

Synthesen mit Alkendidiazoniumsalzen, IV¹⁾

1*H*-1,2,3-Triazole, 2-Diazoimine und Imidoester aus Alkendidiazoniumsalzen mit primären Aminen, Hydrazinen und Hydroxylaminethern

Rolf W. Saalfrank* und Bernhard Weiß

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

Eingegangen am 28. Juni 1984

Die Umsetzung von Alkendidiazoniumsalzen **1** mit „Aminen“ **2** (primäre Amine, Hydrazine, Hydroxylaminether) führt in Abhängigkeit der Substituenten R zu 2-Diazoiminen **4**, 1*H*-1,2,3-Triazolen **6** bzw. Imidoestern **8** und **9**. Kondensation von 1-Amino-1*H*-1,2,3-triazol **6Ceα** mit Aceton liefert das Hydrazone **13**.

Syntheses with Alkenediazonium Salts, IV¹⁾

1*H*-1,2,3-Triazoles, 2-Diazoimines, and Imido Esters from Alkenediazonium Salts and Primary Amines, Hydrazines, and Hydroxylamine Ethers

Reaction of alkenediazonium salts **1** with „amines“ **2** (primary amines, hydrazines, hydroxylamine ethers) leads to 2-diazoimines **4**, 1*H*-1,2,3-triazoles **6**, and imido esters **8** and **9**, respectively, depending on the substituents R. Condensation of 1-amino-1*H*-1,2,3-triazole **6Ceα** with acetone yields hydrazone **13**.

Ein eingehendes Studium der Umsetzung der von *Bott* eingeführten Vinylidiazoniumsalze **1**^{1a-c)} mit primären Aminen **2** ergab, daß diese Reaktion eine neue, besonders einfache Variante zur Herstellung von 1-Alkyl-1*H*-1,2,3-triazolen **6** darstellt, die eine nahezu freie Wahl der Aminkomponente erlaubt^{2a-c)}.

Erwartungsgemäß isoliert man auch bei der Umsetzung von 2-Furfurylamin (**2a**) bzw. 3-Morpholinopropylamin (**2b**) mit den Vinylidiazoniumsalzen **1** die korrespondierenden 1-Alkyl-1*H*-1,2,3-triazole **6**³⁾. Ausschlaggebend für die Bildung der Triazole **6** ist wahrscheinlich der Primärangriff der Amine **2** auf die Vinylidiazoniumsalze **1**, wobei unter β-C-Kupplung intermediär zunächst die 2-Amino-diazoalkane **3** entstehen⁴⁾. Die dabei freiwerdende Säure HX wird durch überschüssiges Amin **2** abgefangen.

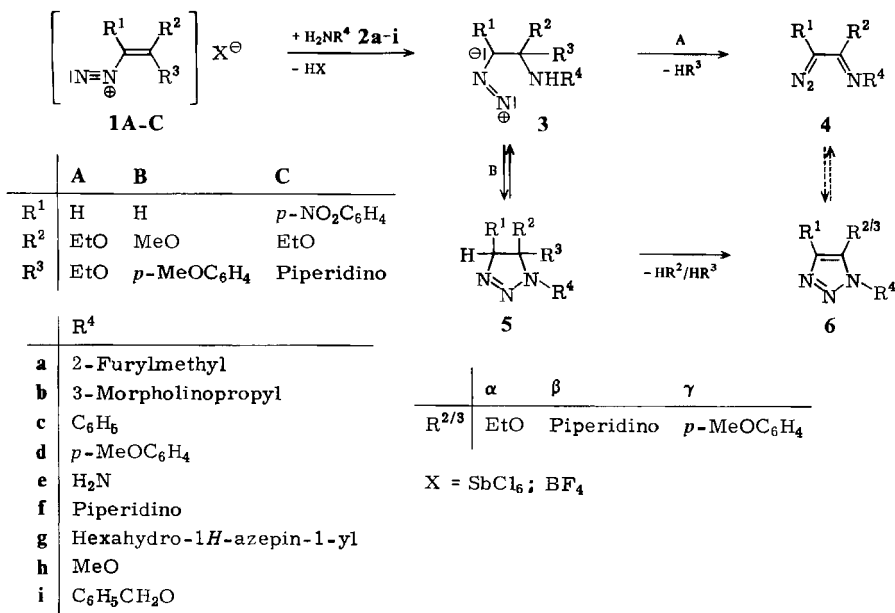
Grundsätzlich sind zwei voneinander unabhängige Wege denkbar, die ausgehend von **3** zu den 1*H*-1,2,3-Triazolen **6** führen. Nach Weg A spalten die Diazoalkane **3** zuerst HR³ ab (es werden keine 2-Diazoimine isoliert, die durch Abspaltung von HR² entstehen), und man erhält intermediär die 2-Diazoimine **4**, die dann zu **6** cyclisieren⁶⁾. Nach Weg B erfolgt dagegen zunächst Cyclisierung der Diazoamine **3** zu den Triazolinen **5**, die anschließend spontan unter Eliminierung von HR² bzw. HR³ zu **6** aromatisieren⁷⁾.

