1,2,3-Triazole (**7b-e**) ließ sich auch massenspektrometrisch eindeutig führen. Der Zerfall der 1H-1,2,3-Triazole beginnt erwartungsgemäß mit der Eliminierung von Stickstoff aus dem Molekül-Ion<sup>4)</sup>, während diese Fragmentierung bei den 2H-1,2,3-Triazolen nicht möglich sein sollte und bislang auch

<sup>2)</sup> T. L. Gilchrist und G. E. Gymer in Adv. Heterocycl. Chem. **16**, 72 (1974).

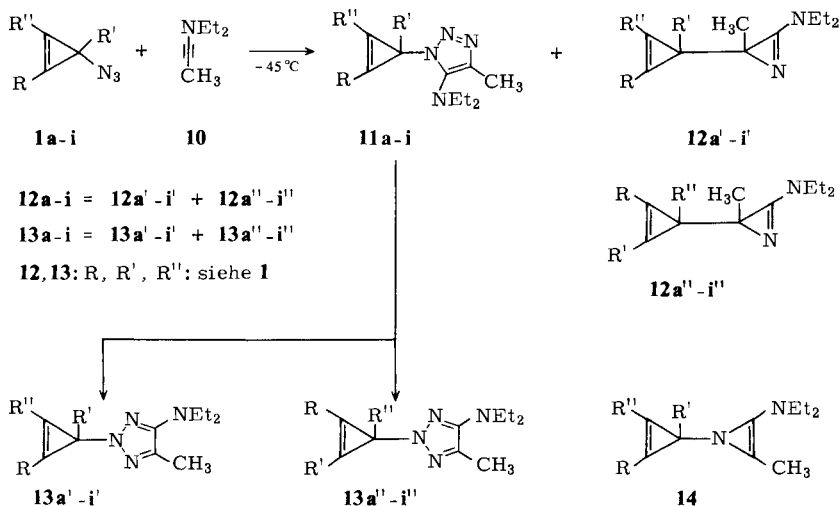
<sup>3)</sup> L. Birkofer und P. Wegner, Chem. Ber. **99**, 2515 (1966); **100**, 3485 (1967); G. Labbe, J. E. Galle und A. Hassner, Tetrahedron Lett. **1970**, 303.

<sup>4)</sup> N. E. Alexandrou und E. D. Micromastoras, Tetrahedron Lett. **1968**, 231; F. Compennolle und M. Dekeirel, Org. Mass Spectrom. **5**, 427 (1971).

noch nicht beobachtet worden ist<sup>5)</sup>. Das Molekül-Ion der von uns synthetisierten 2*H*-1,2,3-Triazole (**7b–e**) ist von großer Intensität, es ist der Basispeak des Massenspektrums. Das erste auftretende Fragment-Ion hat die Masse ( $M^+ - 32$ ), ein Peak der Masse ( $M^+ - 28$ ) konnte nicht beobachtet werden.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopisch ließ sich zeigen, daß es sich bei den beiden 2*H*-1,2,3-Triazolen **7d** und **7e** um Isomergemische der Verbindungen **7d'** und **7d''** bzw. **7e'** und **7e''** handelt, denn für die Methylgruppen der beiden Tolyreste werden zwei Signale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen gefunden. Eine Trennung der beiden Isomeren gelang bisher nicht, vermutlich lagern sich diese auch rasch über die Ionen **4** und **5** ineinander um.

Einleiten von gasförmigem HBr in eine Lösung von **7b–e** in Ether liefert in hohen Ausbeuten die Cyclopropenylium-bromide **8b–e** und 2*H*-1,2,3-Triazol-4,5-dicarbon-säure-dimethylester (**9**), der durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde<sup>6)</sup>.



Die Zugabe einer Lösung von *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**10**) in Acetonitril zu den Cyclopropenylaziden **1a–i** in Acetonitril bei Raumtemperatur führte zu einer heftigen Gasentwicklung, die bei  $-45^\circ\text{C}$  jedoch nicht beobachtet wurde. Die Aufarbeitung der bei  $-45^\circ\text{C}$  durchgeführten Versuche gestaltete sich außerordentlich schwierig und ergab nach mehreren, mit erheblichen Substanzverlusten verbundenen Reinigungsoperationen jeweils zwei Verbindungen, die als 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-4-diethylamino-5-methyl-2*H*-1,2,3-triazole **13a–i** und als 3-(2-Cyclopropen-1-yl)-2-diethylamino-3-methyl-3*H*-azirine **12a–i** identifiziert wurden.

Die Konstitutionszuordnung für die isolierten 1:1-Addukte als 2*H*-1,2,3-Triazole **13a–i** erfolgte wiederum über die Massenspektren, in denen ein Fragment-Ion ( $M^+ - 28$ ) fehlt. Auch bei dieser Reaktion dürften primär die 1*H*-1,2,3-Triazole (**11a–i**) entstanden sein, die sich anschließend in die isolierten 2*H*-1,2,3-Triazole (**13a–i**) umgelagert haben.

