

2,2-Diethoxy-1-ethendiazonium-hexachloroantimonat: Ein vielseitiger Synthesebaustein für 5- und 6-gliedrige N-Heterocyclen

Kristall- und Molekülstruktur von

5'-Phenyl-3'-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-5-yl)spiro[isobenzofuran-1(3H),2'(3'H)-[1,3,4]-oxadiazol]-3-on [1]

2,2-Diethoxy-1-ethenediazonium Hexachloroantimonate:

A Versatile Building Block for the Synthesis of 5- and 6-Membered N-Heterocycles

Crystal and Molecular Structure of

5'-Phenyl-3'-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazine-5-yl)spiro[isobenzofuran-1(3H),2'(3'H)-[1,3,4]-oxadiazol]-3-one [1]

Rolf W. Saalfrank^{*a}, Bernhard Weiß^a, Uwe Wirth^a, Karl Peters^b und
Hans Georg von Schnering^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Herrn Prof. Dr. Robert Carrié zum 60. Geburtstag gewidmet

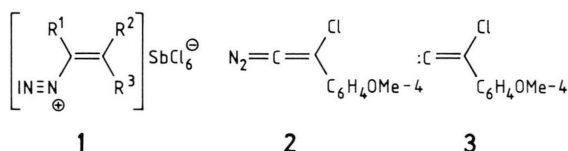
Z. Naturforsch. **44b**, 587–597 (1989); eingegangen am 16. Dezember 1988

2,2-Diethoxy-1-ethenediazonium Salts, 1-Alkyl-1H-1,2,3-triazoles,
2'-[2-Phenyl-4H-1,3,4-oxadiazine-5(6H)-ylidene]benzohydrazide,
5'-Phenyl-3'-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazine-5-yl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-one,
2-Benzoyl-2,8-dihydro-6-phenyl[1,2,3,5]thiatriazolo[5,4-d][1,3,4]oxadiazine-3-oxide

Reaction of 2,2-diethoxy-1-ethenediazonium salt **1a** with primary amines **5** yields 1-alkyl-1H-1,2,3-triazoles **7**. With hydrazide **8** diazonium salt **1a** reacts completely differently. The thus formed 2'-[2-phenyl-4H-1,3,4-oxadiazine-5(6H)-ylidene]benzohydrazide (**9**) can be annellated under elimination of water or transformed by reaction with phosgene, thionyl chloride and phthalic acid dichloride respectively to give the heterocycles **10–13**.

Während das Ethendiazoniumsalz **1a** von 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (Dabco) ausschließlich zu Diazoessigester entalkyliert [2] wird, gelingt es,

2-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)-1-ethendiazonium-hexachloroantimonat (**1b**) mit Dabco zu deprotonieren [3], und man isoliert Chlor(4-methoxyphenyl)-acetylen (**4**). Wahrscheinlich werden bei dieser Reaktion das Diazoethen **2** und das Vinyliden **3** als Zwischenstufen durchlaufen [4].

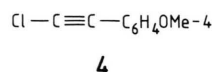


1a: R¹ = H; R² = R³ = OEt

1b: R¹ = H; R² = Cl; R³ = C₆H₄OMe-4

1c: R¹ = C₆H₄NO₂-4; R² = OEt;

R³ = Piperidino



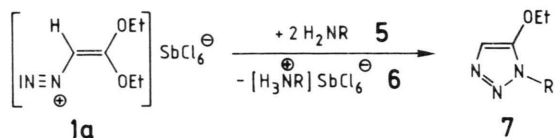
1. Synthese der Heterocyclen 7 sowie 9–13

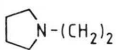
Ein eingehendes Studium der Umsetzung der von Bott eingeführten Vinylidiazoniumsalze [5] mit primären Aminen ergab, daß diese Reaktion eine neue, besonders einfache Variante zur Herstellung von 1-Alkyl-1H-1,2,3-triazolen darstellt, die eine nahezu freie Wahl der Aminkomponente erlaubt [6, 7].

Erwartungsgemäß isoliert man bei der Umsetzung von 2,2-Diethoxy-1-ethendiazonium-hexachloroantimonat (**1a**) [8] mit primären Aminen **5** die korrespondierenden 1-Alkyl-1H-1,2,3-triazole **7**. Die bei dieser Reaktion freiwerdende Hexachloroantimon-

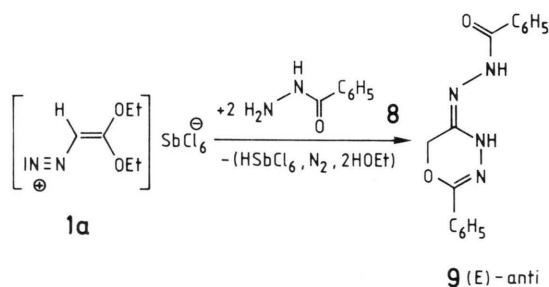
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. W. Saalfrank.

säure wird durch ein zweites mol der eingesetzten Amine **5** abgefangen.



5-7	R	5-7	R
a	H ₃ C(CH ₂) ₂	m	HO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂
b	H ₃ C(CH ₂) ₃	n	(H ₃ CO) ₂ CH-CH ₂
c	H ₃ C(CH ₂) ₄	o	(H ₅ C ₂ O) ₃ Si-(CH ₂) ₃
d	H ₃ C(CH ₂) ₆	p	(H ₃ C) ₂ N-(CH ₂) ₃
e	H ₃ C(CH ₂) ₇	q	[(H ₃ C) ₂ CH] ₂ N-(CH ₂) ₂
f	H ₃ C(CH ₂) ₁₇	r	 -(CH ₂) ₂
g	(H ₃ C) ₂ CH-CH ₂	s	 -CH ₂
h	H ₂ C=CH-CH ₂	t	 -CH ₂
i	H ₂ C=C(CH ₃)-CH ₂	u	H ₃ CO-(CH ₂) ₃
j			
k	HO-(CH ₂) ₃		
l	H ₃ C-CH(OH)-(CH ₂) ₂		

Völlig anders reagiert 2,2-Diethoxy-1-ethendiazonium-hexachloroantimonat (**1a**) mit Benzoesäurehydrazid (**8**). In diesem Falle isoliert man 2'-[2-Phenyl-4H-1,3,4-oxadiazin-5(6H)-yliden]benzohydrazid (**9**). Für 5,6-Dihydro-4H-1,3,4-oxadiazine vom Typ **9** besteht die Möglichkeit zur Bildung von vier Isomeren [9, 10]. Das Oxadiazin **9** tritt den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zufolge ausschließlich in Form eines Isomeren auf (nach einer röntgenographischen Strukturanalyse liegt **9** als (E)-anti-Isomer vor) [1].

