

Basenkatalysierte Bildung von Allenylaziden aus Propargylaziden: Neue Synthesen für 1,2,3-Triazole

Klaus Banert

Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität Gesamthochschule Siegen,
Postfach 101240, D-5900 Siegen

Eingegangen am 10. April 1989

Key Words: Allenyl azides, ring closure of / Propargyl azides, rearrangement, base-induced / Triazafulvenes, nucleophilic addition to / 1,2,3-Triazoles, preparation of

Die Propargylazide **10**, **14**, **17**, **20** und **28** lagern sich basenkatalysiert (prototrop) zu kurzlebigen Allenylaziden um. Diese Zwischenstufen cyclisieren rasch zu Triazafulvenen, die mit Nucleophilen (Methanol, Natriumhydroxid, Ammoniak) als 1,2,3-Triazole abgefangen werden können. Ausgehend von den Vorläufern **9**, **13**, **16**, **19** und **27** führen Eintopf-Synthesen zu den Heterocyclen **12**, **15**, **18**, **21** und **29**. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen liefert **10** über die prototrope Umlagerung (Weg B) regioselektiv **12c** (75%) oder durch Azidwanderung (Weg A) die isomere Verbindung **11c** (62%).

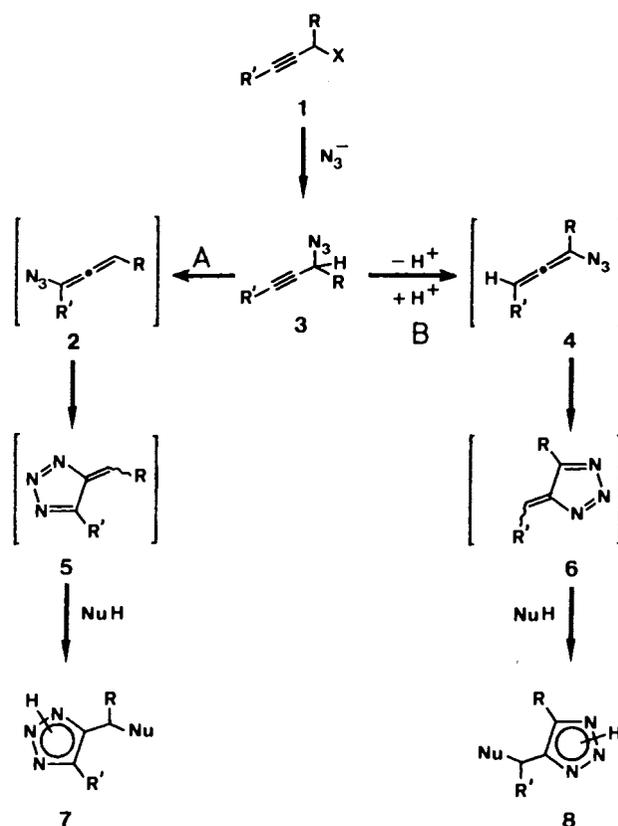
Reactions of Unsaturated Azides, 7¹⁾. — Base-Catalyzed Formation of Allenyl Azides from Propargyl Azides: New Syntheses for 1,2,3-Triazoles

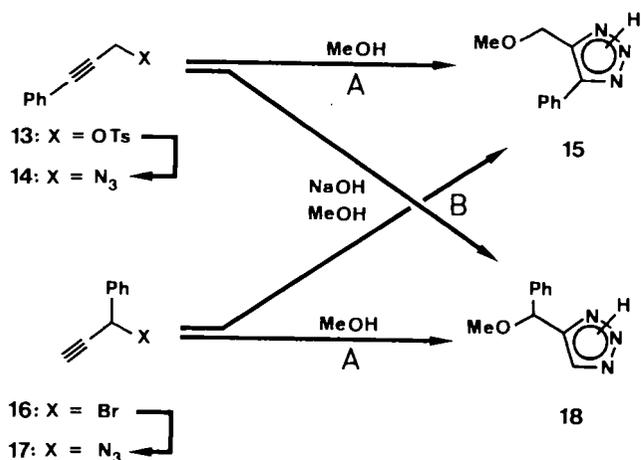
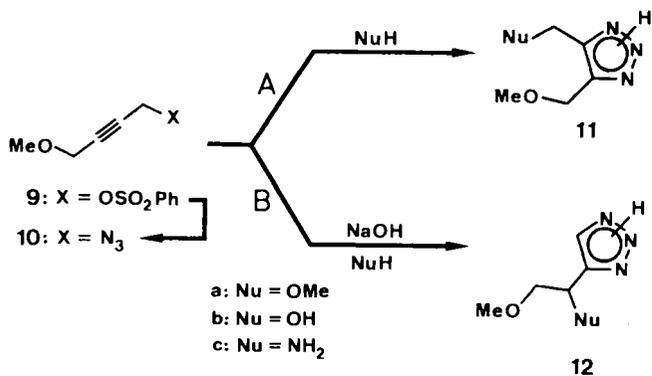
The propargyl azides **10**, **14**, **17**, **20**, and **28** undergo a base-catalyzed (prototropic) rearrangement to short-lived allenyl azides. These intermediates rapidly cyclize to triazafulvenes, which can be trapped by nucleophiles (methanol, sodium hydroxide, ammonia) to give 1,2,3-triazoles. Starting with the precursors **9**, **13**, **16**, **19**, and **27** one-pot syntheses lead to the heterocycles **12**, **15**, **18**, **21**, and **29**. Depending on the reaction conditions, compound **10** regioselectively yields **12c** (75%) by prototropic rearrangement (path B) or by migration of the azide group (path A) the isomer **11c** (62%).