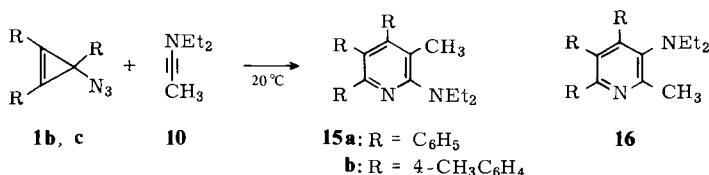
<sup>5)</sup> Lit.<sup>2)</sup>, S. 67.

<sup>6)</sup> F. P. Woerner und H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 1908 (1970).

Derartige Umlagerungen sind basenkatalysiert und wie *Ykman, Labbé* und *Smets*<sup>7)</sup> zeigen konnten, kann das Inamin **10** hierbei als Base wirken. Auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren handelt es sich bei den Produkten **13d–i** um Substanzgemische der beiden Isomeren **13d'–i'** und **13d''–i''**.

Die Konstitution der Cyclopropenylazirine **12a–i** wurde vor allem durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, mit der auch zwischen den Isomeren **12** und **14** unterschieden werden konnte. Das Resonanzsignal für eine Methylgruppe in 2-Stellung der Azirine tritt zwischen  $\tau = 7.24$  und  $7.55$  auf, während das Resonanzsignal für Methylgruppen in 3-Stellung des Azirinringes bei  $\tau = 8.13$  bis  $8.68$  beobachtet wird<sup>8)</sup>. In unseren Verbindungen wird das Resonanzsignal bei  $\tau = 8.44$  gefunden, was eindeutig beweist, daß sich die Methylgruppe in 3-Stellung befindet. Bei den Verbindungen **12d–i** tritt wiederum Isomerie an den Cyclopropenylringen auf, d. h., es handelt sich um Isomerengemische aus **12d'–i'** und **12d''–i''**.

Wurde die Umsetzung von **1b,c** mit **10** bei Raumtemperatur durchgeführt, so trat eine heftige Gasentwicklung auf, die nach etwa 30 min beendet war. Die Aufarbeitung lieferte jeweils ein kristallines Produkt, das auf Grund der Elementaranalyse aus je einem mol der beiden Ausgangsverbindungen unter Eliminierung von Stickstoff entstanden war. Die spektroskopischen Daten der isolierten Verbindungen lassen sich am besten mit der Konstitution von (Diethylamino)methyltriarylpyridinen vereinbaren. Nimmt man an,



daß in den isolierten Produkten sowohl das Strukturelement des Cyclopropenringes als auch das des Inamins erhalten geblieben ist, so sind die Konstitutionen **15** und **16** zu diskutieren. Die Entscheidung zugunsten von **15** wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie geführt. Das Resonanzsignal für die Methylgruppe am Pyridinring wird in unseren Verbindungen bei  $\tau = 7.97$  gefunden. Eine Absorption bei derartig hohem Feld läßt sich nur mit einer Methylgruppe in 3-Stellung vereinbaren, denn für 2-Methylpyridin wird das Resonanzsignal bei  $\tau = 7.53$  beobachtet<sup>9)</sup>, während es für 3-Methylpyridin bei  $\tau = 7.71$  auftritt<sup>10)</sup>. Das Quartett für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Diethylaminogruppen erscheint bei den isolierten Verbindungen bei  $\tau = 6.70$ . Dies entspricht auf Grund unserer Erfahrungen einer Diethylaminogruppe in 2-Stellung des Pyridinrestes, die wir meist zwischen  $\tau = 6.63$  und  $6.73$  beobachtet haben<sup>11)</sup>, während bei einer Diethylaminogruppe in 3-Stellung das Quartett bei  $\tau = 6.82–6.98$  gefunden wurde<sup>12)</sup>. Aus diesen Daten läßt sich ableiten, daß wir 2-Diethylamino-3-methyl-4,5,6-triarylpyridine **15a,b** isoliert haben.

<sup>7)</sup> *P. Ykman, G. Labbé und G. Smets, Chem. Ind. (London) 1972, 886.*

<sup>8)</sup> *G. R. Harvey und K. R. Ratts, J. Org. Chem. 31, 3907 (1966); A. Hassner und F. W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 90, 2869 (1968); J. Ciabattini und M. Cabell, ebenda 93, 1482 (1971); T. L. Gilchrist, G. E. Gymer und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1973, 555.*

<sup>9)</sup> Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Sadtler Research Laboratories-Inc., S. 3314, Spring Garden St., Philadelphia 1965.