Für diese neue Methode zur Synthese von 1*H*-1,2,3-Triazolen sollten sich als „Amin-komponente“ prinzipiell auch aromatische Amine, Hydrazine und Hydroxylamin-ether eignen.

Die Hydrazine **2e–g** liefern jedoch nur mit dem Alkendiazoniumsalz **1C** (hier wird ausschließlich Ethanol und kein Piperidin abgespalten) die korrespondierenden 1*H*-1,2,3-Triazole **6**, während man mit **1A** die entsprechenden 2-Diazoimine **4** erhält³⁾.

Bei der Umsetzung des Salzes **1C** mit den Hydroxylaminethern **2h, i** entstehen je zwei Produkte, die 2-Diazoimine **4C(h,i)** und die 1*H*-1,2,3-Triazole **6C(h,i)**. Von den möglichen 1*H*-1,2,3-Triazol-Paaren **6C(h,i)α/6C(h,i)β** kann man durch Chromatographie nur bei **6Ci** beide Partner trennen³⁾.

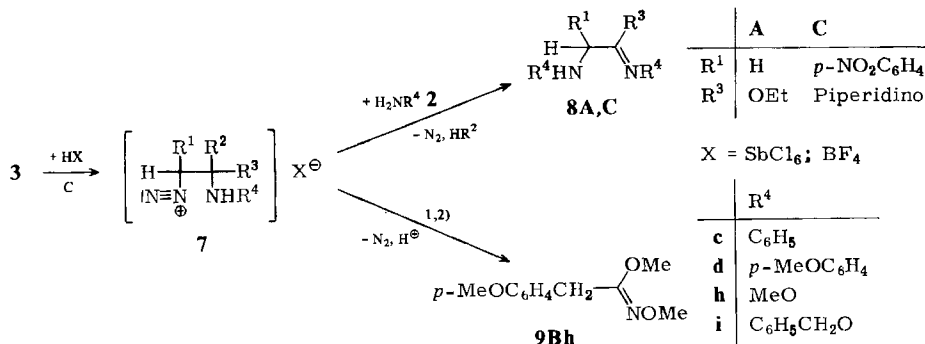
4C(h,i) und **6C(h,i)** stehen unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht miteinander im Gleichgewicht. Es ist daher anzunehmen, daß aus den Diazoalkanen **3C(h,i)** die Diazoimine **4C(h,i)** über Weg A und die 1*H*-1,2,3-Triazole **6C(h,i)** über Weg B entstanden sind. Aufgrund dieses Befundes favorisieren wir für die Bildung der 1*H*-1,2,3-Triazole **6** allgemein Weg B.



Die Umsetzung der Alkendiazoniumsalze **1A, B** mit dem Hydroxylaminether **2h** liefert in Abhängigkeit des Substituenten R³ die *O*-Methylhydroxamsäure-alkylester **8Ah** und **9Bh** (Weg C). Dies steht im Gegensatz zu dem Ergebnis der Reaktion zwischen **1C** und **2h, i**, die zu den Produktgemischen **4Ch/6Ch** und **4Ci/6Ci** führt.

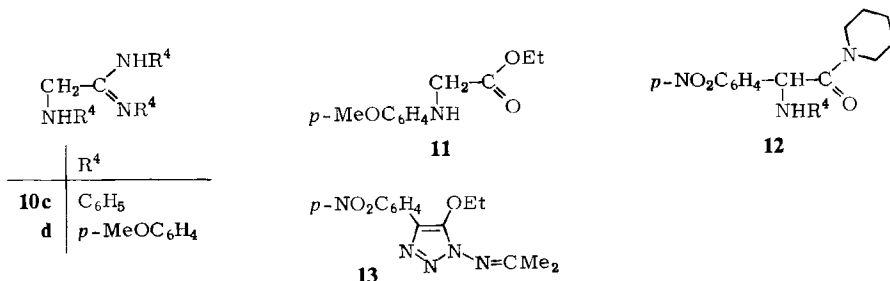
Die primär aus **1A, B** und **2h** entstehenden 2-Diazo-hydroxylaminether **3(A, B)h** konkurrieren aufgrund ihrer, gegenüber **3C(h, i)**, höheren Basizität mit **2h** um die Säure **HX**. Protonierung von **3(A, B)h** liefert die instabilen Alkyldiazoniumsalze **7(A, B)h**. Substitution des Diazonium-Stickstoffs in **7(A, B)h** durch den Hydroxylaminether **2h** und Eliminierung von Ethanol ergibt den Hydroxamsäureester **8Ah**, während **9Bh** aus

7Bh durch 1,2-Verschiebung des *p*-MeOC₆H₄-Restes und Abspaltung eines Protons entsteht.



