

RAFFAELLO FUSCO, GIUSEPPE BIANCHETTI, DONATO POCAR und RENATO UGO

Versuche im Enamingebiet, VII¹⁾

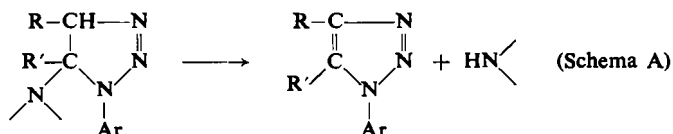
Reaktionen von Arylsulfonylaziden mit Enaminen aus Ketomethylenverbindungen

Aus dem Istituto di Chimica industriale organica dell'Università di Milano

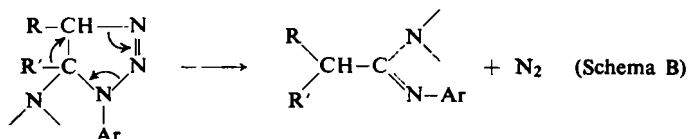
(Eingegangen am 27. Juli 1962)

Die Umsetzung von Enaminen aus Ketomethylenverbindungen mit Arylsulfonylaziden folgt, je nach dem Substitutionstyp, unterschiedlichen Reaktionsschemata, die beschrieben und erörtert werden.

Die Einwirkung aromatischer Azide auf Enamine führt primär zu häufig im reinen Zustand isolierbaren Triazolin-Additionsprodukten^{2,3)}, die anschließend zwei verschiedenen Umwandlungen unterliegen können. Gewöhnlich spalten die genannten Triazoline bei Einwirkung von Säuren oder auch beim Erhitzen ein Mol. Amin zu Triazolen ab:



In bestimmten Fällen beobachteten wir jedoch einen anderen Reaktionsverlauf; unter Wanderung des Substituenten R' aus der 5- in die 4-Stellung des Triazolrings und Abspaltung von Stickstoff bildeten sich Amidine gemäß Schema B:



Dieses zweite Schema wird immer dann realisiert (unabhängig von den in Ar vorhandenen Substituenten), wenn man von Enaminen aus Aldehyden ausgeht (R' = H). Auch die aus Enaminen von cyclischen Ketonen mit *p*-Nitro-phenylazid erhaltenen Additionsprodukte, die normalerweise unter Einwirkung von Säuren nach Schema A Triazole liefern, zerfallen beim Erhitzen gemäß Schema B.

Arylazide, die im Ring elektronenanziehende Gruppen enthalten (wie zum Beispiel 2,4-Dinitro-phenylazid), oder Arylsulfonylazide reagieren gleichfalls auch bei 0° mit den Enaminen energisch nach Schema B: Unter N₂-Abspaltung entstehen Umlagerungsprodukte der infolge ihrer Unbeständigkeit nicht isolierbaren Addukte.

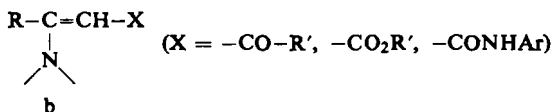
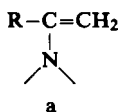
Vorliegende Mitteilung befaßt sich mit zwei unerwarteten Umsetzungen zwischen einigen Enaminen und Arylsulfonylaziden.

¹⁾ VI. Mitteil.: R. FUSCO, G. BIANCHETTI, D. POCAR und R. UGO, Gazz. chim. ital. **92**, 1040 [1962].

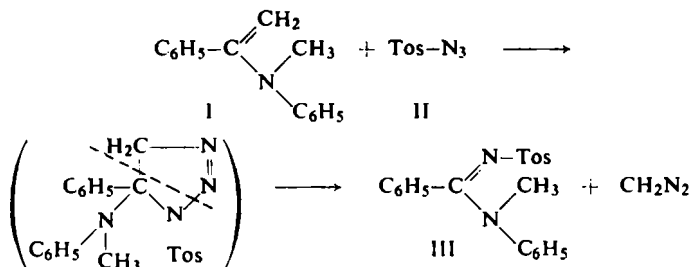
²⁾ R. FUSCO, G. BIANCHETTI und D. POCAR, Gazz. chim. ital. **91**, 849 [1961].

³⁾ R. FUSCO, G. BIANCHETTI und D. POCAR, Gazz. chim. ital. **91**, 933 [1961].