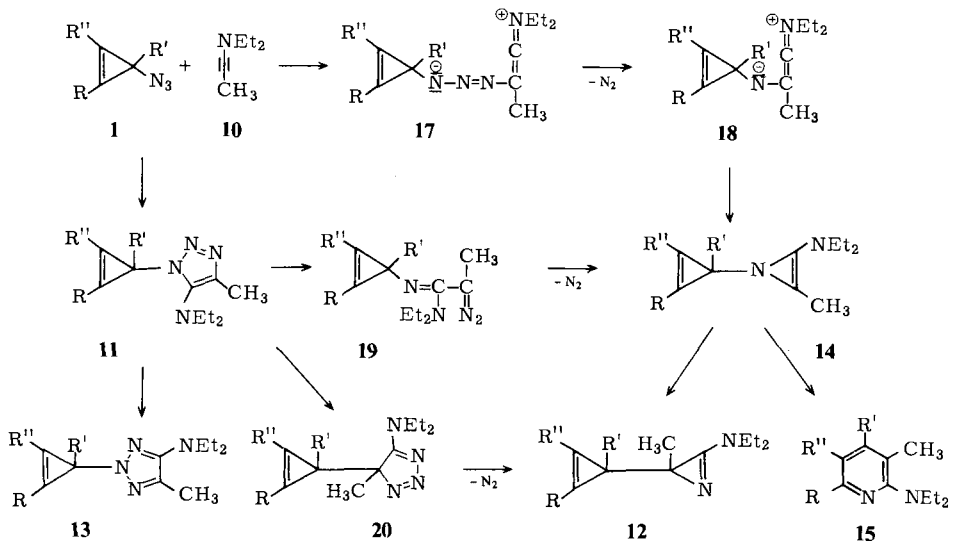
<sup>10)</sup> *W. Brügel, Z. Elektrochem. 66, 159 (1962).*

<sup>11)</sup> *H. Neunhoeffer und G. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1973, 437.*

<sup>12)</sup> *H. Neunhoeffer und G. Werner, Liebigs Ann. Chem. 761, 39 (1972).*

## Zum Mechanismus der Reaktion von 1 mit 10

Die unterschiedlichen Ergebnisse, die wir bei der Umsetzung von 1 mit 10 erhalten haben, lassen sich wie folgt erklären: Im ersten Schritt entstehen aus 1 und 10 entweder die 1*H*-1,2,3-Triazole 11 oder die dipolaren Zwischenstufen 17. Die 1*H*-1,2,3-Triazole 11 können einerseits zu den isolierten 2*H*-1,2,3-Triazolen 13 isomerisieren oder durch Ringöffnung in die  $\alpha$ -Diazoamidine 19 übergehen. Das 1*H*-1,2,3-Triazol- $\alpha$ -Diazoimin-Gleichgewicht ist in einer Reihe von Fällen beobachtet worden<sup>13</sup>. Eliminierung von Stickstoff aus 19 würde 1*H*-Azirine 14 ergeben, die durch Umlagerung (sigmatrope 1,3-Verschiebung) in die isolierten 2*H*-Azirine 12 übergehen könnten. Derartige Umlagerungen sind bereits beschrieben worden<sup>14</sup>. Andererseits können aus 14 die isolierten Pyridine 15 entstehen. Die Bildung von Pyridinen aus Cyclopropenylumsalzen und Azirinen ist von *Moerck* und *Battiste*<sup>15</sup> publiziert worden. Auch die Bildung von Benzolderivaten aus Biscyclopropenylen ist bekannt<sup>16</sup>; diese Umlagerung ist als ein thermischer Prozeß beschrieben worden. Damit steht unsere Beobachtung in Übereinstimmung, daß die Pyridine 15 nur bei erhöhter Temperatur gebildet werden. Aus der dipolaren Zwischenstufe 17 kann ebenfalls Stickstoff eliminiert werden unter Bildung der dipolaren Zwischenstufe 18. Dieser Schritt wäre der Reaktion von Aziden mit Phosphinen analog. Die dipolare Zwischenstufe 18 cyclisiert zu den 1*H*-Azirinen 14. Nicht auszuschließen ist jedoch auch die Umlagerung der 1*H*-1,2,3-Triazole 11



<sup>13</sup> R. E. Harmon, F. Stanley, S. K. Gupta and J. Johnson, *J. Org. Chem.* **35**, 3444 (1970); P. Grünanger und P. Vita Finzi, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1839; P. Grünanger, P. Vita Finzi und C. Scotti, *Chem. Ber.* **98**, 623 (1965); M. Reigitz und H. Schwall, *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 99 (1969).

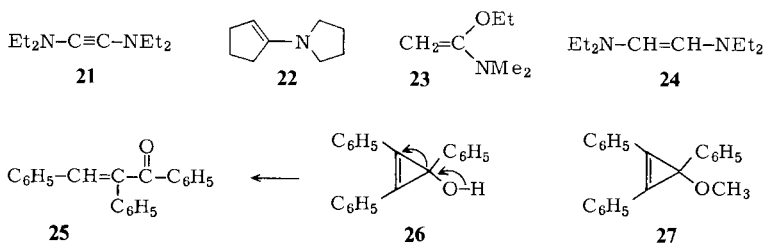
<sup>14</sup> D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, G. E. Gymer und C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 550; T. L. Gilchrist, G. E. Gymer und C. W. Rees, ebenda **1973**, 555; F. W. Fowler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **13**, 45 (1971); D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, G. E. Gymer und C. W. Rees, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1518; D. J. Anderson, T. L. Gilchrist und C. W. Rees, *Chem. Commun.* **1969**, 147; T. L. Gilchrist, G. E. Gymer und C. W. Rees, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1519.

<sup>15</sup> R. E. Moerck und M. A. Battiste, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4421.

