

Geminale Vinyl diazide, VI<sup>1)</sup>4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäureestern und Hydrazinen, Hydraziden sowie *O*-substituierten Hydroxylaminen

Rolf W. Saalfrank\* und Uwe Wirth

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

Eingegangen am 19. September 1988

**Keywords:** 5-Amino-1,2,4-triazol-3-carboxylates / 3,3-Diazido-2-cyanoacrylates / 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidenes / 1,5' Ring-closure / Vinyl azides

Bei der Umsetzung der geminalen Vinyl diazide **6** und **7** bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit Phenylhydrazin (**8a**), den Hydraziden **8b,c** sowie *O*-Benzylhydroxylamin (**8d**) entstehen primär die Vinylazide **9** und **10** (**9a,b** sind isolierbar). Anschließend 1,5'-Ringschluß (aufeinanderfolgende Vinylazid-Iminoazid-Isomerisierung, Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung und Tautomerie) liefert die 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene **15** und **16**. Mit Triethylamin bildet **15a** das Ammonium-Salz **17**. Setzt man das geminale Vinyl diazid **6** nicht bei  $-30^{\circ}\text{C}$  sondern bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit den Hydraziden **20a,b** (= **8b,c**) um, dann entstehen an Stelle von **15b,c** die 5-Amino-1,2,4-triazole **23a,b**.

Acylazide **1a** treten ausschließlich in der offenkettigen Form auf<sup>2,3)</sup>, während Thioacylazide **1b** zu 1,2,3,4-Thiatriazolen **2b** cyclisieren<sup>2,4)</sup>. Bei Iminoaziden **1c** vermögen Elektronenakzeptor-Substituenten am Iminostickstoff<sup>2,5)</sup> bzw. sterische Faktoren (das *E*-Isomere kann nicht direkt zum korrespondierenden Tetrazol **2c** isomerisieren)<sup>6)</sup> die Azid-Form zu stabilisieren. Während die Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung (**1c** → **2c**)<sup>7)</sup> durch zahlreiche Beispiele dokumentiert ist, sind zur Vinylazid-4*H*-Triazol-Isomerisierung (**1d** → **2d**) bislang nur wenige Arbeiten bekannt<sup>8)</sup>.

Bei der thermischen Umwandlung Alkyl- bzw. Aryl-substituierter Vinylazide **1d** entstehen 2*H*-Azirine **3**. Für deren Bildung wird ein 3,5-Ringschluß<sup>9)</sup> unter gleichzeitiger Stickstoff-Eliminierung gegenüber einer Route über freie Nitrene oder einem 1,5-Ringschluß<sup>9)</sup> zu 4*H*-1,2,3-Triazolen **2d** mit anschließender Stickstoff-Eliminierung favorisiert<sup>2a,10)</sup>.

3-Arylamino-3-azido-2-cyanacrylsäureester **4** unterliegen einem 1,5'-Ringschluß<sup>9)</sup> und liefern 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene **5**<sup>1,11)</sup>.

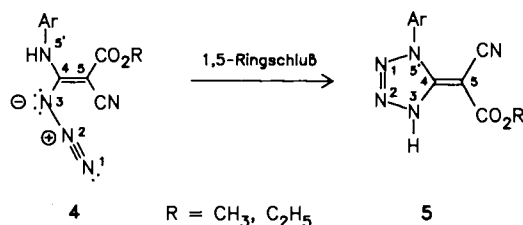
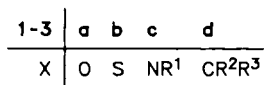
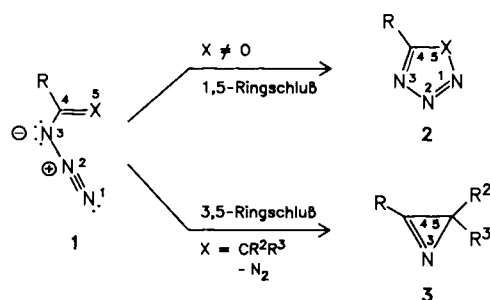
Wir haben nun 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäureester **6** und **7** mit Phenylhydrazin (**8a**), den Hydraziden **8b,c** sowie *O*-Benzylhydroxylamin (**8d**) umgesetzt und erhalten 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene **15** und **16** in guten Ausbeuten (67 bis 82%).

