

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 24. Mitt.¹:

Zur Umsetzung von α -Acyl- α -alkyl-methylentriphenylphosphoranen mit Acetylazid

Von

E. Zbiral und J. Stroh

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 20. Februar 1969)

α -Acyl- α -alkyl-methylentriphenylphosphorane, $(C_6H_5)_3P=CC(OR_1)(R_2)$, setzen sich mit Acetylazid zu 4- R_1 -5- R_2 -N-Acetyl-1,2,3-triazolen um. R_1 kann auch Doppelbindungen enthalten oder Äthoxyl sein. Dieselben Triazolverbindungen erhält man auch, wenn man die genannten β -Oxophosphorylene zuerst mit Acetylchlorid, und anschließend mit NaN_3 umsetzt. Nur im Falle des Phosphorylens **1g** liefert die zuletzt genannte Führung der Reaktion ein anderes Produkt, die β -Azidovinylcarbonylverbindung **2g**. Aus dem Phosphorylen **1h** entsteht auf beiden Reaktionswegen der β -Azidoacrylester **2d**.

Reactions with Phosphoroorganic Compounds, XXIV: Reaction of α -Acyl- α -alkyl-methylene-triphenyl-phosphoranes with Acetyl Azide.

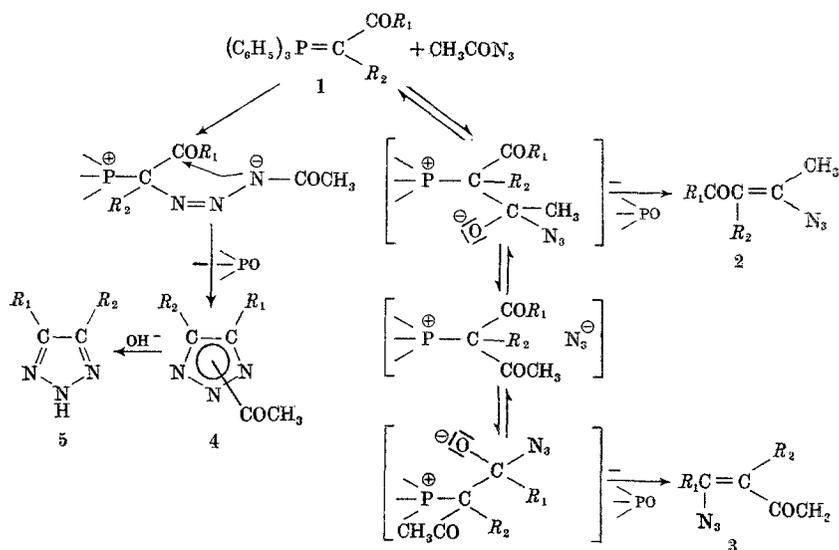
α -Acyl- α -alkylmethylentriphenylphosphoranes $(C_6H_5)_3P=C(COR_1)(R_2)$ react with acetyl azide to give 4- R_1 -5- R_2 -N-acetyl-1,2,3-triazoles, where R_1 is an unsaturated lower alkyl or an ethoxy group. The same reaction products are formed by acylation and subsequent treatment with sodium azide. Only in the case of the phosphorylene **1g** the two-step modification of the reaction leads to the β -azidovinylcarbonyl compound **2g**. The β -azidoacrylester **2d**, however, is formed from the phosphorylene **1h** in either way.

In einer eben im Druck befindlichen Arbeit¹ berichteten wir u. a. über die Umsetzung von Iminphosphoranen mit Acylazid bzw. Acylchloriden und NaN_3 . Die erhaltenen Ergebnisse¹ veranlaßten uns, auch

¹ 23. Mitt.: E. Zbiral und J. Stroh, Ann. Chem. **725**, 29 (1969).

β -Oxophosphorylene der allgemeinen Struktur **1** mit Acetylazid bzw. CH_3COCl und NaN_3 umzusetzen. Wir erwarteten (vgl. Schema 1) die Entstehung von β -Azidovinylcarbonylverbindungen des Typs **2** und **3**.

