

ROLF HUISGEN, RUDOLF KNORR<sup>1)</sup>, LEANDER MÖBIUS<sup>2)</sup> und  
GÜNTER SZEIMIES<sup>3)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXIII<sup>4)</sup>

**Einige Beobachtungen zur Addition organischer Azide  
an CC-Dreifachbindungen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juni 1965)

Wenngleich elektronenarme Azide sich bevorzugt an elektronenreiche Alkine anlagern, lassen sich aus Tosylazid mit Acetylendicarbonsäureester, Propiolsäureester, Phenylpropiolsäureester und Phenylacetylen die 1-Tosyl-1.2.3-triazole erhalten. Phenylazid tritt mit Methyl-propiolat zu 88 % 1-Phenyl-triazol-4-carbonester und 12 % des isomeren 5-Carbonesters zusammen. 4-Nitro-phenylazid addiert sich rascher als 4-Methoxy-phenylazid an Äthoxy-acetylen zum 1-Aryl-5-äthoxy-triazol. Benz-in, das als gespanntes Cycloalkin betrachtet werden kann, nimmt glatt Phenylazid und 4-Methoxy-phenylazid auf.

Die Bildung der 1.2.3-Triazole aus Aziden mit Acetylen und seinen Derivaten gehört zwar zu den längst-, nicht aber den bestbekannten 1.3-Dipolaren Cycloadditionen<sup>5)</sup>. Bei der Anlagerung an bindungsunsymmetrische Alkine fehlt häufig der Nachweis der Additionsrichtung oder die Kenntnis des Produktverhältnisses der stellungsisomeren Triazole.

Kinetische Untersuchungen der  $\Delta^2$ -1.2.3-Triazolin-Bildung<sup>6)</sup> lehrten, daß elektronenreiche CC-Doppelbindungen besonders rasch mit elektronenarmen Aziden (also solchen mit elektronenanziehenden Substituenten) reagieren und vice versa. Die präparative Erfahrung legt ähnliche Verhältnisse bei Additionen an Alkine nahe.

A. ADDITIONEN DES TOSYLAZIDS

Hier ist das Azidsystem unter dem Einfluß des elektronenanziehenden Arylsulfonyl-Restes stark an Elektronen verarmt. Die rasche Addition des Tosylazids an die elektronenreiche Dreifachbindung des Äthoxy-acetylens<sup>7)</sup> bestätigt obige Regel. Lassen sich auch noch Additionen an elektronenarme Acetylderivate erzielen?

Die Angabe von Curtius und Klavehn<sup>8)</sup>, daß Arylsulfonylazide bei der Addition an Acetylendicarbonsäureester versagen, können wir nicht bestätigen. Nach 8 Tagen bei

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. R. Knorr, Univ. München 1963.

<sup>2)</sup> Versuche München 1961/62.

<sup>3)</sup> Aus der Dissertat. G. Szeimies, Univ. München 1964.

<sup>4)</sup> XXII. Mitteil.: R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und John M. Vernon, Chem. Ber. 98, 3992 (1965), vorstehend.

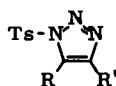
<sup>5)</sup> Vgl. die Übersichten über Triazole: F. R. Benson und W. L. Savell, Chem. Reviews 46, 1 (1950); E. Hoggarth in E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. IV/A, S. 439, Elsevier Publish. Comp., Amsterdam 1957; J. H. Boyer in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds 7, 384, J. Wiley, New York 1961.

<sup>6)</sup> Vorveröffentl.: R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742, und zwar 753 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633, 644 (1963).

<sup>7)</sup> P. Grünanger und P. V. Vinzi, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1839.

<sup>8)</sup> Th. Curtius und W. Klavehn, J. prakt. Chem. [2] 125, 498 (1930).

80° in Toluol wurden 75% des Adduktes **1** isoliert. Auch *Propiolsäure-methylester* trat mit Tosylazid in Reaktion; nach 68 Stdn. bei 75° wurden 37%, nach 13 Tagen bei 80° 63% Isomerengemisch **2** gefaßt. Es konnte nur ein Isomeres rein erhalten, nicht aber zugeordnet werden. Schon bei der Chromatographie an Aluminiumoxid wurde der Tosylrest abgelöst unter Bildung von **5**.