<sup>16</sup> R. Breslow und P. Gal, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4747 (1959); D. G. Farnum und M. Burr, ebenda **82**, 2651 (1960); R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang und L. J. Altman, ebenda **87**, 5139 (1965); G. L. Closs, *Adv. Alicyclic Chem.* **1**, 90 (1966); M. Oda, R. Breslow und J. Pecaro, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4419; R. Weiß und C. Schlierf, *Angew. Chem.* **83**, 887 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 811 (1971); R. Weiß und S. Andrae, *Angew. Chem.* **85**, 145, 147 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 150, 152 (1973).

in 4*H*-1,2,3-Triazole **20**, die durch Stickstoffeliminierung direkt in die isolierten 3*H*-Azirine **12** übergehen können.

Bei der Umsetzung von 1,2,3-Triphenyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1b**) mit *N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-acetylendiamin (**21**), 1-(1-Cyclopenten-1-yl)pyrrolidin (**22**), 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**23**) oder *N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-ethendiamin (**24**) wurde nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung Benzylidendesoxybenzoin (**25**) erhalten. **25** entsteht aus 1,2,3-Triphenyl-2-cyclopropen-1-ol (**26**)<sup>17)</sup>. Wurde vor der chromatographischen Trennung mit Methanol versetzt, isolierten wir anstelle von **25** 3-Methoxy-1,2,3-triphenyl-1-cyclopropen (**27**).



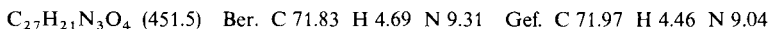
Für die Förderung der vorliegenden Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

## Experimenteller Teil

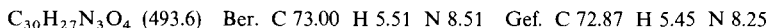
Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Fa. C. Reichert); nicht korrigiert. — NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A-60-A (Tetramethylsilan als innerer Standard). — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (0.063–0.200 mm; Fa. Merck).

*Reaktion der 2-Cyclopropen-1-yl-azide 1b–e mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2): Allgemeine Vorschrift:* 10 mmol der 2-Cyclopropen-1-yl-azide **1b–e** werden in 100 ml absol. Acetonitril mit 4.26 g (30 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2**) versetzt. Nach 21 d wird das Lösungsmittel und überschüssiges **2** i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch SC an Kieselgel mit Ether gereinigt.

*2-(1,2,3-Triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (7b):* Aus 3.09 g (10 mmol) 1,2,3-Triphenyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1b**) werden 3.65 g (81%) **7b** vom Schmp. 197–198°C (Aceton) erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1.85 (m; 4H), 2.45 (m; 5H), 2.80 (m; 6H), 6.05 (s; 6H).



*2-(1,2,3-Tri-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (7c):* Aus 3.51 g (10 mmol) 1,2,3-Tri-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1c**) werden 3.80 g (77%) **7c** vom Schmp. 153–154°C (Methanol) erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.08 (d; 4H; *J* = 8 Hz), 2.66 (d; 4H; *J* = 8 Hz), 2.73 (d; 2H; *J* = 2.5 Hz), 3.00 (d; 2H; *J* = 2.5 Hz), 6.07 (s; 6H), 7.60 (s; 6H), 7.73 (s; 3H).



*2-(2,3-Diphenyl-1-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (7d') und 2-(1,2-Diphenyl-3-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (7d''):* Aus 3.23 g (10 mmol) 2,3-Diphenyl-1-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1d**) werden 2.79 g (60%) einer 2:1-Mischung von **7d'** und **7d''** vom Schmp. 123–124°C (Methanol) erhalten.

<sup>17)</sup> R. Breslow und C. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5991 (1958).

die nicht getrennt werden konnte. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $7\text{d}'$ :  $\tau = 2.03$  (m; 4H), 2.77 (m; 10H), 6.12 (s; 6H), 7.60 (s; 3H).  $7\text{d}''$ :  $\tau = 2.03$  (m; 4H), 2.77 (m; 10H), 6.12 (s; 6H), 7.74 (s; 3H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$  (465.5) Ber. C 72.24 H 4.98 N 9.03 Gef. C 72.33 H 4.99 N 8.79

2-(2-Phenyl-1,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester ( $7\text{e}'$ ) u. 2-(1-Phenyl-2,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester ( $7\text{e}''$ ): Aus 3.37 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl-azid ( $1\text{e}$ ) werden 3.11 g (65%) einer 3:1-Mischung aus  $7\text{e}'$  und  $7\text{e}''$  vom Schmp. 132–133°C (Methanol) erhalten, die nicht getrennt werden konnte. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $7\text{e}'$ :  $\tau = 2.03$  (m; 4H), 2.72 (m; 9H), 6.06 (s; 6H), 7.58 (s; 6H).  $7\text{e}''$ :  $\tau = 2.03$  (m; 4H), 2.72 (m; 9H), 6.06 (s; 6H), 7.58 (s; 3H), 7.73 (s; 3H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$  (479.5) Ber. C 72.63 H 5.26 N 8.76 Gef. C 72.82 H 5.10 N 8.51

Spaltung der 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazole  $7\text{b} - \text{e}$  mit Bromwasserstoff: Allgemeine Vorschrift: In eine Lösung aus 5 mmol  $7\text{b} - \text{e}$  in 100 ml absol. Ether wird so lange getrockneter gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet, bis die Ausfällung gelber Kristalle beendet ist. Der Niederschlag der Cyclopropenylum-bromide  $8\text{b} - \text{e}$  wird abfiltriert, aus Methanol/Ether umkristallisiert und durch Vergleich mit authent. Material<sup>18)</sup> identifiziert. Die nach der Filtration erhaltene Lösung wird eingeengt und der Rückstand durch SC mit Ether gereinigt. Man erhält 2H-1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester ( $9$ ) vom Schmp. 132°C (Lit.<sup>6)</sup>: 132°C), der mit authent. Material identisch ist.