Schema 1



R_1	R_2	1	4	5
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1a	4a	5a
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	1b	4b	5b
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1c	4c	5c
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1d	4d	5d
Cyclobutyl	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1e	4e	5e
OC_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1f	4f	5f
R_1	R_2	2*		
	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	2g		
OC_2H_5	CH_3	2h		
OC_2H_5	CH_3	2h'		
OH	CH_3	2i		

Einfache β -Azidovinylketone, $\text{RCOCH}=\text{CHN}_3$, werden bekanntlich durch Umsetzung von β -Chlorvinylketonen $\text{RCOCH}=\text{CHCl}$ mit NaN_3 gewonnen². Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht zur Darstellung strukturell komplizierter-

* Die entsprechenden Produkte **2a—2f** bzw. **3a—3f** (vgl. Ausführung auf S. 3) wurden nicht isoliert.

² A. Nesmeyanov und M. Rybinskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 816 (1962); Chem. Abstr. **58**, 3408d (1963).

ter β -Azidovinylketone und auch nicht zur Gewinnung von β -Azido-acryl-esterverbindungen. Die Synthese der letzteren ist erst kürzlich gelungen³.

Der von uns erwartete Reaktionsweg wird aber nur gelegentlich beschritten (vgl. die Verbindungen **2g** und **2h**, S. 1441 bzw. 1444). Die Hauptreaktion ist vielmehr die Umsetzung des Phosphorylens mit dem terminalen elektrophilen N des Acetylazids. Dabei entstehen, wie man aus Schema 1 entnehmen kann, in übersichtlicher Weise N-Acyltriazole **4**, und zwar können bei der destillativen Aufarbeitung die drei möglichen N-Acetyl-triazole (**4**) ins Gleichgewicht treten. Wir beobachteten immer mehrere Substanzen mit ähnlichem R_f -Wert bei der chromatographischen Überprüfung auf der Dünnschicht. Diese geben sich durch die bei hohen Wellenzahlen (1740—1760 cm^{-1}) liegenden CO-Banden zu erkennen⁹. Auch die NMR-Spektren entsprechen den Erwartungen⁴. Durch Verseifung lassen sich aus den N-Acetylverbindungen die einheitlichen 4-R₁-5-R₂-1,2,3-Triazole **5** gewinnen*.

Als Begleiter von **4** scheinen in einer Menge von etwa 10% die oben erwähnten Azide **2** und **3** auf, wie eine Abschätzung der Intensität der Azidbanden ergibt. Die Verbindungen **2** und **3** sind erwartungsgemäß nach der alkalischen Verseifung nicht mehr aufzufinden; sie verschwinden auch bei der Chromatographie an Kieselgel. Hierbei werden sie vielleicht durch Umsetzung mit dem im Gel enthaltenen Wasser in 1,3-Dicarbonylverbindungen umgewandelt⁵.

Da das C-Gerüst des eingesetzten β -Oxophosphorylens leicht und übersichtlich aus den Teilelementen R₁COCl, R₂CH₂Br und Triphenylphosphin dargestellt werden kann⁶, bietet sich hier eine verallgemeinerungsfähige Möglichkeit zur Darstellung von 4-R₁-5-R₂-1,2,3-Triazolen an. Es handelt sich im Prinzip um eine Erweiterung der von *Harvey* angegebenen Darstellung von monosubstituierten 1,2,3-Triazolen aus unverzweigten β -Oxophosphorylenen, (C₆H₅)₃P=CHCOR, und Tosylazid⁷. Die von uns gefundene Reaktion gleicht in ihrem Wesen sehr der Diazogruppenübertragung⁸ in ihrer ersten Reaktionsphase, bei der allerdings als Säureazid immer das Tosylazid verwendet wurde⁸.

* Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von *G. L'abbé* und *H. J. Bestmann* (Tetrahedron Letters **1969**, 63), derzufolge 1,2,3-Triazole auch durch Umsetzung von β -Oxophosphorylenen mit Azidoameisensäureester gebildet werden.

