

Geminal Vinyl diazide, IV<sup>1)</sup>

## Substituentenabhängige Konkurrenz zwischen 1,5- und 3,5-Cyclisierung bei Vinylaziden; 1,2,3-Triazole und 2H-Azirine aus 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäuremethylester und Aminen

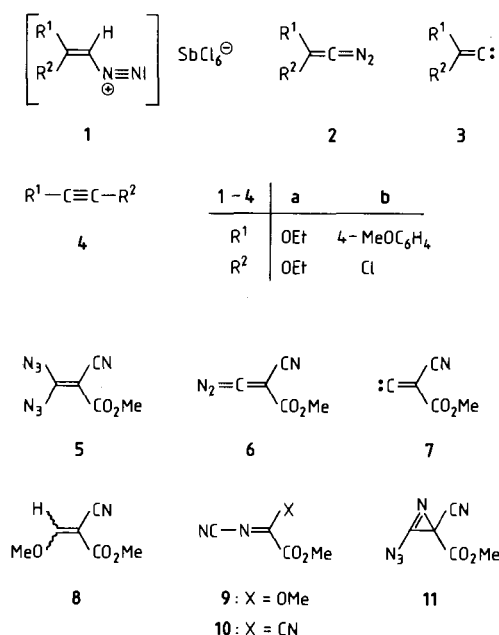
Rolf W. Saalfrank\*, Erich Ackermann, Michael Fischer und Uwe Wirth

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

Eingegangen am 22. Mai 1987

Die Umsetzung von 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (5) mit Aminen 12 führt primär zu dem Teil bemerkenswert stabilen Donor-substituierten Vinylaziden 13, die durch 1,5-Cyclisierung über die 4H-1,2,3-Triazole 14 1,2,3-Triazole 16 bilden. In speziellen Fällen konkurriert mit der 1,5- die 3,5-Cyclisierung der Vinylazide 13, die zu 2H-Azirinen 15 führt.

Während 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco)<sup>2)</sup> das Vinyl diazoniumsalz 1a ausschließlich zu Diazoessigester entalkyliert<sup>3)</sup>, wird 2-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)-1-ethendiazonium-hexachloroantimonat (1b) von Dabco deprotoniert, und man isoliert Chlor(4-methoxyphenyl)acetylen (4b)<sup>1)</sup>. Vorstufe für das Vinyliden 3b ist das Diazoethen 2b<sup>6)</sup>.



3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (5) kann ebenfalls als Vinyliden-Quelle dienen. Bei Bestrahlung einer methanolischen Lösung von 5 bei  $-30^\circ\text{C}$  entsteht 2-Cyan-3-methoxyacrylsäure-methylester (8) in 30% Ausbeute. 8 resultiert wahrscheinlich aus einer Einschubung des aus 5 unter Eliminierung von 3 mol Stickstoff intermediär entstehenden Alkylidencarbens 7 in die H-O-Bindung von

Geminal Vinyl Diazides, IV<sup>1)</sup>. – Substituent-Dependent Competition Between 1,5- and 3,5-Cyclization of Vinyl Azides; 1,2,3-Triazoles and 2H-Azirines from Methyl 3,3-Diazo-2-cyanoacrylate and Amines

Reaction of methyl 3,3-diazo-2-cyanoacrylate (5) with amines 12 primarily leads to some remarkably stable donor-substituted vinyl azides 13. These undergo a 1,5-cyclization and form via 4H-1,2,3-triazoles 14 1,2,3-triazoles 16. In special cases herewith a 3,5-cyclization of 13 competes giving 2H-azirines 15.

Methanol<sup>7)</sup>. Ob für die Bildung von 8 das Diazoalken 6 als Zwischenstufe auftritt, ist bisher nicht eindeutig geklärt. Bei der thermischen Zersetzung von 5 in Methanol isoliert man 2-(Cyanimino)-2-methoxyessigsäure-methylester (9)<sup>7)</sup>. Dabei entsteht aus 5 unter  $N_2$ -Eliminierung wahrscheinlich zunächst das Azidoazirin 11<sup>8)</sup>, das unter erneuter  $N_2$ -Abspaltung und Umlagerung den Ester 10 liefert, der schließlich mit Methanol zu 9 reagiert.