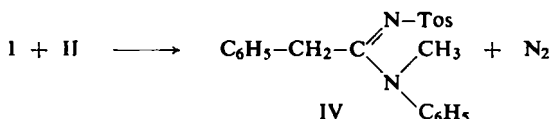
Wir untersuchten zwei Methylenamine der allgemeinen Formel a und einige Enamine aus Ketomethylenverbindungen (β -Ketoaldehyden, β -Diketonen, β -Ketoestern und β -Ketoaniliden) der allgemeinen Formel b:



α -[*N*-Methyl-anilino]-styrol (I) reagiert mit Tosylazid (II) auch bei niedriger Temperatur lebhaft unter Entwicklung von Diazomethan zu *N*-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-tosyl-benzamidin (III):



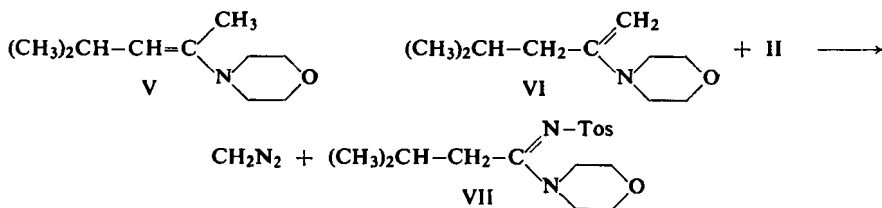
Die nur 40-proz. Ausbeute an Diazomethan (charakterisiert als Benzoesäuremethylester) legte nahe, die Reaktion könne teilweise nach Schema B gemäß folgender Gleichung verlaufen sein:



Das ist nicht der Fall; die Hydrolyse des Reaktionsgemisches lieferte als sauren Anteil ausschließlich Benzoesäure (als Methylester gaschromatographisch identifiziert). Andererseits fanden wir neben Diazomethan auch eine erhebliche Menge Stickstoff und Polymerisationsprodukte, dem Fehlbetrag an Diazomethan entsprechend.

Das Amidin III identifizierten wir durch partielle Hydrolyse zu *N*-Methyl-anilin und *N*-Tosyl-benzamid, identisch mit einem unabhängig synthetisierten Produkt.

Ähnlich verlief die Umsetzung von Tosylazid (II) mit dem Enamin VI zu Diazomethan und *N,N*-[γ -Oxa-pentamethylen]-*N'*-tosyl-isovaleriansäureamidin (VII):

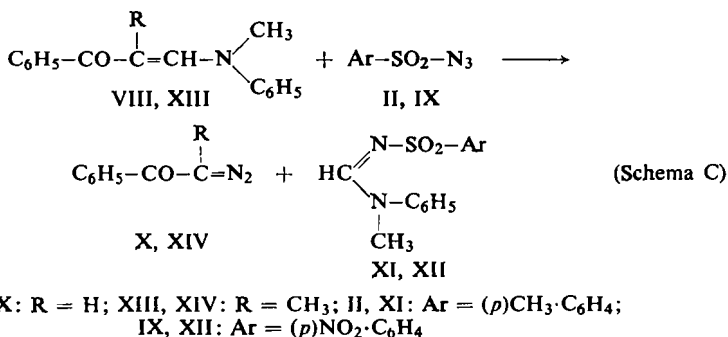


Das Enamin VI, das auch in der tautomeren Form V vorliegen könnte, reagiert auch mit Phenylisocyanat, jedoch in der Methylen-Form¹⁾.

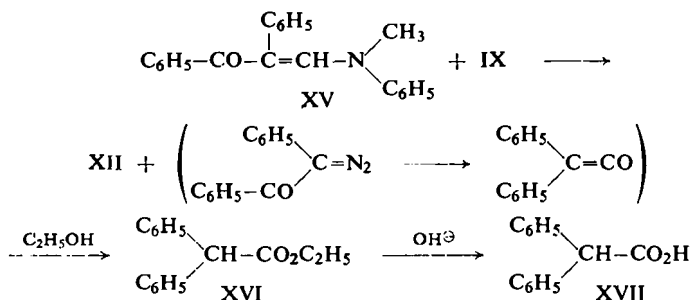
Ähnliche Ergebnisse erzielten wir auch mit einigen Enaminen von Ketomethylenverbindungen.

Das aus Benzoylacetaldehyd und *N*-Methyl-anilin erhaltliche¹⁾ 1-[*N*-Methyl-anilino]-2-benzoyl-äthylen (VIII) lieferte mit den Arylsulfonylaziden II und IX in beiden Fällen zwei Produkte: das erste niedrigschmelzende, leicht zersetzliche reagierte mit Salzsäure unter N₂-Abspaltung und Bildung von ω-Chlor-acetophenon; es handelte sich demnach um Diazoacetophenon (X). Die zweite weniger lösliche Verbindung stellt nach den analytischen Daten ein *N*-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-arylsulfonyl-formamidin (XI bzw. XII) dar; die saure Hydrolyse führte zu Ameisensäure, *N*-Methyl-anilin und Arylsulfamid.