Während für Vinylazide zahlreiche Synthesemethoden existieren²⁾, sind bisher alle Versuche gescheitert, Allenylazide zu isolieren³⁻⁵⁾. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß Propargylazide **3** durch Wanderung der Azidgruppe zu den Azidoallen **2** isomerisieren⁶⁾. Diese erweisen sich als kurzlebige Zwischenstufen und cyclisieren rasch zu den Triazafulvenen **5**, die sich mit Nucleophilen (NuH)⁷⁾ als 1,2,3-Triazole **7** abfangen lassen.

Ausgehend von dem Vorläufer **1** (X = Halogen oder Sulfonat) kann **7** bequem im Eintopf-Verfahren synthetisiert werden (Weg A: **1** → **3** → **2** → **5** → **7**)⁶⁾. So ergibt **9**⁸⁾ nach der Behandlung mit Natriumazid die Zwischenstufe **10**, die nicht isoliert, sondern durch Erwärmen mit Methanol zum Heterocyclen **11a** umgesetzt wird (88% Ausbeute)⁶⁾. Analog kann **13**⁹⁾ über **14** in **15** (73%) und **16**¹⁰⁾ über **17** in **18** (87%) übergeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über basenkatalysierte Umlagerungen berichtet, die vom Propargylazid **3** zum Azidoallen **4** verlaufen¹¹⁾. Analog **2** cyclisiert **4** rasch zum Triazafulven **6**, das mit Nucleophilen zum Heterocyclen **8** abgefangen wird. Das zu **7** isomere Triazol **8** kann durch Eintopf-Synthese (Weg B: **1** → **3** → **4** → **6** → **8**) gewonnen werden: Dazu setzt man **9** zuerst mit Natriumazid zu **10** um, wobei der Verlauf der Reaktion und der Verbrauch des Nucleophils bequem über den fallenden pH-Wert verfolgt werden können. Ohne Isolierung des Azids **10** schließt sich die Behandlung mit Natriumhydroxid in Methanol an, aus der

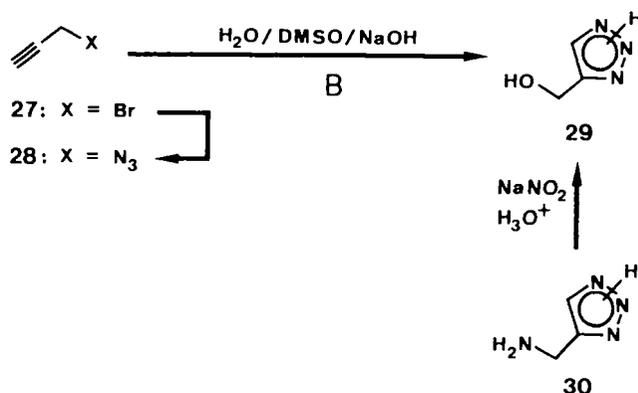
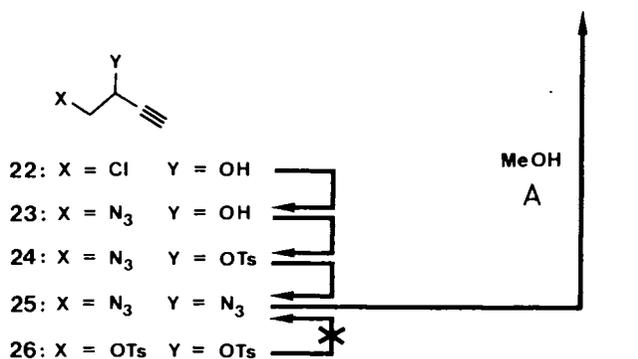
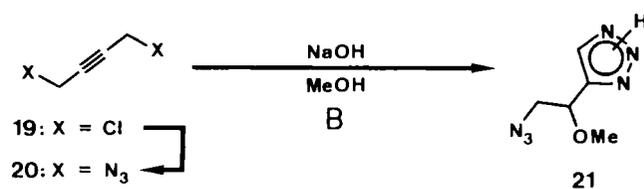