- 1: R = R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 2: R, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, H  
 3: R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 4: R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H

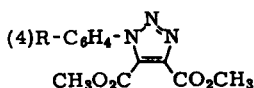


- 5: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 6: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

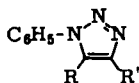
*Phenyl-propiolsäure-äthylester* reagierte wesentlich langsamer; auch hier wurde nur ein Isomeres **3** gefaßt. *Boyer* und Mitarbb.<sup>9)</sup> gelang eine Adduktbildung aus *Phenyl-acetylen* und Tosylazid nicht. Nach 6 Tagen bei 70° fanden wir 49% des kristallinen Addukts **4**, das sich zu 4-Phenyl-1.2.3-triazol (**6**) hydrolysieren ließ. Daß **6** mit Tosylchlorid in Pyridin zurück in **4** überführbar war, sagt über die relative Orientierung von Tosyl und Phenyl in **4** nichts aus.

#### B. EINIGE ADDITIONEN DER ARYLAZIDE AN CARBONYLKONJUGIERTE ACETYLENE

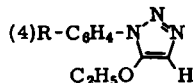
Die Anlagerung des Phenylazids an *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* wurde schon 1893 von *Michael* beschrieben<sup>10)</sup>. Die erwartete Reaktionshemmung durch Nitrosubstitution wirkte sich zumindest im präparativen Versuch nicht aus. Bei der 24stdg. Umsetzung des 4-Nitro-phenylazids bzw. 4-Methoxy-phenylazids mit 2 Äquivv. *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in siedendem Benzol gelangten wir zu 87% **7** bzw. 97% **8**.



- 7: R = NO<sub>2</sub>  
 8: R = CH<sub>3</sub>O



- 9: R = H, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 10: R = H, R' = CO<sub>2</sub>H  
 11: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R' = H  
 12: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



- 13: R = NO<sub>2</sub>  
 14: R = CH<sub>3</sub>O

Propinal-diäthylacetal nimmt Phenylazid in den beiden möglichen Richtungen auf<sup>11)</sup>, während beim Propinal nur die Bildung des 4-Aldehyds beobachtet wurde<sup>12)</sup>. Nach der 12tägigen Umsetzung des Phenylazids mit *Propiolsäure-methylester* bei 20° isolierten wir 88% 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (**9**) sowie 12% des stellungsisomeren Esters **11**. Beide Verbindungen wurden von *O. Dimroth*<sup>13)</sup>

<sup>9)</sup> J. H. Boyer, C. H. Mack, N. Goebel und L. R. Morgan, J. org. Chemistry **23**, 1051 (1958).

<sup>10)</sup> A. Michael, J. prakt. Chem. [2] **48**, 94 (1893); A. Michael, F. Luehn und H. H. Higbee, Amer. chem. J. **20**, 377 (1898).

<sup>11)</sup> J. C. Sheehan und C. A. Robinson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1207 (1951).

<sup>12)</sup> R. Hüttel, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1680 (1941).

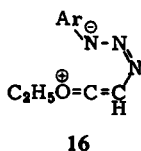
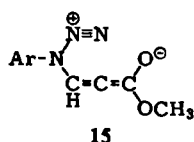
<sup>13)</sup> O. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1029, 4041 (1902).

schon auf anderem Weg erhalten. Die freie Carbonsäure **10** bereiten wir unabhängig aus Phenylazid und Natrium-formylessigester; dieser Kondensationstyp ist in der Richtung eindeutig<sup>13)</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß sich bei der Anlagerung des Phenylazids an Acrylsäure-methylester nur der 1-Phenyl- $\Delta^2$ -triazolin-carbonsäure-(4)-methylester nachweisen läßt<sup>3)</sup>. Daß Cycloadditionen an carbonylkonjugierte CC-Doppelbindungen zuweilen richtungsmäßig eindeutiger sind als solche an CC-Dreifachbindungen, entspricht auch der Erfahrung in der Diazoalkan-Reihe<sup>14)</sup>.