Dem Reaktionsschema C für VIII folgte auch das Enamin XIII, erhältlich aus α-Benzoyl-propionaldehyd und *N*-Methyl-anilin. Mit II und IX entstand wiederum XI und XII sowie ein öliges, nicht kristallisierbares Produkt, das alle Reaktionen des Diazopropiophenons (XIV) aufwies:



Das aus Hydroxymethylendesoxybenzoin und *N*-Methyl-anilin bereitete Enamin XV sollte mit IX zu XII und Diazodesoxybenzoin reagieren. Nach Literaturangaben⁴⁾ zerfällt die letztere Verbindung unter den von uns angewandten Bedingungen (siedendes Chloroform) zu N₂ und Diphenylketen, das Folgereaktionen unterliegen kann. In Äthanol unter N₂-Atmosphäre ließ sich so neben dem Formamidin XII Diphenyl-essigsäure-äthylester (XVI) isolieren, der als Säure (XVII) identifiziert wurde:

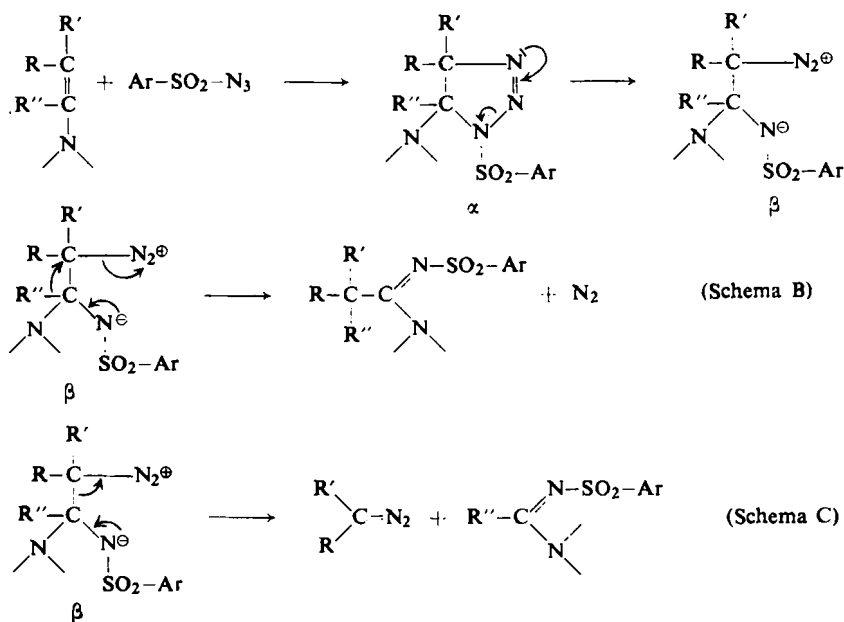


Eine plausible Deutung der bis jetzt erläuterten experimentellen Ergebnisse scheint uns folgendermaßen möglich: Vermutlich bildet sich in allen Fällen primär ein Tri-

⁴⁾ G. SCHROETER, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2346 [1901].

azolin-Additionsprodukt (α), das auf Grund des starken Elektronenzugs der Arylsulfonylgruppe den Triazolinring zum Zwitterion β öffnet.

Die darauffolgende Umwandlung des Diazoniumbetains β scheint von der Natur des Substituenten R abzuhängen: mit R = Alkyl erfolgt unter N_2 -Abspaltung Wanderung von R'' zum Kohlenstoffatom, das die Diazoniumgruppe trägt (Schema B); mit R = H oder $-\text{CO}-\text{R}'''$ findet eine Lösung der C-4–C-5-Bindung statt, unter Bildung von Diazoverbindungen (Diazomethan und Diazoketon) und Amidin (Schema C). Der Grund des unterschiedlichen Verhaltens der nach diesem letzten Schema reagierenden Verbindungen müßte darin gesucht werden, daß das Diazoniumbetain β die Möglichkeit hat, genügend stabile Diazoverbindungen durch Spaltung der C-4–C-5-Bindung zu liefern. Diese sind eben Diazomethan oder noch besser die Diazoketone:

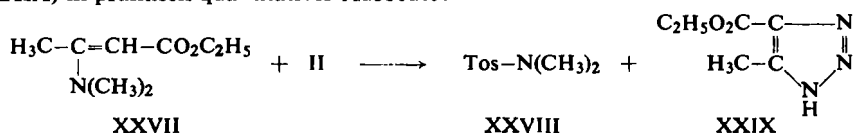


In den folgenden Beispielen haben wir einen weiteren, von den vorhergehenden abweichenden Abspaltungsmechanismus der Triazolin-Additionsprodukte beobachtet, der sich dem Schema C überlagert und manchmal auch vorherrschend werden kann (Schema D).

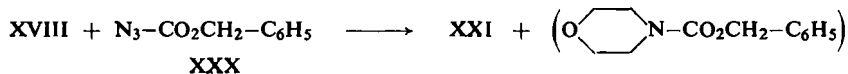
2-Morpholino-1-benzoyl-propen-(1) (XVIII)¹⁾ lieferte bei der Umsetzung mit IX nicht zwei sondern vier Verbindungen; neben Diazoacetophenon (X) und dem erwarteten Arylsulfonylamidin XIX konnten zwei weitere Substanzen isoliert werden, die mengenmäßig die beiden ersten übertrafen. Sie ließen sich als *N*-[*p*-Nitrobenzolsulfonyl]-morpholin (XX) bzw. als 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol (XXI) identifizieren.