³ *G. R. Harvey* und *K. W. Ratts*, J. Org. Chem. **31**, 3907 (1966).

⁴ *L. Birkofer* und *P. Wegner*, Chem. Ber. **99**, 2515 (1966).

⁵ *A. E. Pohland* und *W. E. Benson*, Chem. Rev. **1966**, 179.

⁶ *H. J. Bestmann* und *B. Arnason*, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).

⁷ *G. R. Harvey*, J. Org. Chem. **31**, 1587 (1967).

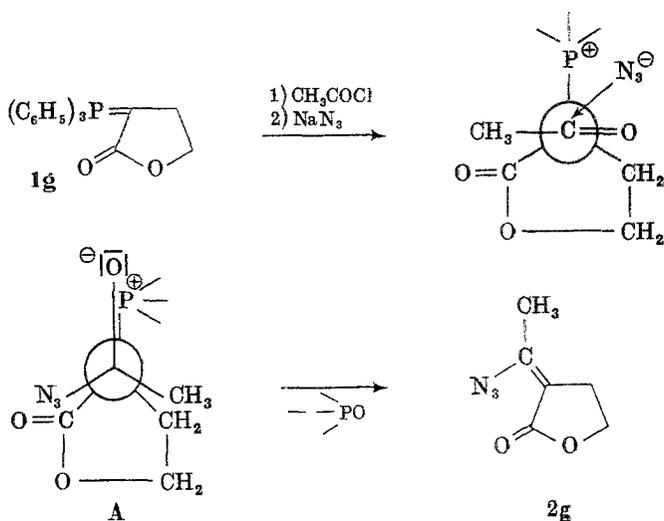
⁸ *M. Regitz*, Angew. Chem. **79**, 786 (1967).

⁹ *R. Hüttel* und *J. Kratzer*, Chem. Ber. **92**, 2014 (1959).

Wie man aus Schema 1 entnehmen kann, können die eingesetzten β -Oxophosphorylene auch Doppelbindungen oder den Vierring enthalten. Bemerkenswert ist, daß bei Einsatz eines Äthoxycarbonylphosphorylens, wie Beispiel **1f** zeigt, die Möglichkeit zum Aufbau von Äthoxytriazolen besteht.

Setzt man hingegen das Lacton-phosphorylen **1g** zuerst mit CH_3COCl und anschließend mit NaN_3 um, so wird die eingangs erwähnte zweite Reaktionsmöglichkeit, nämlich die Bildung einer β -Azidovinylcarbonylverbindung **2g** verwirklicht. Analytische und spektrale Daten (vgl. exper. Teil) stehen mit der angegebenen Konstitution im Einklang.

Schema 2



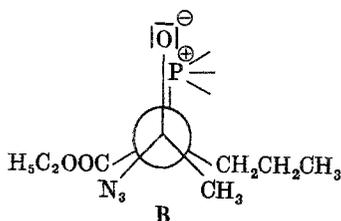
Die konfigurative Zuordnung für **2g** nehmen wir auf Grund folgender Kriterien vor:

1. Als energetisch begünstigtestes Konformerer ist jenes anzusehen (vgl. Schema 2), in welchem die beiden CO-Gruppen wegen der Dipol—Dipol-Wechselwirkung maximale Distanz aufweisen¹⁵.

2. Die Angriffsrichtung des Azid-ions wird durch die *Coulombsche* Wechselwirkung mit dem positiven Phosphor — hier kann es bis zur Bildung eines Kontakt-ionenpaares¹⁶ kommen — bestimmt. Dabei entsteht das Betain **A**, welches in Phosphinoxid und **2g** zerfällt.