Mit 1-Phenyl-2-benzoyl-acetylen vereinigte sich Phenylazid zu 86% eines Isomeren-gemischs, aus dem nur **12** rein erhalten wurde. Die Verbindung war identisch mit dem Kondensationsprodukt aus Natrium-dibenzoylmethan und Phenylazid.

Grünanger und Mitarbb.<sup>15)</sup> erhielten aus Äthoxy-acetylen und Phenylazid ausschließlich 1-Phenyl-5-äthoxy-1.2.3-triazol<sup>16)</sup>. Entgegen der Erwartung nahmen die Triazol-Ausbeuten mit elektronenanziehender Substitution im Azid ab. Die Umsetzung des Äthoxy-acetylen mit 4-Nitro-phenylazid in Benzol bei 115–120° erbrachte nur 12% Addukt **13**<sup>15)</sup>. Unter milderen Bedingungen, nämlich in Benzol bei Raumtemperatur (anschließend bei 70°), gelangten wir zu 83% Reinausbeute an **13**. 4-Methoxy-phenylazid, also ein Vertreter mit elektronenreichem Azidsystem, hatte sich unter gleichen Bedingungen erst zu 35% **14** umgesetzt.



Die bevorzugte Orientierung bei der Azid-Addition an Propiolsäureester und die eindeutige an Äthoxy-acetylen läßt zunächst an mesomeriestabilisierte Zwischenstufen vom Typ **15** und **16** denken. Die Stereospezifität der *cis*-Anlagerung an Enoläther<sup>17)</sup> und die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Additionsgeschwindigkeit an Enamine<sup>3)</sup> bieten wirkungsvolle Gegenargumente. Bei einer Mehrzentrenaddition des Azids<sup>4)</sup> mit ungleich starker Schließung der beiden neuen Bindungen im Übergangszustand treten Partialladungen im Dipolarophil auf. Deren Übernahme durch Substituenten räumt den mesomeren Substituenteneffekten eine wichtige Rolle bei der Orientierung ein.

#### C. BENZ-IN UND ARYLAZIDE<sup>18)</sup>

Ähnlich der winkelgespannten Doppelbindung (vgl. I. c.<sup>4)</sup>) nehmen auch gespannte Cycloalkine leicht Phenylazid unter Bildung von 1-Phenyl-4.5-polymethylen-1.2.3-triazolen auf<sup>19)</sup>. Als hochgespanntes Dreifachbindungssystem kann man das *Benz-in* betrachten.

<sup>14)</sup> Übersicht: R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742, und zwar 753 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633, 642 (1963).

<sup>15)</sup> P. Grünanger, P. Vita Finzi und E. Fabbri, Gazz. chim. ital. **90**, 413 (1960).

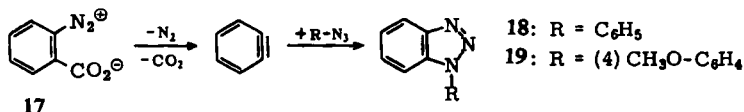
<sup>16)</sup> O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. **364**, 183 (1909).

<sup>17)</sup> R. Huisgen und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1153 (1965).

<sup>18)</sup> Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen und R. Knorr, Naturwissenschaften **48**, 716 (1961).

<sup>19)</sup> G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. **94**, 3260 (1961).

Der elektrophile Charakter der organischen Azide verbot eine Benz-in-Freisetzung aus metallorganischen Vorstufen. Benzoldiazonium-2-carboxylat (17), das Reagens von Stiles und Miller<sup>20)</sup>, erwies sich als geeignete C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Quelle; der heterogene Zerfall von 17 in tert.-Butylalkohol bei 35° gab in unseren Händen reproduzierbare Resultate. Wenn man die Adduktausbeute auf das Kohlendioxid des 17-Zerfalls bezieht, war die Umsetzung des Benz-ins mit Phenylazid praktisch quantitativ; bezogen auf eingesetztes 17 betrug sie 50% 1-Phenyl-benzotriazol (18).



Benz-in ist ein elektronenarmer Dipolarophil, wie die bevorzugte Reaktion mit nucleophilen Agentien lehrt<sup>21)</sup>. Während wir mit 4-Methoxy-phenylazid eine 98-proz. Reinausbeute an 19, auf CO<sub>2</sub> bezogen, isolierten, gelang die Addition von 4-Nitro-phenylazid oder Tosylazid nicht mehr. Offensichtlich war hier der tert.-Butylalkohol — dessen Reaktion mit Benz-in ist bekannt<sup>22)</sup> — in der Konkurrenz um C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> erfolgreicher<sup>23)</sup>.

