

# Eine neue Synthese für 1,2,3-Triazole

Gerhard Beck und Dieter Günther\*

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,  
D-6230 Frankfurt/Main-Höchst 80, Postfach 800320

Eingegangen am 20. März 1973

Eine neue ergiebige Methode zur Herstellung von 1,2,3-Triazolen (7), ausgehend von den Vinylsulfonylverbindungen 6, wird beschrieben. Die Verbindungen 6 sind durch Kondensation der Sulfonylmethylverbindungen 4 mit den Aldehyden 5 leicht zugänglich.

## A New Synthesis of 1,2,3-Triazoles

A new method for the preparation of 1,2,3-triazoles (7) in good yield starting from vinylsulfonyl compounds 6 is reported. Compounds 6 are easily obtained by condensation of sulfonylmethyl derivatives 4 with aldehydes 5.

Die Darstellung von 1,2,3-Triazolen (*v*-Triazolen) wurde erstmals von *v. Pechmann*<sup>1)</sup> beschrieben. Als wichtigstes Darstellungsverfahren ist die Reaktion von Acetylenen mit organischen Aziden<sup>2–7)</sup> bzw. mit Natriumazid<sup>8)</sup> zu nennen. Weiter sind bei der Reaktion von aktivierten Methylenverbindungen mit organischen Aziden<sup>9,10)</sup> sowie durch Umsetzung von Nitrilen mit Diazoverbindungen<sup>11,12)</sup> 1,2,3-Triazole zugänglich. In neuerer Zeit konnte vor allem durch *Zefirov*<sup>13)</sup> sowie von *Meek* und *Fowler*<sup>14)</sup> gezeigt werden, daß intermedial gebildete Anionen von Vinylaziden in besonderen Fällen zu 1,2,3-Triazolen isomerisieren können.

In unseren Arbeiten wollten wir eine Synthese für 1,2,3-Triazole finden, bei der auf die meist schlecht zugänglichen Acetylene verzichtet und an Stelle von organischen Aziden Natriumazid eingesetzt werden konnte. Eine Synthese dieser Art wurde in einem Fall von *Meek* und *Fowler*<sup>14)</sup> durch Reaktion von 1,2-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-äthylen (1) mit Natriumazid verwirklicht. Sie erhielten in 45 proz. Ausbeute 4-(*p*-Tolylsulfonyl)-1,2,3-triazol (2).

1) *H. v. Pechmann*, Ber. Deut. Chem. Ges. **21**, 2751 (1888).

2) *O. Dimroth* und *G. Fester*, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 2219 (1910).

3) *F. R. Benson* und *W. L. Savell*, Chem. Rev. **46**, 1 (1950).

4) *J. H. Boyer* und *F. C. Canter*, Chem. Rev. **54**, 1 (1954).

5) *L. W. Hartzel* und *F. R. Benson*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 667 (1954).

6) *N. Nesmeyanov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **158** (2), 408 (1964) [C. A. **61**, 14664h (1964)].

7) *R. Huisgen*, *R. Knorr*, *L. Möbius* und *G. Szeiman*, Chem. Ber. **98**, 4014 (1965).

8) *F. P. Woerner* und *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **103**, 1908 (1970).

9) *O. Dimroth*, Ber. Deut. Chem. Ges. **35**, 1029 (1902).

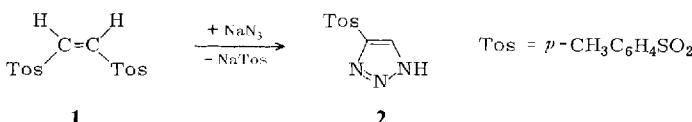
10) *O. Dimroth*, Liebigs Ann. Chem. **364**, 183 und 212 (1909).

11) *F. Arndt*, *H. Scholz* und *E. Frobel*, Liebigs Ann. Chem. **521**, 95 (1936).

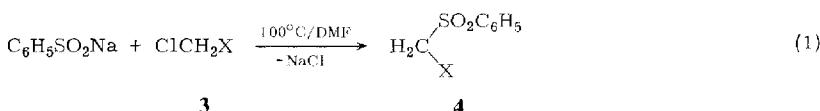
12) *E. Oliveri-Mandala*, Gazz. Chim. Ital. **40** I, 123 (1910).