Spaltung von  $7\text{b}$ : Aus 2.56 g (5.0 mmol)  $7\text{b}$  werden 1.14 g (66%) Triphenylcyclopropenylum-bromid ( $8\text{b}$ ) vom Schmp. 269–270°C (Lit.<sup>18)</sup>: 270°C) und 527 mg (57%)  $9$  vom Schmp. 132°C erhalten.

Spaltung von  $7\text{c}$ : Aus 2.46 g (5.0 mmol)  $7\text{c}$  werden 1.07 g (55%) Tri-*p*-tolylcyclopropenylum-bromid ( $8\text{c}$ ) vom Schmp. 255°C (Lit.<sup>18)</sup>: 255°C) und 444 mg (48%)  $9$  vom Schmp. 132°C erhalten.

Spaltung von  $7\text{d}$ : Aus 2.32 g (5.0 mmol)  $7\text{d}$  werden 1.12 g (62%) Diphenyl-*p*-tolylcyclopropenylum-bromid ( $8\text{d}$ ) vom Schmp. 207°C (Lit.<sup>18)</sup>: 207°C) und 463 mg (50%)  $9$  vom Schmp. 132°C erhalten.

Spaltung von  $7\text{e}$ : Aus 2.40 g (5.0 mmol)  $7\text{e}$  werden 1.12 g (60%) Phenyl-di-*p*-tolylcyclopropenylum-bromid ( $8\text{e}$ ) vom Schmp. 222°C (Lit.<sup>18)</sup>: 222°C) und 445 mg (48%)  $9$  vom Schmp. 132°C erhalten.

Reaktion der 2-Cyclopropen-1-yl-azide  $1\text{a} - \text{i}$  mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin ( $10$ ): Allgemeine Vorschrift für die Reaktion bei  $-45^\circ\text{C}$ : 10 mmol der 2-Cyclopropen-1-yl-azide  $1\text{a} - \text{i}$  in 100 ml absol. Acetonitril werden bei  $-45^\circ\text{C}$  unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 3.33 g (30 mmol) *N,N*-Diethyl-1-propinylamin ( $10$ ) in 20 ml absol. Acetonitril versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung innerhalb von 48 h auf Raumtemp. erwärmen und dampft anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges  $10$  i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird durch mehrmalige SC an Kieselgel mit Ether aufgetrennt. Die ersten Fraktionen, die die 2-(2-Cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazole  $13\text{a} - \text{i}$  enthalten, werden eingedampft und mit Methanol digeriert, dabei scheiden sich  $13\text{a} - \text{i}$  zum Teil kristallin ab. Die zweiten Fraktionen enthalten die 3-(2-Cyclopropen-1-yl)-3H-azirine  $12\text{a} - \text{i}$ , die in keinem Falle kristallisierten und, da sie sich bei der Destillation zersetzten, in den meisten Fällen nicht analysenrein erhalten wurden.

4-Diethylamino-5-methyl-2-[1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)-2-cyclopropen-1-yl]-2H-1,2,3-triazol ( $13\text{a}$ ) und 2-Diethylamino-3-methyl-3-[1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)-2-cyclopropen-1-yl]-3H-azirine ( $12\text{a}$ ): Aus 3.99 g (10 mmol)  $1\text{a}$  und 3.33 g (30 mmol)  $10$  werden 3.67 g (72%)  $13\text{a}$  vom Schmp. 136°C (Methanol) und 917 mg (19%)  $12\text{a}$  als hochviskoses gelbes Öl (nicht analysenrein) erhalten.

$13\text{a}$ :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.14$  (d; 4H;  $J = 8.7$  Hz), 3.09 (d; 4H;  $J = 8.7$  Hz), 3.29 (m; 4H), 6.19 (s; 6H), 6.32 (s; 3H), 6.87 (q; 4H;  $J = 7.2$  Hz), 7.80 (s; 3H), 8.95 (t; 6H;  $J = 7.2$  Hz).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$  (510.6) Ber. C 72.91 H 6.71 N 10.97 Gef. C 72.74 H 6.78 N 10.85

<sup>18)</sup> H. Neunhoffer, H.-D. Vötter und H. Ohl, Chem. Ber. **105**, 3695 (1972).

**12a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.66$  (m; 12H), 6.19 (s; 6H), 6.28 (s; 3H), 7.00 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 8.31 (s; 3H), 9.23 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

4-Diethylamino-5-methyl-2-(1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazol (**13b**) und 2-Diethylamino-3-methyl-3-(1,2,3-triphenyl-2-cyclopropen-1-yl)-3H-azirin (**12b**): Aus 3.09 g (10 mmol) **1b** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.78 g (66%) **13b** und 900 mg (23%) **12b** erhalten.