Ausgehend vom 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxid als Benz-in-Quelle, erhielten Wittig und Hoffmann<sup>24)</sup> mit Phenylazid 47% 18. Mit Hilfe einer präparativ sehr bequemen Variante<sup>25)</sup> des Stiles-Reagens wurden jüngst auch eine Reihe organischer Azide zu Benzotriazolen<sup>26)</sup> umgesetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für freundliche Förderung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Tosylazid und Alkine

1-Tosyl-1.2.3-triazol-dicarbon säure-(4.5)-dimethylester (1): 4.27 g Tosylazid<sup>4)</sup> (21.6 mMol) und 4.85 g Acetylendicarbon säure-dimethylester (34.1 mMol) in 15 ccm Toluol wurden 8 Tage auf 80° erwärmt und unter 12 Torr von Solvens und überschüss. Dipolarophil befreit. Der braune kristalline Rückstand lieferte aus Benzol/Petroläther 5.51 g 1 (75% roh) mit Schmp. 115–120°. Nach Umlösen aus dem gleichen Medium schmolzen die farblosen Nadeln bei 133–134°.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S (339.3) Ber. C 46.02 H 3.86 N 12.39 Gef. C 45.70 H 3.86 N 12.65

Bei einem weiteren Versuch mit 2.13 g Tosylazid und 3.57 g Acetylendicarbon ester in 30 ccm Benzol wurden nach 7 Tagen bei Raumtemperatur 98% des Tosylazids zurückisoliert.

<sup>20)</sup> M. Stiles und R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3802 (1960).

<sup>21)</sup> Übersichten: R. Huisgen und J. Sauer, Angew. Chem. **72**, 91 (1960); H. Heaney, Chem. Reviews **62**, 81 (1962).

<sup>22)</sup> M. Stiles, R. G. Miller und U. Burckhardt, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1792 (1963).

<sup>23)</sup> Daß auch 4-Nitro-phenylazid und Tosylazid Benz-in abzufangen vermögen, wenn man in Methylenchlorid arbeitet, verdanken wir einer Privatmitteil. von Prof. W. Ried, Frankfurt.

<sup>24)</sup> G. Wittig und R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **73**, 435 (1961); Chem. Ber. **95**, 2718 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 515 (1962).

<sup>25)</sup> L. Friedman und F. M. Logullo, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1549 (1963).

<sup>26)</sup> G. A. Reynolds, J. org. Chemistry **29**, 3733 (1964).

*1-Tosyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 (oder 5))-methylester (2)*: 2.94 g *Tosylazid* (14.9 mMol) reagierten mit 3.63 g *Methylpropiolat* (43.2 mMol) in 30 ccm Benzol 68 Stdn. bei 75°. Nach Entfernen flüchtiger Anteile kristallisierte man den Rückstand aus Benzol/Cyclohexan: 1.56 g farblores Isomerengemisch (37%) mit Schmelzbereich 72–110°. Nach häufigem Umlösen aus dem gleichen Solvens erreichte man Schmp. 115–117°.

$C_{11}H_{11}N_3O_4S$  (281.3) Ber. N 14.94 Gef. N 14.74

Ein zweiter Versuch mit 4.63 g *Tosylazid* und 5.01 g *Propiolsäure-methylester* in 10 ccm Toluol (13 Tage bei 80°, 90 ccm  $N_2$ ) erbrachte 4.14 g eines bei 63–85° schmelzenden Rohprodukts (63%).

Das in Benzollösung aufgebrauchte **2** haftete auf der Aluminiumoxid-Säule (Akt.-St. 1) fest und wurde erst von Essigester/Methanol eluiert. Aus Benzol/Petroläther kristallisierte *1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4)-methylester (5)* mit Schmp. 135–138°. IR (KBr): NH assoz. 3100/cm.

