

Synthesen mit Alkendidiazoniumsalzen, III¹⁾

ω, ω' -Di-1*H*-1,2,3-triazolylalkane aus Ethendidiazonium-hexachloroantimonaten und ω, ω' -Diaminoalkanen

Rolf W. Saalfrank* und Bernhard Weiß

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 26. Juli 1983

Syntheses with Alkendidiazonium Salts, III¹⁾

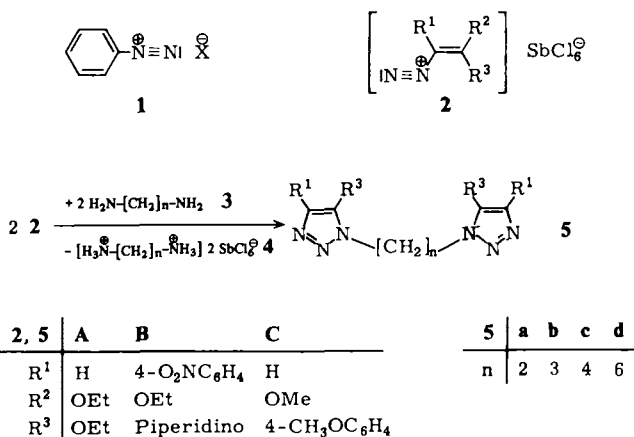
ω, ω' -Di-1*H*-1,2,3-triazolylalkanes from Ethendidiazonium Hexachloroantimonates and ω, ω' -Diaminoalkanes

Reaction of the ethendidiazonium hexachloroantimonates **2** with ω, ω' -diaminoalkanes **3** leads to ω, ω' -di-1*H*-1,2,3-triazolylalkanes **5**.

Aromatische Diazoniumsalze **1** werden seit ihrer Entdeckung von Theoretikern und präparativ orientierten Arbeitsgruppen eingehend studiert und seit langem industriell genutzt²⁾.

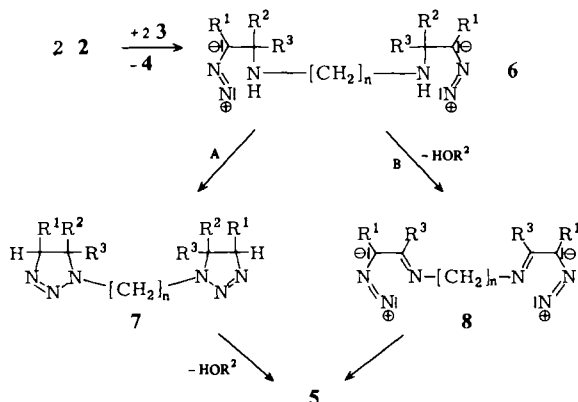
Dagegen waren ihre aliphatischen Analoga, die Alkendidiazoniumsalze **2**, lange Zeit nur als kurzlebige Zwischenstufen bekannt³⁾. Inzwischen wurden zwar eine Reihe stabiler Alkendidiazoniumsalze dargestellt^{3,4)}, ihr Synthesepotential ist bisher aber noch weitgehend unerschlossen.

Nach einem eingehenden Studium der Umsetzung von 1-Ethendidiazonium-hexachloroantimonaten **2** mit primären Aminen – einer besonders einfachen, leistungsfähigen Variante zur Herstellung von 1*H*-1,2,3-Triazolen^{1,5,6)} – haben wir jetzt unsere Untersuchungen auf ω, ω' -Diaminoalkane **3** ausgedehnt.



Bei der Umsetzung der 1-Ethendiazonium-hexachloroantimonate **2**⁴⁾ mit ω,ω' -Diaminoalkanen **3** erhält man präparativ einfach und in guten Ausbeuten die ω,ω' -Di-1*H*-1,2,3-triazolyalkane **5**. Daneben entstehen die leicht abtrennbaren Ammonium-hexachloroantimonate **4**. Das neue Verfahren erlaubt eine nahezu freie Wahl der ω,ω' -Diaminoalkan-Komponente **3**.