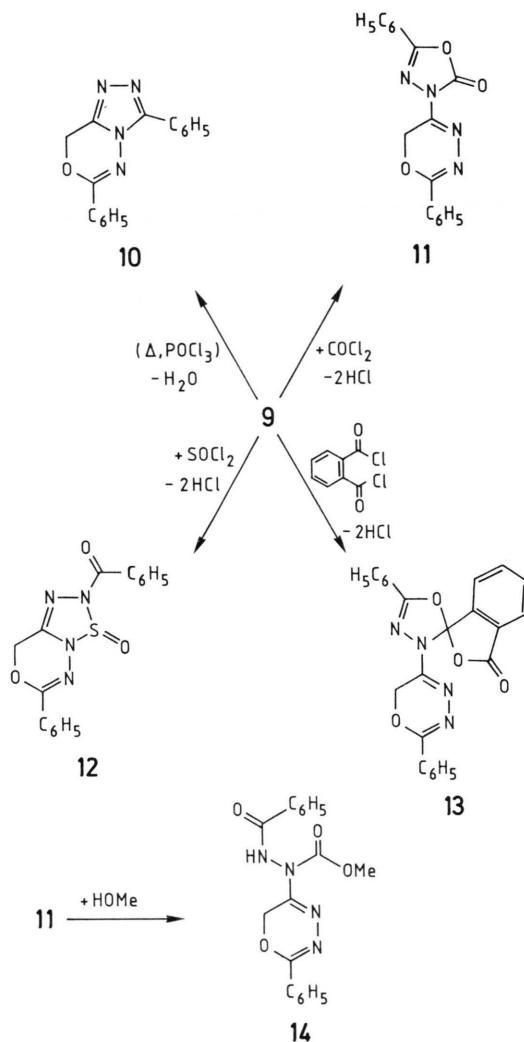


N¹-Acyl-amidrazone liefern unter Eliminierung von Wasser 1,2,4-Triazole [11, 12]. Analog entsteht beim Erhitzen von 2'-[2-Phenyl-4H-1,3,4-oxadiazin-5(6H)-yliden]benzohydrazid (**9**) in Phos-

phoroxichlorid unter Abspaltung von Wasser 3,6-Diphenyl-8H-1,2,4-triazolo[4,5-d][1,3,4]oxadiazin (**10**).

Prinzipiell können N¹-Acyl-amidrazone mit Phosgen bzw. Thionylchlorid zu Oxadiazol- und Triazol-Systemen reagieren. Mit Phosgen entstehen dabei vorzugsweise 1,3,4-Oxadiazolone und keine 1,2,4-Triazolone [13, 14]. Im Gegensatz dazu ist bei der Umsetzung mit Thionylchlorid im allgemeinen die Bildung von Thiatriazol-S-oxiden gegenüber der von Oxathiadiazol-S-oxiden bevorzugt [11, 14, 15].

In Übereinstimmung hiermit entstehen bei der Umsetzung von **9** mit Phosgen oder Thionylchlorid 5-Phenyl-3-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-5-yl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on (**11**) bzw. 2-Benzoyl-2,8-dihydro-6-phenyl[1,2,3,5]thiatriazolo[5,4-d][1,3,4]oxadiazin-3-oxid (**12**). Mit Phthalsäuredichlorid reagiert



9 unter Bildung der Spiroverbindung **13**. Mit Methanol kann der Fünfring von **11** geöffnet werden und man erhält 2-Benzoyl-1-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-5-yl)hydrazincarbonsäure-methylester (**14**).

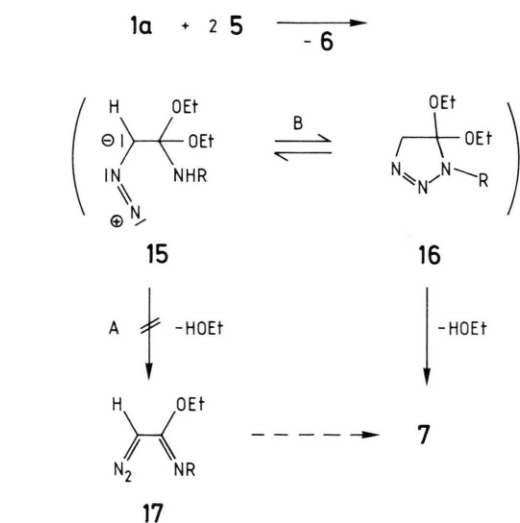
2. Mechanismen

Ausschlaggebend für die Bildung der Triazole **7** ist wahrscheinlich der Primärangriff der Amine **5** auf das Alkendidiazoniumsalz **1a**, wobei unter β -C-Kuppelung intermediär zunächst die 2-Amino-diazoalkane **15** entstehen [16]. Die dabei freiwerdende Hexachloroantimonsäure wird durch überschüssiges Amin **5** abgefangen. Grundsätzlich sind zwei voneinander verschiedene Wege denkbar, die ausgehend von **15** zu den 1H-1,2,3-Triazolen **7** führen.

Nach Weg A spalten die Diazoalkane **15** zuerst Ethanol ab, und man erhält intermediär die 2-Diazoimine **17**, die dann zu **7** cyclisieren [17]. Nach Weg B erfolgt dagegen zunächst Cyclisierung der Diazoimine **15** zu den Triazolininen **16**, die anschließend spontan unter Eliminierung von Ethanol zu **7** aromatisieren [18].