die Triazole 11a (12%, Weg A) und 12a (75%, Weg B) resultieren. Unter ähnlichen Bedingungen wird 13 in 15 (5%) und 18 (88%) übergeführt; 16 ergibt ebenfalls durch Konkurrenz der Routen A und B 18 (10%) und 15 (50%). Dabei muß der erste Schritt, d. h. die Substitution 16 → 17, möglichst schnell durchgeführt werden; anderenfalls erhält man größere Anteile an 18, während die Gesamtausbeute an Triazolen nahezu konstant bleibt. Offensichtlich reagiert 17 ohne Base besonders rasch über Weg A. Es wird daher nicht überraschen, daß 17, das aus 16 und Natriumazid in wäßrigem Methanol isoliert¹²⁾ werden kann, in Abwesenheit von Nucleophilen besonders rasch polymerisiert⁶⁾. Die Azide 10 und 14, die ebenfalls durch einfache Substitutionsreaktionen aus 9 und 13 zugänglich sind, neigen weniger zur Polymerisation. Alle Triazolsynthesen können auch zweistufig, d. h. unter Isolierung der Azide 10, 14 und 17, durchgeführt werden; in den meisten Fällen erweist sich aber das Eintopf-Verfahren als vorteilhaft.

Nicht nur die Triazolsynthese nach Weg A⁶⁾, sondern auch Weg B läßt sich mit verschiedenen Nucleophilen (NuH) realisieren. Wird 9 zuerst mit Natriumazid und dann mit Natriumhydroxid in wäßrigem DMSO behandelt, so erhält man 12b (89%). Mit einem Gemisch aus Natriumhydroxid, DMSO und wäßrigem Ammoniak ergibt 10 über Weg B das Triazol 12c (75%). Dabei wirkt Natriumhydroxid als Base und Ammoniak als Nucleophil. Ohne die starke Base liefern 10 und Ammoniak über Weg A mit 62% Ausbeute 11c. Wird das Dichlorid 19 zuerst mit Natriumazid zu 20¹³⁾

umgesetzt und dieses mit methanolischer Natronlauge behandelt, resultiert das Triazol 21 (42%, Weg B). Der Heterocyclus 21 entsteht auch über Weg A bei der Reaktion des Diazids 25 mit Methanol. Die Synthese von 25 gelingt durch folgende Sequenz: Durch nucleophile Substitution mit wäßriger Natriumazid-Lösung wird 22¹⁴⁾ in 23 übergeführt, das mit Tosylchlorid das Sulfonat 24 ergibt. Dieses liefert bei der Umsetzung mit Tributylhexadecylphosphoniumazid (= QN₃)¹⁵⁾ das Diazid 25. Versuche, 25 direkt durch Einwirkung von Azid-Ionen auf 26¹⁶⁾ zu erhalten, führten zu anderen Produkten¹⁷⁾. Für die Darstellung von 21 über Weg A erweist sich ein Eintopf-Verfahren 24 → 25 → 21 als besonders vorteilhaft. Die Eintopf-Synthese 27 → 28 → 29 (58% Ausb.) verläuft wahrscheinlich über Weg B, wenn auch hier die Struktur des Triazols keine Differenzierung zwischen den Routen A und B ermöglicht. Mit dem schwächeren Nucleophil Wasser statt Natriumhydroxid scheidet die Darstellung von monomeren Triazolen über Weg A⁶⁾. Vermutlich kommt es zur Bildung von oligomeren und polymeren Produkten, da 5 besser von dem stärkeren Nucleophil Triazol als von Wasser abgefangen werden kann. Der Heterocyclus 29 kann zu Vergleichszwecken auch durch Desaminierung von 30⁶⁾ gewonnen werden (55%).



Alle hier vorgestellten Triazolsynthesen beruhen auf der raschen Cyclisierung von kurzlebigen Azidoallen zu Triazafulvenen, die mit Nucleophilen abgefangen werden können. Ob neben den Wegen A und B weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von Azidoallen bestehen und ob diese kurzlebigen, bisher nur postulierten Zwischenstufen direkt nachgewiesen werden können, wird zur Zeit untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für Unterstützung und Frau E. Reißaus für Mitarbeit bei zahlreichen Synthesen gedankt.