Ausschlaggebend für die Bildung der ω,ω' -Di-1*H*-1,2,3-triazolyalkane **5** ist wahrscheinlich der Primärangriff der Amine **3** auf die Ethendiazonium-hexachloroantimonate **2**, wobei unter zweifacher β -C-Kupplung intermediär zunächst die α -Aminodiazoalkane **6** entstehen¹⁰⁾. Diese können dann auf zwei verschiedenen Wegen weiterreagieren. Nach Weg A erfolgt zunächst Cyclisierung von **6** zu den Triazolinen **7**, die anschließend spontan unter Eliminierung von Alkohol zu den ω,ω' -Di-1*H*-1,2,3-triazolyalkanen **5** aromatisieren¹²⁾. Nach Weg B spaltet **6** dagegen zuerst Alkohol ab, und man erhält die α -Diazoimine **8**, die dann zu den Bis-triazolen **5** cyclisieren^{13,14)}.



Experimenteller Teil

Die Ausbeuten (nicht optimiert) beziehen sich auf eingesetztes **2**. – Schmelzpunkte: Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main), unkorrigiert. – Die Elementaranalysen führte Herr H. Zankl mit einem CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. – IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). – ¹H-NMR-Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz). – Massenspektren: Varian-MAT CH-4B, Direkteinlaß, 70 eV.

ω,ω' -Di-1*H*-1,2,3-triazolyalkane = 1,1'-(ω,ω' -Alkandiyil)bis(1*H*-1,2,3-triazole) **5**

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 20 mmol Ethendiazoniumsalz **2**^{3,4)} in 100 ml wasserfreiem Diethylether gibt man unter Rühren 22 mmol ω,ω' -Diaminoalkan **3** (Reaktionsbedingungen siehe konkrete Beispiele), fügt anschließend 100 ml 0.75 N NaOH zu, extrahiert die wäßr. Phase dreimal mit je 100 ml Methylenechlorid, arbeitet die vereinigten organischen Phasen wie üblich auf und chromatographiert den öligen Rückstand.

1,1'-(1,2-Ethandiyil)bis(5-ethoxy-1*H*-1,2,3-triazol) (5Aa): Bedingungen: 8 h bei -60°C , 4 h bei Raumtemp. (Kieselgel 60 F₂₅₄/Methanol). Ausb. 0.60 g (24%), Schmp. 103°C , blaßgelbe Kristalle aus Methylenechlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1580 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.38$ (t, 6H, CH₃); 4.07 (q, 4H, OCH₂); 5.63 (s, 4H, NCH₂); 7.04 (s, 2H, HC=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.44$ (2 CH₃); 44.83 (2 NCH₂); 68.71 (2 OCH₂); 113.15 (2 HC=); 152.04 (2 OC=). – MS (70 eV): $m/e = 252$ (M⁺).

C₁₀H₁₆N₆O₂ (252.3) Ber. C 47.62 H 6.35 N 33.33 Gef. C 47.34 H 6.43 N 33.29

1,1'-(1,4-Butandiyl)bis(5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol) (**5Ac**): Bedingungen: 8 h bei -60°C , 4 h bei Raumtemp. (Kieselgel 60 F_{254} /Methanol). Ausb. 0.80 g (29%), Schmp. 84°C , blaßgelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1570 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (t, 6H, CH_3); 1.88 (mc, 4H, CH_2); 4.21 (q, 4H, OCH_2); 4.25 (t, 4H, NCH_2); 7.1 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.59$ (2 CH_3); 25.87 (2 CH_2); 45.23 (2 NCH_2); 68.86 (2 OCH_2); 113.21 (2 $\text{HC}=\text{N}$); 151.68 (2 $\text{OC}=\text{N}$). – MS (70 eV): $m/e = 280$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$ (280.3) Ber. C 51.43 H 7.14 N 30.00 Gef. C 50.97 H 7.08 N 30.11