**13b:** Schmp. 119°C (Methanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.08$  (m; 4H), 2.85 (m; 11H), 6.88 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.80 (s; 3H), 8.97 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4$  (420.5) Ber. C 79.96 H 6.71 N 13.32 Gef. C 79.86 H 6.80 N 13.22

**12b:** Hochviskoses, gelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.60$  (m; 15H), 7.05 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 8.44 (s; 3H), 9.20 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). — MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 392 (3;  $\text{M}^+$ ), 377 (2), 363 (10), 349 (3), 320 (3), 267 (6), 207 (2), 192 (6), 178 (10), 154 (10), 151 (3), 139 (37), 111 (18), 105 (4), 100 (12), 73 (30), 72 (17), 61 (32), 56 (16), 45 (79), 43 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$  (392.5) Ber. C 85.67 H 7.19 N 7.14 Gef. C 85.78 H 7.25 N 7.24

4-Diethylamino-5-methyl-2-(1,2,3-tri-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazol (**13c**) und 2-Diethylamino-3-methyl-3-(1,2,3-tri-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-3H-azirin (**12c**): Aus 3.51 g (10 mmol) **1c** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.77 g (60%) **13c** und 911 mg (21%) **12c** erhalten.

**13c:** Schmp. 135°C (Methanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.07$  (d; 4H;  $J = 8.2$  Hz), 2.72 (d; 4H;  $J = 8.2$  Hz), 3.08 (m; 4H), 6.83 (q; 4H;  $J = 7.2$  Hz), 7.60 (s; 6H), 7.75 (s; 6H), 8.95 (t; 6H;  $J = 7.2$  Hz).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4$  (462.2) Ber. C 80.48 H 7.41 N 12.11 Gef. C 80.52 H 7.54 N 12.11

**12c:** Hochviskoses, gelbes Öl, nicht analysenrein. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.58$  (m; 12H), 6.99 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.58 (s; 6H), 7.70 (s; 3H), 8.37 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

4-Diethylamino-2-(2,3-diphenyl-1-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13d'**), 4-Diethylamino-2-(1,2-diphenyl-3-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13d''**), 2-Diethylamino-3-(2,3-diphenyl-1-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-3-methyl-3H-azirin (**12d'**) und 2-Diethylamino-3-(1,2-diphenyl-3-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-3-methyl-3H-azirin (**12d''**): Aus 3.23 g (10 mmol) **1d** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.95 g (68%) einer 2:1-Mischung aus **13d'** und **13d''** sowie 930 mg (27%) einer 2:1-Mischung aus **12d'** und **12d''** erhalten.

**13d'/13d'':** Farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): **13d'**:  $\tau = 2.08$  (m; 2H), 2.80 (m; 12H), 6.84 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.61 (s; 3H), 7.75 (s; 3H), 8.95 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **13d''**:  $\tau = 2.08$  (m; 2H), 2.80 (m; 12H), 6.84 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.75 (s; 6H), 8.95 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4$  (434.6) Ber. C 80.15 H 6.96 N 12.89 Gef. C 80.02 H 7.08 N 12.90

**12d'/12d'':** Hochviskoses, gelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): **12d'**:  $\tau = 2.53$  (m; 14H), 7.00 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.70 (s; 3H), 8.37 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **12d''**:  $\tau = 2.53$  (m; 14H), 7.00 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.59 (s; 3H), 8.37 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (406.6) Ber. C 85.67 H 7.44 N 6.89 Gef. C 85.64 H 7.61 N 6.80

4-Diethylamino-5-methyl-2-(2-phenyl-1,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazol (**13e'**), 4-Diethylamino-5-methyl-2-(1-phenyl-2,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-2H-1,2,3-triazol (**13e''**), 2-Diethylamino-3-methyl-3-(2-phenyl-1,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-3H-azirin (**12e'**) und 2-Diethylamino-3-methyl-3-(1-phenyl-2,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl)-3H-azirin (**12e''**): Aus 3.37 g (10 mmol) **1e** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.60 g (60%) einer 2:1-Mischung aus **13e'** und **13e''** sowie 965 mg (23%) einer 2:1-Mischung von **12e'** und **12e''** erhalten.

**13e'/13e'':** Farbloses Öl. — MS:  $m/e$  (%) = 448 (2,  $\text{M}^+$ ), 419 (3), 392 (5), 377 (2), 328 (4), 312 (13), 295 (10), 220 (5), 206 (65), 191 (22), 189 (14), 119 (100). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): **13e'**:  $\tau = 2.08$  (m, 2H), 2.84 (m; 11H), 6.82 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.61 (s; 6H), 7.76 (s; 3H), 8.95 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).