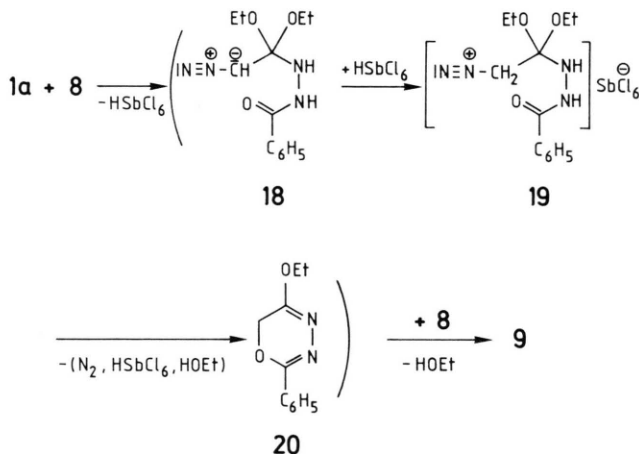
Bei der Umsetzung von **1a** mit Hydrazinen isoliert man 2-Diazoimine, während **1c** mit Hydroxylaminethern zu einem 2-Diazoimin/1H-1,2,3-Triazol-Gemisch reagiert. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen stehen die 2-Diazoimine mit den korrespondierenden 1H-1,2,3-Triazolen nicht im Gleichgewicht. Es ist daher anzunehmen, daß aus den Diazoalkanen die Diazoimine über Weg A und die 1H-1,2,3-Triazole über Weg B entstanden sind [7].

Aufgrund dieses Befundes favorisieren wir für die Bildung der 1H-1,2,3-Triazole **7** allgemein Weg B.

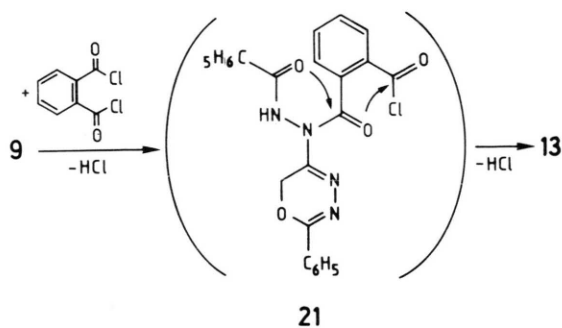


In einigen Fällen konkurrieren die aus den Alkendidiazoniumsalzen und Aminkomponenten (aromatische Amine, Hydroxylaminether) entstehenden Diazoverbindungen als Base mit dem Amin um die freigesetzte Säure, und man erhält Alkyldiazonium-Zwischenstufen, deren Zersetzung unter anderem zu Imidoestern führt [7].

Erwartungsgemäß fängt das aus dem Alkendidiazoniumsalz (**1a**) mit Benzoesäurehydrazid (**8**) primär zugängliche 2-Diazoimid (**18**) aufgrund seiner gegenüber **8** höheren Basizität die freiwerdende Hexachloroantimonsäure ab. Protonierung von **18** liefert das instabile Alkyldiazoniumsalz **19** [19], das unter Stickstoffabspaltung und darauffolgender Eliminierung von Hexachloroantimonsäure und Ethanol zu dem 6H-1,3,4-Oxadiazin (**20**) cyclisiert. Überschüssiges Säurehydrazid **8** führt in einer Additions/Eliminierungs-Sequenz direkt zu dem 5,6-Dihydro-4H-1,3,4-oxadiazin (**9**).



Es ist denkbar, daß das 5,6-Dihydro-4H-1,3,4-oxadiazin (**9**) mit Phthalsäuredichlorid primär die Zwischenstufe **21** bildet, die dann unter den angewandten Reaktionsbedingungen Chlorwasserstoff abspaltet und zu **13** spirocyclisiert.



3. Kristall- und Molekülstruktur von 13

Die Konstitution von **13** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse gestützt. Einzelheiten der Strukturbestimmung von **13** sind Tab. I, II und III sowie Abb. 1 zu entnehmen [20].

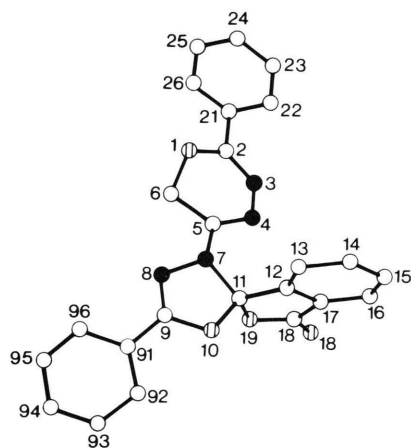


Abb. 1. Stereographische Projektion von **13** mit der Benennung der Atome analog Tab. II, III (Sauerstoffatome schraffiert, Stickstoffatome voll).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). – Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus. – IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). – ^1H -NMR-Spektren: C-60-HL- bzw. JNM-GX-400-Geräte der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). – ^{13}C -NMR-Spektren: PFT-Technik, JNM-PS-100- bzw. JNM-GX-400-Geräte der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25,15 MHz bzw. 100,5 MHz): δ -Werte (ppm), positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Variant-MAT CH-48, Direkteinlaß, 70 eV.

A) Darstellung der 1H-1,2,3-Triazole **7**

Allgemeine Arbeitsweise: 15 mmol Ethendiazoniumsalz ($\text{X} = \text{SbCl}_6^-$; BF_4^-) [5] – Anion und Reaktionsbedingungen siehe konkretes Beispiel – werden in 150 ml wasserfreiem Diethylether dispergiert (20000 Upm) und anschließend unter Rühren (1000 Upm) mit 30 mmol „Aminoverbindung“ in 100 ml wasserfreiem Diethylether versetzt. Man läßt auf R.T. erwärmen, setzt bis zur deutlich alkalischen

Reaktion 1,5 N NaOH zu, trennt im Scheidetrichter, wäscht die organische Phase dreimal mit wenig Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird im Kugelrohr destilliert.