Experimenteller Teil

Geräte, Meßbedingungen und Elementaranalysen siehe Lit.^{6,18}.

Sicherheitshinweis: Elementaranalysen von Aziden konnten wegen Unbeständigkeit und explosionsartigen Zersetzungen nicht erhalten werden. Insbesondere Propargylazide sollten nur in kleinen Mengen oder in Lösung gehandhabt werden, vgl. Lit.^{12,13}.

1-Azido-4-methoxy-2-butan (10): Eine Lösung von 2.4 g (37 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser wurde mit 4.8 g (20 mmol) **9**⁸ sowie 40 ml Methanol versetzt und 3 h bei 20°C gerührt (äußere Kühlung). Danach wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei 10 Torr und Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit. Dabei verblieben 2.14 g (86%) **10** als blaßgelbe Flüssigkeit. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2130 cm⁻¹, 1125, 1100. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.39 (s, 3H), 3.96 (br. s, 2H), 4.16 (t, *J* = 2 Hz, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.9 (t), 57.5 (q), 59.6 (t), 78.4 (s), 83.1 (s).

(3-Azido-1-propinyl)benzol (14): Eine Lösung von 2.34 g (36 mmol) Natriumazid in 8 ml Wasser wurde mit 5.72 g (20 mmol) **13**⁹ sowie 15 ml Methanol versetzt und 2.5 h bei 35°C gerührt. Danach entfernte man einen Teil des Methanols i. Vak., verdünnte mit Wasser und extrahierte dreimal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 3.03 g (96%) **14** als ein gelbes Öl. — IR (CCl₄): ν = 2120 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.13 (s, 2H), 7.2–7.5 (m, 5H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.5 (t), 81.0 (s), 87.3 (s), 121.8 (s), 128.3 (d), 128.7 (d), 131.8 (d).

(1-Azido-2-propinyl)benzol (17): Eine Lösung von 1.95 g (30 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser wurde mit 3.0 g (15 mmol) **16**¹⁰ sowie 30 ml Methanol versetzt und 1 h bei 20°C gerührt (äußere Kühlung). Danach wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 1.07 g (44%) **17** als ein gelbes Öl, das schon bei Raumtemp. zu rascher Polymerisation neigte; **17** konnte auch durch Umsetzung von **16** mit Tributylhexadecylphosphoniumazid (QN₃)¹⁵ in Chloroform erhalten werden. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm⁻¹, 2110. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.77 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 5.16 (br. d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.1–7.6 (m). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ca. –30°C): δ = 55.3 (d), 77.2 (d, *J* ≈ 250 Hz), 77.6 (d, *J* ≈ 50 Hz), 127.0 (d), 128.7 (d), 128.8 (d), 135.6 (s).

4-(1,2-Dimethoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (12a): Eine Lösung von 600 mg (9.2 mmol) Natriumazid in 2.5 ml Wasser wurde mit 2.40 g (10 mmol) **9**⁸ und 10 ml Methanol versetzt und bei 20°C (äußere Kühlung) gerührt. Nach ca. 3 h zeigte ein neutraler pH-Wert die vollständige Umsetzung des Natriumazids an. Die Reaktionsmischung wurde in eine heiße Lösung von 4.0 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 60 ml Methanol gegeben und 3 h bei Rückfluß gerührt.

Danach wurde ein Teil der Lösungsmittel i. Vak. entfernt, mit Wasser verdünnt, zweimal mit Ether gewaschen und mit verd. Salzsäure auf pH = 5–6 gebracht. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. extrahierte man den Rückstand mehrfach mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.26 g (87%) einer Mischung aus **11a**⁶ (12%) und **12a** (75%) zurückblieben. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Umsetzung von **10** mit methanolischer Natronlauge. Nach Umkondensieren bei 100°C/0.001 Torr erhielt man das Produkt als farbloses Öl. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm⁻¹, 3190, 2930, 1100. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.27 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 3.63 (dd, *J* = 10.4, 4.4 Hz, 1H), 3.68 (dd, *J* = 10.4, 6.7 Hz, 1H), 4.63 (dd, *J* = 6.7, 4.4 Hz, 1H), 7.75 (br. s, 1H), 10.6 (br. s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 57.0 (q), 59.0 (q), 75.3 (t), 75.5 (d), 130.3 (br. d), 145.4 (br. s).