**13e''**:  $\tau = 2.08$  (m; 2H), 2.84 (m; 11H), 6.82 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.61 (s; 3H), 7.76 (s; 6H), 8.95 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$C_{30}H_{32}N_4$  (448.6) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 80.23 H 7.00 N 12.17

**12e'/12e''**: Hochviskoses, gelbes Öl. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): **12e'**:  $\tau = 2.56$  (m; 13H), 6.98 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.59 (s; 6H), 8.38 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **12e''**:  $\tau = 2.56$  (m; 13H), 6.98 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.59 (s; 3H), 7.71 (s; 3H), 8.38 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

4-Diethylamino-2-[1-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl]-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13f**), 4-Diethylamino-2-[3-(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl]-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13f'**), 2-Diethylamino-3-[1-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl]-3-methyl-3H-azirin (**12f**) und 2-Diethylamino-3-[3-(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl]-3H-azirin (**12f'**): Aus 3.39 g (10 mmol) **1f** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 3.06 g (68%) einer 2:1-Mischung aus **13f** und **13f'** sowie 718 mg (17%) einer 2:1-Mischung aus **12f** und **12f'** erhalten.

**13f/13f'**: Farbloses Öl. —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): **13f**:  $\tau = 2.09$  (m; 2H), 2.86 (m; 12H), 6.20 (s; 3H), 6.89 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.81 (s; 3H), 8.97 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **13f'**:  $\tau = 2.09$  (m; 2H), 2.86 (m; 12H), 6.34 (s; 3H), 6.89 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.81 (s; 3H), 8.97 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$C_{29}H_{30}N_4O$  (450.6) Ber. C 77.30 H 6.71 N 12.44 Gef. C 77.43 H 6.81 N 12.20

**12f/12f'**: Hochviskoses, gelbes Öl, nicht analysenrein. —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): **12f**:  $\tau = 2.63$  (m; 14H), 6.28 (s; 3H), 6.99 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 8.31 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **12f'**:  $\tau = 2.63$  (m; 14H), 6.18 (s; 3H), 6.99 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 8.37 (s; 3H), 9.18 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

2-[1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2-cyclopropen-1-yl]-4-diethylamino-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13g**), 2-[2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-cyclopropen-1-yl]-4-diethylamino-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13g'**), 3-[1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2-cyclopropen-1-yl]-2-diethylamino-3-methyl-3H-azirin (**12g**) und 3-[2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-cyclopropen-1-yl]-2-diethylamino-3-methyl-3H-azirin (**12g'**): Aus 3.69 g (10 mmol) **1g** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.88 g (60%) einer 3:1-Mischung von **13g** und **13g'** sowie 950 mg (21%) einer 3:1-Mischung aus **12g** und **12g'** erhalten.

**13g/13g'**: Farbloses Öl. —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): **13g**:  $\tau = 2.11$  (m; 4H), 3.01 (m; 9H), 6.20 (s; 6H), 6.88 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.80 (s; 3H), 8.96 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **13g'**:  $\tau = 2.11$  (m; 4H), 3.01 (m; 9H), 6.20 (s; 3H), 6.32 (s; 3H), 6.88 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.80 (s; 3H), 8.96 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$C_{30}H_{32}N_4O_2$  (480.6) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 75.23 H 6.72 N 11.38

**12g/12g'**: Hochviskoses, gelbes Öl, nicht analysenrein. —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): **12g**:  $\tau = 2.63$  (m; 13H), 6.18 (s; 6H), 7.03 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 8.29 (s; 3H), 9.16 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **12g'**:  $\tau = 2.63$  (m; 13H), 6.18 (s; 3H), 6.28 (s; 3H), 7.03 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 8.39 (s; 3H), 9.16 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

4-Diethylamino-2-[1-(4-methoxyphenyl)-2,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13h**), 4-Diethylamino-2-[2-(4-methoxyphenyl)-1,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13h'**), 2-Diethylamino-3-[1-(4-methoxyphenyl)-2,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-3-methyl-3H-azirin (**12h**) und 2-Diethylamino-3-[2-(4-methoxyphenyl)-1,3-di-*p*-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-3-methyl-3H-azirin (**12h'**): Aus 3.67 g (10 mmol) **1h** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.25 g (47%) einer 3:2-Mischung aus **13h** und **13h'** sowie 585 mg (13%) einer 3:2-Mischung aus **12h** und **12h'** erhalten.

**13h/13h'**: Farbloses Öl. —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): **13h**:  $\tau = 2.10$  (m; 4H), 2.95 (m; 8H), 6.20 (s; 3H), 6.86 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.64 (s; 3H), 7.79 (s; 6H), 8.96 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **13h'**:  $\tau = 2.10$  (m; 4H), 2.95 (m; 8H), 6.34 (s; 3H), 6.86 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.64 (s; 6H), 7.79 (s; 3H), 8.96 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$C_{31}H_{34}N_4O$  (478.6) Ber. C 77.79 H 7.16 N 11.71 Gef. C 77.50 H 6.89 N 11.39

**12h'/12h''**: Hochviskoses, gelbes Öl, nicht analysenrein. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): **12h'**:  $\tau = 2.66$  (m; 12H), 6.29 (s; 3H), 6.98 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.59 (s; 6H), 8.31 (s; 3H), 9.15 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **12h''**:  $\tau = 2.66$  (m; 12H), 6.18 (s; 3H), 6.98 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.64 (s; 3H), 7.76 (s; 3H), 8.31 (s; 3H), 9.15 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