Völlig anders verhält sich 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (5) in Dichlormethan bzw. Ether in der Kälte. Unter *exakt* einzuhaltenden Reaktionsbedingungen (s. Exp. Teil) bildet 5 mit Aminen 12 glatt 3-[Alkyl(Dialkyl)amino]-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester 13<sup>9)</sup>. Die Vinylazide 13 sind von sehr unterschiedlicher Stabilität. Während 13a–d isolierbar sind, können 13e–h nur *in situ* erzeugt werden. Am stabilsten ist das Vinylazid 13a, das nahezu unbegrenzt haltbar ist. Die IR-Spektren der Vinylazide 13a–d weisen für die CN- bzw.  $N_3$ -Gruppe alle im Bereich von  $2130$  bis  $2205\text{ cm}^{-1}$  zwei charakteristische Banden auf.

Die 4-Donor-substituierten Vinylazide 13 können sowohl einen 1,5- als auch einen 3,5-Ringschluß<sup>11)</sup> eingehen. Dadurch entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten R und den Reaktionsbedingungen entweder über die 4H-1,2,3-Triazole 14 stabile 1,2,3-Triazole 16b–h oder unter Eliminierung von Stickstoff 2H-Azirine 15b–d<sup>11,12)</sup>.

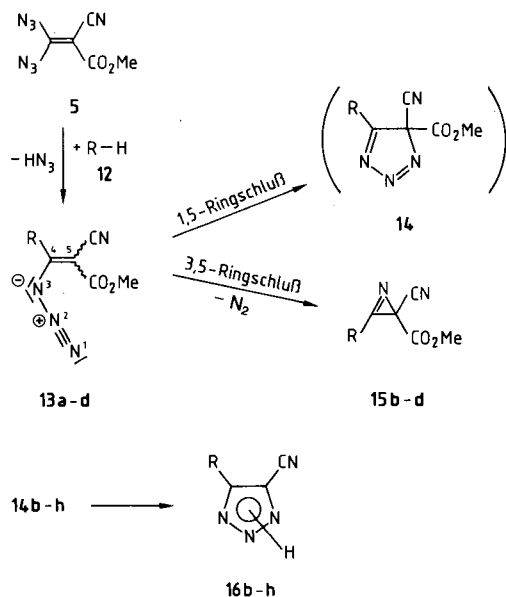
Die Strukturbestimmung der 2H-Azirine 15b–d stützt sich auf IR-Banden zwischen  $1824$  und  $1826\text{ cm}^{-1}$ , deren Auftreten typisch für diese Heterocyclen<sup>13)</sup> ist. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären C-Atoms des 2H-Azirins 15d ( $\delta = 31.76$ ) ist gegenüber dem entsprechenden Signal des Vinylazids 13d ( $\delta = 64.46$ ) beträchtlich nach hohem Feld verschoben<sup>14)</sup>.

Die 1,2,3-Triazole 16b–d entstehen prinzipiell aus 13b–d in Gegenwart der Amine 12 durch *trans*-Methoxycarbonylierung<sup>15)</sup>. 16b–h erhält man besser direkt

aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (**5**) und den korrespondierenden Aminen **12**.

Die NH-Protonen-Signale von **16b–h** erscheinen im Bereich von  $\delta = 12.53–15.08$ .

Um das Auftreten von Substanzgemischen und somit mühsame chromatographische Trennungen zu vermeiden, ist es unbedingt erforderlich, die angegebenen experimentellen Bedingungen exakt einzuhalten.



	R		R
a	1-Adamantylamino	e	Diethylamino
b	Pyrrolidino	f	Thiomorpholino
c	Piperidino	g	4-Methyl-1-piperazinyll
d	Morpholino	h	4-Benzyl-1-piperazinyll

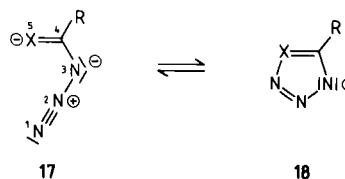
### 1,5- versus 3,5-Cyclisierung

In der Literatur<sup>11,16</sup> werden für die thermische Umwandlung von Vinylaziden in 2H-Azirine drei Mechanismen diskutiert. Dabei wird für die Bildung der 2H-Azirine ein 3,5-Ringschluß der korrespondierenden Vinylazide unter gleichzeitiger Stickstoffeliminierung gegenüber einer Route über freie Nitrene bzw. einem 1,5-Ringschluß über 4H-1,2,3-Triazole favorisiert.