5-Ethoxy-1-propyl-1H-1,2,3-triazol (**7a**)

$\text{X} = \text{BF}_4^-$; 14 h bei -20°C ; 5 h bei R.T.

Ausb. 1,35 g (58%), Sdp. $70^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,93$ (t, 3H, CH_3); 1,47 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,85 (m , 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4,13 (t, 2H, NCH_2); 4,20 (q, 2H, OCH_2CH_3); 7,1 (s, 1H, $=\text{CH}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 10,80$ (CH_3); 14,35 (OCH_2CH_3); 22,39 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 47,35 (NCH_2); 68,25 (OCH_2CH_3); 113,18 ($=\text{CH}$); 151,40 ($=\text{COEt}$). – MS (70 eV): $m/z = 155$ [M^+].

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (155,2)

Ber. C 54,17 H 8,44 N 27,08,

Gef. C 53,95 H 8,26 N 26,69.

1-Butyl-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (**7b**)

$\text{X} = \text{SbCl}_6^-$; 18 h bei -60°C ; 14 h bei R.T.

Ausb. 1,95 g (77%), Sdp. $76^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,97$ (t, 3H, CH_3); 1,30 (m , 2H, CH_2CH_3); 1,43 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,77 (m , 2H, CH_2); 4,13, 4,17 (2q, 4H, NCH_2 bzw. OCH_2CH_3); 7,03 (s, 1H, $=\text{CH}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13,17$, 14,32 (OCH_2CH_3 und CH_3); 19,38 (CH_2CH_3); 30,94 (CH_2); 45,41 (NCH_2); 68,22 (OCH_2CH_3); 113,15 ($=\text{CH}$); 151,37 ($=\text{COEt}$). – MS (70 eV): $m/z = 169$ [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (169,2)

Ber. C 56,78 H 8,93 N 24,83,

Gef. C 56,38 H 8,81 N 24,49.

5-Ethoxy-1-pentyl-1H-1,2,3-triazol (**7c**)

$\text{X} = \text{SbCl}_6^-$; 14 h bei -50°C ; 7 h bei R.T.

Ausb. 2,39 g (87%), Sdp. $115^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 1578 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,90$ (t, 3H, CH_3); 1,42 (m , 4H, 2 CH_2); 1,46 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,87 (m , 2H, NCH_2CH_2); 4,17 (m , 4H, OCH_2CH_3 und NCH_2); 7,08 (s, 1H, $=\text{CH}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13,71$, 14,44 (OCH_2CH_3 und CH_3); 21,93, 28,45, 28,76 (3 CH_2); 45,84 (NCH_2); 68,34 (OCH_2CH_3); 113,30 ($=\text{CH}$); 151,08 ($=\text{COEt}$). – MS (70 eV): $m/z = 183$ [M^+].

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (183,3)

Ber. C 58,99 H 9,35 N 22,93,

Gef. C 59,30 H 9,13 N 22,64.

5-Ethoxy-1-heptyl-1H-1,2,3-triazol (7d)

X = SbCl₆; 18 h bei –60 °C; 12 h bei R.T.

Ausb.: 2,60 g (82%), Sdp. 97 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1573 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,87 (t, 3H, CH₃); 1,33 (m_c, 8H, 4CH₂); 1,45 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1,83 (t, 2H, NCH₂CH₃); 4,11 (t, 2H, NCH₂); 4,17 (q, 2H, OCH₂CH₃); 7,07 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13,59, 14,17 (2CH₃); 22,08, 25,97, 28,21, 28,76, 31,18 (5CH₂); 45,53 (NCH₂); 68,04 (OCH₂CH₃); 112,97 (=CH); 151,16 (=COEt). – MS (70 eV): *m/z* = 211 [M⁺].

C₁₁H₂₁N₃O (211,3)

Ber. C 62,53 H 10,02 N 19,88,

Gef. C 62,38 H 9,81 N 19,67.

5-Ethoxy-1-octyl-1H-1,2,3-triazol (7e)

X = SbCl₆; 18 h bei –60 °C; 12 h bei R.T.

Ausb. 2,63 g (78%), Sdp. 115 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1572 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,87 (t, 3H, CH₃); 1,31 (m_c, 10H, 5CH₂); 1,43 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1,83 (m_c, 2H, NCH₂CH₃); 4,13 (m_c, 4H, NCH₂ und OCH₂CH₃); 7,03 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13,35, 13,92 (2CH₃); 21,96, 25,83, 28,30, 28,43, 28,54, 31,11 (6CH₂); 45,31 (NCH₂); 68,01 (OCH₂CH₃); 112,81 (=CH); 151,11 (=COEt). – MS (70 eV): *m/z* = 225 [M⁺].

C₁₂H₂₃N₃O (225,3)

Ber. C 63,96 H 10,29 N 18,65,

Gef. C 63,97 H 10,06 N 18,41.

5-Ethoxy-1-octadecyl-1H-1,2,3-triazol (7f)

X = SbCl₆; 18 h bei –60 °C; 12 h bei R.T.

Zur Entfernung von überschüssigem Octadecylamin wird mit wäßriger HCl geschüttelt. Ausb. 3,18 g (58%), Schmp. 45 °C aus Diethylether/*n*-Hexan (1:2). – IR (KBr): 1572 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,93 (t, 3H, CH₃); 1,27 (s, 34H, 17CH₂); 1,43 (t, 3H, OCH₂CH₃); 4,15 (q, 2H, OCH₂CH₃); 7,01 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13,86, 14,35 (2CH₃); 22,45, 26,21, 28,76, 28,97, 29,15, 29,46, 31,67 (17CH₂); 45,71 (NCH₂); 68,16 (OCH₂CH₃); 113,12 (=CH); 151,31 (=COEt). – MS (70 eV): *m/z* = 366 [M⁺].

C₂₂H₄₃N₃O (365,6)

Ber. C 72,23 H 11,86 N 11,49,

Gef. C 72,40 H 11,99 N 11,23.