Substitution einer Azido-Gruppe der geminalen Vinyl diazide **6** und **7** durch die Nucleophile **8** in Dichlormethan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  führt primär unter Eliminierung von Stickstoffwasserstoffsäure zu Vinylaziden **9** und **10**, von denen nur

**Geminal Vinyl Diazides, VI<sup>1)</sup>. – 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidenes from 3,3-Diazido-2-cyanoacrylates with Hydrazines, Hydrazides, and *O*-substituted Hydroxylamines**

Reaction of the geminal vinyl diazides **6** and **7** with phenylhydrazine (**8a**), hydrazides **8b,c**, and *O*-benzylhydroxylamine (**8d**) at  $-30^{\circ}\text{C}$  leads initially to the vinyl azides **9** and **10** (**9a,b** can be isolated). Subsequent 1,5' ring-closure reaction (successive vinyl azide/imino azide isomerization, imino azide/tetrazole isomerization, and tautomerism) yields the 4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidenes **15** and **16**. With triethylamine, **15a** gives the ammonium salt **17**. If geminal vinyl diazide **6** is treated with the hydrazides **20a,b** (= **8b,c**) not at  $-30^{\circ}\text{C}$  but at  $20^{\circ}\text{C}$  the 5-amino-1,2,4-triazoles **23a,b** are formed instead of **15b,c**.

**9a,c** isoliert werden konnten<sup>12)</sup>. Die Vinylazide **9b,d** und **10a,b** isomerisieren spontan (**9a** in Dichlormethan bei  $20^{\circ}\text{C}$  bzw. **9c** in siedendem Chloroform) zu den entsprechenden Iminoaziden **11** und **12**. Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung (**11, 12** → **13, 14**) und darauffolgende Tautomerie der Tetra-

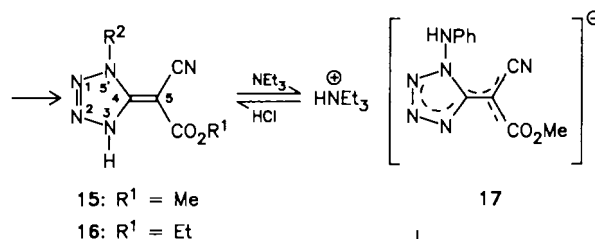
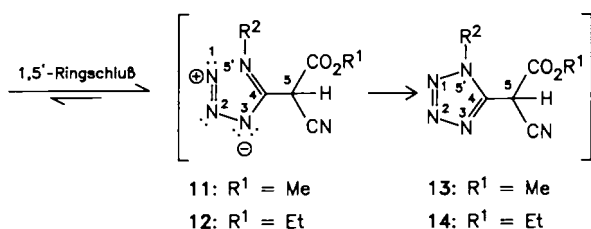
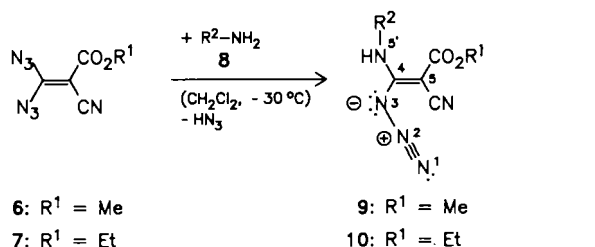


zole **13** und **14** liefern schließlich die 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene **15** und **16**.

Mechanistisch gesehen setzt sich der 1,5'-Ringschluß<sup>9)</sup> aus den drei Schritten Vinylazid-Iminoazid-Tautomerie, Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung und Tetrazol-Alkylidendi-hydro-tetrazol-Tautomerie zusammen.

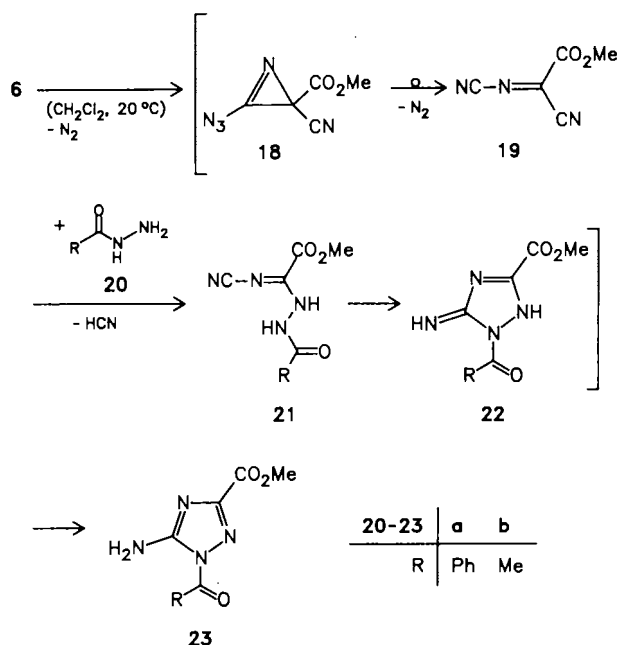
Die beiden Akzeptor-Substituenten (CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, CN) sind wohl für die gegenüber den Tautomeren **15** und **16** geringere Stabilität der Tetrazole **13** und **14** verantwortlich. Aufgrund von Röntgenstrukturdaten für (*E*)-2-(1-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene)-2-cyanessigsäure-methylester<sup>1)</sup> dürften die 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene **15** und **16** ebenfalls als (*E*)-Isomere vorliegen.