Während die thermische Elektrocyclisierung (1,5-Ringschluß) einfach substituierter Vinylazide offensichtlich nicht gelingt, cyclisieren die korrespondierenden Anionen **17a,b**, bei denen in 5-Position ein freies Elektronenpaar auftritt. Dadurch wird die Nucleophilie an C-5 dieser Pentadienyl-Systeme erhöht und ein Ringschluß zu den aromatischen Triazol-Anionen **18a,b** ermöglicht<sup>17</sup>. In analoger Weise entsteht über das Anion **17c** das Tetrazol-Anion **18c**<sup>18</sup>. Bei den Iminoaziden **17d** vermögen nur Elektronenakzeptor-Substituenten (A) die Azidform zu stabilisieren, andernfalls erhält man Tetrazole **18d**<sup>19</sup>.

Die von uns erzeugten Vinylazide **13** tragen an C-4 ausnahmslos Donor-Substituenten. Dadurch wird in **13**, ähnlich wie in den Anionen **17**, die Nucleophilie an C-5 erhöht. Die Folge davon ist ein 1,5-Ringschluß der Vinylazide **13** und

das intermediäre Auftreten von 4H-1,2,3-Triazolen **14**. In einigen Fällen konkurriert hiermit der 3,5-Ringschluß von **13**, der zu 2H-Azirinen **15** führt.



	a	b	c	d
R	Ph	H	Ph	Alkyl Aryl
X	Ph-C	Tos-C	N	A-N <sup>+</sup>

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. A. Haag, FAU Erlangen, danken wir für die Anfertigung von Massenspektren und deren Interpretation, Herrn Prof. Dr. R. Carrié und Dr. D. Danion (Univ. Rennes, Frankreich) für anregende Diskussionen.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). – Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. – IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz):  $\delta$ -Werte (ppm), positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Varian-MAT CH-48, Direktleinlaß, 70 eV.

Die Amine **12** wurden unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert oder sublimiert, die Lösungsmittel getrocknet.

**3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (5):** Eine Lösung von 0.54 g (3.0 mmol) 3,3-Dichlor-2-cyanacrylsäure-methylester<sup>20</sup> in 2.0 ml Aceton wird bei  $-15^{\circ}\text{C}$  in einem Guß zu 1.0 g (16.0 mmol) Natriumazid, gelöst in 40 ml Aceton/Wasser (1:1), gegeben. Aus der zunächst klaren Lösung fällt nach einigen Sekunden spektroskopisch reines Diazid **5**. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Diethylether und trocknet **5** i. Vak. bei Raumtemp. in einem PVC-Gefäß.

**Warnung:** Auf eine Kofler-Bank aufgetragene Kristalle zersetzen sich ab etwa  $70^{\circ}\text{C}$  explosionsartig. Aus Gründen der Sicherheit wurden von uns daher pro Ansatz nie mehr als 0.5 g des Diazids **5** hergestellt<sup>21</sup>.

Ausb. 0.5 g (86%) blaß grün-gelbe Kristalle (in Dichlormethan bei Raumtemp. lösen und mit Ether ausfällen), Schmp. ab  $70^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\text{max}} = 304, 244 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.34, 4.10$ ). – IR (KBr): 2180, 2160  $\text{cm}^{-1}$  (CN bzw. N<sub>3</sub>), 1710 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.87$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 53.08$  (CH<sub>3</sub>); 80.09 (=C); 113.70 (CN); 159.99 und 162.23 (=C bzw. C=O). – MS:  $m/z = 193$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (193.1) Aufgrund der thermischen Instabilität wurde von **5** keine Analyse angefertigt.