Zur Identifizierung des letztgenannten Produktes trug, neben den analytischen Daten, auch eine neue Synthese bei, von der in einer anderen Mitteilung berichtet werden soll.

Aus der Umsetzung von β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester (XXVII) mit II bildeten sich die nach dem Schema D zu erwartenden Verbindungen (XXVIII und XXIX) in praktisch quantitativer Ausbeute:

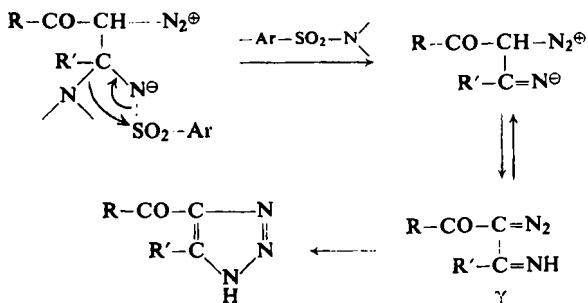


Schließlich befaßten wir uns mit der nach Schema D verlaufenden Reaktion von XVIII mit Azidocarbonsäure-benzylester (XXX), die das schon mit Arylsulfonylaziden erhaltene 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol (XXI) sowie vermutlich einen Morpholinocarbonsäure-benzylester (der nicht isoliert werden konnte) lieferte:

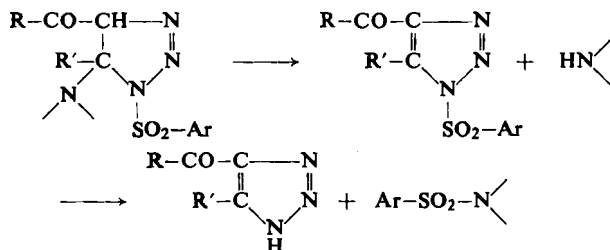


Das Verhalten des Azidocarbonsäure-benzylesters gegenüber von elektronenanziehenden Gruppen freien Enaminen wurde in einer anderen Mitteilung beschrieben³⁾: es bilden sich häufig isolierbare Triazolin-Additionsprodukte, die bei Hydrierung CO_2 , Amin und Toluol abspalten unter Bildung von am Stickstoff nicht substituierten Triazolen.

Zur Deutung dieser in den Rahmen von Schema D fallenden Gruppe von Reaktionen kann man annehmen, daß die zur Bildung des substituierten Sulfonamids führenden Fragmente aus der Diazoniumbetain-Form der Triazolin-Additionsprodukte abgespalten werden. Das gebildete Diazodiketonimid (γ) cyclisiert dann zum Triazol nach folgendem Schema:



Es ist nicht auszuschließen, wenn auch u. E. wenig wahrscheinlich, daß das Triazolin-Additionsprodukt ein Mol. Amin abspaltet und das gebildete *N*-Arylsulfonyl-triazol einer Aminolyse durch das in der ersten Phase abgespaltene Amin unterliegt:



Ein Schema, ähnlich dem einen oder dem anderen angeführten, kann natürlich auch auf die Reaktion von XXX mit XVIII angewandt werden.

Die von uns studierten Reaktionen der Sulfonylazide mit Enaminen können leicht in ein allgemeines Schema eingeordnet werden. Als Primärprodukt nehmen wir dabei ein „Triazolin-Additionsprodukt“ an, dessen Struktur den von uns bei der Reaktion von Arylaziden mit Enaminen isolierten Produkten ähnlich ist.

Die zahlreichen Folgeumwandlungen, denen das instabile Addukt unterliegen kann, hängen von der Art der verschiedenen Substituenten ab (siehe Schemata B, C und D).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von α -[N-Methyl-anilino]-styrol (I) mit Tosylazid (II): 10 g I wurden, in 100 ccm Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 9.8 g II in 50 ccm Chloroform versetzt. Während der Reaktion passierte ein schwacher CO_2 -Strom das Reaktionsgefäß; die Temperatur wurde auf etwa 35° konstant gehalten. Die austretenden Gase wurden in eine äther. Lösung von 5.85 g Benzoesäure eingeleitet; durch Zurücktitrieren des nach Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen Rückstandes mit n NaOH bestimmte man die *Diazomethan*-Ausbeute zu etwa 40%. Die Chloroformlösung hinterließ ein öliges Produkt, das durch mehrmaliges Waschen mit Petroläther zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus Äthanol bildete III farblose Kristalle vom Schmp. 145° .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (364.4) Ber. C 69.21 H 5.53 N 7.69 Gef. C 69.19 H 5.49 N 7.73

Saure Hydrolyse des Amidins III: Das rohe Produkt der vorstehenden Umsetzung wurde mit 25-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Tosylamid abgesaugt und die Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit NaOH neutralisiert und fast bis zur Trockne eingengt. Den Rückstand säuerte man in der Kälte mit 50-proz. Schwefelsäure an, ätherte aus, versetzte die Ätherauszüge mit *Diazomethan* und wies nach vorsichtigem Verdunsten des Lösungsmittels gaschromatographisch als einziges Produkt *Benzoesäure-methylester* nach.