**15a** bildet mit Triethylamin in Toluol/Hexan (3:1) das Ammonium-Salz **17**, das mit Salzsäure in **15a** zurückverwandelt werden kann.



8-16	R <sup>2</sup>	8, 9, 11, 13, 15	R <sup>2</sup>
a		c	
b		d	

(*N*-cyanimino)essigsäure-methylester (**19**)<sup>8a,13)</sup>, der durch Addition der Hydrazide **20** und Eliminierung von Blausäure **21** liefert. Cyclisierung von **21** zu **22** und darauffolgende Prototropie führt schließlich zu den 1,2,4-Triazolen **23**.



Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy (Basel) danken wir für die Anfertigung eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). — Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus. — IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte C-60 HL bzw. JNM-GX-400 der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: PFT-Technik, Geräte JNM-PS-100 bzw. JNM-GX-400 der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz bzw. 100.5 MHz); δ-Werte (ppm), positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. — Massenspektren: Varian-MAT CH-48, Direkteinlaß, 70 eV.

3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-ethylester (**7**): Eine Lösung von 1.08 g (5.56 mmol) 3,3-Dichlor-2-cyanacrylsäure-ethylester in 4.0 ml Aceton wird bei -15°C auf einmal zu 1.87 g (30 mmol) Natriumazid, gelöst in 80 ml Aceton/Wasser (1:1), gegeben. Man rührt 15 min bei -15°C, saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab, wäscht mit kaltem Diethylether und trocknet **7** i. Vak. bei Raumtemp. in einem PVC-Gefäß. — **Warnung:** Auf eine Koffler-Bank aufgetragene Kristalle zersetzen sich ab etwa 50°C explosionsartig. Aus Gründen der Sicherheit wurden von uns daher pro Ansatz nie mehr als 0.8 g des Diazids **7** hergestellt. — Ausb. 0.80 g (70%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 51°C (Zers.). — IR (KBr): ν = 2200 cm<sup>-1</sup> (CN); 2150 (N<sub>3</sub>); 1705 (C=O); 1525 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.21 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -20°C): δ = 13.96 (CH<sub>3</sub>); 62.17 (OCH<sub>2</sub>); 80.48 (=C); 113.60 (CN); 159.76, 161.70 (=C bzw. C=O). — Aufgrund

Setzt man das geminale Vinylidiazid **6** in Dichlormethan nicht bei -30°C sondern bei 20°C mit den Hydraziden **20a, b** (= **8b, c**) um, dann erhält man anstelle der 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-ylidene **15b, c** die 1-Acyl-5-amino-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-methylester **23a, b**. Wir nehmen an, daß **6** thermisch zunächst einen 3,5-Ringschluß<sup>9)</sup> unter gleichzeitiger Eliminierung von Stickstoff eingeht<sup>2a,10)</sup>. Das intermediär entstehende Azidoazirin **18** bildet dann unter erneuter Stickstoff-Abspaltung und Umlagerung 2-Cyan-2-

der thermischen Instabilität von **7** wurden keine Analysen und Massenspektren angefertigt.

#### A) Vinylazide **9**

**Allgemeine Arbeitsweise:** Eine Lösung vom 1.00 g (5.18 mmol) 3,3-Diaziido-2-cyanacrylsäure-methylester (**6**)<sup>8a)</sup> in 80 ml Dichlormethan (Stickstoff-Schutz,  $-30^{\circ}\text{C}$ ) wird mit 5.18 mmol Phenylhydrazin (**8a**), gelöst in 40 ml Dichlormethan, bzw. 10.36 mmol Essigsäurehydrazid (**8c**) (portionsweise Zugabe) versetzt. Man rührt 16 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , filtriert, engt die Lösung ein und fällt hellgelbe Kristalle, die auf einer Fritte abgesaugt werden.