Als wir aber, von diesem Ergebnis ausgehend, auch das Äthoxycarbonylphosphorylen **1f** zuerst mit CH_3COCl und anschließend mit NaN_3 umsetzten, erhielten wir die erwartete (zu **2** analoge) β -Azidoverbindung **2f** nur in sehr geringer Menge. Dies entnimmt man dem

Betainzerfall^{11, 12} unterliegen. Der hier formulierte Prozeß konnte ohne Schwierigkeit durch ein einfaches Kreuzungsexperiment nachgewiesen werden. Wir führten zuerst mit CH_3COCl die C-Acylierungsreaktion durch, setzten dann NaN_3 und Isobuttersäureazid zu und hatten, wenn Rückbildung des Phosphor-ylens durch reversiblen Betainzerfall erfolgt, eine Reaktion desselben nicht nur mit dem CH_3CON_3 , sondern auch mit dem konkurrierenden Säureazid zu erwarten, selbst dann, wenn eine stereochemische Benachteiligung für letzteres besteht. Das ist in der Tat der Fall. Wir erhielten etwa 33% N-Isobutyryl- neben 60—70% N-Acetyl-triazolderivat. Dies läßt sich aus dem NMR-Spektrum ohne Schwierigkeit entnehmen.



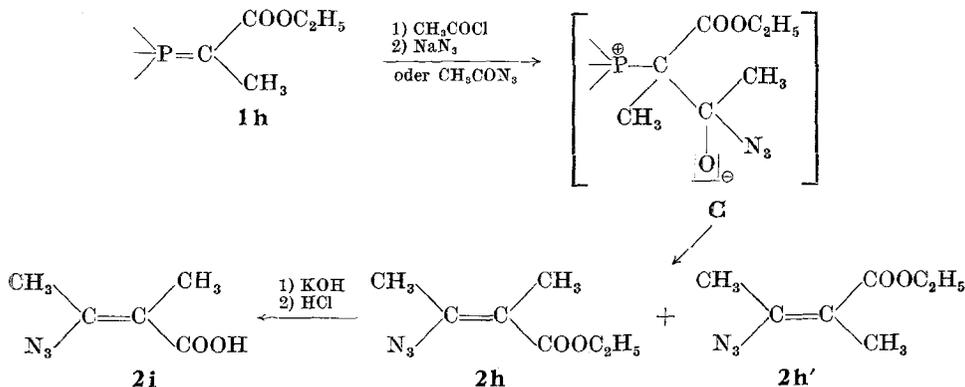
Dieses unterschiedliche Verhalten zweier konstitutionell analoger Phosphor-ylene läßt sich plausibel erklären, wenn man die beiden, für die Phosphinoxydabspaltung in Frage kommenden Konformeren **A** und **B** betrachtet. Beim Betain **A** (vgl. S. 1441) liegt sicherlich durch die vorgegebene Ringgeometrie eine geringere sterische Behinderung zwischen den Alkylresten vor als beim Betain **B**. Diese sterische Benachteiligung von **B** gegenüber **A** scheint ausschlaggebend dafür zu sein, daß an Stelle der energetisch und entropisch aufwendigen Abspaltung¹² von Triphenylphosphinoxyd der Fragmentierungsprozeß der reversiblen Betainspaltung hinsichtlich der Aktivierungsparameter günstiger abschneidet.

Ein weiteres Experiment, bei welchem sich nun an Stelle der Propylgruppe in **B** am α -C-Atom eine CH_3 -Gruppe befand, bestätigte die prinzipielle Brauchbarkeit dieser Vorstellung. Die geringere sterische Behinderung zwischen den beiden CH_3 -Gruppen begünstigt nun wieder die Abspaltung von Phosphinoxyd aus **C**, so wie das bei **A** der Fall ist, so daß der reversible Betainzerfall zurücktritt.

¹¹ A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, p. 165, Academic Press, 1966; H. O. House und G. H. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **26**, 4278 (1961); H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **95**, 1894 (1962); R. Ketcham, D. Jambalkar und L. Martinelli, *J. Org. Chem.* **27**, 4666 (1962); M. Schlosser und K. F. Christmann, *Ann. Chem.* **708**, 12 (1967).

¹² A. J. Speziale und D. E. Bissing, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3878 (1963).