Anilin (**2c**) und Anisidin (**2d**) reagieren mit **1A,C** ebenfalls über die Alkyldiazoniumsalze **7(A,C)(c,d)** zu den korrespondierenden Imidoestern **8(A,C)(c,d)**³⁾. Im Falle von **2d** konkurriert mit der Entstehung von **8(A,C)d** jedoch die Bildung der Triazole **6(A,C)d**³⁾.

In einigen Fällen reagieren die Imidoester **8** mit den Aminen **2c,d** weiter oder hydrolysieren beim Aufarbeiten. Auf diese Weise entstehen die Amidine **10**, Ester **11** bzw. Amide **12**.



Bei der Umsetzung des 1-Amino-1*H*-1,2,3-triazols **6Cea** mit Aceton bildet sich in einer allgemein anwendbaren Kondensationsreaktion das Hydrazon **13**. Diese Methode ist deshalb von Bedeutung, da Heterocyclen vom Typ **13** nicht direkt aus dem Vinyldiazoniumsalz **1C** und Hydrazonen erhältlich sind.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß das Reaktionsverhalten der bei der Umsetzung von Vinyldiazoniumsalzen **1** mit primären „Aminen“ **2** intermediär auftretenden 2-Aminodiazookane **3** weitgehend von den Substituenten R¹ und R⁴ bestimmt wird. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse ist es nunmehr möglich, durch geeignete Wahl der Ausgangsverbindungen **1** und **2** gezielt 2-Diazoimine **4**, 1*H*-1,2,3-Triazole **6** oder Imidoester **8**, **9** zu synthetisieren.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Ausbeuten (nicht optimiert) beziehen sich auf eingesetztes **1**. – Schmelzpunkte: Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main), unkorrigiert. – Die Elementaranalysen führte Herr H. Zankl mit einem CHN-Mikroautomaten 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.

Allgemeine Arbeitsweise: 20 mmol Ethendidiazoniumsalz **1**¹⁾ (X = SbCl₆ bzw. BF₄) – Anion und Reaktionsbedingungen siehe konkretes Beispiel – werden in 100 ml wasserfreiem Ether dispergiert (20000 Upm) und anschließend unter Rühren (1000 Upm) mit 60 mmol **2** versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, setzt 100 ml 1 N NaOH zu, trennt im Scheidetrichter, wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser, trocknet über MgSO₄ und zieht das Lösungsmittel ab.

A. 2-Diazoimine 4

2-Diazo-N-piperidinoacetimidensäure-ethylester (4Af): X = BF₄; 8 h bei –60°C; Kugelrohrdestillation. Ausb. 0.90 g (23%), Sdp. 40°C/0.01 Torr. – IR (100%): 2095 (NN), 1610 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (t, 3H, CH₃); 1.60 (mc, 6H, CH₂); 2.60 (mc, 4H, NCH₂); 4.24 (q, 2H, OCH₂); 5.43 (s, 1H, HC=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.64 (CH₃); 24.06 und 25.99 (3 CH₂); 40.36 (C=N₂); 57.35 (2 NCH₂); 62.49 (OCH₂); 160.33 (C=N). – MS: m/e = 196 (M⁺). – C₉H₁₆N₄O (196.2): Aufgrund der Instabilität konnte keine exakte Analyse erhalten werden.

2-Diazo-N-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)acetimidensäure-ethylester (4Ag): X = BF₄; 8 h bei –60°C; Kugelrohrdestillation. Ausb. 0.90 g (21%), Sdp. 60°C/10⁻³ Torr. – IR (100%): 2095 (NN), 1610 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 (t, 3H, CH₃); 1.75 (m, 8H, CH₂); 2.85 (m, 4H, NCH₂); 4.22 (q, 2H, OCH₂); 5.41 (s, 1H, HC=). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.47 (CH₃); 26.75 und 27.12 (4 CH₂); 40.04 (C=N₂); 59.76 (2 NCH₂); 62.22 (OCH₂); 159.74 (C=N). – MS: m/e = 210 (M⁺). – C₁₀H₁₈N₄O (210.3): Aufgrund der Instabilität konnte keine exakte Analyse erhalten werden.

2-Diazo-O-methyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydroxamsäure-ethylester (4Ch): X = SbCl₆; 3 d bei 5°C; Chromatographie (Kieselgel 60 F₂₅₄, Benzol). Ausb. 1.2 g (23%), Schmp. 104°C aus Ether. – IR (KBr): 2090 (NN), 1610 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (t, 3H, CH₃); 3.82 (s, 3H, OCH₃); 4.28 (q, 2H, OCH₂); 7.70 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 14.50 (CH₃); 60.67 (C=N₂); 62.34 und 64.92 (OCH₂, OCH₃); 124.37, 124.68, 136.87, 145.43, 151.98 (6 Aromaten-C, C=N). – MS: m/e = 264 (M⁺).