**3-Azido-2-cyan-3-(2-phenylhydrazino)acrylsäure-methylester (9a):** Ausb. 1.04 g (78%), Schmp.  $84^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 2140 (N<sub>3</sub>); 1655 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.76$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.37 (s, 1H, NH); 6.79–7.45 (m<sub>c</sub>, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 10.73 (s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 52.06$  (OCH<sub>3</sub>); 64.37 (=C); 113.54, 122.83, 129.59, 145.64 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 116.33 (CN); 164.33 (=C); 168.38 (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 258$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (258.2) Ber. C 51.16 H 3.90 N 32.54  
Gef. C 51.06 H 3.78 N 32.32

**3-(2-Acetylhydrazino)-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester (9c):** Ausb. 0.86 g (74%), Schmp.  $94^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2205\text{ cm}^{-1}$  (CN); 2145 (N<sub>3</sub>); 1675 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.00$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 10.66 (br. s, 2H, 2 NH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 20.27$  (CH<sub>3</sub>); 52.30 (OCH<sub>3</sub>); 66.67 (=C); 115.32 (CN); 163.88 (=C); 169.55, 170.62 (2 C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 224$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (224.2) Ber. C 37.50 H 3.60 N 37.49  
Gef. C 37.46 H 3.64 N 37.17

#### B) 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-ylidene **15**, **16**

**Allgemeine Arbeitsweise:** Eine Lösung von 1.00 g (5.18 mmol) **6** bzw. 0.80 g (3.76 mmol) **7** (Stickstoff-Schutz,  $-30^{\circ}\text{C}$ ) wird portionsweise mit 5.18 mmol bzw. 3.76 mmol „Hydrazin-Derivat“ versetzt. Man rührt 16 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und versetzt erneut mit 40 ml Dichlormethan. Nach 5- bis 15min. Rühren bei  $20^{\circ}\text{C}$  fallen farblose, spektroskopisch reine Kristalle aus, die auf einer Fritte abgesaugt werden.

**(E)-2-(1-Anilino-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester (15a):** Ausb. 1.08 g (81%), Schmp.  $164^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1654 (C=O); 1590 (N=N). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.72$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.61–7.43 (m<sub>c</sub>, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 10.60 (br. s, 1H, NH); 15.27 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 48.73$  (=C); 51.19 (OCH<sub>3</sub>); 116.06 (CN); 113.24, 121.69, 129.41, 145.37 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 149.06 (=C); 166.69 (C=O). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO/CDCl<sub>3</sub>,  $-10^{\circ}\text{C}$ ): Nach Zugabe von CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>3</sub>OD (1:1) H/D-Isotopeneffekt für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: C<sub>ipso</sub> =  $-9$  Hz; C<sub>ortho</sub> =  $+10$  Hz; C<sub>meta</sub> =  $0$  Hz; C<sub>para</sub> =  $+9$  Hz. – MS (70 eV):  $m/z = 258$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (258.2) Ber. C 51.16 H 3.90 N 32.54  
Gef. C 50.88 H 4.09 N 32.36

**(E)-2-(1-Benzamido-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester (15b):** Zur vollständigen Umsetzung ist hier die doppelte Menge (10.36 mmol) Benzoesäurehydrazid (**8b**) erforderlich. – Ausb. 1.14 g (77%), Schmp.  $182^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1677 (2 C=O); 1585 (N=N). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.71$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.49–8.08 (m<sub>c</sub>, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 13.19 (br. s, 1H, NH); 13.40 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 48.85$  (=C); 51.37 (OCH<sub>3</sub>); 116.26 (CN); 128.43, 128.90, 129.97, 133.38 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 148.93 (=C); 165.88, 166.22 (2 C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 286$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (286.3) Ber. C 50.35 H 3.52 N 29.36  
Gef. C 50.19 H 3.61 N 29.22

**(E)-2-(1-Acetamido-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester (15c):** Zur vollständigen Umsetzung ist hier die doppelte Menge (10.36 mmol) Essigsäurehydrazid (**8c**) erforderlich. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und 10 min unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan versetzt. Die Kristalle werden abgesaugt. – Ausb. 0.95 g (82%), Schmp.  $174^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1700, 1652 (2 C=O); 1586 (N=N). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 2.34$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 11.33 (br. s, 1H, NH); 12.87 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 20.07$  (CH<sub>3</sub>); 50.73 (=C); 51.86 (OCH<sub>3</sub>); 115.73 (CN); 149.75 (=C); 167.76, 169.58 (2 C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 224$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (224.2) Ber. C 37.50 H 3.60 N 37.49  
Gef. C 37.67 H 3.78 N 37.21