13) *N. S. Zefirov* und *N. K. Chapovskaya*, Zh. Org. Khim. **6**, 2596 (1970) [C. A. **74**, 64224m (1971)].

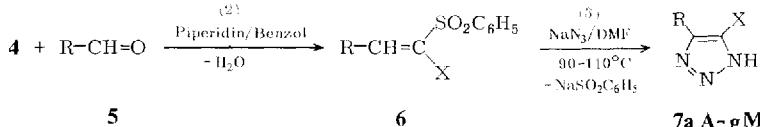
14) *J. S. Meek* und *J. S. Fowler*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1967 (1967).



Wir fanden nun, daß die aktivierten Vinylsulfonylverbindungen **6** besonders geeignet sind für die Synthese von 1,2,3-Triazolen mit Natriumazid<sup>15)</sup>. Die Verbindungen **6** sind dabei nach Knoevenagel<sup>16)</sup> durch Kondensation der Aldehyde **5** mit den aktivierten Methylenverbindungen **4** leicht zugänglich. Die Verbindungen **4** erhielten wir durch Umsetzung von benzolsulfinsaurem Natrium mit den aktivierten Chlormethylverbindungen **3**.



	a	b	c	d	e	f	g
X	CN	CONH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>			



<b>5, 6, 7</b>	<b>R</b>	<b>5, 6, 7</b>	<b>R</b>
<b>A</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>H</b>	<i>m</i> -HO- <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>B</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>I</b>	2-Furyl
<b>C</b>	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>K</b>	2-Thienyl
<b>D</b>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>L</b>	3-Pyridyl
<b>E</b>	<i>m</i> , <i>m'</i> , <i>p</i> -(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	<b>M</b>	9-Anthryl
<b>F</b>	<i>p</i> -HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>N</b>	5-Acenaphthyl
<b>G</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		

Durch Reaktion der Vinylsulfonylverbindungen **6** mit Natriumazid in Dimethylformamid bei 90–110°C erhielten wir in sehr guten Ausbeuten 4,5-disubstituierte 1,2,3-Triazole **7**. Die Lage des Wasserstoffatoms in **7**, **9**, **12** und **14** wird von uns willkürlich am X benachbarten Stickstoffatom N-1 angegeben.

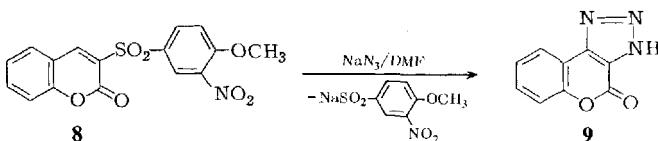
Die Triazole **7** werden durch Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser als schwerlöslicher Niederschlag isoliert, während das benzolsulfinsaure Natrium in Lösung geht. Die Tab. 2 enthält eine Auswahl von Verbindungen des Typs **7**, die auf diese Weise dargestellt wurden.

<sup>15)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf. D. Günther und G. Beck) D.O.S. 2138522 (15. 2. 73).

<sup>16)</sup> E. Knoevenagel, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 4461 (1904).

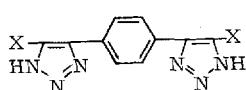
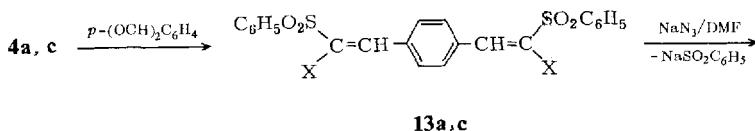
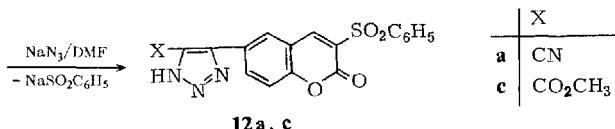
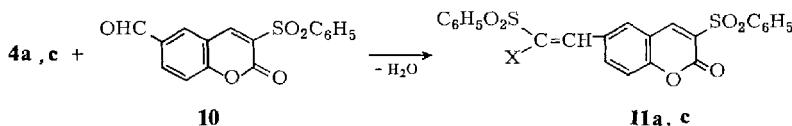
Die 1,2,3-Triazole sind in verdünnter Natronlauge leicht löslich, stellen also schwache Säuren dar. Das Signal der NH-Protonen im NMR-Spektrum erscheint in DMSO bei sehr tiefem Feld ( $\delta \sim 13$  ppm).