$C_4H_5N_3O_2$  (127.1) Ber. N 33.06 Gef. N 33.30

*1-Tosyl-4(oder 5)-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5(oder 4))-äthylester (3)*: 6.35 g *Tosylazid* (32.2 mMol) und 5.30 g *Phenylpropiolsäure-äthylester* (30.4 mMol) in 10 ccm Toluol wurden nach 10 Tagen bei 100° wie oben aufgearbeitet. Aus Äther schied sich bei –70° eine braune Kristallmasse ab, die mit Cyclohexan mehrfach ausgekocht wurde; aus den Extrakten kristallisierten 1.09 g (10%) mit Schmp. 119–124°. Mehrfaches Umlösen aus Cyclohexan erbrachte farblose, bei 132.5–133.5° schmelzende Nadeln.

$C_{18}H_{17}N_3O_4S$  (371.4) Ber. C 58.21 H 4.62 N 11.32 Gef. C 58.51 H 4.68 N 11.41

*1-Tosyl-4(oder 5)-phenyl-1.2.3-triazol (4)*: Aus Natriumphenylacetylid und *Tosylazid* erhielten *Boyer* und Mitarbb.<sup>9)</sup> 9.5% einer bei 171° schmelzenden Verbindung, die als *1-Tosyl-5-phenyl-1.2.3-triazol-monohydrat* angesprochen wurde.

5.67 g *Tosylazid* (28.7 mMol) und 35 ccm *Phenylacetylen* wurden 6 Tage im 70°-Bad erwärmt, wobei 57 ccm *Stickstoff* (8%) austraten. Nach Entfernung flüchtigen Materials bis 100°/0.01 Torr nahmen wir den Rückstand in Äther auf. Bei –78° kristallisierten 4.21 g (49%) mit Zers.-P. 107–108°. Nach 3 maligem Umlösen aus Cyclohexan schmolzen die farblosen Blättchen bei 114° (u. Zers.). IR (KBr): Aromatenbande 1598,  $SO_2$  1173 und 1391/cm.

$C_{15}H_{13}N_3O_2S$  (299.3) Ber. C 60.19 H 4.38 N 14.04 Gef. C 59.78 H 4.51 N 14.19

*Hydrolyse von 4<sup>27)</sup>*: Nach mehrstdg. Aufbewahren in 90-proz. *Schwefelsäure* bei Raumtemperatur wurde in Eiswasser eingegossen. Man isolierte 86% *4-Phenyl-1.2.3-triazol (6)*, das nach Umlösen aus Cyclohexan bei 139–140° schmolz und mit einem authent. Präparat (Lit.-Schmp.<sup>28)</sup>: 143–145°) identisch war. IR (KBr): breites NH-Gebiet von 2400–3300/cm.

$C_8H_7N_3$  (145.2) Ber. N 28.95 Gef. N 28.48

Bei der Umsetzung des *4-Phenyl-triazols* mit *Tosylchlorid* in Pyridin gelangten wir zu **4** mit Schmp. 113–114° zurück, in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit obigem Präparat identisch.

### *Arylazide und carbonylkonjugierte Acetylene*

*1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (7)*: 3.28 g *4-Nitro-phenylazid* (20.0 mMol) und 5.68 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* (40.0 mMol) wurden in 30 ccm Benzol 24 Stdn. rückfließend gekocht. Der bis 50°/0.01 Torr nicht flüchtige Anteil kristallisierte aus Aceton/Methanol: 5.32 g blaßgelbes Addukt **7** (87%) mit Schmp. 117–118°; der gleiche Schmp., aber keine Ausb.-Angabe, findet sich auch bei *Michael* und Mitarbb.<sup>10)</sup>

<sup>27)</sup> Aus der Dissertat. *G. Müller*, Univ. München 1962.

<sup>28)</sup> *E. Oliveri-Mundala* und *A. Coppola*, Gazz. chim. ital. **40**, II, 435 (1910).

*1-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (8)*: Die Umsetzung von 20 mMol 4-Methoxy-phenylazid mit 40 mMol Acetylendicarbonsäure-dimethylester, wie oben ausgeführt, erbrachte aus Methanol 5.61 g (97%) farblose Nadeln mit Schmp. 83–85°. Umlösen aus Methanol erhöhte den Schmp. auf 93–94°.

