

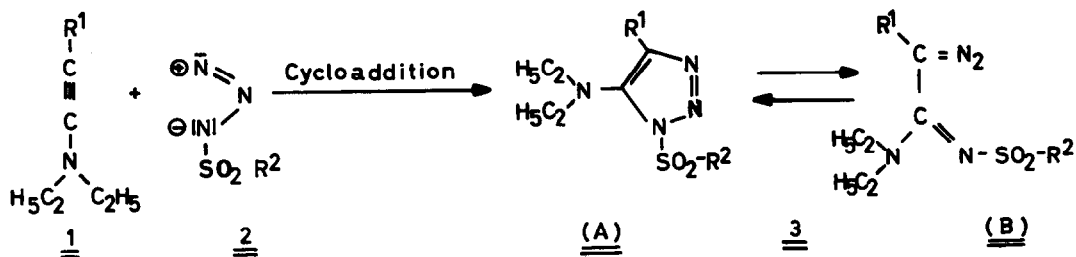
ÜBER DAS 5-AMINO-TRIAZOL/DIAZOAMIDIN-GLEICHGEWICHT (1)

M.Regitz und G.Himbart

Institut für Organische Chemie der Universität, 66 Saarbrücken 11, Deutschland

(Received in Germany 8 May 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

Benzoylazid (2) sowie Arylazide (2,3) gehen mit Inaminen (4) (3+2)-Cycloaddition zu 5-Amino-triazolen ein; die Orientierung ist spezifisch und entspricht der der Enamine, d.h. der endständige Azid-Stickstoff wird an den elektronenreichen β -Kohlenstoff gebunden. Additionen mit Sulfonylaziden sollten Aufschluss über die Existenz eines möglichen 5-Amino-triazol/Diazoamidin-Gleichgewichtes (z.B. 3, A \rightleftharpoons B) geben.



Diäthylamino-methyl(bzw. phenyl)-acetylen (1) addiert in Äther oder Chloroform Sulfonylazide (2) glatt zu 1:1-Verbindungen (3, R^1 und R^2 s. Tabelle 1). Sie liegen in kristallinem Zustand - abhängig von R^2 - als reine Triazole (A, 3a-f) vor oder enthalten mehr oder minder hohe Anteile des isomeren Diazoamidins.

Tabelle 1. Cycloaddition von Sulfonylaziden (2) an Inamine (1) — Amino-triazol/
Diazoamidin-Gleichgewichte

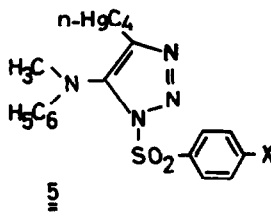
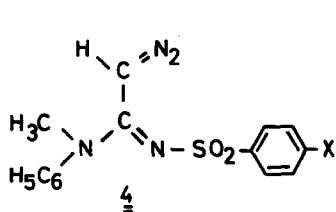
$\underline{2}$	R^1	R^2	Schmp. bzw. Zers.-P. [°C]	Farbe	IR (KBr) $\nu_{C=N_2}$ (\underline{B}) [cm^{-1}]	NMR (CDCl ₃) (Äthyl) [ppm] δ_{CH_3} \underline{A} \underline{B}	Gleichgewicht (CDCl ₃ , 40°) $\% \underline{A}$ $\% \underline{B}$		
\underline{a}	CH ₃	Mesityl	130 - 132	farblos	-	0.80	1.10	96	4
\underline{b}	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	53 - 55	farblos	-	0.83	1.12	92	8
\underline{c}	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	47 - 49	farblos	-	0.83	1.13	78	22
\underline{d}	CH ₃	CH ₃	48 - 50	farblos	-	1.05	1.22	62	38
\underline{e}	CH ₃	C ₆ H ₅	85 - 87	farblos	-	0.79	1.10	60	40
\underline{f}	CH ₃	Naphthyl-(α)	85 - 87	farblos	-	0.58	0.99	47	53
\underline{g}	CH ₃	C ₆ H ₄ -Cl-(p)	57 - 59	farblos	2054(s)*)	0.87	1.13	30	70
\underline{h}	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	95 - 96	orange	2075	-	1.13	-	100
\underline{i}	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(o)	75 - 77	gelb	2068, 2045	-	1.14	-	100
\underline{j}	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(m)	60 - 61	gelb	2069, 2048	-	1.16	-	100
\underline{k}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)	79 - 80	farblos	2080(s)*)	0.89	1.12	5	95**)
\underline{l}	C ₆ H ₅	Mesityl	58 - 59	farblos	2050(s)*)	0.96	1.10	5	95**)
\underline{m}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(p)	98 - 99	rot	2068	-	1.13	-	100
\underline{n}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(m)	75 - 76	rot	2038	-	1.17	-	100

*) (s) = schwach

**) Geschätzte Werte, da die Triplets von \underline{A} und \underline{B} überlagert sind.

(B, 3g-n) (5), wie Diazoabsorption im IR-Spektrum zeigt (s. Tabelle 1). Sieht man von den NO₂-substituierten Addukten 3h-j, m und n ab, die ausschliesslich in der offenen Diazoform (B) vorliegen (s. Tabelle 1), so zeigen alle anderen Verbindungen (3a-g, h und l) echte Gleichgewichte gemäss A \rightleftharpoons B, die NMR-spektroskopisch an Hand der CH₃-Tripletts ($J \cong 7$ Hz) der Diäthylamino-Gruppe bestimmt wurden. Elektronenanziehende Substituenten in R² wirken sich zugunsten des Diazoamidanteiles aus.

