

Enoläther, XII¹⁾

Reaktionen von Cyclopropylolefinen und Enoläthern mit organischen Aziden

Ottmar Gerlach^{2a)}, Peter L. Reiter^{2b)} und Franz Effenberger^{*) **)}

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 18. Dezember 1973

Cyclopropylolefine **2** bilden mit *p*-Nitrophenylazid (**1a**) in der Hitze Δ^1 -Triazoline **3**. Enoläther **4** reagieren mit **1a** bei 50°C in Abhängigkeit von ihrer Struktur und der Reaktionszeit zu Δ^1 -Triazolinen **3d–f** und/oder *N*-(*p*-Nitrophenyl)imid säureestern **5d–i**, während mit Tosylazid (**1b**) bereits bei Raumtemperatur *N*-Tosylimid säureester **6** entstehen. — Die Umsetzung von **4** mit **1** über primär entstehende 1-Triazoline **3** und deren Folgereaktionen wird in Abhängigkeit von Substituenten und Reaktionsbedingungen diskutiert. Die Weiterreaktion von **3** kann über das Zwitterion **I** erfolgen, wobei N₂ um so leichter abgespalten wird, je besser das hierbei entstehende Carbokation **II** stabilisiert ist.

Enol Ethers, XII¹⁾. — Reactions of Cyclopropylolefins and Enol Ethers with Organic Azides

Δ^1 -Triazolines **3** are formed from cyclopropylolefins **2** and *p*-nitrophenylazide (**1a**). Enol ethers **4** react with **1a** at 50°C to yield either Δ^1 -triazolines **3d–f** and/or *N*-(*p*-nitrophenyl)-imidic esters **5a–i**, while reaction with tosyl azide (**1b**) at room temperature affords *N*-tosylimidic esters **6**. — Reaction of **4** with **1** primarily yields Δ^1 -triazolines **3**; the secondary reactions of **3** are discussed in terms of substituent effects and reaction conditions. Elimination of N₂ from **3** may proceed via the zwitterion **I**. This reaction becomes easier the better the resulting carbocation **II** is stabilized.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen zur (2 + 2)-Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten und Tetracyanäthylen an Enoläther und Cyclopropylolefine^{1,3–5)} beschäftigten wir uns mit der Reaktionsweise elektronenreicher Olefine mit organischen Aziden.

*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

***) Herrn Professor Dr. H. Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet.

1) XI. Mitteilung: F. Effenberger und O. Gerlach, Chem. Ber. **107**, 278 (1974).

2) 2a) O. Gerlach, Dissertation Univ. Stuttgart 1971. — 2b) P. L. Reiter, Forschungspraktikum Univ. Stuttgart 1971.

3) F. Effenberger und W. Podszun, Angew. Chem. **81**, 1046 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 976 (1969).

4) F. Effenberger, P. Fischer, G. Prossel und G. Kiefer, Chem. Ber. **104**, 1987 (1971).

5) F. Effenberger, G. Prossel und P. Fischer, Chem. Ber. **104**, 2002 (1971).

Azide reagieren als 1,3-Dipolarophile mit Doppel- bzw. Dreifachbindungen unter Bildung heterocyclischer Fünfringe^{6a)}. Im Gegensatz zur normalen ($\pi_2 + \pi_2$)-Cycloaddition ist die 1,3-dipolare Cycloaddition symmetrieerlaubt^{6b)}.

Da Cyclopropylolefine auf sterische Einflüsse stärker ansprechen als Enoläther¹⁾, sollte ein Vergleich der Reaktionsweise beider Verbindungstypen mit π_2 -Reaktionspartnern (Isocyanate oder Tetracyanäthylen) einerseits und organischen Aziden andererseits weitere Rückschlüsse auf den Mechanismus der ($\pi_2 + \pi_2$)-Cycloaddition zulassen.

Ein weiterer Grund für die Untersuchung der Reaktionen elektronenreicher Olefine mit organischen Aziden war, die Abhängigkeiten der Produktbildung bei diesen Reaktionen aufzuklären. Die primär entstehenden Δ^1 -Triazolone gehen je nach Substituenten und Reaktionsbedingungen verschiedene Folgereaktionen ein, für die bisher keine rationellen Deutungen angegeben worden sind. Die bei Kenntnis dieser Abhängigkeiten mögliche Produktbeeinflussung erschien aus präparativer Sicht von Interesse.

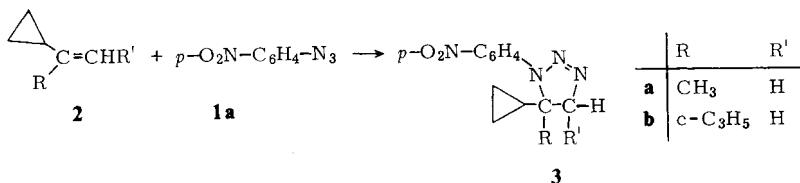
Umsetzungen von *p*-Nitrophenylazid (1a) mit Cyclopropylolefinen 2

Reaktionen organischer Azide mit Cyclopropylolefinen wurden noch nicht beschrieben.