$C_{13}H_{13}N_3O_5$  (291.3) Ber. N 14.43 Gef. N 14.64

*Addition des Phenylazids an Propiolsäure-methylester*: 4.58 g Phenylazid (38.4 mMol) und 22.4 g Methyl-propiolat (266 mMol) wurden 12 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln und anschließend 34 Std. im 60°-Bad aufbewahrt. Nach Entfernen des überschüss. Dipolarophils i. Vak. nahmen wir in Methanol auf und brachten unter 12 Torr zur Trockne: 8.05 g (103% roh) blaßgelbe, bei 92–112° schmelzende Kristallmasse. Nach Homogenisierung wurde eine Probe für die NMR-Analyse der beiden Komponenten reserviert.

Die siedende benzolische Lösung des Rohaddukts versetzte man mit Cyclohexan bis zur beginnenden Trübung: 73% farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 119–121°. Nach erneutem Umlösen schmolz der 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (9) bei 120–121.5°. O. Dimroth<sup>13)</sup> gab für auf anderem Wege dargestelltes 9 Schmp. 121° an.

NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz): Neben dem Phenyl-Multiplett tritt bei 1.43  $\tau$  das Singulett des 5-Protons auf; Estermethyl bei 6.02  $\tau$  (s).

$C_{10}H_9N_3O_2$  (203.2) Ber. C 59.10 H 4.46 N 20.68 Gef. C 59.37 H 4.41 N 20.80

Die Mutterlauge von 9 wurde eingengt und aus Cyclohexan umgelöst: 10% mit Schmp. 70–78°. Umlösen aus Petroläther, wobei vom Schwerlöslichen abgesaugt wurde, und anschließend aus Wasser ergab farblose, bei 99–100.5° schmelzende Nadeln des 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-methylesters (11).

NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz): Phenyl 2.48  $\tau$  (s), 4-H 1.74  $\tau$  (s);  $OCH_3$  6.16  $\tau$  (s).

$C_{10}H_9N_3O_2$  (203.2) Ber. C 59.10 H 4.46 N 20.68 Gef. C 58.91 H 4.26 N 20.58

Ein anders bereitetes Präparat von 11 schmilzt nach O. Dimroth bei 101°<sup>13)</sup>; Misch-Schmp. und IR-Spektrum erwiesen die Identität.

Zur NMR-Gehaltsbestimmung im Rohaddukt wurde das Gebiet 5.95–6.30  $\tau$  gedehnt. Die Integration der Signale der Estermethylgruppen lehrte, daß 9 und 11 im Verhältnis 88:12 auftreten. Bei 6.26  $\tau$  geringfügige Verunreinigung.

*1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (10)*: Die Hydrolyse von 9 mit 18-proz. Salzsäure bei 80° erbrachte die freie Säure 10 mit Zers.-P. 142–143° (Benzol). Der Lit.-Schmp.<sup>13)</sup> 151° wurde auch nach häufigem Umlösen nicht erreicht.

*Unabhängige Synthese von 10*: 1.96 g Natrium-formylessigsäure-äthylester<sup>29)</sup> (14 mMol) wurden mit 18 mMol Phenylazid in 30 ccm Äthanol 4 Std. gekocht. Die übliche Aufarbeitung mit Hydrolyse ergab 0.88 g mit Schmp. 138–140°. Die aus Benzol umgelöste Carbonsäure schmolz allein und in der Mischung mit obigem Präparat bei 142–143° (Zers.).

*1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol (12)*: 4.12 g 1-Phenyl-2-benzoyl-acetylen (20.0 mMol, Schmp. 48–49°) und 3.27 ccm Phenylazid (30.0 mMol) wurden in 10 ccm Benzol 19 Std. gekocht und 3 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Absaugen und Einengen der Mutterlauge gab 5.56 g (86% roh) farblose Kristalle mit Schmelzbereich 88–130°. Dreimaliges Umlösen aus Aceton/Methanol steigerte den Schmp. der Spitzenfraktion auf 160–164°.

$C_{21}H_{15}N_3O$  (325.4) Ber. C 77.52 H 4.65 N 12.92 Gef. C 77.41 H 4.46 N 12.94

<sup>29)</sup> W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2930 (1887).