N-Tosyl-benzamid

a) *Durch alkalische Hydrolyse des Amidins III:* 8.0 g III wurden in 45 ccm Äthanol heiß gelöst und mit 4 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Nach 6stdg. Kochen unter Rückfluß destillierte man das Äthanol sowie das gebildete *N*-Methyl-anilin mit Wasserdampf ab und säuerte den Rückstand mit HCl an. Das erhaltene ölige Produkt (*N-Tosyl-benzamid*) konnte durch Verreiben zur Kristallisation gebracht werden und wies nach Umlösen aus Äthanol den Schmp. 141° auf. Ausb. 40%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (275.2) Ber. C 61.09 H 4.76 N 5.09 Gef. C 60.78 H 4.96 N 5.11

b) *Aus Benzoylchlorid und Tosylamid:* 2.0 g Benzoylchlorid wurden in 50 ccm wasserfreiem Benzol mit 5.25 g Tosylamid (Natriumsalz) umgesetzt. Man erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade $3\frac{1}{2}$ Stdn., verdampfte anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und versetzte den Rückstand mit angesäuertem siedendem Wasser. Der erhaltene Niederschlag wurde durch Lösen in verd. Ammoniak und Umfällen mit HCl gereinigt. Nach Umlösen aus Äthanol bildete er farblose Kristalle vom Schmp. 141° , identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt. Ausb. 84%.

Gef. C 61.09 H 4.90 N 5.06

Umsetzung von 2-Morpholino-4-methyl-penten-(1) (VI) mit Tosylazid (II): Eine Lösung von 5.0 g VI in 50 ccm Chloroform wurde im CO_2 -Strom tropfenweise mit der Lösung von 5.8 g II in 50 ccm Chloroform versetzt. Die gasförmigen Produkte der spontanen exothermen

Reaktion wurden in eine äther. Lösung von Benzoesäure eingeleitet. Die Titration der überschüss. Benzoesäure zeigte, daß die Diazomethanentwicklung nicht quantitativ gewesen war. Ausb. 38%. Die Chloroformlösung hinterließ ein kristallisierbares Produkt (VII), das nach Umlösen aus Ligroin bei 105° schmolz. Ausb. 53%.

$C_{16}H_{24}N_2O_3S$ (324.4) Ber. C 59.24 H 7.46 N 8.64 Gef. C 59.55 H 7.64 N 8.90

Umsetzung von 1-[N-Methyl-anilino]-2-benzoyl-äthylen (VIII) mit Tosylazid (II): 10 g VIII wurden, in 100 ccm Chloroform gelöst, mit 8.3 g II in 30 ccm Chloroform versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Anschließend verdampfte man die erhaltene Lösung i. Vak. und zog das rückbleibende ölige Reaktionsprodukt in einem Soxhlet-Apparat mit 300 ccm Petroläther aus. Durch vorsichtiges Verdampfen des Extraktes i. Vak. ließen sich 1.7 g X in gelben Kristallen vom Schmp. 49° (Lit.⁷⁾: 49–50° isolieren. Die Kristalle ergaben mit verd. Salzsäure unter N₂-Entwicklung eine chlorhaltige Verbindung, die als *ω*-Chlor-acetophenon identifiziert werden konnte. Der Extraktionsrückstand (10.5 g) lieferte aus Äthanol farblose Kristalle (XI) vom Schmp. 105–106°.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S$ (288.3) Ber. C 62.49 H 5.59 N 9.72 Gef. C 62.29 H 5.39 N 9.40

Hydrolyse des Amidins XI: 3.0 g XI wurden mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Tosylamid vom Schmp. 137° (Lit.⁸⁾: 137°) abgesaugt. Ausb. 78%. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert; das Destillat zeigte saure Reaktion, reduzierte eine neutrale Lösung von Kaliumpermanganat kalt und lieferte aus einer Lösung von HgCl₂ unter mäßiger Erwärmung einen Niederschlag von Hg₂Cl₂. Das aus der schwefelsäurehaltigen Lösung durch Alkalisieren freigesetzte N-Methyl-anilin wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat zog man mit Äther aus und isolierte das N-Methyl-anilin aus der Lösung als Pikrat. Ausb. 61%.