Für die Triazolring-Spaltung ist offenbar auch die Substitution am β -Kohlenstoff des Inamins von Bedeutung, wie die Azid-Addukte 4 und 5 zeigen. Für beide lässt sich IR- und NMR-spektroskopisch (CHCl₃ bzw. CDCl₃) kein Gleichgewichtspartner finden (spektroskopische Daten für 4 s. Tabelle 2).



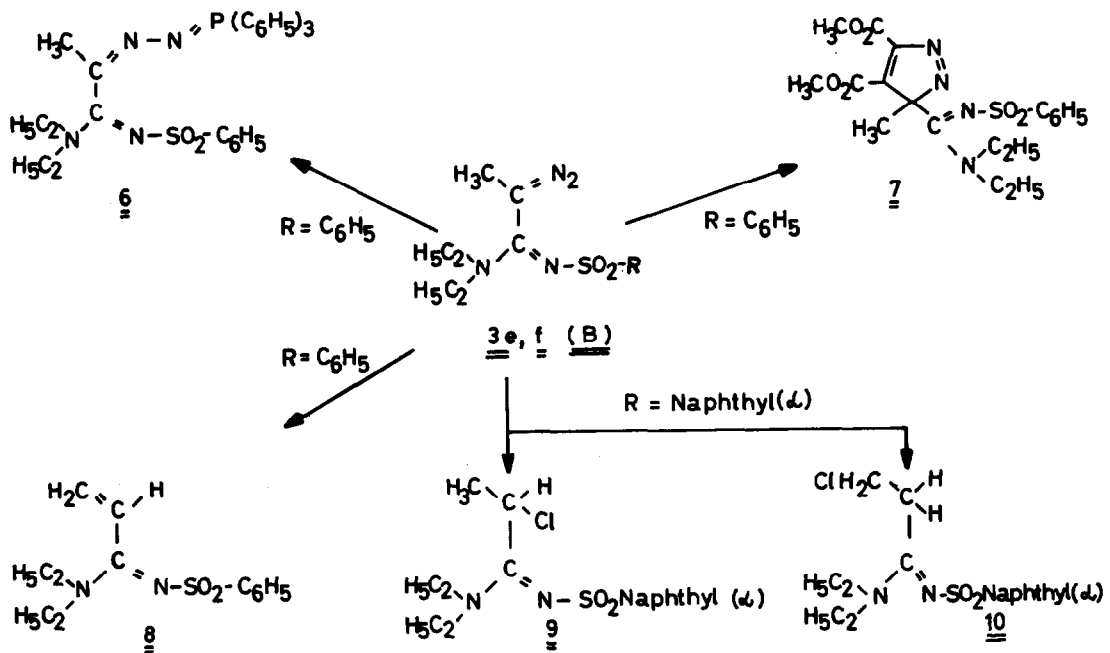
a: X = CH₃ (Schmp. 61-63°)
b: X = OCH₃ (Schmp. 64-66°)
c: X = NO₂ (Schmp. 126-127°)

Tabelle 2. [N-Methyl-N-phenyl-N'arylsulfonyl-guanyl]-diazomethane [4a-c]

<u>4</u>	X	Schmp. [°C]	Farbe	IR(CHCl ₃) CN ₂ [cm ⁻¹]	NMR(CDCl ₃) [ppm]	
					CH	CH ₃
<u>a</u>	CH ₃	110 - 112	gelb	2103	5.83	3.36
<u>b</u>	OCH ₃	95 - 97	gelb	2103	5.85	3.36
<u>c</u>	NO ₂	154 - 156	gelb	2104	5.75	3.38

Die Lösungsmittelabhängigkeit des 5-Amino-triazol/Diazoamidin-Gleichgewichtes wurde exemplarisch für 3f untersucht (40°, 15-20proz. Lösung; CCl₄, CS₂ und CH₃OH 5proz. Lösung). Der Diazoamidin-Gehalt (B) steigt in der Reihenfolge CCl₄ (36 %), CS₂ (40 %), CD₃COCD₃ (43 %), Dioxan (43 %), C₆H₅CN (49 %), Pyridin (51%), CDCl₃ (53 %), CD₃NO₂ (59 %) und CH₃OH (64 %); auffallend ist der hohe Anteil an ringoffenem Isomerem in polaren und protischen Solventien.

Die Reaktivität des 5-Amino-triazol/Diazoamidin-Systems wird durch die N_2 -Gruppe bestimmt: So liefert 3e, das in festem Zustand fast ausschliesslich und in Lösung ($CDCl_3$) noch überwiegend als Triazol (A) vorliegt, mit Triphenylphosphin das Phosphazin 6 und mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester das Cycloaddukt 7. Mit Eisessig entsteht unter N_2 -Verlust das Acrylsäure-amidin 8, während 3f mit Salzsäure neben der erwarteten Insertionsverbindung 9 noch deren Isomeres 10 liefert.



Fussnoten

- (1) XII.Mitteilung über Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden; XI.Mitteilung: M.Regitz, J.Hocker und B.Weber, Angew.Chem. 82 (1970), im Druck.
- (2) R.Fuks, R.Buijle und H.G.Viehe, Angew.Chem. 78, 594 (1966); Angew.Chem. internat. Edit. 5, 585 (1966).
- (3) G.Himbert, Diplomarbeit Universität Saarbrücken 1969.
- (4) Zusammenfassung: H.G.Viehe, Angew.Chem. 79, 744 (1967); Angew.Chem.internat. Edit. 6, 767 (1967).
- (5) Intensive Diazobanden (3h-j, m und n) schliessen geringe Anteile Triazol nicht aus.