**(E)-2-(1-Benzoxy-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester (15d):** Ausb. 0.95 g (67%), Schmp.  $162^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1662 (C=O); 1590 (N=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.70$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.44–7.61 (m<sub>c</sub>, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9.0 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 47.59$  (=C); 51.20 (OCH<sub>3</sub>); 83.47 (CH<sub>2</sub>); 116.94 (CN); 128.64, 129.87, 130.62, 132.09 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 144.61 (=C); 166.12 (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 273$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (273.3) Ber. C 52.75 H 4.06 N 25.63  
Gef. C 52.72 H 4.22 N 25.41

**(E)-2-(1-Anilino-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-ethylester (16a):** Ausb. 0.71 g (70%), Schmp.  $148^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1645 (C=O); 1582 (N=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.21$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.15 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 6.64 (d, 2 H<sub>ortho</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.95 (t, 1 H<sub>para</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.27 (t, 2 H<sub>meta</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 10.11 (br. s, 1H, NH); zweites NH nicht zu erkennen. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 14.56$  (CH<sub>3</sub>); 48.70 (=C); 59.55 (OCH<sub>2</sub>); 116.14 (CN); 113.19, 121.63, 129.35, 145.39 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 149.15 (=C); 166.38 (C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 272$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (272.3) Ber. C 52.94 H 4.44 N 30.87  
Gef. C 52.68 H 4.54 N 30.58

**(E)-2-(1-Benzamido-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-ethylester (16b):** Ausb. 0.83 g (74%), Schmp.  $176^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1670 (2 C=O); 1585 (N=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.20$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.16 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 7.56–7.98 (m<sub>c</sub>, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 13.00 (br. s, 1H, NH); zweites NH nicht zu erkennen. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 14.55$  (CH<sub>3</sub>); 48.90 (=C); 59.83 (OCH<sub>2</sub>); 116.09 (CN); 128.33, 128.83, 129.85, 133.32 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 148.84 (=C); 165.74 (2 C=O). – MS (70 eV):  $m/z = 300$  [M<sup>+</sup>].

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (300.3) Ber. C 52.00 H 4.03 N 27.99  
Gef. C 51.76 H 3.96 N 27.69

**C) (E)-2-(1-Anilino-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (17):** 0.50 g (1.94 mmol) (E)-2-(1-Anilino-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester (**15a**) werden bei  $10^{\circ}\text{C}$  in Toluol/Hexan (3:1) mit 0.20 g (1.94 mmol) Triethylamin versetzt. Man rührt noch 30 min bei  $10^{\circ}\text{C}$ , saugt die Kristalle auf einer Fritte ab und wäscht mit Ether. – Ausb. 0.47 g (67%), Schmp.  $122^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\nu = 2170\text{ cm}^{-1}$  (CN); 1660 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$  (t, 9H, CH<sub>3</sub>); 3.32 (q, 6H, NCH<sub>2</sub>); 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.47–7.36 (m<sub>c</sub>, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9.23 (br. s, 1H, NH); 11.00 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.42$  (CH<sub>3</sub>); 45.23 (=C); 46.13 (NCH<sub>2</sub>);

50.65 (OCH<sub>3</sub>); 114.02, 122.23, 128.99, 146.29 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 123.34 (CN); 153.68 (=C); 169.14 (C=O). – MS (FD): *m/z* = 359 [M<sup>+</sup>].

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (359.4) Ber. C 56.81 H 7.01 N 27.28  
Gef. C 56.58 H 6.88 N 27.53

D) 1,2,4-Triazol-3-carbonsäure-methylester **23**

Allgemeine Arbeitsweise: 1.00 g (5.18 mmol) 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (**6**) werden in 80 ml Dichlormethan (Stickstoff-Schutz, 0°C) gelöst. Dazu gibt man 5.18 mmol Hydrazid **20**, entfernt die Kühlung und rührt noch 16 h bei 20°C. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig Aceton versetzt. Die farblosen Kristalle werden auf einer Fritte abgesaugt und mit Ether gewaschen.