2-[1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-3-p-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-4-diethylamino-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13i'**), 2-[2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1-p-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-4-diethylamino-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (**13i''**), 3-[1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-3-p-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-2-diethylamino-3-methyl-3H-azirin (**12i'**) und 3-[2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1-p-tolyl-2-cyclopropen-1-yl]-2-diethylamino-3-methyl-3H-azirin (**12i''**): Aus 3.83 g (10 mmol) **1i** und 3.33 g (30 mmol) **10** werden 2.47 g (50%) einer 3:1-Mischung aus **13i'** und **13i''** sowie 1.02 g (22%) einer 3:1-Mischung aus **12i'** und **12i''** erhalten.

**13i'/13i''**: Farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): **13i'**:  $\tau = 2.13$  (m; 4H), 3.09 (m; 8H), 6.19 (s; 6H), 6.87 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.80 (s; 6H), 8.96 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **13i''**:  $\tau = 2.13$  (m; 4H), 3.09 (m; 8H), 6.19 (s; 3H), 6.32 (s; 3H), 6.87 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.65 (s; 3H), 7.80 (s; 3H), 8.96 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$  (494.6) Ber. C 75.27 H 6.93 N 11.32 Gef. C 75.59 H 6.90 N 11.04

**12i'/12i''**: Hochviskoses, gelbes Öl, nicht analysenrein. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): **12i'**:  $\tau = 2.14$  (m; 4H), 3.10 (m; 8H), 6.19 (s; 6H), 7.00 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.76 (s; 3H), 8.31 (s; 3H), 9.23 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). **12i''**:  $\tau = 2.14$  (m; 4H), 3.10 (m; 8H), 6.19 (s; 3H), 6.28 (s; 3H), 7.00 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.63 (s; 3H), 8.31 (s; 3H), 9.23 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

2-Diethylamino-3-methyl-4,5,6-triphenylpyridin (**15a**): 3.09 g (10 mmol) 1,2,3-Triphenyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1b**) in 50 ml absol. Acetonitril werden bei Raumtemp. langsam mit 3.33 g (30 mmol) **10** versetzt. Nach 24 h werden das Lösungsmittel und überschüssiges **10** i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch zweimalige SC an Kieselgel mit Ether gereinigt. Ausb. 1.73 g (44%) **15a** vom Schmp. 106°C (Methanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.95$  (m; 15H), 6.70 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.97 (s; 3H), 8.80 (t; 6H;  $J = 7$  Hz). — MS:  $m/e$  (%) = 392 (32,  $\text{M}^+$ ), 377 (10), 363 (100), 349 (39), 333 (3), 320 (19), 304 (9), 290 (2), 278 (4), 265 (3), 242 (6), 227 (7), 215 (9), 202 (5), 115 (4), 91 (5), 72 (12).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$  (392.5) Ber. C 85.67 H 7.19 N 7.14 Gef. C 85.61 H 7.08 N 7.03

2-Diethylamino-3-methyl-4,5,6-(tri-p-tolyl)pyridin (**15b**): Entsprechend obiger Vorschrift werden 3.51 g (10 mmol) 1,2,3-Tri-p-tolyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1c**) und 3.33 g (30 mmol) **10** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.81 g (41%) **15b** vom Schmp. 108°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 3.14$  (m; 12H), 6.75 (q; 4H;  $J = 7$  Hz), 7.71 (s; 6H), 7.80 (s; 3H), 8.01 (s; 3H), 8.81 (t; 6H;  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2$  (434.6) Ber. C 85.67 H 7.89 N 6.45 Gef. C 85.43 H 7.98 N 6.60

Reaktion von 1,2,3-Triphenyl-2-cyclopropen-1-yl-azid (**1b**) mit *N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-acetylen-diamin (**21**), 1-(1-Cyclopenten-1-yl)pyrrolidin (**22**), 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**23**) und *N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-ethendiamin (**24**): 3.09 g (10 mmol) **1b** in 50 ml absol. Acetonitril werden mit 20 mmol der Dipolarophile **21** (3.36 g), **22** (2.74 g), **23** (2.30 g) oder **24** (3.40 g) bei  $-10^\circ\text{C}$  versetzt. Nach 3 d wird das Lösungsmittel und überschüssiges Dipolarophil i. Vak. abgedampft. Der ölige Rückstand wird durch SC an Kieselgel mit Ether aufgetrennt. Als Hauptfraktion werden 1.87 g (66%) Benzylidendesoxybenzoin (**25**) vom Schmp. 101°C (Lit.<sup>19</sup>): 101°C) isoliert, das durch Vergleich mit authent. Material identifiziert wurde. Wird der ölige Rückstand der Destillation mit Methanol versetzt, so erhält man 1.79 g (60%) 3-Methoxy-1,2,3-triphenyl-1-cyclopropen (**27**) vom Schmp. 69°C (Lit.<sup>18</sup>): 69°C), das durch Vergleich mit authent. Material identifiziert wurde.

<sup>19</sup> E. Knoevenagel und R. Weissgerber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 441 (1893).