Bei Umsetzung von **1h** mit $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{NaN}_3$ entsteht fast ausschließlich ein Gemisch von **2h** und **2h'**, in dem **2h** (ca. 80%) dominiert. Bemerkenswert ist, daß hier auch das Acetylazid fast ausschließlich als acylierendes Reagens in Erscheinung tritt. Für die konfigurative Zuordnung von **2h**, welche *Harvey* nicht vorgenommen hat³, legen wir ähnliche Überlegungen, wie für **2g** zugrunde.



Die spektralen Daten von **2h** stimmen mit den angegebenen³ Werten überein. Von **2h'** nehmen wir an, daß es das geometrische Isomere zu **2h** ist. Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung, daß **2h'** als stark polare Verbindung bei der Chromatographie langsamer wandert als **2h** und daß das IR-Spektrum von **2h'** zwar sehr ähnlich mit dem von **2h** ist, aber doch deutliche Unterschiede aufweist (vgl. exper. Teil).

Besonders hervorzuheben ist, daß **2h** sich ohne Zerstörung der Vinylazidanordnung mit methanol. KOH zur freien Säure **2i** (Zers. 116—119°) verseifen läßt, während sonst die β -Azidovinylketone sehr rasch durch Nucleophile abgebaut werden⁵ (vgl. oben).

Bei den β -Oxophosphorylenen führt die Variante $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{NaN}_3$ gegenüber der eingangs berichteten Umsetzung mit CH_3CON_3 ebenso zu den N-Acyltriazenen **4**, obgleich hier ein anderer Reaktionsweg wahrscheinlich ist. Bekanntlich unterliegen β -Oxophosphorylene mit Acylchloriden einer O-Acylierung¹³. Das auf diese Weise entstehende β -Acetoxivinylphosphoniumsalz nimmt in einer *Michaeladdition* das Azidion auf¹⁴. Nach Cyclisierung des β -Azido-ylids und Wanderung des Acylrestes zum N ist Zerfall in Phosphinoxid und **4** zu erwarten.

Die Reaktion versagt bei β -Oxophosphorylenen **1**, die durch Heteroatome substituiert sind ($\text{R}_2=\text{Cl}, \text{OR}, \text{SR}$). So sind 4,5-Dialkoxytriazenole

¹³ P. A. Chopard, R. J. G. Searle und F. H. Devitt, J. Org. Chem. **30**, 1015 (1965).

¹⁴ M. Rasberger und E. Zbiral, Mh. Chem. **100**, 64 (1969); E. Zbiral, M. Rasberger und H. Hengstberger, Ann. Chem. 1969, im Druck.

aus $(C_6H_5)_3P=C(OR)COOC_2H_5$ ($R=CH_3, C_6H_5$) nicht zugänglich. In α -Chlor- α -acetylmethyltriphenylphosphoran wird bei der Umsetzung mit CH_3CON_3 lediglich das Cl durch H ersetzt.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der J. R. Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

Die Analysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien von Herrn Dr. J. Zak (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Wien) und Herrn H. Bieler (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien) durchgeführt.

Die NMR-Spektren verdanken wir Fr. H. Jager und Fr. H. Martinek.

Experimenteller Teil

Die Hochvakuumdestillationen wurden im Kugelrohr im Luftbad durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Schmelzpunktmikroskop gemessen und sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrographen mit 60 MHz aufgenommen (*TMS* als innerer Standard). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 in CH_2Cl_2 (wenn nicht anders angegeben). Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgelplatten (Merck Kieselgel HF₂₅₄) durchgeführt und die Substanzen durch UV-Licht sichtbar gemacht.