5-Amino-1-benzoyl-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-methylester (**23a**): Ausb. 0.55 g (43%), Schmp. 184°C. – IR (KBr):  $\nu$  = 3460 cm<sup>-1</sup>, 3295, 3200, 3109 (NH<sub>2</sub>, assoziiert); 1740, 1640 (2 C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.81 (OCH<sub>3</sub>); 7.34–8.27 (m, 7H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 52.42 (OCH<sub>3</sub>); 128.13, 130.65, 131.50, 133.22 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 152.45, 158.81, 160.07, 167.99 (2 =C bzw. 2 C=O). – MS (70 eV): *m/z* = 246 [M<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (246.2) Ber. C 53.66 H 4.09 N 22.75  
Gef. C 53.39 H 4.13 N 22.61

1-Acetyl-5-amino-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-methylester (**23b**): Ausb. 0.36 g (38%), Schmp. 216°C. – IR (KBr):  $\nu$  = 3425 cm<sup>-1</sup>, 3280, 3220, 3145 (NH<sub>2</sub>, assoziiert); 1730, 1635 (2 C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.63 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 23.17 (CH<sub>3</sub>); 52.39 (OCH<sub>3</sub>); 152.01, 157.37, 160.07, 171.73 (2 =C bzw. 2 C=O). – MS (70 eV): *m/z* = 184 [M<sup>+</sup>].

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (184.2) Ber. C 39.13 H 4.38 N 30.42  
Gef. C 38.90 H 4.34 N 29.99

CAS-Registry-Nummern

**6**: 82140-87-2 / **7**: 117688-23-0 / **8a**: 100-63-0 / **8b**: 613-94-5 / **8c**: 1068-57-1 / **8d**: 622-33-3 / **9a**: 117688-24-1 / **9c**: 117688-25-2 / (*E*)-**15a**: 117688-26-3 / (*E*)-**15b**: 117688-27-4 / (*E*)-**15c**: 117688-28-5 / (*E*)-**15d**: 117688-29-6 / (*E*)-**16a**: 117688-30-9 / (*E*)-**16b**: 117688-31-0 / (*E*)-**17** · Et<sub>3</sub>N: 117688-32-1 / **23a**: 117688-33-2 / **23b**: 117688-34-3 / Cl<sub>2</sub>C=C(CN)CO<sub>2</sub>Et: 117688-22-9

<sup>1)</sup> Mitteilung: R. W. Saalfrank, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1160.

<sup>2)</sup> Übersichten: <sup>2a)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947. – <sup>2b)</sup> M. Tisler, *Synthesis* **1973**, 123. – <sup>2c)</sup> R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21** (1977) 323.

<sup>3)</sup> E. Lieber, R. L. Minnis, Jr., C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* **65** (1965) 377.

<sup>4)</sup> A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **20** (1976) 145; E. Lieber, C. N. Pillai, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1054; E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 101.

<sup>5)</sup> W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 383; W. E. Hull, M. Küstlinger, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 924; R. Neidlein, E. Henkelbach, *Angew. Chem.* **78** (1966) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 520; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72** (1960) 359.

<sup>6)</sup> A. F. Hegarty, E. P. Ahern, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1342; A. F. Hegarty, M. Mullane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 913; A. F. Hegarty, K. Brady, M. Mullane, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1980**, 535.

<sup>7)</sup> Wird anstelle der Bezeichnung „Azido-Tetrazolo-Isomerisierung“ <sup>2b)</sup> verwendet.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2003. – <sup>8b)</sup> M. Henriot, M. Hontekie, B. Tegy, R. Touillaux, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 223; C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 941.

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu die (unsymmetrische) Numerierung der Verbindungen **1–5** und **9–16**, die ausschließlich der mechanistischen Klassifizierung dient.

<sup>10)</sup> H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 505; H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 301; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427; A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3176; T. Yamabe, M. Kaminoyama, T. Minato, K. Hori, K. Isomura, H. Taniguchi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2095; L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3668; G. L'abbé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775.

<sup>11)</sup> R. T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1988**, 453; vgl. hierzu auch H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1285.

<sup>12)</sup> Die Vinylazide **9** und **10** liegen wahrscheinlich als (*E*)-Isomere vor. Im Falle von 3-Anilino-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester favorisieren die <sup>15</sup>N-NMR-Daten (Wasserstoff-Brückenbindung zwischen NH-Proton und Estercarbonylsauerstoff) (*E*)-Konfiguration.

<sup>13)</sup> Vgl. dazu: G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2411; 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.