Bei der Umsetzung der Cyclopropylolefine **2a** und **b** mit *p*-Nitrophenylazid (**1a**) (3- bis 4facher Olefinüberschuß, Benzol als Lösungsmittel, Reaktionszeit 90 h bei 50°C) erhielten wir die Triazolone **3a** und **b**, deren Struktur durch Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren gesichert ist. Unter denselben Bedingungen erfolgt mit 1,1-Dicyclopropyl-1-propen (**2c**) keine Reaktion.

In Deuteriochloroform und Chloroform verfärbt sich die orangegelbe Lösung von **3b** unter Gasentwicklung intensiv nach Rot, wobei eine schmierige, rotbraune Substanz entsteht, die offensichtlich polymer ist, deren Strukturauflklärung jedoch nicht gelang.

Die Triazolone **3a** und **b** sind stabil und lassen sich ohne Zersetzung aus Methanol umkristallisieren.



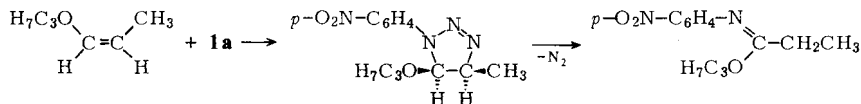
1,1-Dicyclopropyläthylen (**2b**) reagiert mit Tosylazid (**1b**) in einer sehr langsamen und unübersichtlichen Reaktion erst beim Erwärmen unter schwacher Gasentwicklung. Es entsteht dabei ein viskoses Öl, für das ebenfalls eine polymere Struktur anzunehmen ist (zur Deutung dieser Reaktion und der Zersetzung von **3b** in Chloroform s. unten).

6) 6a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963). — 6b) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.* **100**, 2192 (1967).

Umsetzung von *p*-Nitrophenylazid (**1a**) und Tosylazid (**1b**) mit Enoläthern **4**

Reaktionen von organischen Aziden mit Enoläthern sind in der Literatur beschrieben⁷⁻¹⁰.

Nach Untersuchungen von *Huisgen* und Mitarbeitern⁷⁾ entstehen aus **1a** und Vinyläthern oder cyclischen Enoläthern in hoher Ausbeute Δ^1 -1,2,3-Triazoline. Bei der Umsetzung von *cis*- und *trans*-Propenylpropyläthern mit **1a** erhielten sie bei Raumtemperatur in einer stereoselektiven Reaktion *cis*- bzw. *trans*-substituierte Triazoline und Imidsäureester^{7c)}.



Ebenfalls Imidsäureester erhielten *Berlin* und *Khayat*^{8a)} bei der Umsetzung organischer Phosphorazide mit einem sehr großen Überschuß an Alkylvinyläthern sowie *Oglobin* und Mitarbeitern⁹⁾ bei der Umsetzung von Alkylvinyläthern mit Tosyl- und Trichloracetylazid. Dagegen isolierten *Khayat* und *Al-Isa*^{8b)} bei der Umsetzung von Arylsulfonylaziden mit Vinylalkyläthern (Molverhältnis 1:20) nach 96 Stunden bei Raumtemperatur *N*-(arylsulfonyl)substituierte Pyrrole.

Franz und Mitarbeiter¹⁰⁾ setzten Arylsulfonylazide mit Vinylalkyläthern im Molverhältnis 1:3 unter Kühlen um und erhielten ein 1:1 Polymerenprodukt (87%) sowie ein Piperazinderivat. Bei einem Molverhältnis 1:1.5 und einer unkontrollierten exothermen Reaktion isolierten sie nach 20 Minuten als Hauptprodukt ein viskoses Öl, das 48 Mol-% Imidoameisensäureester und 12 Mol-% Imidoessigester enthielt sowie 13% Polymerprodukt; daneben isolierten sie ebenfalls wieder das Piperazinderivat. Die Autoren nehmen an, daß bei der unkontrollierten exothermen Reaktion eine Abspaltung von Diazomethan leichter erfolgt als von Stickstoff, nachgewiesen haben sie aber Diazomethan nicht.

Aus den bisherigen Literaturangaben ist nicht ersichtlich, welchen Einfluß die Substituenten der Azide und Olefine auf die Folgereaktionen der primär entstehenden Triazoline haben. Wir versuchten daher, durch Variation der Substituenten in den Enoläthern **4** sowie den Aziden **1** zu Aussagen über die Abhängigkeit der Folgereaktionen von der Struktur der Reaktionspartner zu kommen.

Aus **1a** und den Enoläthern **4d**–**i** erhielten wir bei der Umsetzung in absolutem Benzol bei 50°C unter Variation der Reaktionszeiten Δ^1 -1,2,3-Triazoline **3** und Imidsäureester **5**. Die Produktbildung hängt dabei von der Struktur der eingesetzten Enoläther **4** und den Reaktionsbedingungen ab (s. Experimenteller Teil und Tabelle 3). Da bei der Reindarstellung der Verbindungen wegen der unterschiedlichen Löslichkeiten z. T. beträchtliche Verschiebungen in der Produktverteilung erfolgten, haben wir die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen aus den nach Verdampfen des Benzols verbleibenden Produktgemischen ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (s. Tabelle 1).