C₆H₁₁N₃O₂ (157.2) Ber. C 45.85 H 7.05 N 26.74
Gef. C 45.89 H 6.92 N 26.81

4-(Methoxyphenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol (18): Eine Lösung von 1.17 g (18 mmol) Natriumazid in 5 ml Wasser wurde mit 5.72 g (20 mmol) **13**⁹ und 15 ml Methanol versetzt und 2.5 h bei 35°C gerührt. Der pH-Wert war nun auf 5–6 gefallen, was einen vollständigen Verbrauch des Natriumazids anzeigte. Die Reaktionsmischung wurde in eine Lösung von 3.33 g (83 mmol) Natriumhydroxid in 50 ml Methanol gegeben und 16 h unter Rückfluß gerührt. Danach wurde i. Vak. eingeeengt, mit Wasser verdünnt, zweimal mit Ether gewaschen und ein pH-Wert von 5–6 eingestellt. Nach kontinuierlicher Extraktion mit Ether trocknete man die organische Phase mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak., wobei 3.14 g (92%) eines hellbraunen Öls zurückblieben. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigten, daß das Produkt zu 5% aus **15**⁶ und zu 95% aus **18**⁶ bestand. Vergleichbare Resultate erhielt man bei der Umsetzung von **14** mit Natriumhydroxid in Methanol.

4-(Methoxymethyl)-5-phenyl-1H-1,2,3-triazol (15): Eine Lösung von 650 mg (10 mmol) Natriumazid in 3 ml Wasser wurde mit 10 ml Methanol und 2.14 g (11 mmol) **16**¹⁰ versetzt und 5 min intensiv bei 20°C (äußere Kühlung) gerührt. Danach gab man die Reaktionsmischung in eine auf 80°C erwärmte Lösung von 10 g (250 mmol) Natriumhydroxid in 250 ml Methanol und ließ 2 h bei Rückfluß rühren. Nach Entfernen des Methanols i. Vak. wurde mit Wasser verdünnt, zweimal mit Ether gewaschen und mit verd. Schwefelsäure ein pH-Wert von 5–6 eingestellt. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. vollständig entfernt und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Ether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 1.14 g (60%) einer 5:1-Mischung aus **15**⁶ und **18**⁶ (Analyse durch ¹H- und ¹³C-NMR). Analoge Ergebnisse ergab die Behandlung von **17** mit Natriumhydroxid in Methanol. Wurde **16** statt 5 min die vierfache Zeit bei 20°C mit Natriumazid in wäßrigem Methanol umgesetzt, und wurde erst dann mit siedender methanolischer Natronlauge zur Reaktion gebracht, resultierten 1.11 g (59%) einer 2:1-Mischung aus **15** und **18**. Bei noch längeren Reaktionszeiten für die Bildung von **17** aus **16** entstand **18** als Hauptprodukt.

α -(Methoxymethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-methanol (12b): Eine Lösung von 590 mg (9.1 mmol) Natriumazid in 3 ml Wasser und 9 ml DMSO wurde mit 2.40 g (10 mmol) **9** versetzt und 4 h bei 20°C gerührt (äußere Kühlung). Danach verdünnte man mit 31 ml DMSO, 37 ml Wasser und 10 ml 40proz. Natronlauge und ließ 3 h bei 70°C rühren. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser verdünnt, zweimal mit Ether gewaschen, mit verd. Schwefelsäure auf pH 5–6 gebracht und i. Vak. vollständig von den Lösungsmitteln befreit. Den Rückstand extrahierte man in einer Soxhlet-Apparatur

mit Dichlormethan. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 1.15 g (89%) **12b** als farbloses Öl, das durch Destillation (Sdp. ca. 140°C/0.001 Torr) gereinigt werden konnte. Die Reaktion von **10** mit Natriumhydroxid in wäßrigem DMSO führte analog zu **12b**. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm⁻¹, 3160, 1120. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.36 (s, 3H), 3.65 (dd, *J* = 9.9, 6.8 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* = 9.9, 4.1 Hz, 1H), 5.12 (dd, *J* = 6.8, 4.1 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 8.7 (br. s, 2H, Lage konzentrationsabhängig). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 59.0 (q), 65.3 (d), 75.8 (t), 128.1 (d), 145.8 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 143 (2) [M⁺], 126 (1) [M⁺ - OH], 125 (1) [M⁺ - H₂O], 111 (5) [M⁺ - MeOH], 98 (100).