5-Ethoxy-1-isobutyl-1H-1,2,3-triazol (7g)

X = BF₄; 18 h bei –20 °C; 26 h bei R.T.

Ausb. 1,72 g (68%), Sdp. 125 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1575 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,95 (d, 6H, 2CH₃); 1,45 (t, 3H, OCH₂CH₃);

2,25 (m_c, 1H, CH); 4,10 (m_c, 4H, NCH₂ und OCH₂CH₃); 7,10 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,35 (OCH₂CH₃); 19,63 (2CH₃); 28,55 (CH); 52,78 (NCH₂); 68,25 (OCH₂CH₃); 113,03 (=CH); 151,51 (=COEt). – MS (70 eV): *m/z* = 169 [M⁺].

C₈H₁₅N₃O (169,2)

Ber. C 56,78 H 8,93 N 24,83,

Gef. C 56,76 H 8,74 N 24,79.

1-Allyl-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (7h)

X = BF₄; 8 h bei –20 °C; 12 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 1,56 g (68%), Sdp. 83 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1570 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,43 (t, 3H, OCH₂CH₃); 4,18 (q, 2H, OCH₂CH₃); 4,76 (m_c, 2H, NCH₂); 5,15 (m_c, 2H, =CH₂); 5,97 (m_c, 1H, CH₂=CH); 7,07 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,08 (OCH₂CH₃); 47,72 (NCH₂); 68,19 (OCH₂CH₃); 113,09 (=CH); 117,91 (CH=CH₂); 130,74 (CH=CH₂); 151,16 (=COEt). – MS (70 eV): *m/z* = 153 [M⁺].

C₇H₁₁N₃O (153,2)

Ber. C 54,89 H 7,24 N 27,43,

Gef. C 54,42 H 7,03 N 27,12.

5-Ethoxy-1-(2-methylallyl)-1H-1,2,3-triazol (7i)

X = BF₄; 16 h bei –60 °C; 5 h bei R.T.

Ausb. 1,05 g (42%), Sdp. 94 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1570 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,43 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1,73 (s, 3H, C(CH₃)=CH₂); 4,16 (q, 2H, OCH₂CH₃); 4,70 (s, 2H, NCH₂); 4,93 (s, 2H, =CH₂); 7,07 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,35 (OCH₂CH₃); 19,75 (C(CH₃)=C); 51,27 (NCH₂); 68,44 (OCH₂CH₃); 113,33 (=CH und =CH₂, zufällig zusammenfallend); 138,87 (=CCH₃); 151,64 (=COEt). – MS (70 eV): *m/z* = 167 [M⁺].

C₈H₁₃N₃O (167,2)

Ber. C 57,46 H 7,84 N 25,13,

Gef. C 57,67 H 7,58 N 24,95.

5-Ethoxy-1-(exo-norbornyl)-1H-1,2,3-triazol (7j)

X = SbCl₆; 18 h bei –50 °C; 24 h bei R.T.

Das durch Kugelrohrdestillation gereinigte Öl erstarrt nach 10-minütigem Stehen. Die Kristalle werden mit *n*-Hexan aufgeschlämmt und abgefrittet. – Ausb. 2,54 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. 37 °C. – IR (KBr): 1565 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,48 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1,10 bis 2,66 (m_c, 10H, Norbornyl-H); 4,13 (m_c, 1H, NCH); 4,21

(q, 2H, OCH_2CH_3). – ^{13}C -NMR (100,5 MHz, CDCl_3): δ = 14,51 (OCH_2CH_3); 27,06, 28,43, 35,53, 35,80, 37,11, 42,71, 59,32 (Norbornyl-C); 68,29 (OCH_2CH_3); 113,64 (=CH); 151,24 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 207 [M^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (207,3)

Ber. C 63,74 H 8,27 N 20,27,

Gef. C 63,63 H 8,21 N 20,00.

5-Ethoxy-1-(propyl-3-ol)-1H-1,2,3-triazol (**7k**)

X = BF_4 ; 18 h bei -40°C ; 28 h bei R.T.

Ausb. 1,33 g (52%), Sdp. $155^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 3370 (OH), 1575 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,45 (t, 3H, OCH_2CH_3); 2,07 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,40 (s, 1H, OH); 3,66 (t, 2H, CH_2OH); 4,20 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4,30 (t, 2H, NCH_2); 7,08 (s, 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (100,5 MHz, CDCl_3): δ = 13,67 (OCH_2CH_3); 31,16 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 42,38 (NCH_2); 57,89 (CH_2OH); 67,93 (OCH_2CH_3); 112,70 (=CH); 150,95 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 171 [M^+].

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (171,2)

Ber. C 49,11 H 7,65 N 24,54,

Gef. C 48,81 H 7,43 N 24,31.

1-(Butyl-3-ol)-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (**7l**)

X = BF_4 ; 8 h bei -20°C ; 15 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 1,51 g (54,3%), Sdp. $107^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 3360 (OH), 1570 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,20 (d, 3H, CH_3); 1,43 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,93 (m, 2H, CH_2); 2,70 (s, 1H, OH); 3,77 (m, 1H, CH); 4,13 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4,25 (t, 2H, NCH_2); 7,07 (s, 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14,20 (OCH_2CH_3); 23,04 (CH_3); 37,68 (NCH_2CH_2); 42,71 (NCH_2CH_2); 64,16 (COH); 68,28 (OCH_2CH_3); 113,12 (=CH); 151,22 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 185 [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (185,2)

Ber. C 51,87 H 8,16 N 22,68,

Gef. C 51,63 H 8,26 N 22,40.

1-(1,1-Dimethylethyl-2-ol)-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (**7m**)

X = BF_4 ; 8 h bei -20°C ; 15 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 1,47 g (52,7%), Sdp. $102^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 3355 (OH), 1565 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,48 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,61 (s, 6H, 2 CH_3); 3,28 (s, 1H, OH); 3,97 (s, 2H, CH_2); 4,17 (q, 2H, OCH_2CH_3); 7,07 (s, 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14,29

(OCH_2CH_3); 22,39 (2 CH_3); 63,01 (quart.-C); 68,38 (OCH_2CH_3); 69,07 (CH_2OH); 114,39 (=CH); 151,98 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 185 [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (185,2)

Ber. C 51,87 H 8,16 N 22,68,

Gef. C 51,67 H 8,20 N 22,43.