7) 7a) *R. Huisgen, G. Szeimies* und *L. Möbius*, *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967). — 7b) *R. Huisgen, L. Möbius* und *G. Szeimies*, *Chem. Ber.* **98**, 1138 (1965). — 7c) *R. Huisgen* und *G. Szeimies*, *Chem. Ber.* **98**, 1153 (1965).

8) 8a) *K. D. Berlin* und *M. A. R. Khayat*, *Tetrahedron* **22**, 975 (1965). — 8b) *M. A. R. Khayat* und *F. S. Al-Isa*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1351.

9) 9a) *K. A. Oglobin, V. P. Semenov* und *E. V. Vasil'eva*, *Zh. Org. Khim.* **8**, 1613 (1972) [*C. A.* **77** 163999 m (1972)]. — 9b) *K. A. Oglobin, V. P. Semenov, I. K. Zhurkovich* und *I. M. Stroiman*, *Zh. Org. Khim.* **9**, 263 (1973) [*C. A.* **78**, 136222 s (1973)].

10) *J. E. Franz, W. Dietrich, A. Henshall* und *C. Osuch*, *J. Org. Chem.* **31**, 2847 (1966).

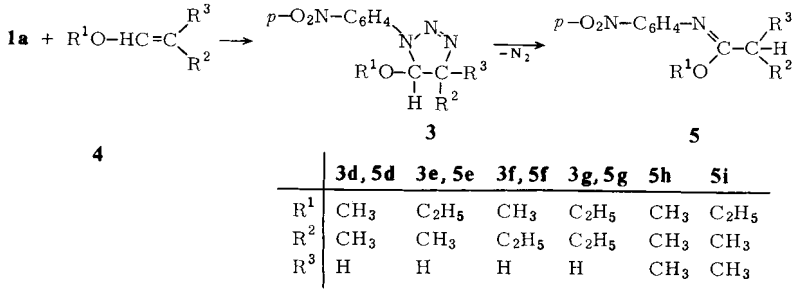


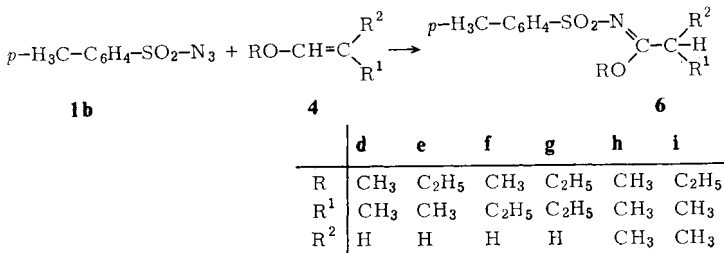
Tabelle 1. Umsetzungen von *p*-Nitrophenylazid (**1a**) mit Enoläthern **4** bei 50°C in absol. Benzol

Äther (<i>cis</i> -Anteil)	Reaktions- dauer [h]	Produktverteilung ^{a)}	
		-3-(<i>p</i> -nitrophenyl)- Δ ¹ -1,2,3-triazolin	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)-
Methyl-1-pro- penyläther (4d) (65%)	90	20.5% <i>trans</i> -4-Methoxy- 5-methyl- (3d)	79.5% -propionimid- säure-methylester (5d)
Äthyl-1-pro- penyläther (4e) (78%)	90	18% <i>trans</i> -4-Äthoxy- 5-methyl- (3e)	82% -propionimid- säure-äthylester (5e)
1-Butenyl- methyläther (4f) (50%)	90	32% <i>trans</i> -5-Äthyl- 4-methoxy- (3f)	68% -butyrimid- säure-methylester (5f)
Äthyl- 1-butenyläther (4g) (75%)	90	15% <i>trans</i> -4-Äthoxy- 5-äthyl- (3g)	85% -butyrimid- säure-äthylester (5g)
Isobutenyl- methyläther (4h)	45	—	100% -isobutyrimid- säure-methylester (5h)
Äthyl- isobutenyl- äther (4i)	45	—	100% -isobutyrimid- säure-äthylester (5i)

a) ¹H-NMR-spektroskopisch in CDCl₃ bestimmt.

Die Umsetzungen von Tosylazid (**1b**) mit β-mono- und β,β-disubstituierten Enoläthern **4** verliefen bereits bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Imidsäureestern **6** (s. Tabelle 2). Δ¹-Triazolone konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

Die Struktur der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Verbindungen ist durch Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren gesichert (s. Experimenteller Teil).



Aus **1b** und Äthylvinyläther erhielten wir neben einem aus Polymerprodukten bestehenden viskosen Öl *N*-(2-Äthoxyvinyl)-*p*-toluolsulfonsäureamid (**7**) in geringer Ausbeute.