Umsetzung von VIII mit p-Nitro-benzolsulfonylazid (IX): Die Lösungen von 15 g VIII in 100 ccm Chloroform und von 14.5 g IX in 120 ccm desselben Lösungsmittels wurden vermischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und das hinterbleibende Öl mit 400 ccm Petroläther im Soxhlet-Apparat ausgezogen. Nach vorsichtigem Verdampfen des Petroläthers i. Vak. lieferte die Lösung gelbe Nadeln (1.5 g) von X mit Schmp. 48–49° (Lit.⁷⁾: 49–50°), die mit verd. Salzsäure unter Entwicklung von N₂ zu *ω*-Chlor-acetophenon reagierten. Der Rückstand (16.5 g) ergab nach Umlösen aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 148° (XII). Ausb. 46%.

$C_{14}H_{13}N_3O_4S$ (319.3) Ber. C 52.66 H 4.10 N 13.16 Gef. C 52.95 H 4.12 N 13.08

Hydrolyse des Amidins XII führte analog wie bei XI zu N-Methyl-anilin, Ameisensäure und p-Nitro-benzolsulfamid mit Schmp. 177° (Lit.⁹⁾: 179°). Ausb. 71%.

1-[N-Methyl-anilino]-2-benzoyl-propen-(I) (XIII): 13 g *α*-Benzoyl-propionaldehyd wurden, in 100 ccm wasserfreiem Benzol gelöst, mit 10 g N-Methyl-anilin versetzt. Die Mischung erhitze man 1 Stde. unter Rückfluß und verdampfte die orangefarbene Lösung anschließend i. Vak. Das hinterbleibende ölige Produkt kristallisierte bei mehrmaligem Auswaschen mit Petroläther. Der Kristallbrei (15.5 g) lieferte nach Umlösen aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 77° (XIII). Reinausb. 63%.

$C_{17}H_{17}NO$ (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57 Gef. C 81.34 H 6.92 N 5.68

⁷⁾ L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 [1902].

⁸⁾ A. WOLKOW, J. russ. physik.-chem. Ges. 2, 166 [1870].

⁹⁾ A. EKBOM, Ber. dttsch. chem. Ges. 35, 651 [1902].

Umsetzung von XIII mit Tosylazid (II): 10 g XIII, in 70 ccm Chloroform gelöst, wurden mit der Lösung von 7.87 g II in 70 ccm Chloroform versetzt. Nach 2stdg. Erhitzen wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und das zurückbleibende Öl im Soxhlet-Apparat mit 200 ccm Petroläther ausgezogen. Nach Verdunsten der Lösung i. Vak. verblieb ein gelbes nicht kristallisierendes Öl, das mit verd. Salzsäure lebhaft N₂ entwickelte. Das entstandene α -Chlorpropiophenon wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Nach Zugabe eines gleichen Vol. Eisessig wurde das Destillat mit einer gesätt. Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure versetzt. Bei mehrstdg. Erhitzen unter Rückfluß entstand ein dunkelroter Niederschlag, der abgesaugt und, aus Eisessig umgelöst, als *p*-Nitro-phenylosazon des Acetylbenzoyls durch Vergleich mit dem synthetischen Produkt identifiziert wurde.

C₂₁H₁₈N₆O₄ (418.4) Ber. C 60.28 H 4.34 N 20.09 Gef. C 60.50 H 4.22 N 19.77

Der Rückstand lieferte aus Äthanol 8.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 106°, die als XI charakterisiert wurden.

Umsetzung von XIII mit p-Nitro-benzolsulfonylazid (IX): Die Lösung von 5.0 g XIII in 100 ccm Chloroform wurde mit der Lösung von 4.6 g IX in 50 ccm desselben Lösungsmittels versetzt. Nach 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die Lösung i. Vak. verdampft, wobei ein rotes Öl hinterblieb, das mit 200 ccm Petroläther im Soxhlet-Apparat ausgezogen wurde. Den Extrakt verdampfte man vorsichtig i. Vak. und versetzte das gelbe, nicht kristallisierende Öl mit verd. Salzsäure, wobei lebhaft N₂ entwickelt wurde. 0.65 g des Öls wurden, in Äthanol gelöst, mit einer äthanol. Lösung von 0.4 g Kaliumcyanid versetzt. Aus der mit Wasser verdünnten Mischung schieden sich beim Einleiten von H₂S farblose Kristalle des Monothiosemicarbazons des Acetylbenzoyls ab. Aus Äthanol Schmp. 177° (Lit.¹⁰⁾: 172°).

C₁₀H₁₁N₃OS (221.2) Ber. C 54.29 H 5.01 N 19.00 Gef. C 54.55 H 5.14 N 18.82

Der Rückstand (4.5 g) lieferte, aus Eisessig umgelöst, farblose Kristalle vom Schmp. 147°, identisch mit dem Amidin XII.