Die beschriebene Synthese von 1,2,3-Triazolen lässt sich auch auf Vinylsulfonylverbindungen anwenden, bei denen Doppelbindung und aktivierende Gruppe X ein Ringsystem bilden, wie bei 8. Analog Gleichung (3) konnten wir so 9 in 54 proz. Ausb. darstellen.



Die Elementaranalyse, das Fehlen einer Azid- bzw. Sulfonyl-Bande im IR-Spektrum sowie die Löslichkeit in Alkali bestätigen die Struktur von 9.

Die Umsetzung von 10 mit 4a, c führte zu 11a, c. Deren Umsetzung mit Natriumazid im Molverhältnis 1:1 analog Gleichung (3) ergab die 6-Cumarinyl-1,2,3-triazole 12a, c, ohne daß dabei als Nebenprodukte Verbindungen vom Typ 9 gebildet wurden. So zeigte sich in dem IR-Spektrum von 12a, c die Sulfonyl-Bande in voller Intensität.

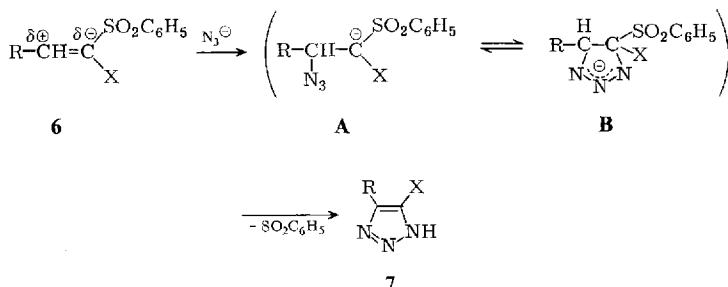


14a, c

Ausgehend von Terephthalaldehyd konnten wir mit 4a, c über die Zwischenprodukte 13a, c die 1,4-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)benzole 14a, c darstellen.

### Zum Mechanismus der Reaktion

Für die Bildung der 1,2,3-Triazole **7** nehmen wir folgenden Reaktionsverlauf an. Das Azid-Ion greift als nucleophiles Agens an der stark polarisierten Kohlenstoff-Doppelbindung von **6** an unter Bildung eines Anions der Struktur **A** bzw. **B**. Diese treten allerdings nicht als stabile Zwischenprodukte auf, da ein NMR-spektroskopischer Nachweis mißlang. Die Eliminierung von Benzolsulfonat aus dem Anion **B** führt zum 4,5-disubstituierten 1,2,3-Triazol. Ob dabei **B** direkt im Sinne einer synchronen 1,3-dipolaren Addition gebildet wird oder aus **A** entsteht, haben wir nicht untersucht.



Herrn Dr. H. Bestian möchten wir für sein förderndes Interesse herzlich danken.

### Experimenteller Teil

Die Schmpp. sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren in KBr wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Infracord 137 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian C 60 aufgenommen (TMS innerer Standard bei  $\delta = 0$  ppm).

*Allgemeine Methode zur Darstellung der Verbindungen 4a–g:* Zu einer Aufschämmung von 82.1 g (0.5 mol) Natriumbenzolsulfonat in 200 ml Dimethylformamid gibt man unter Rühen 0.5 mol der Chlormethylverbindungen **3a–g** in 50 ml Dimethylformamid. Man erwärmt 2 h auf 120°C, kühlt ab und versetzt mit 1 kg Eiswasser. Die Reaktionsprodukte fallen dabei kristallin aus und werden abgesaugt. **4c** ist flüssig und wird mit 300 ml Methylenchlorid extrahiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand i. Hochvak. destilliert.