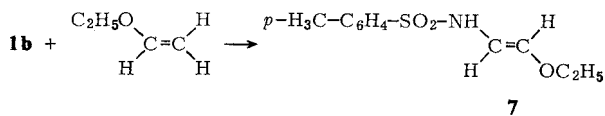
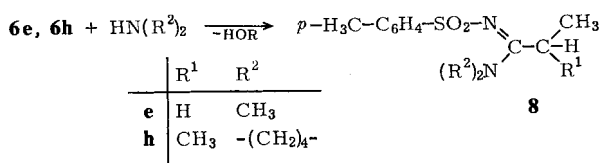


Tabelle 2. Umsetzung von Tosylazid (**1b**) mit Enoläthern **4** bei Raumtemp. in absol. Benzol

<i>cis-trans</i> -Enoläther	Reaktionsdauer [h]	Reaktionsprodukt <i>N</i> -Tosyl-	% Ausb.	Schmp. [°C]
4d	45	-propionimidsäuremethylester ^{a)} (6d)	100	39–42
4e	45	-propionimidsäureäthylester (6e)	100	Öl
4f	45	-butyrimidsäuremethylester ^{a)} (6f)	96	Öl
4g	72	-butyrimidsäureäthylester (6g)	100	Öl
4h	45	-isobutyrimidsäuremethylester ^{a)} (6h)	100	45–50
4i	72	-isobutyrimidsäureäthylester (6i)	100	50–54

a) Diese Verbindung wurde von *Oglobin* und Mitarbeitern⁹⁾ auf demselben Weg dargestellt; Molverhältnis von **1:4** wie **1:3**, Reaktionstemp. 10–20°C, Ausb. 63–91%.

Die *N*-Tosylimidsäureester **6e** und **h** reagieren glatt mit Dimethylamin oder Pyrrolidin zu den Amidinen **8**, dagegen setzt sich der weniger reaktive *N*-(*p*-Nitrophenyl)-isobutyrimidsäure-methylester (**5h**) auch beim Erhitzen bis auf 140°C mit Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und Anilin nicht um.

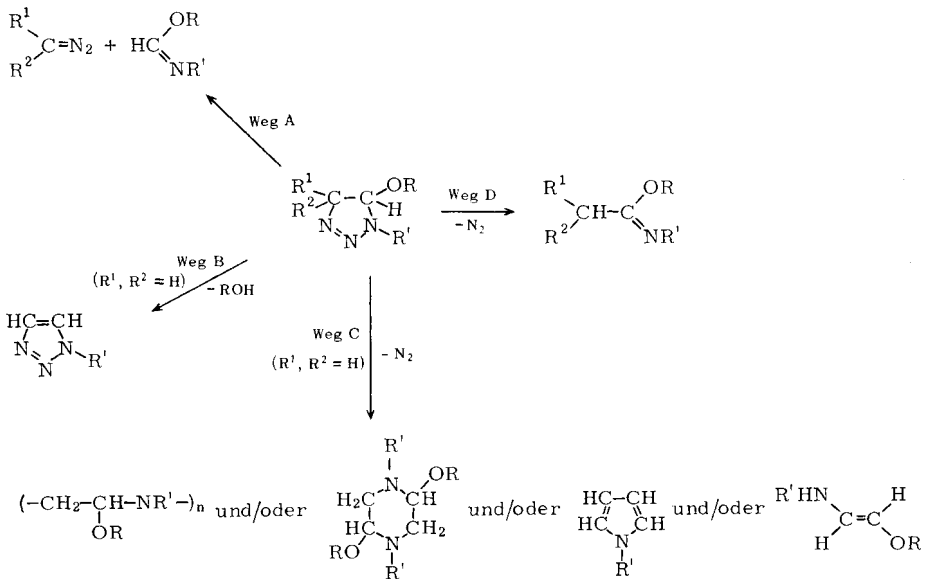


Diskussion der Ergebnisse

Der qualitative Vergleich der Reaktivität von Cyclopropylolefinen mit Aziden einerseits und mit Isocyanaten andererseits zeigt charakteristische Unterschiede: Die ($\pi_2 + \pi_2$)-Cycloaddition an Cyclopropylolefine wird mit zunehmender Elektrophilie der Reaktionspartner deutlich begünstigt¹⁾, während bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen das Umgekehrte der Fall ist. *p*-Nitrophenylazid (**1a**) reagiert z. B. mit Cyclopropylolefinen besser als Tosylazid (**1b**). Dieses Verhalten bestätigt einmal mehr den „polaren“ Charakter und die damit zusammenhängende Bedeutung der Ladungsstabilisierung von

Zwischenverbindungen oder Übergangszuständen bei $(\pi_2 + \pi_2)$ -Cycloadditionen elektronreicher Olefine im Gegensatz zur symmetrieerlaubten Synchronreaktion dieser Olefine mit 1,3-Dipolen.

Wie bereits in der Literatur diskutiert, können die bei der Umsetzung von Enoläthern mit organischen Aziden erhaltenen Folgeprodukte aus den intermediär gebildeten Δ^1 -Triazolinen **3** auf verschiedenen Wegen entstehen. Bei Beschränkung der Diskussion auf Umsetzungen von Arylsulfonyl- und Arylaziden mit Enoläthern ergeben sich aus den von uns durchgeführten Untersuchungen und den angeführten Literaturangaben die im nachstehenden Formelschema zusammengefaßten Möglichkeiten für die Produktbildung.