C₅H₉N₃O₂ (143.1) Ber. C 41.95 H 6.34 N 29.35
Gef. C 42.02 H 6.54 N 29.19

2-Methoxy-1-(1H-1,2,3-triazol-4-yl)ethylamin (12c): Eine Mischung aus 2 ml 40proz. Natronlauge, 88 ml 25proz. Ammoniak, 44 ml DMSO und 1.31 g (10.5 mmol) **10** wurde 3 d bei 45°C gerührt. Danach wurden die Lösungsmittel vollständig i. Vak. entfernt. Den Rückstand löste man in Wasser und neutralisierte das eingesetzte Natriumhydroxid mit verd. Schwefelsäure. Um dabei die exakte Menge an Säure einsetzen zu können, war es sinnvoll, vorher die 40proz. Natronlauge gegen die eingesetzte Schwefelsäure zu titrieren. Die Reaktionsmischung wurde nun i. Vak. vollständig vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand, der aus Natriumsulfat und **12c** bestand, wurde das Produkt bei 0.001 Torr herauskondensiert: 1.12 g (75%) **12c**, das durch Umkristallisieren oder durch Sublimation (100°C/0.001 Torr) von geringen Mengen **12b** befreit werden konnte; farbloser Feststoff, Schmp. 105.5°C (Ether/Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200–2000 cm⁻¹ (br.), 2220, 1540, 1090. — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.39 (s, 3H), 3.57 (dd, *J* = 9.7, 7.5 Hz, 1H), 3.64 (dd, *J* = 9.7, 4.7 Hz, 1H), 4.35 (dd, *J* = 7.5, 4.7 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 47.2 (d), 58.3 (q), 79.9 (t), 128.4 (d), 141.2 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 143 (0.4) [M⁺ + 1], 111 (0.3) [M⁺ - OMe], 110 (0.5) [M⁺ - MeOH], 98 (7), 97 (100).

C₅H₁₀N₄O (142.2) Ber. C 42.25 H 7.09 N 39.41
Gef. C 42.15 H 6.90 N 39.41

1-[5-(Methoxymethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methylamin (11c): Eine Lösung von 1.27 g (10.2 mmol) **10** in 10 ml konz. wäßrigem Ammoniak und 14 ml Dioxan wurde 6 d bei 25°C und 16 h bei 45°C gerührt. Nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. verblieben 900 mg (62%) **11c**, das durch Sublimation (100°C/0.001 Torr) gereinigt werden konnte; farbloser Feststoff, Schmp. 104–112°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–2000 cm⁻¹ (br.), 2210, 1100, 1080. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.23 (s, 3H), 3.76 (s, 2H), 4.47 (s, 2H), 5.13 (br. s, NH, NH₂). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 35.4 (t), 57.3 (q), 64.1 (t), 138.9 (s), 143.8 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 141 (1) [M⁺ - 1], 125 (4) [M⁺ - NH₃], 110 (100) [M⁺ - MeOH].

C₅H₁₀N₄O (142.2) Ber. C 42.25 H 7.09 N 39.41
Gef. C 42.39 H 7.08 N 39.33

4-(2-Azido-1-methoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (21) aus 19: Eine Lösung von 5.20 g (80 mmol) Natriumazid in 24 ml Wasser wurde mit 2.66 g (21.6 mmol) **19** und 50 ml Methanol 2 d bei Raumtemp. gerührt. Danach kondensierte man die gesamte Reaktionsmischung bei 0.01 Torr um, versetzte mit einer Lösung von 4.0 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 60 ml Methanol und ließ 5 d bei 30°C rühren. Nach teilweisem Entfernen des Methanols i. Vak. wurde mit Wasser verdünnt, zweimal mit Ether gewaschen, auf pH 5–6 gebracht und kontinuierlich mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.52 g (42%) **21** als gelbes Öl zurückblieben. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹, 3170, 2110. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton):

δ = 3.32 (s, 3H), 3.50 (dd, *J* = 13, 4 Hz, 1H), 3.65 (dd, *J* = 13, 7.5 Hz, 1H), 4.69 (dd, *J* = 7.5, 4 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 13.2 (br. s, 1H, Lage konzentrationsabhängig). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 54.7 (t), 57.0 (q), 76.0 (d), 130.8 (br. d), 145.5 (br. s).

1-Azido-3-butin-2-ol (23) und 1-(Azidomethyl)-2-propinyl-4-methylbenzolsulfonat (24): Eine Lösung von 6.8 g (105 mmol) Natriumazid in 50 ml Wasser wurde mit 5.0 g (48 mmol) **22**¹⁴⁾ versetzt und 4 h bei 60°C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung dreimal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das zurückgebliebene **23** in wasserfreiem Pyridin gelöst und analog einem Literaturverfahren¹⁹⁾ mit Tosylchlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhielt man 5.5 g (43%, bezogen auf **22**) **24**. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3310 cm⁻¹, 2100, 1600, 1380, 1290, 1275. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.45 (s, 3H), 2.56 (d, *J* = 2.3 Hz, 3-H), 3.52 (dd, *J* = 13.3, 4.6 Hz, N₃CH₂), 3.55 (dd, *J* = 13.3, 6.7 Hz, N₃CH₂), 5.15 (ddd, *J* = 6.7, 4.6, 2.3 Hz, 1-H), 7.36 (m, 2H), 7.83 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.6 (q), 53.9 (t), 68.8 (d), 76.2 (d, *J* ≈ 50 Hz), 77.9 (d), 128.0 (d), 129.7 (d), 133.0 (s), 145.3 (s).