*(Phenylsulfonyl)acetonitril (4a):* Aus 37.7 g Chloracetonitril (**3a**), 62.1 g (68%), Schmp. 113–115°C (Lit.<sup>17)</sup> 114°C).

*(Phenylsulfonyl)acetamid (4b):* 28.1 g Chloracetamid (**3b**) ergaben 49.2 g (82%) vom Schmp. 153–155°C (Lit.<sup>17)</sup> 156°C).

*(Phenylsulfonyl)essigsäure-methylester (4c):* 54.3 g Chloressigsäure-methylester (**3c**) ergaben 91.8 g (86%) mit Sdp. 145°C/0.01 Torr,  $n_D^{20}$  1.5377.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$  (214.2) Ber. C 50.4 H 4.7 S 14.9 Gef. C 50.5 H 5.0 S 14.6

*Acetonylphenylsulfon (4d):* Aus 46.3 g Chloraceton (**3d**), Ausb. 82.2 g (83%), Schmp. 55–58°C (Lit.<sup>18)</sup> 56–57°C).

<sup>17)</sup> J. Tröger und W. Hille, J. Prakt. Chem. [2] 71, 201 (1905).

<sup>18)</sup> R. Otto, J. Prakt. Chem. [2] 36, 403 (1887).

*4-Methyl-6-(phenylsulfonylmethyl)-2-pyron (4e):* Aus 14.5 g **3e**<sup>19)</sup>; Ausb. 21.3 g (81%), Schmp. 161°C.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S (264.3) Ber. C 59.1 H 4.6 S 12.1 Gef. C 59.0 H 4.3 S 11.9

*5,7-Dichlor-2-(phenylsulfonylmethyl)benzoxazol (4f):* 224.5 g **3f**<sup>20)</sup> ergaben 239.1 g (70%) vom Schmp. 153°C.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>S (342.2) Ber. C 49.1 H 2.6 N 4.1 S 9.4 Gef. C 49.0 H 2.7 N 4.4 S 9.6

*2-Phenyl-5-(phenylsulfonylmethyl)-1,3,4-oxadiazol (4g):* 39.1 g **3g**<sup>21)</sup> ergaben 24.3 g (41%) vom Schmp. 119°C.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (300.3) Ber. C 60.0 H 4.0 N 9.3 S 10.6 Gef. C 59.6 H 4.1 N 9.3 S 10.4

Allgemeine Methode zur Darstellung der Verbindungen **6aA–gM**: 0.1 mol der Verbindungen **4a–g** in 50 ml Dimethylformamid und 100 ml Benzol werden mit 0.1 mol der Aldehyde **5A–N** und 1 ml Piperidin als Katalysator unter Röhren 2–3 h am Wasserabscheider erwärmt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. In Tab. 1 sind die Schmpp. und Ausb. der Verbindungen **6aA–gM** angegeben.

Tab. 1. Schmelzpunkte und Ausbeuten von **6aA–gM**

<b>6</b>	<b>aA</b>	<b>aB</b>	<b>aC</b>	<b>aD</b>	<b>aE</b>	<b>aF</b>	<b>aG</b>	<b>aI</b>	<b>aK</b>	<b>aM</b>	<b>aN</b>
Schmp. (°C)	140	86	107	158	162	214	149	84	120	199	185
% Ausb.	78	88	63	69	81	98	68	74	69	91	84
<b>6</b>	<b>bA</b>	<b>bC</b>	<b>bD</b>	<b>bE</b>	<b>bF</b>	<b>bH</b>	<b>bI</b>	<b>cA</b>	<b>cC</b>	<b>cD</b>	<b>cE</b>
Schmp. (°C)	192	252	212	220	210	110	164	96	130	166	107
% Ausb.	65	82	94	75	79	84	65	88	72	57	53
<b>6</b>	<b>cH</b>	<b>cI</b>	<b>dA</b>	<b>dB</b>	<b>dH</b>	<b>eA</b>	<b>eB</b>	<b>eE</b>	<b>eG</b>	<b>fB</b>	<b>fC</b>
Schmp. (°C)	102	74	90	76	*	Öl	145	187	131	151	231
% Ausb.	75	62	57	86		95	53	80	75	74	95
<b>6</b>	<b>fL</b>	<b>fM</b>	<b>gB</b>	<b>gC</b>	<b>gD</b>	<b>gM</b>					
Schmp. (°C)	141	209	154	196	Öl	180					
% Ausb.	78	84	74	70	94	50					

\* Nicht isoliert.