1-(2,2-Dimethoxyethyl)-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (**7n**)

X = BF_4 ; 8 h bei -20°C ; 12 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 1,72 g (57%); Sdp. $103^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 1572 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,43 (t, 3H, OCH_2CH_3); 3,37 (s, 6H, 2 OCH_3); 4,20 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4,82 (t, 1H, CH); 7,07 (s, 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14,11 (OCH_2CH_3); 46,50 (NCH_2); 53,51 (2 OCH_3); 68,34 (OCH_2CH_3); 101,04 (CH); 112,97 (=CH); 151,68 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 201 [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (201,2)

Aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung konnte keine exakte Analyse erhalten werden.

5-Ethoxy-1-(3-triethoxysilylpropyl)-1H-1,2,3-triazol (**7o**)

X = BF_4 ; 8 h bei -20°C ; 12 h bei R.T.

Ausb. 2,08 g (43,8%), Sdp. $116^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 1565 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,60 (t, 2H, CH_2Si); 1,23 (t, 9H, 3 OCH_2CH_3); 1,45 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,84 (q, 6H, 3 OCH_2CH_3); 4,15 (t, 2H, NCH_2); 4,23 (q, 2H, OCH_2CH_3); 7,07 (s, 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 7,16 (CH_2Si); 14,26 (OCH_2CH_3); 17,96 (3 OCH_2CH_3); 22,66 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 48,08 (NCH_2); 58,09 (3 OCH_2CH_3); 68,16 (OCH_2CH_3); 113,12 (=CH); 151,31 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 317 [M^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (317,5)

Ber. C 49,18 H 8,57 N 13,24,

Gef. C 48,98 H 8,43 N 12,43.

1-(3-Dimethylaminopropyl)-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (**7p**)

X = SbCl_6 ; 16 h bei -50°C ; 28 h bei R.T.

Ausb. 2,14 g (72%), Sdp. $105^\circ\text{C}/0,01$ Torr. – IR (100%): 1566 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,47 (t, 3H, OCH_2CH_3); 2,17 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,24 (s, 6H, 2 NCH_3); 4,23 (m, 4H, NCH_2 und OCH_2CH_3); 7,10 (s, 1H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14,38 (OCH_2CH_3); 27,12 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 43,95 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 45,14

(2NCH₃); 56,21 (NCH₂); 68,28 (OCH₂CH₃); 113,24 (=CH); 151,37 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 198 [M⁺].

C₉H₁₈N₄O (198,3)

Ber. C 54,52 H 9,15 N 28,26,

Gef. C 54,50 H 9,03 N 28,73.

1-(2-Diisopropylaminoethyl)-5-ethoxy-1H-1,2,3-triazol (7q)

X = SbCl₆; 18 h bei –60 °C; 24 h bei R.T.

Ausb. 2,45 g (68%), Sdp. 105 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1574 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,02 (d, 12H, 4CH₃); 1,45 (t, 3H, OCH₂CH₃); 2,85 (m_c, 4H, 2CH und NCH₂); 4,12 (m_c, 4H, OCH₂CH₃ und CH₂N-Ring); 7,06 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,47 (OCH₂CH₃); 20,57 (4CH₃); 44,38, 47,14 (2CH₂); 48,81 (2CH); 68,22 (OCH₂CH₃); 113,15 (=CH); 151,71 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 240 [M⁺].

C₁₂H₂₄N₄O (240,4)

Ber. C 59,97 H 10,07 N 23,31,

Gef. C 59,69 H 9,93 N 23,11.

5-Ethoxy-1-(2-pyrrolidinoethyl)-1H-1,2,3-triazol (7r)

X = BF₄; 8 h bei –20 °C; 12 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 2,34 g (71%), Sdp. 108 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1574 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,48 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1,76 (m_c, 4H, 2CH₂); 2,57 (m_c, 4H, 2NCH₂); 2,93 (t, 2H, CH₂N); 4,21 (q, 2H, OCH₂CH₃); 4,26 (t, 2H, NCH₂CH₂); 7,07 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,01 (OCH₂CH₃); 22,93 (CH₂); 44,59 (CH₂N); 53,45 (2NCH₂CH₂); 54,06 (NCH₂); 67,98 (OCH₂CH₃); 112,81 (=CH); 151,16 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 210 [M⁺].

C₁₀H₁₈N₄O (210,3)

Aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung konnte eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5-Ethoxy-1-tetrahydrofurfuryl-1H-1,2,3-triazol (7s)

X = BF₄; 8 h bei –20 °C; 12 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 2,16 g (73%), Sdp. 112 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1575 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,43 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1,87 (m_c, 4H, 2CH₂); 3,80 (m_c, 3H, OCH bzw. OCH₂); 4,18 (q, 2H, OCH₂CH₃); 4,23 (s, 2H, NCH₂); 7,07 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13,86 (OCH₂CH₃); 24,63, 28,33 (2CH₂); 48,81 (NCH₂);

67,53, 68,01 (2OCH₂); 75,90 (OCH); 112,69 (=CH); 151,31 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 197 [M⁺].

C₉H₁₅N₃O₂ (197,2)

Ber. C 54,81 H 7,67 N 21,30,

Gef. C 54,50 H 7,50 N 21,02.

5-Ethoxy-1-(2-thienylmethyl)-1H-1,2,3-triazol (7t)

X = BF₄; 8 h bei –20 °C; 12 h bei R.T.

Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. – Ausb. 1,16 g (37%), Sdp. 130 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1570 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,43 (t, 3H, OCH₂CH₃); 4,15 (q, 2H, OCH₂CH₃); 5,48 (s, 2H, NCH₂); 7,10 (m_c, 4H, Ar.-H, bzw. =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,15 (OCH₂CH₃); 43,75 (NCH₂); 68,45 (OCH₂CH₃); 113,30 (=CH); 125,91, 126,57, 127,13, 136,45 (Ar.-C); 150,96 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 209 [M⁺].