1,1'-(1,6-Hexandiyl)bis(5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol) (**5Ad**): Bedingungen: 8 h bei -60°C , 4 h bei Raumtemp. (Kieselgel 60 F_{254} /Methanol). Ausb. 1.0 g (32%), Schmp. 49°C , blaßgelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1570 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ (mc, 4H, CH_2); 1.44 (t, 6H, CH_3); 1.87 (mc, 4H, 2 CH_2); 4.18 (t, 4H, NCH_2); 4.21 (q, 4H, OCH_2); 7.10 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.59$ (2 CH_3); 25.87 und 28.94 (je 2 CH_2); 45.77 (2 NCH_2); 68.50 (2 OCH_2); 113.42 (2 $\text{HC}=\text{N}$); 151.58 (2 $\text{OC}=\text{N}$). – MS (70 eV): $m/e = 308$ (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ (308.3) Ber. C 54.55 H 7.79 N 27.27 Gef. C 54.44 H 7.52 N 27.53

1,1'-(1,3-Propandiyl)bis[4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazol] (**5Bb**): Bedingungen: 4 d bei 30°C (Kieselgel 60 F_{254} /Methylenchlorid). Ausb. 1.4 g (24%), Schmp. 206°C , gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1595 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.68$ (mc, 12H, CH_2); 2.92 (mc, 2H, CH_2 , 8H, NCH_2); 4.48 (t, 4H, NCH_2); 8.17 (mc, 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.63$ (2 CH_2); 26.36 (4 CH_2); 29.30 (CH_2); 44.59 (2 NCH_2); 51.93 (4 NCH_2); 123.70 und 128.22 (8 Aromaten-C); 136.87, 137.87, 143.55 und 147.09 (4 Aromaten-C und 4 C=). – MS (70 eV): $m/e = 586$ (M^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (586.7) Ber. C 59.39 H 5.80 N 23.89 Gef. C 59.04 H 5.71 N 23.87

1,1'-(1,6-Hexandiyl)bis[4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazol] (**5Bd**): Bedingungen: 4 d bei 30°C (Kieselgel 60 F_{254} /Methylenchlorid). Ausb. 2.0 g (32%), Schmp. 188°C , gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (mc, 20H, CH_2); 2.98 (mc, 8H, NCH_2); 4.30 (t, 4H, NCH_2); 8.11 (mc, 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.69$ (2 CH_2); 26.42 (2 CH_2 und 4 CH_2); 29.70 (2 CH_2); 47.29 (2 NCH_2); 51.90 (4 NCH_2); 123.65 und 128.04 (8 Aromaten-C); 136.72, 138.14, 143.39 und 146.94 (4 Aromaten-C und 4 C=). – MS (70 eV): $m/e = 628$ (M^+).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (628.7) Ber. C 61.15 H 6.37 N 22.29 Gef. C 61.58 H 6.58 N 21.91

1,1'-(1,3-Propandiyl)bis[5-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol] (**5Cb**): Bedingungen: 8 h bei -30°C , 2 d bei Raumtemp. (Kieselgel 60 $\text{F}_{254}/1$. Chromatographie Methylenchlorid, 2. Chromatographie Essigester). Ausb. 0.80 g (17%), Schmp. 102°C , gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.42$ (mc, 2H, CH_2); 3.90 (s, 6H, OCH_3); 4.43 (t, 4H, CH_2); 7.18 (mc, 8H, Aromaten-H); 7.69 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.88$ (CH_2); 45.32 (2 NCH_2); 55.42 (2 OCH_3); 114.63 und 129.89 (8 Aromaten-C); 118.58, 132.90, 137.63 und 160.53 (4 Aromaten-C und 4 C=). – MS (70 eV): $m/e = 390$ (M^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$ (390.2) Ber. C 64.61 H 5.64 N 21.54 Gef. C 64.32 H 5.48 N 21.68

1,1'-(1,6-Hexandiyl)bis[5-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol] (**5Cd**): Bedingungen: 8 h bei -30°C , 2 d bei Raumtemp. (Kieselgel 60 $\text{F}_{254}/1$. Chromatographie Methylenchlorid, 2. Chromatographie Essigester). Ausb. 0.60 g (18%), Schmp. 90°C , gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1). – IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (mc, 4H, CH_2); 1.77 (mc, 4H, CH_2); 3.90 (s, 6H, OCH_3); 4.30 (t, 4H, NCH_2); 7.19 (mc, 8H, Aromaten-H); 7.67 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.81$ (2 CH_2); 29.76 (2 CH_2); 47.84

(2 NCH₂); 55.39 (2 OCH₃); 114.55 und 130.01 (8 Aromaten-C); 119.19, 132.80, 137.45 und 160.41 (4 Aromaten-C und 4 C=). – MS (70 eV): *m/e* = 432 (M⁺).