Allgemeine Methode zur Darstellung der 1,2,3-Triazole **7aA–gM**: 0.1 mol der Verbindungen **6aA–gM** in 100 ml Dimethylformamid werden unter Röhren mit 6.5 g (0.1 mol) Natriumazid versetzt. Dabei tritt Selbsterwärmung auf 40°C ein. Man erwärmt 1–2 h auf 90–110°C, lässt abkühlen und gibt auf 200 ml Eiswasser. Dabei fallen die Reaktionsprodukte kristallin aus. Es wird abgesaugt, mit 100 ml Wasser und anschließend mit 100 ml kaltem Isopropylalkohol nachgewaschen und i. Vak. bei 50°C getrocknet. Aus Äthanol, Isopropylalkohol, Acetonitril oder Äthylacetat wird umkristallisiert (Schmpp., Ausb. und Analysen s. Tab. 2).

<sup>19)</sup> G. Lohaus, W. Friedrich und J. P. Jeschke, Chem. Ber. **100**, 658 (1967).

<sup>20)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf. O. Scherer und G. Stähler) D.B.P. 1267466 (9. 6. 65) [C. A. **69**, 26297b (1968)].

<sup>21)</sup> Farbwerke Hoechst AG (Erf. H. Mildenberger, A. Sieber und G. Stähler) D.O.S. 2047464 (30. 3. 72).

**3-(4-Methoxy-3-nitrophenylsulfonyl)cumarin (8):** 30.33 g (0.10 mol) (4-Methoxy-3-nitrophenylsulfonyl)essigsäure-äthylester (dargestellt analog **4a-g**, Schmp. 80–82°C, Ausb. 82%) in 50 ml Dimethylformamid werden mit einer Lösung von 12.21 g (0.10 mol) Salicyaldehyd in 100 ml Benzol versetzt. Nach Zugabe von 1 ml Piperidin wird 3 h am Wasserabscheider erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt, abgesaugt und i. Vak. bei 60°C getrocknet. Ausb. 33.12 g (92%), Schmp. 272°C. — IR: C=O 1760, SO<sub>2</sub> 1160, 1325 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>7</sub>S (361.3) Ber. C 53.1 H 3.0 N 3.9 S 8.9 Gef. C 53.3 H 3.2 N 3.9 S 8.7

**[1]Benzopyran-3,4-d]triazol-4(3H)-on (9):** 18.05 g (0.05 mol) **8** werden in 50 ml Dimethylformamid mit 6.5 g (0.1 mol) Natriumazid 2 h bei 100°C gerichtet. Dann wird in 100 ml Wasser gegeben, mit 2 N HCl bis pH 1 angesäuert, abgesaugt, i. Vak. bei 60°C getrocknet und anschließend aus 150 ml Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (54%) Nadeln vom Schmp. 288–290°C (Zers.).

IR: C=O 1740 cm<sup>-1</sup>. — NMR (DMSO): δ 7.2–8.1 ppm m (4 aromat. H); 12.5–14.5 breites Signal (NH).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (187.1) Ber. C 57.7 H 2.7 N 22.4 Gef. C 57.4 H 2.9 N 21.8

**6-Formyl-3-(phenylsulfonyl)cumarin (10):** 21.4 g (0.1 mol) **4c** und 15.0 g (0.1 mol) 4-Hydroxyisophthalaldehyd<sup>22)</sup> werden in 50 ml Benzol unter Zusatz von 0.4 ml Piperidin 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Dann wird abgekühlt, abgesaugt, i. Vak. bei 40°C getrocknet und aus 300 ml Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 21.7 g (69%), Schmp. 239°C.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S (314.3) Ber. C 61.1 H 3.2 S 10.2 Gef. C 60.9 H 3.1 S 10.1