C₁₁H₁₂N₄O₄ (264.2) Ber. C 50.00 H 4.58 N 21.20 Gef. C 50.41 H 4.35 N 20.85

2-Diazo-O-benzyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydroxamsäure-ethylester (4Ci): X = SbCl₆; 3 d bei 5°C; überschüssiger Hydroxylamin-benzylether wird im Kugelrohr entfernt (50°C/0.05 Torr); Chromatographie (Kieselgel 60 F₂₅₄, Methylenchlorid). Ausb. 1.5 g (23%), Schmp. 45°C. – IR (KBr): 2090 (NN), 1590 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (t, 3H, CH₃); 4.23 (q, 2H, OCH₂); 5.00 (s, 2H, OCH₂); 7.33 (s, 5H, Aromaten-H); 7.63 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.26 (CH₃); 60.12 (C=N₂); 64.25 und 76.63 (2 OCH₂); 123.22, 123.95, 128.01, 128.26, 128.44, 135.78, 136.93, 144.40, 151.49 (12 Aromaten-C, C=N). – MS: m/e = 340 (M⁺).

C₁₇H₁₆N₄O₄ (340.3) Ber. C 59.99 H 4.74 N 16.46 Gef. C 59.81 H 4.73 N 16.76

B. 1*H*-1,2,3-Triazole 6

5-Ethoxy-1-(3-morpholinopropyl)-1*H*-1,2,3-triazol (6Aba): X = SbCl₅; 8 h bei -60°C, Kugelrohrdestillation. Ausb. 2.6 g (54%), Sdp. 120°C/0.01 Torr. - IR (100%): 1570 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (t, 3H, CH₃); 2.10 (mc, 2H, CH₂); 2.43 (mc, 6H, NCH₂); 3.70 (mc, 4H, OCH₂); 4.22 (t, 2H, NCH₂); 4.22 (q, 2H, OCH₂); 7.07 (s, 1H, HC=). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.59 (CH₃); 26.06 (CH₂); 43.99, 53.51 und 55.42 (4 NCH₂); 66.86 und 68.44 (3 OCH₂); 113.39 (HC=); 151.56 (OC=). - MS: *m/e* = 240 (M⁺).

C₁₁H₂₀N₄O₂ (240.3) Ber. C 54.98 H 8.39 N 23.31 Gef. C 55.25 H 8.37 N 23.84

5-Ethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (6Ada): X = BF₃; 24 h bei -50°C; überschüssiges Anisidin wird im Kugelrohr entfernt (60°C/0.01 Torr); der Rückstand wird in Ether/Hexan (1:1) aufgenommen, es wird filtriert und die Mutterlauge aufbewahrt. Umkristallisation des Rückstandes aus Methylchlorid/Ether (2:1) ergibt das Amidin **10d**. Die Mutterlauge wird chromatographiert (Kieselgel 60 F₂₅₄, Ether) und ergibt das Triazol **6Ada** und den Imidoester **8Ad**, der zum Teil zum Ester **11** hydrolysiert. Zur vollständigen Hydrolyse zu **11** wird **8Ad** in Ether gelöst und über Nacht mit Kieselgel, dem 5 ml Wasser zugesetzt sind, gerührt. Ausb. 0.25 g (6%), Sdp. 120°C/0.05 Torr. - IR (100%): 1560 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (t, 3H, CH₃); 3.87 (s, 3H, OCH₃); 4.23 (q, 2H, OCH₂); 6.97 (s, 1H, HC=); 7.45 (mc, 4H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.56 (CH₃); 55.51 (OCH₃); 68.92 (OCH₂); 114.03, 114.27, 124.07, 128.59, 151.46, 159.37 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). - MS: *m/e* = 219 (M⁺).

C₁₁H₁₃N₃O₂ (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.17 Gef. C 60.60 H 6.00 N 19.20

1-(2-Furylmethyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (6Bay): X = SbCl₅; 8 h bei -60°C; Chromatographie (Kieselgel 60 F₂₅₄, Aceton/Methanol, 2:1). Ausb. 3.2 g (63%), Schmp. 72°C (aus Ether). - IR (KBr): 1610 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.84 (s, 3H, OCH₃); 5.46 (s, 2H, NCH₂); 6.25 (m, 2H, HC=); 7.18 (mc, 4H, Aromaten-H); 7.36 (mc, 1H, HC=); 7.64 (s, 1H, HC=). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.74 (CH₃); 55.36 (CH₂); 109.42, 110.63, 114.42, 118.73, 130.32, 132.75, 137.84, 142.88, 148.25, 160.50 (6 Olefin-C, 6 Aromaten-C). - MS: *m/e* = 255 (M⁺).