#### A) Vinylazide **13**

**3-(Adamantylamino)-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester (13a):** Zu 0.4 g (2.5 mmol) 1-Adamantylamin (**12a**) gibt man nacheinander

3 ml Methanol und 50 ml Dichlormethan, kühlt ( $-30^{\circ}\text{C}$ , Stickstoffschutz) und fügt 0.5 g (2.6 mmol) Diazid **5** in kleinen Portionen zu. Innerhalb von 3 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen, verdampft das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in 3 ml Dichlormethan auf, filtriert und chromatographiert (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>/Dichlormethan); Ausb. 0.47 g (60%), Schmp.  $121^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Dichlormethan). – IR (KBr):  $2200\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $2140$  (N<sub>3</sub>),  $1650$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.69$  und  $2.07$  (s, br., 15H, Adamantyl-H);  $3.73$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>);  $9.53$  (s, br., 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.46$ ,  $35.86$ ,  $42.29$  (Adamantyl-C);  $51.78$  (quart. Adamantyl-C);  $55.64$  (OCH<sub>3</sub>);  $64.64$  und  $159.72$  (=C);  $116.06$  (CN);  $169.11$  (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 301$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (301.4) Ber. C 59.78 H 6.36 N 23.24  
Gef. C 60.07 H 6.20 N 23.20

**Allgemeine Arbeitsweise für 13b–d:** Zu einer Suspension von 0.5 g (2.6 mmol) Diazid **5** in 40 ml Diethylether tropft man (Stickstoffschutz,  $-20^{\circ}\text{C}$ ) innerhalb von 1 h eine Lösung von 2.5 mmol Amin **12b–d** in 20 ml Diethylether. Man rührt 10 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , engt auf 20 ml ein und saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab.

**3-Azido-2-cyan-3-pyrrolidinoacrylsäure-methylester (13b):** Ausb. 0.37 g (67%), Schmp.  $83^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2200\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $2140$  (N<sub>3</sub>),  $1660$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.0$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>);  $3.60$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $3.76$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25.24$  (CH<sub>2</sub>);  $51.60$  (NCH<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub>);  $62.98$  und  $162.17$  (=C);  $118.15$  (CN);  $165.57$  (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 221$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (221.2) Ber. C 48.86 H 5.01 N 31.66  
Gef. C 49.14 H 5.13 N 32.58

**3-Azido-2-cyan-3-piperidinoacrylsäure-methylester (13c):** Ausb. 0.28 g (47%), Schmp.  $67^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2200\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $2155$  (N<sub>3</sub>),  $1677$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.76$  (s, br, 6H, CH<sub>2</sub>);  $3.70$  (s, br, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $3.85$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23.51$  und  $25.91$  (CH<sub>2</sub>);  $49.05$  (NCH<sub>2</sub>);  $51.69$  (OCH<sub>3</sub>);  $63.34$  und  $164.81$  (=C);  $118.46$  (CN);  $165.57$  (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 235$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (235.2) **13c** zersetzt sich sehr leicht. Es liegt daher keine befriedigende Analyse vor.

**3-Azido-2-cyan-3-morpholinoacrylsäure-methylester (13d):** Ausb. 0.37 g (62%), Schmp.  $61^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2170\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $2130$  (N<sub>3</sub>),  $1618$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.77$  (m, 11H, NCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 50.59$  (NCH<sub>2</sub>);  $51.81$  (OCH<sub>3</sub>);  $64.46$  (=C);  $66.09$  (OCH<sub>2</sub>);  $117.94$  (CN);  $165.12$  und  $166.32$  (=C bzw. C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 237$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (237.2) **13d** zersetzt sich sehr leicht. Es liegt daher keine befriedigende Analyse vor.

## B) 2H-Azirine 15

**Allgemeine Arbeitsweise für 15b–d:** Zu einer Suspension von 0.5 g (2.6 mmol) Diazid **5** in 40 ml Diethylether (Stickstoffschutz,  $-5^{\circ}\text{C}$ ) tropft man innerhalb von 1 h eine Lösung von 2.5 mmol Amin **12b–d** in 20 ml Diethylether. Man rührt 12 h bei  $-5^{\circ}\text{C}$ , filtriert, engt auf 20 ml ein und saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab.