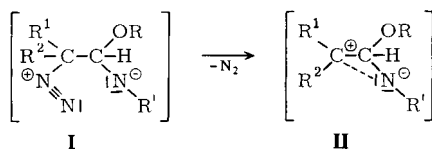
Die Spaltung der Δ^1 -Triazoline in Diazoverbindungen und Imidsäureester (Weg A) wird bei Enolätheraddukten nur selten beobachtet¹⁰⁾, bei der ebenfalls über Triazoline verlaufenden Umsetzung von Aziden mit Enaminen dagegen erfolgt diese Reaktionsweise sehr häufig¹¹⁾. Offensichtlich wird die als „1,3-dipolare Retro-Cycloaddition“ anzusehende Spaltung durch starke Elektronendonatoren in 5-Stellung der Δ^1 -Triazoline begünstigt.

Triazole entstehen bevorzugt beim Erhitzen der Triazoline über 100°C, wenn günstige Voraussetzungen für E_1 -Eliminierungen gegeben sind^{7c)} (Weg B).

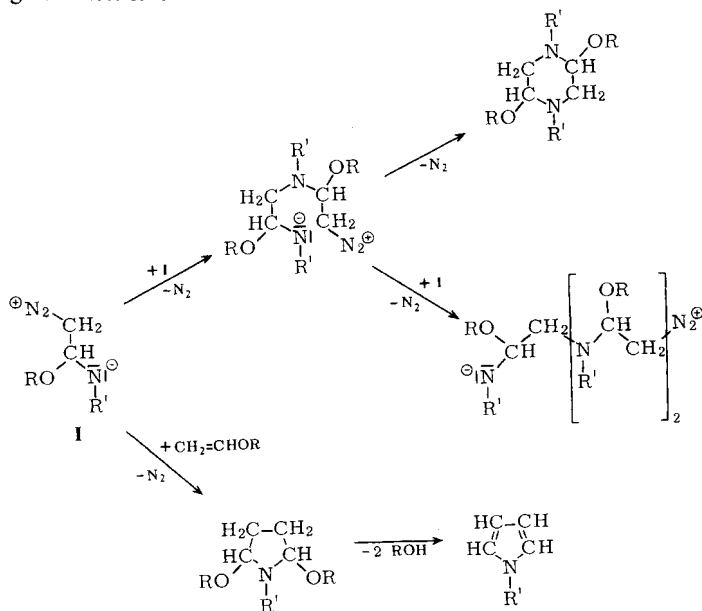
Die unter N_2 -Abspaltung verlaufenden Reaktionen (Wege B und C) lassen sich über ein mit dem Triazolinen im Gleichgewicht befindliches Zwitterion **I** deuten, für dessen Weiterreaktion vor allem R^1 und R^2 entscheidend sind. Bei Vinyläthern ($R^1, R^2 = H$) ist im Vergleich zu Enoläthern, in denen R^1 und/oder R^2 Alkylreste sind, mit erschwerter N_2 -Abspaltung zu rechnen, da hierbei weniger stabilisierte Carbokationen ent-

¹¹⁾ M. Regitz und G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. 734, 70 (1970).

stehen. Eine zusätzliche Stabilisierung des Carbokations kann über Nachbargruppenbeteiligung durch den negativ geladenen Stickstoff (Struktur II) angenommen werden, ohne daß es dabei zum Aziridinringeschluß kommt¹²⁾.



Für Folgereaktionen der Vinyläther aus I erscheint eine S_N2-Reaktion mit N₂ als Austrittsgruppe mindestens ebenso wahrscheinlich wie eine Reaktion über II. Die Polymeren und das Piperazinderivat sind dabei aus der Reaktion von I mit I, das Pyrrol aus der Einwirkung von weiterem Vinyläther auf I und anschließender Alkoholabspaltung zu verstehen.



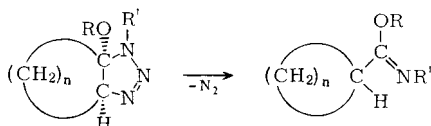
Bei Einsatz β -alkylsubstituierter Enoläther (R^1 und/oder $R^2 = \text{Alkyl}$) erfolgt mit Sicherheit sehr rasch N_2 -Abspaltung, da hierbei ein stabileres Carbokation entsteht, das sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung in den stabilen, neutralen Imidsäureester umlagert (Weg D).

Wenn kein α -ständiger Wasserstoff vorhanden ist, wie z. B. in cyclischen Enoläthern, so erfolgt analog zur Wasserstoffwanderung Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Ringkontraktion¹³⁾ — ein Befund, der früher schon bei den Enaminaddukten beobachtet worden ist¹⁴⁾.

¹²⁾ G. J. Koves und J. G. Csizmadia, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2599.

¹³⁾ R. A. Wohl, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3111.

¹⁴⁾ R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, *Gazz. Chim. Ital.* **91**, 933 (1961).