C₁₄H₁₃N₃O₂ (255.3) Ber. C 65.87 H 5.13 N 16.46 Gef. C 65.40 H 4.94 N 16.54

5-(4-Methoxyphenyl)-1-(3-morpholinopropyl)-1*H*-1,2,3-triazol (6Bby): X = SbCl₅; 8 h bei -60°C; Kugelrohrdestillation. Ausb. 2.4 g (40%), Sdp. 140°C/0.01 Torr. - IR (100%): 1615 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (mc, 2H, CH₂); 2.27 (mc, 6H, NCH₂); 3.62 (mc, 4H, OCH₂); 3.88 (s, 3H, OCH₃); 4.45 (t, 2H, NCH₂); 7.30 (mc, 4H, Aromaten-H); 7.65 (s, 1H, HC=). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.85 (CH₂); 45.99 (NCH₂); 53.42 (2 NCH₂); 55.12 und 55.36 (NCH₂, OCH₃); 66.86 (2 OCH₂); 114.45, 119.28, 130.04, 132.75, 137.54, 160.37 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). - MS: *m/e* = 302 (M⁺).

C₁₆H₂₂N₄O₂ (302.4) Ber. C 63.56 H 7.33 N 18.53 Gef. C 63.27 H 7.06 N 18.37

1-(3-Morpholinopropyl)-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1*H*-1,2,3-triazol (6Cbβ): X = SbCl₅; 4 h bei -40°C, 24 h bei 0°C. Ausb. 5.2 g (65%), Schmp. 106°C aus Ether. - IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74 (m, 6H, CH₂); 2.31 (mc, 2H, CH₂); 2.84 und 3.11 (mc, 10H, 5 NCH₂); 3.74 (mc, 4H, OCH₂); 4.39 (t, 2H, NCH₂); 8.16 (mc, 4H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.72, 26.45 und 26.75 (4 CH₂); 45.56, 51.87, 53.66 und 55.66 (5 NCH₂); 66.35 (2 OCH₂); 123.68, 128.04, 136.66, 138.17, 143.39, 146.94 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). - MS: *m/e* = 400 (M⁺).

C₂₀H₂₈N₅O₃ (400.5) Ber. C 59.98 H 7.05 N 20.98 Gef. C 59.60 H 6.80 N 21.04

5-Ethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (6CDa): X = BF₃, 4 h bei 0°C, 3 d bei Raumtemp.; überschüssiges Anisidin wird im Kugelrohr entfernt; der Rückstand

wird in wenig Methylenchlorid/Ether (1:1) aufgenommen, es wird filtriert und die Mutterlauge aufbewahrt. Umkristallisation des Rückstandes aus Methylenchlorid/Ether (2:1) ergibt das Triazol **6Cda**. Die Mutterlauge wird eingengt und ergibt das Säureamid **12d**. Ausb. 3.45 g (51%), Schmp. 168°C. – IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (t, 3H, CH₃); 3.94 (s, 3H, OCH₃); 4.00 (q, 2H, OCH₂); 7.40 (mc, 4H, Aromaten-H); 8.30 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.26 (CH₃); 55.60 (OCH₃); 71.71 (OCH₂); 114.73, 124.16, 124.55, 125.71, 128.01, 130.74, 136.84, 146.79, 148.04, 160.20 (2 Olefin-C, 12 Aromaten-C). – MS: *m/e* = 340 (M⁺).

C₁₇H₁₆N₄O₄ (340.3) Ber. C 59.99 H 4.74 N 16.46 Gef. C 59.76 H 4.91 N 16.88

5-Ethoxy-4-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-amin (6Cea): X = BF₄; 1 h bei 0°C, 3 d bei Raumtemperatur. Aus dem ölligen Rückstand wird mit Methylenchlorid/Ether (2:1) **6Cea** ausgefällt und chromatographiert (Kieselgel 60 F₂₅₄, Methylenchlorid/Ether, 10:1). Die Mutterlauge wird eingengt. Nach längerem Stehenlassen fällt **6Ceb** aus, das aus Methylenchlorid/Ether (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 1.2 g (24%), **6Cea**, Schmp. 149°C aus Methylenchlorid/Ether (2:1). – IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.48 (t, 3H, CH₃); 4.60 (q, 2H, OCH₂); 6.54 (s, 2H, NH₂); 9.29 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 15.59 (CH₃); 71.95 (OCH₂); 124.80, 125.77, 128.99, 138.69, 147.25, 147.67 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). – MS: *m/e* = 249 (M⁺).

C₁₀H₁₁N₅O₃ (249.2) Ber. C 48.19 H 4.45 N 28.10 Gef. C 48.15 H 4.42 N 28.13

4-(4-Nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazol-1-amin (6Cef): Aus der vorstehenden Umsetzung. Ausb. 1.1 g (19%), Schmp. 142°C aus Methylenchlorid/Ether (2:1). – IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (m, 6H, CH₂); 3.18 (m, 4H, NCH₂); 5.51 (s, 2H, NH₂); 8.26 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.69 und 26.36 (3 CH₂); 51.39 (2 NCH₂); 123.77, 126.32, 134.02, 137.96, 142.42, 146.67 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). – MS: *m/e* = 288 (M⁺).