C₉H₁₁N₃OS (209,2)

Ber. C 51,68 H 5,30 N 20,09,

Gef. C 51,93 H 5,38 N 19,87.

5-Ethoxy-1-(3-methoxypropyl)-1H-1,2,3-triazol (7u)

X = BF₄; 18 h bei –40 °C; 22 h bei R.T.

Ausb. 1,58 g (57%), Sdp. 115 °C/0,01 Torr. – IR (100%): 1575 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,47 (t, 3H, OCH₂CH₃); 2,10 (m_c, 2H, CH₂CH₂CH₂); 3,35 (s, 3H, OCH₃); 3,42 (t, 2H, CH₂OCH₃); 4,20 (m_c, 4H, NCH₂ und OCH₂CH₃); 7,10 (s, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,38 (OCH₂CH₃); 29,12 (CH₂CH₂CH₂); 42,89 (OCH₃); 58,39 (NCH₂); 68,38, 68,95 (2OCH₂); 113,27 (=CH); 151,49 (=COEt). – MS (70 eV): m/z = 185 [M⁺].

C₈H₁₅N₃O₂ (185,2)

Ber. C 51,88 H 8,16 N 22,67,

Gef. C 51,92 H 7,92 N 22,29.

B) 3,6-Diphenyl-8H-1,2,4-triazolo[4,5-d]-[1,3,4]oxadiazin (10)

0,90 g (3 mmol) 5,6-Dihydro-4H-1,3,4-oxadiazin (9) werden in 30 ml POCl₃ suspendiert und 3 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abziehen des POCl₃ im Wasserstrahlvakuum werden 75 ml Wasser zugegeben und anschließend mit konz. wäßriger KOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit H₂O gewaschen und getrocknet.

Ausb. 0,40 g (45%), Schmp. 170 °C (Zers.). – IR (KBr): 1600 cm^{–1} (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]

DMSO): $\delta = 5,97$ (s, 2H, OCH₂); 7,40 bis 7,50 (m_c, 10H, Ar.-H). – ¹³C-NMR: Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **10** konnte kein befriedigendes ¹³C-NMR-Spektrum angefertigt werden. – MS (70 eV): $m/z = 276$ [M⁺].

C₁₆H₁₂N₄O (276,3)

Ber. C 69,55 H 4,38 N 20,28,

Gef. C 69,26 H 4,23 N 19,89.

C) 5-Phenyl-3-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-5-yl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on (11)

Zu einer Lösung von 0,90 g (3,00 mmol) **9** in 75 ml Pyridin werden unter Rühren bei 0 °C 0,34 g (3,50 mmol) Phosgen (20% Toluollösung) zuge tropft. Nach 12 h gibt man 75 g Eis zu, extrahiert mit 200 ml Dichlormethan, trennt die organische Phase im Scheidetrichter und trocknet über Magnesiumsulfat. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Diethylether gewaschen.

Ausb. 0,80 g (82%), Schmp. 178 °C (Zers.). – IR (KBr): 1785 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆] DMSO): $\delta = 5,25$ (s, 2H, OCH₂); 7,33 bis 8,23 (m_c, 10H, Ar.-H). – ¹³C-NMR: Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **11** konnte kein befriedigendes ¹³C-NMR-Spektrum angefertigt werden. – MS (70 eV): $m/z = 320$ [M⁺].

C₁₇H₁₂N₄O₃ (320,3)

Ber. C 63,77 H 3,78 N 17,49,

Gef. C 63,67 H 3,89 N 17,76.

D) 2-Benzoyl-2,8-dihydro-6-phenyl[1,2,3,5]thiazolo[5,4-d][1,3,4]oxadiazin-3-oxid (12)

Arbeitsvorschrift analog **11** mit 3,50 mmol Thionylchlorid.

Ausb. 0,80 g (76%), Schmp. 219 °C. – IR (KBr): 1655 (C=O), 1160 cm⁻¹ (S=O). – ¹H-NMR ([D₆] DMSO): $\delta = 5,33$ (s, 2H, OCH₂); 7,48 bis 8,22 (m_c, 10H, Ar.-H). – ¹³C-NMR: Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **12** konnte kein befriedigendes ¹³C-NMR-Spektrum angefertigt werden. – MS (70 eV): $m/z = 340$ [M⁺].

C₁₆H₁₂N₄SO₃ (340,4)

Ber. C 56,46 H 3,55 N 16,46,

Gef. C 56,62 H 3,61 N 16,62.

E) 5'-Phenyl-3'-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-5-yl)-spiro[isobenzofuran-1(3H),2'(3'H)-[1,3,4]oxadiazol]-3-on (13)

Zu einer Lösung von 0,90 g (3 mmol) **9** in 75 ml Pyridin werden unter Rühren bei 0 °C 0,71 g

(3,5 mmol) Phthalsäuredichlorid (20% Toluollösung) zuge tropft. Nach 12 h gibt man 75 g Eis zu, extrahiert mit 200 ml Dichlormethan, trennt die organische Phase im Scheidetrichter und trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Diethylether gewaschen.

Ausb. 0,85 g (65%), Schmp. 187 °C (Zers.) aus Dichlormethan/Diethylether (3:1). – IR (KBr): 1793 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5,22$ (s, 2H, OCH₂); 7,29–8,21 (m_c, 14H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 57,45$ (OCH₂); 114,33 (spiro-C); 122,83, 123,22, 125,95, 126,44, 127,01, 128,04, 128,34, 128,71, 129,68, 131,01, 131,68, 132,11, 134,69, 141,06, 151,86, 153,16, 164,90 (18 Aromaten-C, 3 C=N, 1 C=O). – MS (70 eV): $m/z = 424$ [M⁺].

C₂₄H₁₆N₄O₄ (424,4)

Ber. C 67,92 H 3,80 N 13,20,

Gef. C 67,90 H 3,80 N 13,18.