Die Bildung des Äthylenderivates **7** ist über das Aziridinderivat zu deuten, analog den Ergebnissen von *Huisgen*^{7b)} bei der Reaktion von *p*-Nitrophenylazid (**1a**) mit Enoläthern.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von Enoläthern mit **1a** ergibt, daß die *cis*-Äther rascher reagieren als entsprechende *trans*-Isomere, daß aber auch die Weiterreaktion der *cis*-substituierten Triazoline rascher als die der *trans*-Verbindungen erfolgt. Diese Beobachtung haben auch *Huisgen* und Mitarbeiter^{7c)} gemacht. Daraus erklärt sich zwangsläufig die in Tabelle I angeführte Produktverteilung. Selbst bei Verwendung von Enolätherisomerenmischungen mit hohem *cis*-Anteil wird nach genügend langen Reaktionszeiten neben Imidsäureester nur *trans*-substituiertes Triazolol gefunden, da das *cis*-Isomere rascher weiter zum Imidsäureester reagiert.

Die bevorzugte Weiterreaktion der *cis*-substituierten Triazoline kann über die erleichterte Bildung von **I** gedeutet werden. Die sterische Hinderung der Alkoxygruppe und der Alkylsubstituenten im *cis*-substituierten Triazolol wird beim Übergang zu **I** deutlich vermindert, da die freie Drehbarkeit um die zentrale C—C-Bindung eine Einstellung auf Lücke erlaubt. Die sterische Destabilisierung in den *trans*-substituierten Triazolinen ist im Vergleich dazu deutlich kleiner.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer A-60 der Fa. Varian aufgenommen.

Cyclopropylsubstituierte Δ¹-1,2,3-Triazoline **3**

Allgemeines: Die Komponenten werden im geschlossenen Gefäß 90 h auf 50°C erwärmt, nach Erkalten werden die verfilzten Kristalle auf einem Tonteller abgepreßt und aus Methanol umkristallisiert.

4-Cyclopropyl-4-methyl-3-(p-nitrophenyl)-Δ¹-1,2,3-triazolin (3a). — Aus 328.3 g (2 mmol) *p*-Nitrophenylazid (**1a**) und 700 mg (8.5 mmol) 2-Cyclopropyl-1-propen (**2a**) in 1 ml absol. Benzol erhält man 200 mg Rohprodukt vom Schmp. 118–120°C (unter Gasentwicklung) und 120 mg (24%) Reinprodukt als gelbe Kristallplättchen; Schmp. 128°C (Zers.). — ¹H-NMR: s. Tabelle 3.

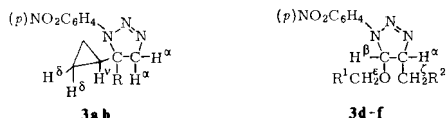
C₁₂H₁₄N₄O₂ (246.3) Ber. C 58.53 H 5.73 N 22.75 Gef. C 58.43 H 5.81 N 22.68

4,4-Dicyclopropyl-3-(p-nitrophenyl)-Δ¹-1,2,3-triazolin (3b). — Aus 1.1 g (6.7 mmol) **1a** und 3.07 g (27.4 mmol) 1,1-Dicyclopropyläthylen (**2b**) in 5 ml absol. Benzol erhält man 1.15 g (63%) gelbe Kristalle; Schmp. 148°C (Zers.). — ¹H-NMR: s. Tabelle 3.

C₁₄H₁₆N₄O₂ (272.3) Ber. C 61.75 H 5.92 N 20.58 Gef. C 61.67 H 5.91 N 20.32

Umsetzung von Tosylazid (1b) mit 2b: Bei Raumtemp. gibt man zu der Lösung von 0.79 g (4 mmol) **1b** in 4 ml absol. Benzol 1.42 mg (12 mmol) **2b**. Da keine Gasentwicklung erfolgt, wird nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemp. 24 h auf 70°C erwärmt, wobei sich die Lösung nach Gelb verfärbt.

Tabelle 3. ¹H-NMR-Spektren der Δ¹-1,2,3-Triazoline **3** in τ-Werten (TMS als interner Standard, CDCl₃ als Lösungsmittel)



	3a	3b	3d	3e	3f
R	CH ₃ 8.78 (s; 3)		—	—	—
R ¹	—	—	H	CH ₃ 8.86 (t; 3)	H
R ²	—	—	H	H	CH ₃ 8.70 (t; 3)
H ^γ	8.5–9.0 (m; 1)	8.1–8.8 (m; 2)	—	—	—
H ^δ	9.1–9.8 (m; 4)	8.85–9.8 (m; 8)	—	—	—
H ^α	5.7 (s; 2)	5.88 (s; 2)	5.37 (qd; 1)	5.72 (qd; 1)	5.45 (td; 1)
H ^β	—	—	4.8 (d; 1)	4.61 (d; 1)	4.76 (d; 1)
J _{α,β} [Hz]	—	—	1.9–2	7.5	2
J _{α,ζ} [Hz]	—	—	7.5	8	7.5
H ^ε	—	—	6.95 (s; 3)	6.62 (q; 2)	6.95 (s; 3)
H ^ζ	—	—	8.63 (d; 3)	8.33 (d; 3)	8.3 (m; 2)