C₁₃H₁₆N₆O₂ (288.3) Ber. C 54.16 H 5.59 N 29.15 Gef. C 54.13 H 5.65 N 29.22

4-(4-Nitrophenyl)-1,5-dipiperidino-1H-1,2,3-triazol (6Cff): X = SbCl₆; 4 h bei -40°C; 3 d bei Raumtemperatur. Ausb. 3.0 g (42%), Schmp. 124°C aus Ether. – IR (KBr): 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 1.43 (m, 12H, CH₂); 3.00 (mc, 8H, NCH₂); 8.20 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.14, 23.84, 26.21 und 26.51 (6 CH₂); 51.33 und 56.76 (4 NCH₂); 123.77, 125.98, 132.77, 138.28, 141.39, 146.46 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). – MS: *m/e* = 356 (M⁺).

C₁₈H₂₄N₆O₂ (356.4) Ber. C 60.66 H 6.79 N 23.58 Gef. C 61.01 H 6.71 N 23.57

1-(Hexahydro-1H-azepin-1-yl)-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazol (6Cgf): X = SbCl₆; 4 h bei -40°C, 3 d bei Raumtemperatur. Ausb. 3.0 g (40%), Schmp. 137°C aus Ether. – IR (KBr): 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (m, 6H, CH₂); 1.81 (m, 8H, CH₂); 3.22 und 3.47 (m, 8H, NCH₂); 8.25 (s, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.90, 26.51, 26.82 und 27.15 (7 CH₂); 51.57 und 59.15 (4 NCH₂); 123.73, 125.98, 132.63, 138.36, 141.27, 146.46 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). – MS: *m/e* = 370 (M⁺).

C₁₉H₂₆N₆O₂ (370.5) Ber. C 61.60 H 7.07 N 22.68 Gef. C 61.47 H 6.74 N 22.21

5-Ethoxy-1-methoxy-4-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazol (6Cha): Reaktionsbedingungen: vgl. **4Ch**. Ausb. 1.2 g (23%), Schmp. 85°C aus Ether. – IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.52 (t, 3H, CH₃); 4.35 (q, 2H, OCH₂); 4.39 (s, 3H, OCH₃); 8.18 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.38 (CH₃); 67.68 und 72.11 (OCH₂, OCH₃); 124.01, 125.31, 128.65, 136.57, 147.69, 149.85 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C). – MS: *m/e* = 264 (M⁺).

C₁₁H₁₂N₄O₄ (264.2) Ber. C 50.00 H 4.58 N 21.20 Gef. C 50.50 H 4.27 N 21.50

1-Benzoyloxy-5-ethoxy-4-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazol (6Ci): Reaktionsbedingungen: vgl. **4Ci**. Ausb. 0.95 g (14%), Schmp. 152°C aus Ether. – IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (t, 3H, CH_3), 4.48 (q, 2H, OCH_2); 5.52 (s, 2H, OCH_2); 7.48 (s, 5H, Aromaten-H); 8.21 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.29$ (CH_3); 52.18 und 82.69 (2 OCH_2); 124.07, 125.28, 128.50, 128.87, 130.01, 132.26, 136.63, 142.45, 146.82 (2 Olefin-C, 12 Aromaten-C). – MS: $m/e = 340$ (M^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (340.3) Ber. C 59.99 H 4.74 N 16.46 Gef. C 59.82 H 4.78 N 16.41

1-Benzoyloxy-4-(4-nitrophenyl)-5-piperidino-1H-1,2,3-triazol (6Ciβ): Reaktionsbedingungen: vgl. **4Ci**. Ausb. 0.70 g (10%), Schmp. 120°C aus Ether. – IR (KBr): 1590 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (m, 6H, CH_2); 2.90 (m, 4H, NCH_2); 5.52 (s, 2H, OCH_2); 7.41 (s, 5H, Aromaten-H); 8.18 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.64$ und 26.09 (3 CH_2); 51.08 (2 NCH_2); 82.03 (OCH_2); 123.77, 126.19, 128.92, 129.84, 130.20, 132.32, 132.56, 137.90, 146.70 (2 Olefin-C, 12 Aromaten-C). – MS: $m/e = 379$ (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3$ (379.4) Ber. C 63.31 H 5.58 N 18.46 Gef. C 62.89 H 5.53 N 18.35