**2-Cyan-3-pyrrolidino-2H-azirin-2-carbonsäure-methylester (15b):** Ausb. 0.22 g (47%), Schmp.  $62^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2230\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1826$  (C=N, Azirin),  $1755$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.93$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>);  $3.63$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $3.73$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.94$  (CH<sub>2</sub>);  $31.06$  (C-2);  $48.54$  (NCH<sub>2</sub>);  $53.36$  (OCH<sub>3</sub>);  $116.27$  (CN);  $143.18$  (C-3);  $166.41$  (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 193$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (193.2) **15b** zersetzt sich sehr leicht. Es liegt daher keine befriedigende Analyse vor.

**2-Cyan-3-piperidino-2H-azirin-2-carbonsäure-methylester (15c):** Ausb. 0.32 g (63%), Schmp.  $144^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2220\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1825$  (C=N, Azirin),  $1742$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.75$  (s, br., 6H, CH<sub>2</sub>);  $3.52$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $3.90$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23.90$  und  $25.45$  (CH<sub>2</sub>);  $31.73$  (C-2);  $49.14$  (NCH<sub>2</sub>);  $53.69$  (OCH<sub>3</sub>);  $116.67$  (CN);  $145.69$  (C-3);  $166.81$  (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 207$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (207.2) **15c** zersetzt sich sehr leicht. Es liegt daher keine befriedigende Analyse vor.

**2-Cyan-3-morpholino-2H-azirin-2-carbonsäure-methylester (15d):** Ausb. 0.34 g (65%), Schmp.  $89^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2230\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1824$  (C=N, Azirin),  $1750$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.69$  (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>);  $3.90$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 31.76$  (C-2);  $47.90$  (NCH<sub>2</sub>);  $53.90$  (OCH<sub>3</sub>);  $66.10$  (OCH<sub>2</sub>);  $116.03$  (CN);  $146.22$  (C-3);  $166.33$  (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 209$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (209.2) Ber. C 51.67 H 5.30 N 20.80  
Gef. C 51.56 H 5.30 N 20.13

## C) 1,2,3-Triazole 16

**Allgemeine Arbeitsweise für 16b–h:** Zu einer Lösung von 0.5 g (2.6 mmol) Diazid **5** in 40 ml Dichlormethan tropft man innerhalb von 1 h 2.7 mmol Amin **12b–h**<sup>19</sup> in 20 ml Dichlormethan (Stickstoffschutz,  $0^{\circ}\text{C}$ ). Man rührt 12 h bei Raumtemp., filtriert, setzt 5 ml *n*-Hexan zu und saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab.

**5-Pyrrolidino-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16b):** Ausb. 0.28 g (70%), Schmp.  $219^{\circ}\text{C}$  (aus Diethylether). – IR (KBr):  $2200\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1620$  (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.05$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>);  $3.51$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $14.30$  (s, br., 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 25.15$  (CH<sub>2</sub>);  $48.50$  (NCH<sub>2</sub>);  $100.07$  (C-4);  $114.76$  (CN);  $149.60$  (C-5). – MS (70 eV):  $m/z = 162$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> (163.2) Ber. C 51.52 H 5.56 N 42.90  
Gef. C 51.88 H 5.50 N 42.93

**5-Piperidino-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16c):** Ausb. 0.34 g (77%), Schmp.  $176^{\circ}\text{C}$  (aus Dichlormethan). – IR (KBr):  $2200\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1620$  (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.67$  (m, 6H, CH<sub>2</sub>);  $3.50$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $14.03$  (s, br., 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 23.24$  und  $24.41$  (CH<sub>2</sub>);  $48.56$  (NCH<sub>2</sub>);  $103.04$  (C-4);  $114.30$  (CN);  $153.98$  (C-5). – MS (70 eV):  $m/z = 177$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (177.2) Ber. C 54.22 H 6.20 N 39.50  
Gef. C 54.01 H 6.22 N 39.66

**5-Morpholino-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16d):** Ausb. 0.38 g (84%), Schmp.  $169^{\circ}\text{C}$  (aus Dichlormethan). – IR (KBr):  $2258\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1610$  (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.40$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>);  $3.81$  (m, 4H, OCH<sub>2</sub>);  $15.08$  (s, br., 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR: Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **16d** nicht befriedigend. – MS (70 eV):  $m/z = 179$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O (179.2) Ber. C 51.52 H 5.56 N 42.92  
Gef. C 51.63 H 5.65 N 43.22