Eine kleine Menge des Alkohols **23** wurde durch präparative GC (0.4-m-Säule mit 10% Methylsilicon, 50°C, 190 ml Helium/min, Retentionszeit 8 min) gereinigt, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhielt. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3620 cm⁻¹, 3430 (br.), 3300, 2930, 2100, 1280, 1070. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.56 (d, *J* = 2.2 Hz, 4-H), 2.63 (br. d, *J* = 5.7 Hz, Lage konzentrationsabhängig, OH), 3.47 (dd, *J* = 12.5, 4.4 Hz, 1-H), 3.49 (dd, *J* = 12.5, 6.1 Hz, 1-H), 4.54 (m, 2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.3 (t, *J* = 145 Hz), 61.7 (d, *J* = 151 Hz), 74.8 (dd, *J* = 25.2, 4 Hz), 81.4 (d, *J* ≈ 50 Hz). — GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 83 (1) [M⁺ - N₂], 55 (100).

3,4-Diazido-1-butin (25) und 4-(2-Azido-1-methoxyethyl)-1H-1,2,3-triazol (21) aus 24: Eine Lösung von 176 mg (0.66 mmol) **24** in 6 ml Ether wurde portionsweise mit 528 mg (1.12 mmol) Tributylhexadecylphosphoniumazid (QN₃)¹⁵⁾ versetzt, 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach bei 0.001 Torr umkondensiert. Die resultierende Lösung von **25** in Ether wurde mit 35 ml Methanol verdünnt, 5 d bei ca. 30°C sowie 1 d bei 50°C gerührt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 35 mg (31%, bezogen auf **24**) **21**, das laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum identisch mit **21** aus **19** war.

Ähnlich wie oben beschrieben konnte **24** auch in Chloroform oder Benzol (bzw. in deuterierten Lösungsmitteln) mit QN₃ zu **25** umgesetzt werden. NMR-Spektren mit einem internen Standard zeigten nach dem Umkondensieren, daß die Umwandlung **24** → **25** praktisch quantitativ abgelaufen war. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹, 2100. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.90 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 2.50 (d, *J* ≈ 5.5 Hz, 2H), 3.35 (td, *J* = 5.5, 2.3 Hz, 1H). — Auch bei 400 MHz zeigten die diastereotopen Protonen an C-4 (nahezu) isochrome Signale.

1H-1,2,3-triazol-4-methanol (29)

a) **Aus 27**: Eine Lösung von 3.25 g (50 mmol) Natriumazid in 125 ml DMSO wurde mit 4.2 ml (6.64 g, 56 mmol) **27** versetzt und 24 h bei ca. 30°C gerührt. Danach verdünnte man mit 100 ml Wasser und gab unter Kühlung 20 ml 40proz. Natronlauge zu. Die Mischung wurde 3 h bei 70°C gerührt, mit 500 ml Wasser verdünnt, zweimal mit Ether gewaschen, mit verd. Schwefelsäure auf pH 5–6 gebracht und i. Vak. vollständig von den Lösungsmitteln befreit. Den Rückstand extrahierte man mit Ether in einer Soxhlet-Apparatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt destilliert, Sdp. ≈ 130°C/0.001 Torr, Ausb. 2.9 g (58%). Bei einer weiteren Destillation kristallisierte **29** zu einem farblosen Feststoff, Schmp. 58–59.5°C (Ether/Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–2600 cm⁻¹ (br.), 1220, 990. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ =

4.3 (br. s, Lage konzentrationsabhängig, OH), 4.72 (s, CH₂), 7.70 (s, CH), 13.9 (br. s, Lage konzentrationsabhängig, NH). — ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 55.8 (t), 128.9 (d), 146.5 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 99 (21) [M⁺], 98 (27) [M⁺ - 1], 70 (100).