C. Imidsäureester **8, 9** und Folgeprodukte **10, 11, 12**

2-Anilino-N-phenylacetimidssäure-ethylester (8Ac): X = BF_4 ; 24 h bei -50°C ; überschüssiges Anilin wird im Kugelrohr entfernt ($50^\circ\text{C}/0.05$ Torr); der Rückstand wird in Ether/Hexan (1:1) aufgenommen. Es wird filtriert und die Mutterlauge aufbewahrt. Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether (2:1) ergibt das Amidin **10c**. Aus der Mutterlauge wird durch Kugelrohrdestillation ($85^\circ\text{C}/0.05$ Torr) **8Ac** gewonnen. Ausb. 3.25 g (64%), Sdp. $85^\circ\text{C}/0.05$ Torr. – IR (100%): 1675 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 1.29$ (t, 3H, CH_3); 3.85 (mc, 2H, CH_2); 4.22 (q, 2H, OCH_2); 4.73 (mc, 1H, NH); 6.40–7.50 (m, 10H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.07$ (CH_3); 42.71 (CH_2); 62.00 (OCH_2); 113.18, 118.09, 120.58, 123.07, 129.01, 147.00, 147.64, 159.47 (12 Aromaten-C, C=N). – MS: $m/e = 254$ (M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (254.3) Ber. C 75.56 H 7.13 N 11.01 Gef. C 75.39 H 7.08 N 10.89

2-(Methoxyamino)-O-methylacetohydroxamsäure-ethylester (8Ah): X = SbCl_6 ; 14 h bei -60°C ; Kugelrohrdestillation. Ausb. 2.0 g (63%), Sdp. $95^\circ\text{C}/15$ Torr. – IR (100%): 1625 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 1.16$ (t, 3H, CH_3); 3.45 und 3.70 (s, 6H, OCH_3); 3.77 (s, 2H, CH_2); 3.96 (q, 2H, OCH_2); 6.13 (s, breit, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.44$ (CH_3); 47.84 (CH_2); 61.43, 61.92 und 62.98 (2 OCH_3 , OCH_2); 161.00 (=CN). – MS: $m/e = 162$ (M^+).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (162.2) Ber. C 44.43 H 8.70 N 17.27 Gef. C 44.85 H 8.22 N 16.90

2-(4-Methoxyphenyl)-O-methylacetohydroxamsäure-methylester (9Bh): X = SbCl_6 ; 14 h bei -60°C ; Kugelrohrdestillation. – Ausb. 3.1 g (74%), Sdp. $45^\circ\text{C}/0.05$ Torr. – IR (100%): 1630 (C=N), 1610 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 3.43$ und 3.53 (s, 6H, OCH_3); 3.64 (s, 2H, CH_2); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 6.96 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.67$ (CH_2); 54.20, 55.12 und 61.58 (3 OCH_3); 113.82, 127.77, 129.89, 158.26, 163.71 (6 Aromaten-C, C=N). – MS: $m/e = 209$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (209.2) Ber. C 63.14 H 7.23 N 6.73 Gef. C 62.68 H 6.87 N 7.23

2-Anilino- N^1, N^2 -diphenylacetamidin (10c): Reaktionsbedingungen: vgl. **8Ac**. Ausb. 0.60 g (10%), Schmp. 180°C aus Methylenchlorid/Ether (2:1). – IR (KBr): 1625 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 3.97$ (d, 2H, CH_2); 6.53 (m, 1H, NH); 6.62–8.08 (m, 15H, Aromaten-H); 8.23 (m, 1H, NH). – MS: $m/e = 301$ (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (301.4) Ber. C 79.70 H 6.35 N 13.94 Gef. C 80.17 H 5.93 N 14.30

2-(4-Methoxyanilino)- N^1, N^2 -bis(4-methoxyphenyl)acetamidin (10d): Reaktionsbedingungen: vgl. **6Ada**. Ausb. 0.55 g (7%), Schmp. 160°C aus Methylenchlorid/Ether (2:1). – IR (KBr):

1625 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 3.72$ (s, 3H, OCH_3); 3.75 (s, 2H, CH_2); 3.79 (s, 6H, OCH_3 , zwei OCH_3 -Signale fallen zufällig zusammen); 3.90 (m, 1H, NH); 6.20–7.07 (m, 12H, Aromaten-H); 7.66 (m, 1H, NH). – MS: $m/e = 391$ (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ (391.5) Ber. C 70.57 H 6.44 N 10.73 Gef. C 70.73 H 6.31 N 10.21

2-(4-Methoxyanilino)essigsäure-ethylester (11): Reaktionsbedingungen: vgl. 6AdA. Ausb. 1.5 g (36%), Schmp. 43°C aus Ether. – IR (KBr): 1735 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (t, 3H, CH_3); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 3.87 (s, 2H, CH_2); 3.92 (s, 1H, NH); 4.24 (q, 2H, OCH_2); 6.70 (mc, 4H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 209$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (209.2) Ber. C 63.14 H 7.23 N 6.69 Gef. C 63.28 H 7.36 N 6.76