**5-(Diethylamino)-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16e):** Ausb. 0.32 g (78%), Schmp.  $135^{\circ}\text{C}$  (aus Dichlormethan). – IR (KBr):  $2223\text{ cm}^{-1}$  (CN),  $1632$  (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.31$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>);  $3.63$  (q, 4H, CH<sub>2</sub>);  $13.05$  (s, br., 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.98$  (CH<sub>3</sub>);  $45.23$  (CH<sub>2</sub>);  $100.74$  (C-4);  $114.30$  (CN);  $150.28$  (C-5). – MS (70 eV):  $m/z = 165$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (165.2) Ber. C 50.89 H 6.70 N 42.35  
Gef. C 50.67 H 6.57 N 42.05

**5-Thiomorpholino-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16f):** Ausb. 0.36 g (75%), Schmp. 216°C (Zers.) (aus Dichlormethan). — IR (KBr): 2200 cm<sup>-1</sup> (CN), 1600 (C=N). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.82 (m<sub>s</sub>, 4H, SCH<sub>2</sub>); 3.85 (m<sub>s</sub>, 4H, NCH<sub>2</sub>); 14.45 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 25.15 (SCH<sub>2</sub>); 49.84 (NCH<sub>2</sub>); 103.85 (C-4); 113.70 (CN); 154.23 (C-5). — MS (70 eV): m/z = 195 (M<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S (195.2) Ber. C 43.06 H 4.64 N 35.87  
Gef. C 42.99 H 4.64 N 35.99

**5-(4-Methyl-1-piperazinyl)-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16g):** Ausb. 0.32 g (66%), Schmp. 159°C (aus Dichlormethan). — IR (KBr): 2200 cm<sup>-1</sup> (CN), 1522 (C=N). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.55 und 3.48 (m<sub>s</sub>, 4H, NCH<sub>2</sub>); NH nicht erkennbar. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 40.44 (CH<sub>3</sub>); 47.25 und 53.39 (NCH<sub>2</sub>); 103.59 (C-4); 114.39 (CN); 154.89 (C-5). — MS (70 eV): m/z = 192 (M<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub> (192.2) Ber. C 49.98 H 6.29 N 43.72  
Gef. C 50.12 H 6.25 N 43.28

**5-(4-Benzyl-1-piperazinyl)-1,2,3-triazol-4-carbonitril (16h):** Ausb. 0.41 g (61%), Schmp. 203°C (Zers.) (aus Dichlormethan). — IR (KBr): 2222 cm<sup>-1</sup> (CN), 1548 (C=N). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.57 und 3.43 (m<sub>s</sub>, 4H, NCH<sub>2</sub>); 3.57 (s, 2H, Benzyl-H); 7.33 (s, 5H, Aromaten-H); 12.53 (s, br., 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 50.07 und 51.48 (NCH<sub>2</sub>); 62.22 (Benzyl-C); 103.75 (C-4); 114.03 (CN); 126.77, 127.86, 128.62 und 137.20 (Aromaten-C); 154.49 (C-5). — MS (70 eV): m/z = 268 (M<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub> (268.3) Ber. C 62.67 H 6.01 N 31.62  
Gef. C 62.16 H 5.78 N 31.64

- <sup>1)</sup> III. Mitteilung: R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, B. Weiß, R. Carrié, D. Danion, K. Peters, H. G. von Schnering, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 475.
- <sup>2)</sup> Primäre Amine, Hydroxylaminether bzw. Carbonsäurehydrazide liefern mit Vinylidiazoniumsalzen 1H-1,2,3-Triazole<sup>3)</sup>, 1,3,4-Oxadiazole, 6H-1,3,4-Oxadiazine und 5,6-Dihydro-4H-1,3,4-oxadiazine<sup>4)</sup>.
- <sup>3)</sup> R. W. Saalfrank, B. Weiß, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2626.
- <sup>4)</sup> R. W. Saalfrank, B. Weiß, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4026.
- <sup>5)</sup> I. Szele, M. Tencer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1691.
- <sup>6)</sup> Vgl. dazu W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2120; P. M. Lahti, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7011; J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, D. Giamalva, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4619; J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *ebenda* **21** (1980) 2041; K. Bott, *ebenda* **26** (1985) 3199; D. J. Northington, W. M. Jones, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 693; M. S. Newman, A. O. M. Okorodudu, *ebenda* **34** (1969) 1220; U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767.
- <sup>7)</sup> R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94** (1982) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 287; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 660.
- <sup>8)</sup> Vgl. dazu G. Smolinsky, C. H. Pryde, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2411.
- <sup>9)</sup> Es handelt sich hierbei nicht, wie zunächst irrtümlich angenommen, um 4H-1,2,3-Triazole<sup>10)</sup>.
- <sup>10)</sup> R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94** (1982) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 288; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 668.
- <sup>11)</sup> Übersichten: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947; G. L'abbé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775.
- <sup>12)</sup> C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 940; K. Banert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 216; G. L'abbé, P. Van Stappen, J. P. Dekerk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 784; H.-J. Hansen, H. Heimgartner, *Nitrile Ylides*, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), Bd. 1, S. 177, J. Wiley, New York 1984; M.