Darstellung von **2 g**

14 g (0,0405 Mol) **1 g** in 100 ml absol. CH_2Cl_2 wurden mit 3,5 g (0,0446 Mol) CH_3COCl 2 Stdn. stehengelassen. Dann wurde nach Zugabe von 3,5 g (0,054 Mol) NaN_3 60 Stdn. gerührt, hierauf vom Bodenkörper abfiltriert und das dunkelbraunrote Filtrat im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit Äther digeriert und ergab einen gelben Ätherauszug. Die ungelösten Anteile wurden in der Wärme in Benzol gelöst, mit verd. HCl mehrmals durchgeschüttelt, die Benzolphase mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Dieser Rückstand wurde mit Äther digeriert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden nach Verdampfen des Äthers bei 60–95° Badtemperatur und 0,005 Torr destilliert; 2,6 g (42%) gelbes Destillat.

Das IR-Spektrum (liquid film) zeigt eine schwache Azidbande bei 2155 cm^{-1} und eine starke bei 2110 cm^{-1} , ebenso eine schwache C=O-Bande bei 1765 cm^{-1} und eine starke bei 1740 cm^{-1} .

DC (Benzol—Aceton 9 : 1) 1 Hauptsubstanz mit $R_f = 0,5$ (**2 g**), 1 Nebenprodukt mit $R_f = 0,44$ (wahrscheinlich das geometrisch Isomere zu **2 g**), Spuren von Verunreinigungen.

Zur Isolierung von **2 g** wurde 1 g Rohprodukt auf eine Kieselgelsäule ($\varnothing = 2\text{ cm}$) (50 g Kieselgel, Merck 0,05–0,2 mm) aufgetragen und mit Benzol—Aceton 9 : 1 eluiert. Wir erhielten 0,7 g kristallines **2 g**, Schmp. 52–53° (*P.A.*).

IR-Spektrum: Azidbande bei 2110 cm^{-1} , C=O-Bande bei 1745 cm^{-1} .

¹⁵ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 448, Verlag Chemie, 1962.

¹⁶ G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **80**, 559 (1968).

NMR-Spektrum: CH_2 Triplett bei $\delta = 4,32$ ppm ($J = 7,5$ Hz), CH_2 Quartett—Triplett $\delta = 2,9$ ppm ($J = 7,5$ Hz, $J = 2$ Hz), CH_3 Triplett bei $\delta = 2,55$ ppm ($J = 2$ Hz).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 47,05, H 4,61, N 27,44.
Gef. C 47,13, H 4,56, N 27,40.

Darstellung von **2 h**

12 g (0,033 Mol) Phosphorylen **1 h** in 100 ml absol. CH_2Cl_2 wurden mit 2,6 g (0,033 Mol) CH_3COCl eine halbe Stde. stehengelassen; dann wurden 6 g (0,092 Mol) NaN_3 zugegeben und 3 Tage gerührt. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert, das Filtrat im Vak. eingedampft und der Rückstand zur Abtrennung der Hauptmenge des Phosphinoxids mehrmals mit Äther digeriert. Nach Verjagen des Äthers wurden 2,3 g (46,6%) gelbes Öl (**D**) bei 0,01 Torr und einer Badtemperatur von 60—65° destilliert. Die *DC* (Benzol—Aceton 9:1) zeigte zwei Substanzen an, eine Hauptmenge mit $R_f \sim 0,7$ (**2 h**) und eine Nebenmenge mit $R_f \sim 0,6$ (**2 h'**). Aus einer Abschätzung der Fleckengröße ergab sich ein Mengenverhältnis der Strukturen **2 h** und **2 h'** von etwa 80:20.

Zu denselben Substanzen gelangten wir auch durch Umsetzung von 12 g (0,033 Mol) **1 h** mit einer Lösung von Acetylazid [aus 2,6 g (0,033 Mol) CH_3COCl mit 6 g NaN_3 in 100 ml absol. CH_2Cl_2 durch 16stdg. Rühren]. Nach vier Tagen Stehen wurde mit H_2O und wäfr. NaHCO_3 durchgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel im Vak. befreit. Weitere Aufarbeitung wie oben, Ausb. an Rohdestillat (**D**) 40,5%.