*Unabhängige Synthese von 12:* Die Lösung von 45 mMol *Natriumäthylat* in 20 ccm absol. Äthanol wurde mit 6.72 g *Dibenzoylmethan* (30 mMol), darauf mit 3.27 ccm *Phenylazid* (30 mMol) versetzt und 2 Stdn. rückfließend gekocht; nach 50 Min. begann Kristallabscheidung. Die Aufarbeitung mit 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Methylenchlorid ergab ein dunkelbraunes Harz, das aus Methanol kristallisierte: 1.85 g (19%) mit Schmp. 160–163°. Weiteres Umlösen aus Aceton/Methanol brachte den Schmp. auf 166–167°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich zeigten die Identität mit obigem Präparat von 12.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O (325.4) Ber. C 77.52 H 4.65 N 12.92 Gef. C 78.04 H 4.83 N 12.78

Ohne Alkalizusatz reagiert *Dibenzoylmethan* (als Enol) nicht mit *Phenylazid*; nach 20stdg. Kochen in Benzol gewann man das Diketon vollständig zurück.

*1-[4-Nitro-phenyl]-5-äthoxy-1.2.3-triazol (13):* 3.50 g frisch dargestelltes *Äthoxy-acetylen*<sup>30)</sup> (50.0 mMol) und 4.92 g *4-Nitro-phenylazid* (30.0 mMol) wurden in 14 ccm Benzol 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei 13 auskristallisierte. Zur Vervollständigung wurde noch 60 Stdn. auf 70° erwärmt. Abziehen des Solvens und des Dipolarophils unter 11 Torr ließ 7.05 g (100% roh) mit Schmp. 152–162° (Zers.) zurück. Die aus Benzol umgelösten beige-farbenen Spieße (5.83 g, 83%) zeigten Zers.-P. 163–164° (Lit.-Schmp.<sup>15)</sup>: 165–166°).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (234.2) Ber. C 51.28 H 4.30 N 23.92 Gef. C 51.73 H 4.35 N 24.01

Unter völlig gleichen Bedingungen brachten wir auch *4-Methoxy-phenylazid* mit *Äthoxy-acetylen* zur Reaktion. Die quantitative Azidanalyse zeigte 65% unverändertes Azid an, das anschließend auch durch Destillation bei 90°(Bad)/10 Torr isoliert wurde.

### *Benz-in und Arylazide*

*Zur Darstellung von 17*<sup>31)</sup>: 50.0 g reine *Anthranilsäure* wurden in 670 ccm absol. Äthanol und 67 ccm 7.3 *m* Äthanol. HCl gelöst und bei 0° unter Rühren in 30 Min. mit 65.0 g *Isoamyl-nitrit* versetzt. Nach 1 Stde. bei 0° fällte man durch langsame Zugabe von 1200 ccm absol. Äther aus, saugte nach 15 Stdn. bei 5° ab und wusch mit 250 ccm Äther. Die Ausbeute an bei 0° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 10 Torr getrocknetem gelbem Diazoniumchlorid betrug 65.6 g (98%). Die potentiometr. Analyse ergab 19.2% Cl (ber. 19.25%). Das stabile Salz ist monatelang im Kühlschrank haltbar.

Das explosive *Zwitterion 17* bereiteten wir in den für den Einzelversuch benötigten Mengen; bei der folgenden Arbeitsweise ereignete sich nie ein Zwischenfall. In die Lösung von 2.00 g (10.9 mMol) des *Diazoniumchlorids* in 15 ccm absol. Methanol bei 0° rührten wir in 15 Min. 2.00 g (8.65 mMol) trockenes *Silberoxid* ein und saugten nach weiteren 30 Min. Rühren ab. Nach Waschen mit 3mal 1.5 ccm Methanol versetzten wir das Filtrat bei 0° langsam mit 120 ccm absol. Äther, ließen eine Stde. absitzen, dekantierten weitgehend und spülten das schwerlösliche 17 mit 30 ccm Äther in einen gewogenen 50-ccm-Schliffkolben. Man dekantierte wieder und wusch noch mit 2mal 30 ccm Äther. Man reinigte den Schliff sorgfältig und trocknete zuerst im schwachen Luftstrom, dann im vollen Wasserstrahlvak. bei 0°. Ausb. 1.30 bis 1.39 g 17 (81–87%). Die Kupplung mit *β-Naphthol* in Methanol bei 0° gab 98% Azofarbstoff.