I-[N-Methyl-anilino]-2-phenyl-2-benzoyl-äthylen (XV): 3.0 g Hydroxymethylendesoxybenzoin wurden in 45 ccm Äthanol gelöst und, nach Zusatz der ber. Menge *N*-Methyl-anilin, 35 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak. und brachte den öligen Rückstand durch mehrmaliges Auswaschen mit Petroläther zur Kristallisation. Das Enamin bildet, aus verd. Methanol oder aus Ligroin umgelöst, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 83–84°. Ausb. 2.9 g.

C₂₂H₁₉NO (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47 Gef. C 84.30 H 6.15 N 4.28

Umsetzung von XV mit p-Nitro-benzolsulfonylazid (IX): 6.5 g XV und 3.0 g IX wurden, in 100 ccm Äthanol gelöst, auf dem Wasserbad in N₂-Atmosphäre erhitzt, wobei eine schwache und langsame Gasentwicklung zu beobachten war. Nach dem Erkalten schieden sich 2.5 g farblose Kristalle ab, die man absaugte, aus Eisessig umlöst (Schmp. 148°) und als Amidin XII identifizierte. Das äthanol. Filtrat wurde mit 250 ccm Petroläther geschüttelt. Nach Verdunsten der Petrolätherlösung i. Vak. hinterblieb ein Öl, das, bei 130°/1 Torr destilliert, ein blaßgelbes nicht erstarrendes Produkt lieferte. Man versetzte mit wenig äthanol. Kalilauge, kochte etwa 3 Stdn. unter Rückfluß und setzte nach Verdampfen des Lösungsmittels dem Rückstand 50 ccm Wasser zu. Die erhaltene trübe Lösung wurde filtriert und schied beim Ansäuern farblose Kristalle (XVII) ab, die, aus Wasser umgelöst, bei 147° (Lit.¹¹⁾: 149°) schmolzen.

C₁₄H₁₂O₂ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 79.00 H 5.80

¹⁰⁾ S. Rossi, Gazz. chim. ital. **83**, 137 [1953].

¹¹⁾ E. E. HARRIS und G. B. FRANKFORTER, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3144 [1926].

Umsetzung von 2-Morpholino-1-benzoyl-propen-(1) (XVIII) mit p-Nitro-benzolsulfonylazid (IX): 9.0 g XVIII wurden, in 35 ccm wasserfreiem Chloroform gelöst, mit 9.0 g IX in 35 ccm Chloroform 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei mäßiger Temperatur (20–25°) erhielt man einen dunkelroten Kristallbrei, der mit 300 ccm Petroläther im Soxhlet-Apparat behandelt wurde. Die Petrolätherlösung hinterließ beim Eindampfen i. Vak. ein rotes Öl, das bei Zugabe einiger Tropfen verd. Schwefelsäure N₂ entwickelte. Man zog die saure Lösung mit Äther aus und behandelte den Ätherrückstand auf dem Wasserbade mit 25 ccm Ligroin. Durch Dekantieren und Kühlen mit Eis ließen sich farblose Kristalle isolieren, die, aus Ligroin umkristallisiert, den Schmp. 85° (Lit.¹²⁾: 85–87° des *Benzoylcarbinols* zeigten. Der Rückstand lieferte, 2mal aus Äthanol umgelöst, 4.8 g farblose Kristalle vom Schmp. 169°. Die analytischen Daten stimmten auf *N-[p-Nitro-benzolsulfonyl]-morpholin* (XX).

C₁₀H₁₂N₂O₅S (272.2) Ber. C 44.12 H 4.44 N 10.29 Gef. C 43.90 H 4.43 N 10.37

Die äthanol. Mutterlauge wurde zur Trockne gebracht, der ölige Rückstand mit Petroläther bis zur Kristallisation verrieben. Nach 2maligem Umlösen aus Benzol erhielt man 2.4 g *5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol* (XXI) in farblosen Kristallen vom Schmp. 135–137°.

C₁₀H₉N₃O (187.2) Ber. C 64.16 H 4.85 N 22.45 Gef. C 64.15 H 4.80 N 22.70

Die benzol. Mutterlauge wurde über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und an einer Al₂O₃-Säule chromatographiert (Elutionsmittel Benzol). Die ersten 5 Fraktionen von je 40 ccm ergaben XX, aus den Fraktionen 6 bis 8 kamen 1.6 g *Amidin XIX* in farblosen Kristallen, die, aus Eisessig umgelöst, bei 182° schmolzen.