Chromatographische Isolierung von **2 h** und **2 h'**

0,75 g **D** wurden an 75 g Kieselgel (Merck 0,05—0,2 mm) chromatographiert (Säulendurchmesser 2 cm, Elutionsmittel Benzol—Aceton 9:1, Fraktionen zu 5—10 ml). Dabei konnte **2 h** und nach einer Mischfraktion (etwa 30 ml) auch das Isomere **2 h'** als Reinsubstanz isoliert werden. Die beiden Substanzen zeigten im IR ähnliche Spektren.

2 h 2115 cm^{-1} 1698 cm^{-1} 1185 cm^{-1} 1085 cm^{-1}
2 h' 2110 cm^{-1} 1710 cm^{-1} 1195 cm^{-1} 1095 cm^{-1}

2 h $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 49,69, H 6,55, N 24,84.
Gef. C 50,02, H 7,00, N 25,20.

Darstellung von **2 i**

1,3 g **D** wurden in CH_3OH gelöst und mit 1,5 g fester KOH versetzt, 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, danach das Methanol im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit H_2O aufgenommen. Nach Ansäuern mit verd. HCl (pH = 2), Extraktion mit Äther (12 Stdn.) und Trocknen der Ätherphase über Na_2SO_4 resultierten 0,54 g (50%) kristallines **2 i**. Zers. 116—120° (aus *PA*).

2 i entwickelte mit wäfr. NaHCO_3 stürmisch CO_2 . Im IR breite Bande bei 2920 cm^{-1} , Azidbande bei 2110 cm^{-1} , Carbonylbande bei 1678 cm^{-1} .

NMR: CH_3 -Signale bei $\delta = 1,87$ und 2,48 ppm (in CDCl_3).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 42,55, H 5,00, N 29,78.
Gef. C 42,43, H 4,91, N 29,65.

Darstellung der N-Acyltriaazole 4

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Es wurden jeweils 2 g (0,0255 Mol) CH_3COCl mit 2 g (0,031 Mol) NaN_3 in etwa 70 ml absol. CH_2Cl_2 12 Stdn. unter Rühren zur Reaktion gebracht und anschließend 0,01 Mol des entsprechenden Phosphor-ylen **1** zugesetzt. Nach mehreren Tagen (vgl. die Reaktionszeiten für die einzelnen Beispiele) wurde mit H_2O aufgenommen, mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mehrmals mit Äther digeriert; nachdem das auskristallisierte $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ abfiltriert worden war, wurde die Ätherlösung eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 0,005 Torr destilliert (Badtemp. zwischen 60 und 130°). Wir erhielten zunächst ein Rohdestillat von **4**, das nochmals einer Destillation im Kugelrohr bei 0,005 Torr unterworfen wurde.

Spezielles

Darstellung von 4 a

0,01 Mol **1 a**, Reaktionszeit 19 Tage. Hier erwies sich eine spezielle Aufarbeitung als zweckmäßig. Die mit Wasser gewaschene, getrocknete CH_2Cl_2 -Lösung wurde im Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Benzol gelöst und diese Lösung mit verd. HCl gut durchgeschüttelt, um nicht-umgesetztes Ausgangsmaterial als Phosphoniumsalz zu entfernen. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Weitere Aufarbeitung wie oben. Man isolierte 1,4 g (72%) Rohdestillat, welches bei neuerlicher Destillation (0,005 Torr) bei einer Badtemperatur von 60–70° überging.

Darstellung von 4 b

0,01 Mol **1 b** wurden schon nach 2 Stdn. zur Mischung aus 2 g CH_3COCl und 2 g NaN_3 in 70 ml absol. CH_2Cl_2 zugegeben. Reaktionszeit 6 Tage. Spezielle Aufarbeitung wie bei **4 a**. Wir erhielten 1,35 g (81%) **4 b** bei 0,01 Torr und 50–60° Badtemperatur.

Darstellung von 4 c

0,01 Mol **1 c**, Reaktionszeit 3 Tage. Wir erhielten 0,9 g (46,5%) Rohdestillat und nach nochmaliger Destillation bei 0,002 Torr und 70–80° Badtemperatur 0,76 g (40%) **4 c** als farbloses Öl.