**6-[2-Cyan-2-(phenylsulfonyl)vinyI]-3-(phenylsulfonyl)cumarin (11a):** 9.0 g (50 mmol) **4a**, 15.7 g (50 mmol) **10** und 0.5 ml Piperidin werden in einer Mischung von 80 ml Benzol und 20 ml Dimethylformamid 11/2 h am Wasserabscheider erhitzt. Dann wird abgekühlt, abgesaugt und i. Vak. bei 50°C getrocknet. Ausb. 20.1 g (84%), Schmp. 301°C.

**6-[2-Methoxycarbonyl-2-(phenylsulfonyl)vinyI]-3-(phenylsulfonyl)cumarin (11c):** Dargestellt wie vorstehend beschrieben. Aus Toluol umkristallisiert, Ausb. 60%, Schmp. 138°C.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (602.6) Ber. C 63.7 H 4.4 S 10.6 Gef. C 63.7 H 4.5 S 10.5

**4-Cyan-5-[3-(phenylsulfonyl)cumarin-6-yl]-1,2,3-triazol (12a):** 20.1 g (42 mmol) **11a** werden in 80 ml Dimethylformamid mit 2.7 g (42 mmol) Natriumazid unter Röhren 3 h auf 100°C erhitzt. Dann wird in 500 ml Eiswasser gegeben, abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 13.1 g (83%), Schmp. 255°C.

IR: SO<sub>2</sub> 1165, 1320, CN 2265 cm<sup>-1</sup>. — NMR (DMSO): δ 7.6–8.8 ppm m (9 aromat. H); 9.5 s 1H (NH).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (378.4) Ber. C 57.1 H 2.6 N 14.8 S 8.5 Gef. C 56.9 H 2.9 N 14.9 S 8.2

**5-[3-(Phenylsulfonyl)cumarin-6-yl]-1,2,3-triazol-4-carbonsäure-methylester (12c):** Dargestellt wie vorstehend. Aus Acetonitril Schmp. 217°C, Ausb. 70%.

IR: SO<sub>2</sub> 1165, 1315 cm<sup>-1</sup>. — NMR (DMSO): δ 3.9 ppm s 3H (OCH<sub>3</sub>); 7.6–8.7 aromat. H m 9H; 9.3 s 1H (NH).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S (411.4) Ber. C 55.3 H 3.2 N 10.4 S 7.8 Gef. C 55.0 H 3.3 N 11.7 S 7.1

**1,4-Bis[2-cyan-2-(phenylsulfonyl)vinyI]benzol (13a):** 13.4 g (0.1 mol) Terephthalaldehyd und 36.2 g (0.2 mol) **4a** werden in 150 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Piperidin und 0.5 ml Eisessig wird 3 h am Wasserabscheider erhitzt, abgekühlt, abgesaugt und mit 100 ml Benzol nachgewaschen. Ausb. 44.7 g (81%), Schmp. 312°C.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (460.5) Ber. C 62.6 H 3.5 N 6.1 S 13.9 Gef. C 63.0 H 3.4 N 6.9 S 13.6

<sup>22)</sup> M. Angyal, J. Chem. Soc. **1950**, 2145.