C₁₂H₁₅N₃O₅S (313.3) Ber. C 46.01 H 4.83 N 13.42 Gef. C 46.35 H 4.95 N 13.25

Hydrolyse des Amidins XIX: 0.5 g XIX wurden mit 30 ccm 20-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten gebildeten Kristalle von *p-Nitro-benzolsulfamid* wurden abgesaugt. Nachdem das Filtrat mit Wasserdampf destilliert worden war, wurde das saure Destillat mit NaOH neutralisiert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte beim Versetzen mit Natriumhydrogensulfat *Essigsäure*. Der Destillationsrückstand wurde alkalisiert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat ließ sich *Morpholin* durch Ausziehen mit Äther als Pikrat charakterisieren.

Umsetzung von XVIII mit Tosylazid (II): 5.0 g XVIII wurden mit 4.3 g II in 80 ccm Chloroform behandelt. Nach 5stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand ergab, mit 200 ccm Petroläther im Soxhlet-Apparat ausgezogen, eine Lösung, die, zur Trockne gebracht und mit verd. Schwefelsäure versetzt, *Benzoylcarbinol* lieferte. Der Extraktionsrückstand wurde aus Äthanol umgelöst und ergab 3.6 g farblose Kristalle vom Schmp. 146°, die als *N-Tosyl-morpholin* (XXII) identifiziert wurden (Lit.¹³⁾: 147°).

C₁₁H₁₃NO₃S (241.2) Ber. C 54.76 H 6.27 N 5.81 Gef. C 54.63 H 6.28 N 5.83

Die äthanol. Mutterlauge wurde zur Trockne gebracht und ergab ein öliges Produkt, das nach einer gewissen Zeit erstarrte. Nach Umlösen aus Benzol erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 136°, die als *5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol* (XXI) identifiziert wurden. Auch durch Chromatographie gelang es nicht, aus der benzol. Mutterlauge das erwartete Amidin zu isolieren.

Umsetzung von β-Morpholino-crotonsäureanilid (XXIII) mit Tosylazid (II): Eine Mischung von 3.0 g XXIII und 2.5 g II in 100 ccm wasserfreiem Chloroform wurde 7 Stdn. unter

¹²⁾ P. HUNAEUS und TH. ZINCKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1486 [1877].

¹³⁾ J. SAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2906 [1901].

Rückfluß erhitzt. Der nach Erkalten entstandene Niederschlag, in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in Alkali löslich, lieferte mit FeCl_3 eine rote Färbung; er wurde in verd. Natronlauge gelöst, mit HCl wieder ausgeschieden und abgesaugt. Man gewann farblose Kristalle mit Schmp. 115° , identisch mit synthet. *1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)* (XXVI).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (161.2) Ber. C 59.62 H 4.38 N 26.07 Gef. C 59.77 H 4.52 N 26.13

Die chloroformische Mutterlauge engte man auf 10 ccm ein, saugte den abgeschiedenen Niederschlag ab und löste ihn aus Äthanol um: Farblose Kristalle von *5-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-anilid* (XXIV) mit Schmp. 191° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (202.2) Ber. C 59.39 H 4.98 N 27.71 Gef. C 59.23 H 5.02 N 27.65

Das Filtrat der chloroformischen Lösung hinterließ beim Verdampfen des Lösungsmittels Kristalle von *N-Tosyl-morpholin* (XXII), die, aus Äthanol umgelöst, bei 146° schmolzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (241.2) Ber. C 54.76 H 6.27 N 5.81 Gef. C 54.91 H 6.48 N 5.75

5-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (XXV): 1.0 g des *Anilids* XXIV erhitzte man mit 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. unter Rückfluß, brachte das erhaltene Gemisch zur Trockne und zog mit verd. Ammoniak aus. Durch Ansäuern gewann man farblose Kristalle, die, aus Eisessig umgelöst, bei 211° (Lit.⁵⁾: 213°) schmolzen.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ (125.1) Ber. N 33.60 Gef. N 33.30

Umsetzung von β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester (XXVII) mit Tosylazid (II): 3.0 g XXVII und 3.8 g II wurden in 100 ccm Äthyläther gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb, nach dem Erkalten schied sich ein kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Äthanol umgelöst wurde. Die farblosen Kristalle vom Schmp. 161° wurden als *5-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester* (XXIX) erkannt (Lit.: 162°). Ausb. 92%.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (155.2) Ber. N 27.08 Gef. N 27.18

Nach Verdampfen der äther. Lösung konnte man das *Tosyldimethylamid* (XXVIII) vom Schmp. 79° (Lit.: 79°) isolieren. Ausb. 88%.

Umsetzung von XVIII mit Azidocarbonsäure-benzylester (XXX): 2.5 g XVIII und 2.8 g XXX wurden in 50 ccm Chloroform 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein öliger, nach einiger Zeit erstarrender Rückstand erhalten. Aus Benzol umgelöst, lieferte er farblose Kristalle vom Schmp. 137° , die als *5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol* (XXI) identifiziert wurden. Ausb. 37%.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (187.2) Ber. C 64.16 H 4.85 N 22.45 Gef. C 63.92 H 4.78 N 22.10