Darstellung von 4 d

Hier gelangten 0,005 Mol **1 d**, 0,4 g CH_3COCl und 0,7 g NaN_3 zur Reaktion. Reaktionszeit 4 Tage unter Rückfluß. Wir erhielten 0,3 g (27%) **4 d** als gelbes Öl bei 0,001 Torr und 100–130° Badtemp.

Darstellung von 4 e

0,01 Mol **1 e**, Reaktionszeit 3 Tage. Wir erhielten 1,45 g (73%) **4 e** als hellgelbes Öl bei 0,005 Torr und 80–90° Badtemp.

Darstellung von 4 f

0,077 Mol **1 f**, Reaktionszeit 5 Tage. Wir erhielten 13,6 g (89,7%) **4 f** als hellgelbes Öl bei 0,005 Torr und 60–70° Badtemp. (Dest. im Baronikölbchen.)

Die N-Acyltriazoale **4 a**—**4 f** wurden alle als Öl isoliert und erwiesen sich für die Weiterreaktion als rein genug. Im IR scheinen immer die charakteristischen CO-Banden bei 1750—1740 cm^{-1} auf.

Darstellung der 4-R₁-5-R₂-1,2,3-Triazole (**5**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die entsprechenden N-Acyltriazoale **4** wurden in Methanol gelöst und mit 10proz. methanol. KOH 1 Stde. unter Rückfluß verseift. Das Lösungsmittel wurde dann im Vak. abdestilliert und der trockene Rückstand in Wasser gelöst. Die wäßr. Lösung wurde mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das so gewonnene Rohprodukt wurde entweder durch Destillation im Hochvak. oder durch Umkristallisieren gereinigt.

Alle Produkte **5** wurden mittels DC (Laufmittel Benzol—Aceton 9 : 1) überprüft und erwiesen sich als einheitlich. IR- und NMR-Spektren entsprachen den Erwartungen. Typisches breites Signal für NH bei 3160 cm^{-1} .

Darstellung von **5 a**

2 g **4 a** wurden verseift; das Rohprodukt reinigten wir durch chromatographische Trennung auf einer Kieselgelsäule (70 g Kieselgel 0,05—0,2 mm, Elutionsmittel Benzol—Aceton 9 : 1) und erhielten 0,73 g **5 a**. Das Produkt ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; da es sich nicht umkristallisieren ließ, konnten wie nur einen Rohschmp. (41—54°) bestimmen. Ausb. 69%.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 62,70, H 9,81, N 27,45.
Gef. C 62,83, H 9,94, N 27,49.

Darstellung von **5 b**

Reinigung durch Hochvakuumdestillation (50—60°/0,001 Torr). Schmp. 58—67° (auf Ton abgepreßt), 63—67° (*P*Ä), Ausb. 60%.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 57,57, H 8,86, N 33,57.
Gef. C 57,89, H 8,98, N 33,25.

Darstellung von **5 c**

Reinigung durch Hochvakuumdestillation, Schmp. 80—81° (*P*Ä), Ausb. 75,6%.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 63,54, H 8,67, N 27,79.
Gef. C 63,05, H 8,36, N 28,71.

Darstellung von **5 d**

Reinigung durch Hochvakuumdestillation (100—110°/0,01 Torr), glasiges Öl, nicht kristallin, Ausb. 55%; dünnschichtchromatographisch einheitlich.

Darstellung von **5 e**

Reinigung durch Umkristallisieren aus wenig *P*Ä; Schmp. 91—93°, Ausb. 98%.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. C 65,42, H 9,15, N 25,43.
Gef. C 65,92, H 9,03, N 24,65.

Darstellung von 5 f

Reinigung durch Hochvakuumdestillation (85—95°/0,015 Torr), farbloses Öl, gaschromatographisch einheitlich, Ausb. 60%.

$C_7H_{13}N_3O$. Ber. C 54,17, H 8,44, N 27,08.
Gef. C 53,40, H 8,03, N 26,43.