Tab. 2. Nach Gleichung (3) dargestellte 1,2,3-Triazole 7

	Systemat. Name	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
7aA	4-Phenyl-1,2,3-triazol-5-carbonitril	162°C 89	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (170.2)	Ber. 63.5 3.6 32.9 Gef. 63.3 3.8 32.7
7aB	4-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	198°C 85	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O (200.2)	Ber. 60.0 4.0 28.0 Gef. 59.7 4.0 27.6
7aC	4-(4-Dimethylaminophenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril-hydrochlorid	221°C 78	[C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (249.8)	Ber. 61.9 5.2 32.8 Gef. 70.0 5.0 32.5
7aD	4-(4-Nitrophenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	250°C 88	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (215.2)	Ber. 50.2 2.3 32.6 Gef. 50.3 2.4 32.1
7aE	4-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	224°C 96	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (260.3)	Ber. 55.3 4.6 21.5 Gef. 55.0 4.8 21.4
7aF	4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	202°C 75	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O (186.2)	Ber. 58.1 3.3 30.1 Gef. 57.9 3.3 30.3
7aG	4-(4-Chlorphenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	187°C 100	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>4</sub> (204.6)	Ber. 52.8 2.5 17.3 Gef. 52.7 2.3 17.2
7aI	4-(2-Furyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	181°C 88	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O (160.1)	Ber. 52.5 2.5 35.0 Gef. 52.6 2.6 34.6
7aK	4-(2-Thienyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	194°C 89	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S (176.2)	Ber. — — 31.8 Gef. — — 31.8
7aM	4-(9-Anthryl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	278°C 87	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (270.3)	Ber. 75.5 3.7 20.7 Gef. 75.3 3.7 21.0
7aN	4-(5-Acenaphthyl)-1,2,3-triazol-5-carbonitril	184°C 90	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (246.3)	Ber. 73.1 4.1 22.7 Gef. 73.0 4.1 22.5
7bA	4-Phenyl-1,2,3-triazol-5-carboxamid	278°C 88	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O (188.2)	Ber. 57.4 4.4 29.8 Gef. 57.5 4.7 29.4
7bC	4-(4-Dimethylaminophenyl)-1,2,3-triazol-5-carboxamid	295°C 94	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O (231.3)	Ber. 57.3 5.6 30.4 Gef. 57.0 5.6 30.4
7bD	4-(4-Nitrophenyl)-1,2,3-triazol-5-carboxamid	275°C 86	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (233.2)	Ber. 46.4 3.0 30.0 Gef. 46.2 3.2 29.9
7bE	4-(3,4,5-Trimethoxy)-1,2,3-triazol-5-carboxamid	250°C 85	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (278.3)	Ber. 51.8 5.1 20.1 Gef. 51.6 5.2 19.4
7bF	4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carboxamid	275°C 75	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (204.2)	Ber. 52.9 3.9 27.5 Gef. 52.0 4.3 27.5
7bH	4-(3-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carboxamid	258°C 63	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (234.2)	Ber. 51.2 4.3 23.9 Gef. 50.7 4.4 23.6
7bI	4-(2-Furyl)-1,2,3-triazol-5-carboxamid	246°C 80	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (178.2)	Ber. 47.2 3.4 31.5 Gef. 48.0 3.9 30.0
7cA	4-Phenyl-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	113°C 71	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (203.2)	Ber. 59.1 4.5 20.7 Gef. 58.5 4.5 20.6
7cC	4-(4-Dimethylaminophenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	168°C 60	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (246.3)	Ber. 58.8 5.7 22.8 Gef. 58.7 5.9 22.5
7cD	4-(4-Nitrophenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	209°C 92	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (248.2)	Ber. 48.3 3.2 22.5 Gef. 48.5 3.5 22.5
7cE	4-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	174°C 85	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (293.3)	Ber. 53.3 5.1 14.3 Gef. 53.3 5.4 14.0