Henriet, M. Houtekie, B. Techy, R. Toullaux, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 223; G. Smolinsky, C. A. Pryde, in *The Chemistry of the Azido Group* (S. Patai, Ed.), S. 555, Interscience, New York 1971.

- <sup>13)</sup> Nach unserer Kenntnis handelt es sich hier um die höchsten, bisher gemessenen C=N-Valenzschwingungs-Frequenzen von Azirinen. Vgl. dazu C. Bernard-Henriet, *Dissertation*, Univ. Louvain-La-Neuve, S. 135, 1981; H. Hassner, R. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1545; O. L. Chapman, J.-P. Le Roux, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 282; A. Padwa, A. D. Woolhouse, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, Ed.), Bd. 7, Teil 5, S. 50, Pergamon Press, Oxford 1984; D. J. Voghel, T. L. Eggerichs, B. Clamont, H. G. Viehe, *Chimia* **30** (1976) 191.
- <sup>14)</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **13a,b** lassen sich problemlos messen, während **13c,d** dabei in **15c,d** übergehen. Von den 2H-Azirinen **15b-d** ist nur **15d** über einen längeren Zeitraum stabil (Daten s. Exp. Teil). Vgl. dazu V. Nair, *Org. Magn. Reson.* **6** (1974) 483; K. Isomura, H. Taniguchi, M. Mishima, M. Fiyio, J. Tsuno, *ebenda* **9** (1977) 559; C. Bernard-Henriet, *Dissertation*, Univ. Louvain-La-Neuve, S. 71, 201, 1981.
- <sup>15)</sup> Die Tatsache, daß die Umwandlung **13**→**16** kein Moläquivalent Amin **12** erfordert, läßt vermuten, daß bei dieser Reaktion das Lösungsmittel oder Feuchtigkeit beteiligt sind. Der Umlagerungsmechanismus von **13**→**16** wurde bisher noch nicht genau untersucht. Vgl. dazu: P. Ykman, G. L'abbé, G. Smets, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5225; R. K. Bramley, R. Grigg, G. Guiford, P. Miller, *Tetrahedron* **29** (1973) 4159; P. Schmidt, R. W. Hoffmann, J. Backes, *Angew. Chem.* **84** (1972) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 513; H.-U. Reißig, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3648; C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **76** (1976) 187; P. Schiess, H. Stalder, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1413, 1417.
- <sup>16)</sup> H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 505; *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 301; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427; H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 220; H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; G. L'abbé, G. Mathys, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1778; L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3668; T. Yamabe, M. Kaminoyama, T. Miato, K. Hori, K. Isomura, H. Taniguchi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2095; G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3557; A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3176.
- <sup>17)</sup> F. P. Woerner, H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1908; J. S. Meek, J. S. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1967; *J. Org. Chem.* **33** (1968) 985.
- <sup>18)</sup> W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. Lofquist, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3908; R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, *Chem. Ber.* **93** (1960) 2106.
- <sup>19)</sup> F. Eloy, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 953; E. Zbiral, J. Stroh, *Liebigs Ann. Chem.* **725** (1969) 29.
- <sup>20)</sup> R. Gompfer, R. Kunz, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2900.
- <sup>21)</sup> Vgl. hierzu H. Priebe, *Angew. Chem.* **96** (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 736.

[163/87]