C₃H₅N₃O (99.1) Ber. C 36.36 H 5.09 N 42.40
Gef. C 36.46 H 5.02 N 42.40

b) Aus **30**: Eine Lösung von 1.50 g (15.3 mmol) **30**⁶⁾ in 50 ml Wasser wurde mit verd. Perchlorsäure auf pH 3.5 gebracht (Glas-elektrode). Danach tropfte man eine Lösung von 1.06 g (15.4 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser zu und sorgte durch Zugabe von verd. Perchlorsäure dafür, daß ständig ein pH-Wert von 3.5 aufrechterhalten wurde. Der freiwerdende Stickstoff wurde in einem Azotometer aufgefangen. Nachdem die Gasentwicklung deutlich langsamer geworden war, wurde noch zweimal die gleiche Menge Natriumnitrit-Lösung zugegeben und analog verfahren. Nach beendeter Gasentwicklung stellte man einen pH-Wert von 5–6 ein, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. vollständig und extrahierte den Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Ether. Der Extrakt wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und bei 0.001 Torr destilliert. Dabei erhielt man 830 mg (55%) **29**, das laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identisch mit **29** aus **27** war.

CAS-Registry-Nummern

9: 62690-41-9 / **10**: 118724-01-9 / **11a**: 120852-90-6 / **11c**: 120829-18-7 / **12a**: 120829-19-8 / **12b**: 120829-16-5 / **12c**: 120829-17-6 / **13**: 21541-60-6 / **14**: 120829-20-1 / **15**: 118724-02-0 / **16**: 50874-14-1 / **17**: 120829-21-2 / **18**: 118724-03-1 / **19**: 821-10-3 / **21**: 120829-22-3 / **22**: 67645-72-1 / **23**: 120829-23-4 / **24**: 120829-24-5 / **25**: 120829-25-6 / **27**: 106-96-7 / **29**: 84440-19-7 / **30**: 118724-05-3

¹⁾ 6. Mitteilung; vgl. Lit.⁶⁾

²⁾ G. Smolinsky, C. A. Pryde in *The Chemistry of the Azido Group* (S. Patai, Hrsg.), S. 555, Wiley-Interscience, London 1971; G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* **83** (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 98; A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (E. F. V. Scriven, Hrsg.), S. 35, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1984; E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **88** (1988) 297.

³⁾ ^{3a)} V. J. Shiner, jr., J. S. Humphrey, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 622. — ^{3b)} G. L'abbé, M. Mahy, M. Bollyn, G. Germain,

G. Scheefer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92** (1983) 881; G. L'abbé, *ibid.* **93** (1984) 579. — ^{3c)} A. Hassner, J. Keogh, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2767.

⁴⁾ Die in Lit.^{3a)} erwähnten ¹H-NMR-Signale stammen nicht, wie von den Autoren vermutet, von 1-Azido-3-methyl-1,2-butadien, vgl. Lit.⁶⁾

⁵⁾ Werden Azidgruppe und Allensystem durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so resultiert eine isolierbare Verbindung: K. Banert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 216.

⁶⁾ K. Banert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 911.

⁷⁾ Untersuchungen zur Reaktion von Triazafulvenen mit Nucleophilen (z. B. Methanol): E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 176; **39** (1974) 940.

⁸⁾ B. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2160.

⁹⁾ O. A. Prib, I. M. Yasinskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **4** (1968) 2057.

¹⁰⁾ W. Kirmse, A. Engelmann, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3086; J. R. Brooks, D. N. Harcourt, R. D. Waigh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 2588.

¹¹⁾ Übersichten zu prototropen Acetylen-Allen-Umlagerungen: P. D. Landor in *The Chemistry of the Allenes* (S. R. Landor, Hrsg.), Bd. 1, S. 19, Academic Press, London 1982; W. D. Huntsman in *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Teil 2, S. 521, Wiley, Chichester 1980; L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., S. 231, Elsevier, Amsterdam 1988.

¹²⁾ Bei der Isolierung von Propargylaziden ist Vorsicht geboten: M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, *J. Polymer Sci., Part B*, **5** (1967) 803; J. Almlöf, G. O. Braathen, P. Klæboe, C. J. Nielsen, H. Priebe, S. H. Schei, *J. Mol. Struct.* **160** (1987) 1; H. Priebe, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1984) 623, 895.

¹³⁾ H. Priebe, *Angew. Chem.* **96** (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 736.

¹⁴⁾ R. Lespieau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **43** (1928) 199.

¹⁵⁾ D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2796; *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 575; D. Landini, A. Maia, F. Montanari, F. Rolla, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3774; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3766; K. Banert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1564.

¹⁶⁾ S. Holand, R. Epsztein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1367.

¹⁷⁾ Bei der Reaktion von **26** mit QN₃ wird 2-Azido-1-buten-3-in gebildet, vgl. K. Banert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1175.

¹⁸⁾ K. Banert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1891; **122** (1989) 123.

¹⁹⁾ R. S. Tipson, *J. Org. Chem.* **9** (1944) 235.