C₂₄H₂₈N₆O₂ (432.2) Ber. C 66.66 H 6.48 N 19.44 Gef. C 66.79 H 6.62 N 19.21

- 1) II. Mitteil.: R. W. Saalfrank und E. Ackermann, Chem. Ber. **114**, 3456 (1981).
- 2) P. Griess, Liebigs Ann. Chem. **106**, 123 (1858); K. H. Saunders, The Aromatic Diazo Compounds and their Technical Application, Edward Arnold, London 1949.
- 3) K. Bott, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, S. Patai und Z. Rappoport, Wiley, London 1982.
- 4) H. Reimlinger, Angew. Chem. **75**, 788 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 482 (1963); K. Bott, Angew. Chem. **94**, 802 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 780 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1702.
- 5) R. W. Saalfrank und E. Ackermann, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 7.
- 6) Die meisten allgemeinen Methoden zur Darstellung von 1*H*-1,2,3-Triazolen gehen von Acetylenen oder aktivierten Methylenverbindungen und Aziden aus^{7,8}). Daneben sind 1,2-Dicarbonylverbindungen und Hydrazine⁷), α -Diazocarbonylverbindungen und primäre Amine⁷⁾ sowie metallierte Nitrosamine und Nitrile⁹⁾ wichtige Ausgangsverbindungen für ihre Synthese.
- 7) Übersichten: T. L. Gilchrist und G. F. Gymer, in A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Adv. Heterocycl. Chem. **16**, 33 (1974); C. Ferri, Reaktionen der organischen Synthese, S. 748–749, Thieme, Stuttgart 1978.
- 8) P. Vita Finzi und C. Scotti, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. **41**, 204 (1966) [Chem. Abstr. **67**, 54080c (1967)].
- 9) D. Seebach und D. Enders, Angew. Chem. **84**, 1187 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1102 (1972).
- 10) Für eine konkurrierende *N*-Kupplung zu den korrespondierenden Triazenen¹¹⁾ und deren Cyclisierung zu den Triazolinen **7** gibt es bisher keine Anhaltspunkte.
- 11) T. W. Campbell und B. F. Day, Chem. Rev. **48**, 299 (1951).
- 12) W. Broeckx, N. Overbergh, C. Samyn, G. Smets und G. L'abbé, Tetrahedron **27**, 3527 (1971); R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **99**, 475 (1966); J. Bourgois, M. Bourgois und F. Texier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1978**, 485; F. Texier und R. Carrié, ebenda **1971**, 3642.
- 13) M. Regitz und H. Schwall, Liebigs Ann. Chem. **728**, 99 (1969); M. Regitz, B. Arnold, D. Dannon, H. Schubert und G. Fuser, Bull. Soc. Chim. Belg. **1981**, 90; H. Schubert und M. Regitz, Angew. Chem. **95**, 564 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 553 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 726; P. Grünanger, P. V. Finzi und C. Scotti, Chem. Ber. **98**, 623 (1965); G. Himbert und M. Regitz, ebenda **107**, 2513 (1974); B. Arnold und M. Regitz, Angew. Chem. **91**, 337 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 337 (1979).
- 14) Wir favorisieren Weg A, da bei der Reaktion von **2B** mit Hydroxylamin-methylether sowohl ein 1*H*-1,2,3-Triazol als auch ein α -Diazoimin entstehen, die chromatographisch trennbar sind und unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht miteinander im Gleichgewicht stehen¹⁵⁾.
- 15) R. W. Saalfrank und B. Weiß, unveröffentlicht.

[255/83]