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Systemat. Name	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
<b>7cF</b>	4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	188°C 64	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (219.2)	Ber. 54.8 4.1 19.2 Gef. 54.5 4.3 19.4
<b>7cH</b>	4-(3-Hydroxy-4-methoxy-phenyl)-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	168°C 60	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (249.2)	Ber. 53.0 4.4 16.9 Gef. 52.8 4.5 16.7
<b>7cI</b>	4-(2-Furyl)-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-methylester	142°C 40	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (193.1)	Ber. 49.7 3.6 21.7 Gef. 49.8 3.6 22.1
<b>7dA</b>	5-Acetyl-4-phenyl-1,2,3-triazol	112°C 64	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O (187.2)	Ber. 64.2 4.9 22.4 Gef. 63.9 5.2 22.1
<b>7dB</b>	5-Acetyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazol	102°C 70	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (217.2)	Ber. 60.9 5.1 19.3 Gef. 61.2 5.2 18.1
<b>7dH</b>	5-Acetyl-4-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazol	190°C 50	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (233.2)	Ber. 56.7 4.7 18.0 Gef. 56.7 4.9 17.5
<b>7eA</b>	4-Methyl-6-(4-phenyl-1,2,3-triazol-5-yl)-2-pyron	210°C 51	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (253.3)	Ber. 66.4 4.4 16.6 Gef. 66.5 4.7 16.6
<b>7eB</b>	6-[4-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-4-methyl-2-pyron	185°C 85	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (283.3)	Ber. 63.6 4.6 14.8 Gef. 63.4 4.5 14.7
<b>7eE</b>	4-Methyl-6-[4-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-2-pyron	237°C 80	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (343.3)	Ber. 59.5 5.0 12.2 Gef. 59.5 4.9 12.5
<b>7eG</b>	6-[4-(4-Chlorphenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-4-methyl-2-pyron	230°C 75	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (287.7)	Ber. 58.4 3.5 14.6 Gef. 58.2 3.5 14.3
<b>7fB</b>	5,7-Dichlor-2-[4-(4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-benzoxazol	200°C 87	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (361.2)	Ber. 53.2 2.8 15.5 Gef. 53.2 3.2 15.5
<b>7fC</b>	5,7-Dichlor-2-[4-(4-dimethylaminophenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]benzoxazol	237°C 85	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O (374.3)	Ber. 54.6 3.5 18.7 Gef. 54.3 3.4 18.8
<b>7fL</b>	5,7-Dichlor-2-[4-(3-pyridyl)-1,2,3-triazol-5-yl]benzoxazol	300°C 90	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O (332.2)	Ber. 50.6 2.1 21.1 Gef. 50.5 2.2 20.8
<b>7fM</b>	2-[4-(9-Anthryl)-1,2,3-triazol-5-yl]-5,7-dichlorbenzoxazol	203°C 50	C <sub>23</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O (431.3)	Ber. 64.0 2.8 13.0 Gef. 64.2 3.0 12.9
<b>7gB</b>	2-[4-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol	136°C 90	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (319.3)	Ber. 64.0 3.0 22.1 Gef. 63.8 3.0 21.8
<b>7gC</b>	2-[4-(4-Dimethylaminophenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol	196°C 97	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O (332.4)	Ber. 65.0 4.8 25.3 Gef. 64.9 4.8 25.1
<b>7gD</b>	2-[4-(4-Nitrophenyl)-1,2,3-triazol-5-yl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol	282°C 93	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (334.3)	Ber. 57.4 3.0 25.2 Gef. 57.1 3.1 25.0
<b>7gM</b>	2-[4-(9-Anthryl)-1,2,3-triazol-5-yl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol	245°C 60	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O (389.4)	Ber. 74.0 3.9 18.0 Gef. 74.2 3.8 17.8

*1,4-Bis[2-methoxycarbonyl-2-(phenylsulfonyl)vinyl]benzol (13c):* Dargestellt wie vorstehend. Schmp. 216°C (aus Acetonitril), Ausb. 46%.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (526.6) Ber. C 59.4 H 4.2 S 12.2 Gef. C 58.8 H 4.6 S 11.5

*1,4-Bis(4-cyan-1,2,3-triazol-5-yl)benzol (14a):* 4.6 g (10 mmol) **13a** in 60 ml Dimethylformamid werden mit 1.45 g (22 mmol) Natriumazid 3 h unter Rühren auf 90°C erwärmt. Dann wird abgekühlt, in 400 ml Eiswasser gegeben, abgesaugt, mit 200 ml Isopropylalkohol gewaschen und i. Vak. bei 60°C getrocknet. Ausb. 2.4 g (91%), Schmp. > 350°C.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (262.2) Ber. C 55.0 H 2.5 N 42.6 Gef. C 55.4 H 2.6 N 42.5

*1,4-Bis(4-methoxycarbonyl-1,2,3-triazol-5-yl)benzol (14c):* Dargestellt wie vorstehend, Schmp. 269°C, Ausb. 89%.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (328.3) Ber. C 51.3 H 3.7 N 26.6 Gef. C 51.2 H 3.6 N 25.3

[97/73]