Umsetzung von **1a** und **b** mit Enoläthern **4**

Allgemeines: Zu den Lösungen von **1** in absol. Benzol gibt man bei Raumtemp. **4** in 4- bis 5fachem Überschuß. — Im Falle der Umsetzungen mit **1a** (Tabellen 1 und 4) erwärmt man auf 50°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung, läßt abkühlen, entfernt Lösungsmittel und überschüss. **4** vorsichtig i. Vak. und bringt das zurückbleibende Öl unter Kühlen und Anreiben zur Kristallisation oder filtriert die ausgefallenen Kristalle ab. Die Umkristallisation erfolgt aus Methanol. Die ¹H-NMR-Daten der erhaltenen Verbindungen sind in den Tabellen 3 und 6 aufgeführt. — Die Umsetzungen mit **1b** (Tabellen 2 und 5) erfolgen bei Raumtemp.; nach Beendigung der Gasentwicklung läßt man zur Vervollständigung der Reaktion teilweise noch einige Tage stehen, destilliert Lösungsmittel und überschüss. **4** i. Vak. ab und trocknet den Rückstand (Kristalle oder farblose bis gelbliche Öle) i. Vak. bei 60–70°C. Die so erhaltenen Produkte sind analysenrein. Die ¹H-NMR-Daten der erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

*Umsetzung von **1b** mit Äthylvinyläther:* Zu der Lösung von 3.95 g (20 mmol) **1b** in 15 ml absol. Benzol gibt man auf einmal 4.33 g (60 mmol) Äthylvinyläther, hierbei erfolgt Gelbfärbung, die sich während der nur zögernd einsetzenden Gasentwicklung vertieft. Nach dreitägigem Stehenlassen ist die Gasentwicklung beendet, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, das zurückbleibende, hochviskose Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum zum großen Teil

Tabelle 4. Umsetzung von **1a** mit **4** bei 50°C in absol. Benzol

Eingesetzt 1a g (mmol)	4 g (mmol)	Absol. Reakt.- Benzol ml h	Reaktionsprodukt Form (umkrist. aus)	Ausb. g	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
3.28 (30)	4d 5.77 (80)	20 90	Gemisch ^{a)} aus 37% <i>trans</i> -5-Methyl-4-methoxy- 3-(<i>p</i> -nitrophenyl)- Δ^1 -1,2,3- triazolin (3d) und 67% <i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)propion- imid-säure-methylester (5d)	1.75	65–93 (ab 83°C Zers.)		
1.64 (10)	4e 3.45 (40)	6 270	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)propionimid- säure-äthylester (5e) gelbliche Kristalle (Methanol)	1.1	60.5–61.5	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ (222.3)	Ber. 59.44 6.35 12.61 Gef. 59.33 6.34 12.58
2.46 (15)	4f 5.2 (60)	10 90	<i>trans</i> -5-Äthyl-4-methoxy-3- (<i>p</i> -nitrophenyl)- Δ^1 -1,2,3-tri- azolin (3f) hellerbe Kristalle (Methanol)	3.28			
2.46 (15)	4f 5.2 (60)	10 270		2.95	98.5–99.5	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₃ (250.3)	Ber. 52.78 5.64 22.39 Gef. 52.94 5.61 22.15
1.64 (10)	4g 4.0 (40)	7 90	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)butyrimid-säure- äthylester (5g) hellerbe Nadeln (Methanol)	1.35			
1.64 (10)	4g 4.0 (40)	7 270	5g	1.35	73–74	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃ (236.3)	Ber. 61.00 6.83 11.86 Gef. 60.78 6.76 11.68
4.92 (30)	4h 10.4 (120)	20 24	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)isobutyrimid- säure-methylester (5h) hellerbe Kristalle (Methanol)	4.65			
4.92 (30)	4h 10.4 (120)	20 45	5h	4.95	77–78	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ (222.3)	Ber. 59.44 6.35 12.61 Gef. 59.20 6.29 12.57
4.92 (30)	4h 10.4 (120)	20 90	5h	5.4			
4.92 (30)	4i 12.0 (120)	20 45	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)isobutyrimid- säure-äthylester (5i) gelbe Spieße (Methanol)	6.4			
4.92 (30)	4i 12.0 (120)	20 72	5i	6.68	73–74	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃ (236.3)	Ber. 61.00 6.83 11.86 Gef. 60.85 6.83 11.77