2-Anilino-2-(4-nitrophenyl)acetopiperidid (12e): X = BF_4 ; 3 d bei Raumtemp.; überschüssiges Anilin wird im Kugelrohr entfernt (50°C/0.05 Torr); der Rückstand wird aus Methylenchlorid/Ether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (47%), Schmp. 127°C aus Methylenchlorid/Ether (1:1). – IR (KBr): 1630 cm^{-1} (NC=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.53$ (m, 6H, CH_2); 3.57 (m, 4H, NCH_2); 5.40 und 5.60 (mc, 2H, CH, NH); 6.58–7.30 (m, 5H, Aromaten-H); 7.96 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.24$, 25.36 und 25.97 (3 CH_2); 43.99 und 46.56 (2 NCH_2); 57.08 (CH); 113.43, 118.19, 124.07, 128.47, 129.29, 145.55, 146.46, 147.43 (12 Aromaten-C); 167.66 (NC=O). – MS: $m/e = 339$ (M^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (339.4) Ber. C 67.24 H 6.24 N 12.38 Gef. C 66.97 H 6.20 N 12.17

2-(4-Methoxyanilino)-2-(4-nitrophenyl)acetopiperidid (12d): Reaktionsbedingungen: vgl. 6Cda. Ausb. 1.0 g (15%), Schmp. 130°C aus Ether. – IR (KBr): 1630 cm^{-1} (NC=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.56$ (m, 6H, CH_2); 3.57 (m, 4H, NCH_2); 3.72 (s, OCH_3); 5.22 und 5.40 (mc, 2H, NH, CH); 6.68 (mc, 4H, Aromaten-H); 7.92 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.27$, 25.42 und 26.00 (3 CH_2); 43.86 und 46.62 (2 NCH_2); 55.60 (OCH_3); 58.30 (CH); 114.85, 115.27, 124.01, 128.47, 139.79, 146.58, 147.40, 152.65 (12 Aromaten-C); 167.94 (NC=O). – MS: $m/e = 369$ (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (369.4) Ber. C 65.03 H 6.28 N 11.37 Gef. C 65.48 H 6.32 N 11.35

D. Hydrazon 13

5-Ethoxy-N-isopropyliden-4-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-amin (13): Die Lösung von 0.80 g (3.2 mmol) 6Cea in Aceton wird über einer Mischung aus Kieselgel (60 F₂₅₄) und Magnesiumsulfat (10:1) 8 h bei 30°C gerührt. Ausb. 0.60 g (65%), Schmp. 104°C aus Methylenchlorid/Ether (2:1). – IR (KBr): 1630 (C=N), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 1.47$ (t, 3H, CH_3); 2.28 und 2.46 (s, 6H, 2 CH_3); 4.49 (q, 2H, OCH_2); 8.37 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.35$ (CH_3); 21.48 und 26.33 (2 CH_3); 71.11 (OCH_2); 124.07, 125.28, 130.16, 136.99, 144.52, 146.64 (2 Olefin-C, 6 Aromaten-C); 177.46 (C=N). – MS: $m/e = 289$ (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$ (289.3) Ber. C 53.97 H 5.23 N 24.21 Gef. C 53.73 H 5.19 N 24.03

- 1) ^{1a)} K. Bott, *Angew. Chem.* **94**, 802 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 780 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1702. – ^{1b)} K. Bott, *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, S. Patai und Z. Rappoport, Wiley, London 1982. – ^{1c)} K. Bott, *Tetrahedron* **22**, 1251 (1966). – ^{1d)} K. Bott, *Angew. Chem.* **76**, 992 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 804 (1964). – ^{1e)} H. Reimlinger, *Angew. Chem.* **75**, 788 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 482 (1963).
- 2) ^{2a)} R. W. Saalfrank und B. Weiß, *Chem. Ber.* **117**, 1246 (1984). – ^{2b)} R. W. Saalfrank und E. Ackermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 7. – ^{2c)} R. W. Saalfrank und E. Ackermann, *Chem. Ber.* **114**, 3456 (1981).

- ³⁾ Synthetisierte Verbindungen siehe exp. Teil und Lit.^{2a-c)}.
- ⁴⁾ Für eine konkurrierende *N*-Kupplung zu den korrespondierenden Triazenen und deren Cyclisierung zu den Triazolinen **5** gibt es bisher keine Anhaltspunkte. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von *Zollinger et al.*⁵⁾, die bei der Umsetzung von **1A** mit Natrium-2-naphtholat ebenfalls keine Azo-Kupplung beobachten.
- ⁵⁾ *J. Szele, M. Tencer und H. Zollinger*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1691 (1983).
- ⁶⁾ *H. Schubert und M. Regitz*, *Angew. Chem.* **95**, 564 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 553 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 726.
- ⁷⁾ *J. Bourgois, M. Bourgois und F. Texier*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 485.

[215/84]