*1-Phenyl-benzotriazol (18):* 1.32 g 17 (8.90 mMol) wurden in 20 ccm absol. *tert.-Butylalkohol* suspendiert und nach Zugabe von 2.40 g *Phenylazid* (20.1 mMol) 5 Stdn. im 35°-Bad gerührt. Die austretenden Gase passierten ein Trockenrohr mit Aktivkohle, dann ein gewogenes U-Rohr mit Natronkalk-Füllung und ein Calciumchlorid-Rohr, bevor sie in die Gasbürette eintraten; vor der Wägung des Natronkalkrohrs wurde zum Schluß mit 300 ccm trockener Luft nachgespült. Das *Stickstoff*-Volumen betrug 105%, die *Kohlendioxid*-Ausbeute 50%.

<sup>30)</sup> E. R. H. Jones, G. Eglinton, M. C. Whiting und B. L. Shaw, *Org. Syntheses* 34, 46 (1954).

<sup>31)</sup> A. Hantzsch und W. B. Davidson, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 29, 1522, und zwar 1536 (1896).

Nach Abdestillieren des Solvens und des überschüss. Azids i. Vak. wurde in Äther aufgenommen, mit 2*n* NaOH und Wasser gewaschen und eingeeengt. Die äthanol. Lösung des Rückstandes gab beim Anspritzen mit Wasser 860 mg (99% roh, bez. auf CO<sub>2</sub>) **18** mit Schmp. 80.5–85°. Umlösen aus Isopropylalkohol und aus Ligroin erbrachte 760 mg (88%) farblose, bei 89–90° schmelzende Spieße (Lit.-Schmp.<sup>32)</sup>: 89–90°), in IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit authent. Präparat.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.52 Gef. C 74.09 H 4.56 N 21.92

Ein Versuch mit 9.0 mMol **17** und 42 mMol *Phenylazid* in 20 ccm *Benzol* (3 Stdn., 50–55°) verlief unter Abgabe von 103% N<sub>2</sub> und 36% CO<sub>2</sub> und brachte 762 mg **18** mit Schmp. 81–87.5° (43% roh, bez. auf **17**). Die Suspension von 9.9 mMol **17** in 22 ccm absol. *Tetrahydrofuran* und 22 mMol *Phenylazid* entwickelte in 4 Stdn. bei 50° 99% N<sub>2</sub> und 53% CO<sub>2</sub>; 199 mg rohes **18**. Beim 7stdg. Erwärmen von 7.8 mMol **17** und 20 mMol *Phenylazid* in 20 ccm *Dioxan* auf 50–60° fielen 404 mg rohes **18** an.

*1*-[4-Methoxy-phenyl]-benzotriazol (**19**): 1.40 g **17** (9.45 mMol) und 3.00 g 4-Methoxy-phenylazid (20.2 mMol) in 20 ccm tert.-Butylalkohol entwickelten in 6 Stdn. bei 36° 107% N<sub>2</sub> und 46% CO<sub>2</sub>. Die Aufarbeitung wie oben lieferte nach Umlösen aus Isopropylalkohol 960 mg **19** (98%, bez. auf CO<sub>2</sub>) mit Schmp. 95–96°. Die farblosen Nadeln der Analysenprobe schmolzen bei 96–97° (Lit.-Schmp.<sup>33</sup>): 96.5°).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (225.2) Ber. C 69.32 H 4.92 N 18.66 Gef. C 69.53 H 5.28 N 19.04

Aus einem gleichartigen Versuch mit **17** und 4-Nitro-phenylazid in tert.-Butylalkohol (4 Stdn. bei 36°, 45% CO<sub>2</sub>) wurden 94% des Azids zurückgewonnen.

<sup>32)</sup> M. Schöpf, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1839 (1890).

<sup>33)</sup> B. Stárková, A. Vystrčil und L. Stárka, Chem. Listy [Prag] **51**, 536 (1957), C. A. **51**, 10541 (1957). [259/65]