a) Die Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

Tabelle 5. Umsetzung von **1b** mit **4** bei Raumtemp. in absol. Benzol

Eingesetzt		Absol. Benzol ml	Reakt.- Dauer h	Reaktionsprodukt 6 (Form)	Ausb. g	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
1b g (mmol)	4 g (mmol)						C	H	N	S
1.97 (10)	4d 2.88 (40)	10	45	6d (farbl. wachsartige Blättchen)	2.41	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S (241.3)	Ber. 54.75 Gef. 54.63	6.26 6.25	5.81 5.90	13.29 13.41
0.98 (5)	4e 1.72 (20)	5	45	6e (farbl. Öl)	1.28	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ S (255.4)	Ber. 56.45 Gef. 56.30	6.71 6.70	5.49 5.32	12.56 12.66
2.96 (15)	4f 4.3 (50)	20	45	6f (farbl. Öl)	3.67	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ S (255.4)	Ber. 56.45 Gef. 56.58	6.71 6.69	5.49 5.49	12.56 12.35
2.96 (15)	4g 5.0 (50)	20	72	6g (farbl. Öl)	4.0	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ S (269.4)	Ber. 57.97 Gef. 57.68	7.11 7.06	5.20 5.14	11.90 11.69
1.97 (10)	4h 3.44 (40)	5	45	6h (farbl. Schuppen)	2.55	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ S (255.4)	Ber. 56.45 Gef. 56.21	6.71 6.76	5.49 5.27	12.56 12.58
2.96 (15)	4i 5.0 (50)	10	72	6i (farbl. Schuppen)	4.05	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ S (269.4)	Ber. 57.97 Gef. 57.97	7.11 7.03	5.20 5.19	11.90 12.17

Tabelle 6. ¹H-NMR-Spektren der Imidsäureester **5** und **6** in τ-Werten
(TMS als interner Standard)



	Zuordnung	τ-Wert	Lösungs- mittel
5d	H ^β	7.71 (q; 2)	8.9 (t; 3)
	CH ₃	H ^α	8.9 (t; 3)
5e	CH ₃	7.82 (q; 2)	8.9 (t; 3)
5g	CH ₃	H ^α	8.2–8.8 (m; 2)
	CH ₂ CH ₃	7.85 (t; 2)	9.19 (t; 3)
5h	H ^β	CH ₃	8.91 (d; 6)
	CH ₃	7.42 (sept; 1)	—
5i	CH ₃	CH ₃	8.91 (d; 6)
	CH ₃	7.43 (sept; 1)	—
6d	H ^β	H ^α	8.91 (d; 6)
	CH ₃	7.06 (q; 2)	8.76 (t; 3)
6e	CH ₃	CH ₃	8.78 (t; 3)
	CH ₂ CH ₃	7.14 (q; 2)	—
6f	H ^α	H ^α	8.28 (m; 2)
	CH ₃	7.18 (t; 2)	9.05 (t; 3)
6g	CH ₃	H ^α	8.25 (m; 2)
	CH ₂ CH ₃	7.17 (t; 2)	9.01 (t; 3)
6h	H ^β	CH ₃	8.79 (d; 6)
	CH ₃	6.25 (sept; 1)	—
6i	CH ₃	CH ₃	8.78 (d; 6)
	CH ₃	6.3 (sept; 1)	—

aus Polymeren bestehen muß, kristallisiert teilweise nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank (ca. 5 g). Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Äther erhält man farblose Kristalle von *N*-(2-Äthoxyvinyl)-*p*-toluolsulfonsäureamid (**7**); Schmp. 155°C (Zers.).

$C_{11}H_{15}NO_3S$ (241.3) Ber. C 54.75 H 6.27 N 5.80 S 13.29
Gef. C 54.49 H 6.21 N 5.62 S 13.04

Umsetzung von *N*-Tosylimidsäureestern **6e** und **h** mit sekundären Aminen

*N*¹,*N*¹-Dimethyl-*N*²-tosylpropionamidin (**8e**). — In die Lösung von 1.0 g (3.9 mmol) *N*-Tosylpropionimidsäure-äthylester (**6e**) in 15 ml tiefsiedendem Petroläther und 2 ml Tetra-chlorkohlenstoff leitet man trockenes Dimethylamin ein. Nach wenigen Minuten wird die Lösung trüb, es scheidet sich ein schweres gelbes Öl ab, das nach Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit i. Vak. getrocknet wird. Der hierbei gebildete Niederschlag wird auf einem Tonteller abgepreßt und aus Wasser/wenig Alkohol umkristallisiert. Ausb. 450 mg (45%) farblose, kleine Kristalle; Schmp. 84°C.

$C_{12}H_{18}N_2O_2S$ (254.4) Ber. C 56.66 H 7.13 N 11.02 S 12.60
Gef. C 56.68 H 7.11 N 11.11 S 12.45

N-Tosylisobutyrimidsäurepyrrolidid (**8h**). — Zu der Lösung von 1.4 g (5.5 mmol) *N*-Tosylisobutyrimidsäure-methylester (**6h**) in 3 ml Chloroform gibt man 1.4 g (30 mmol) Pyrrolidin, erhitzt 6 h unter Rückfluß (Badtemp. 100°C), destilliert das Chloroform und überschüss. Pyrrolidin ab, bringt den Rückstand durch Anreiben unter Kühlen zur Kristallisation und kristallisiert zweimal aus 75proz. wäßr. Methanol um. Ausb. 1.13 g (70%) farblose wasserklare Prismen; Schmp. 108–110°C.

$C_{15}H_{22}N_2O_2S$ (294.4) Ber. C 61.19 H 7.53 N 9.52 S 10.87
Gef. C 61.02 H 7.43 N 9.72 S 10.91

[274/73]