F) 2-Benzoyl-1-(2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-5-yl)-hydrazincarbonsäure-methylester (14)

0,50 g (1,70 mmol) **9** werden in 50 ml Methanol 48 h bei R.T. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Diethylether/Hexan 1:1 gewaschen und aus Dichlormethan/Diethylether 1:1 umkristallisiert.

Ausb. 0,45 g (74%), Schmp. 154 °C. – IR (KBr): 1635 und 1590 cm⁻¹ (2 C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,76$ (s, 3H, OCH₃); 5,13 (s, 2H, OCH₂); 7,21 bis 8,20 (m_c, 10H, Ar.-H); 10,30 (s, 1H, NH). – ¹³C-NMR: Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **14** konnte kein befriedigendes ¹³C-NMR-Spektrum angefertigt werden. – MS (70 eV): $m/z = 352$ [M⁺].

C₁₈H₁₆N₄O₄ (352,4)

Ber. C 61,36 H 4,58 N 15,90,

Gef. C 61,05 H 4,72 N 15,72.

Kristallstrukturanalyse von 13: Von einem transparenten, farblosen Kristall (0,25×0,35×0,25) wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen und die Intensitäten von 2983 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte auf einer Eclipse-S/250-Rechenanlage mit dem Programmsystem SHELXTL [21]. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I, die Ortsparameter der Atome in Tab. II zu-

Tab. I. Kristallographische Daten von **13**.

Summenformel: $C_{24}H_{16}N_4O_4$, Molmasse: 424,42. – $a = 2410(11)$, $b = 1090,9(9)$, $c = 1587,3(10)$ pm, $\beta = 102,34(5)^\circ$, $V = 4077(2)$ pm³ · 10⁻⁶, $Z = 8$, $d(\text{ber.}) = 1,383$ g · cm⁻³. – Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $C2/c$. – Diffraktometer Syntex P3. – Strahlung MoK α , Monochromator Graphit. – Meßmethode: ω -Scan, Meßbereich $[\theta]$: 1,75–27,5°. Ausschnitt reziprokes Gitter: $h = 0-31$, $k = 0-14$, $l = -13-12$. – Anzahl gemessener Intensitäten: 3597, Anzahl unabhängiger Reflexe: 3478, Anzahl Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 2983. – Linearer Absorptionskoeffizient: 0,91 cm⁻¹. – Absorptionskorrektur: ψ -Scan. – Verhältnis von Parametern/ F_o : 0,097. – $R = 0,047$, $R_w = 0,045$.

sammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül **13** mit der Benennung der Atome [20].

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tab. II. Ortsparameter [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} [pm² · 10⁻¹] von **13**; ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
O(1)	1042(1)	408(2)	9087(1)	60(1)
C(2)	1198(1)	1130(2)	9801(1)	48(1)
N(3)	856(1)	1845(2)	10077(1)	64(1)
N(4)	294(1)	1985(2)	9570(1)	65(1)
C(5)	114(1)	1121(2)	9040(1)	48(1)
C(6)	460(1)	35(2)	8915(1)	51(1)
N(7)	– 425(1)	1191(2)	8531(1)	51(1)
N(8)	– 684(1)	101(2)	8159(1)	50(1)
C(9)	– 1211(1)	357(2)	7928(1)	48(1)
O(10)	– 1348(1)	1542(1)	8122(1)	54(1)
C(11)	– 862(1)	2041(2)	8664(1)	50(1)
C(12)	– 776(1)	3377(2)	8512(1)	49(1)
C(13)	– 710(1)	3971(2)	7773(2)	59(1)
C(14)	– 658(1)	5245(2)	7808(2)	71(1)
C(15)	– 661(1)	5872(2)	8571(2)	77(1)
C(16)	– 720(1)	5274(2)	9309(2)	68(1)
C(17)	– 784(1)	4013(2)	9258(1)	53(1)
C(18)	– 870(1)	3132(2)	9924(2)	61(1)
O(18)	– 886(1)	3271(2)	10663(1)	86(1)
O(19)	– 938(1)	1983(1)	9544(1)	57(1)
C(21)	1804(1)	1063(2)	10206(1)	48(1)
C(22)	2063(1)	1971(2)	10771(1)	56(1)
C(23)	2638(1)	1912(2)	11123(1)	65(1)
C(24)	2959(1)	956(3)	10914(2)	68(1)
C(25)	2706(1)	50(3)	10359(2)	66(1)
C(26)	2128(1)	97(2)	10005(1)	56(1)
C(91)	– 1661(1)	– 427(2)	7475(1)	47(1)
C(92)	– 2223(1)	– 58(2)	7308(1)	56(1)
C(93)	– 2644(1)	– 823(2)	6862(2)	67(1)
C(94)	– 2502(1)	– 1954(2)	6584(2)	70(1)
C(95)	– 1941(1)	– 2330(2)	6756(2)	71(1)
C(96)	– 1522(1)	– 1576(2)	7194(2)	59(1)

O(1)–C(2)	136,5(3)	O(1)–C(6)	143,1(2)
C(2)–N(3)	127,8(3)	C(2)–C(21)	146,5(3)
N(3)–N(4)	142,8(2)	N(4)–C(5)	127,5(3)
C(5)–C(6)	148,6(3)	C(5)–N(7)	137,7(2)
N(7)–N(8)	141,2(2)	N(7)–C(11)	145,3(3)
N(8)–C(9)	127,5(3)	C(9)–O(10)	138,5(3)
C(9)–C(91)	144,5(3)	O(10)–C(11)	140,6(2)
C(11)–C(12)	149,9(3)	C(11)–O(19)	144,7(3)
C(12)–C(13)	137,9(3)	C(12)–C(17)	137,6(3)
C(13)–C(14)	139,6(4)	C(14)–C(15)	139,2(4)
C(15)–C(16)	137,5(4)	C(16)–C(17)	138,5(3)
C(17)–C(18)	147,5(3)	C(18)–O(18)	119,2(3)
C(18)–O(19)	138,5(3)	C(21)–C(22)	139,1(3)
C(21)–C(26)	139,0(3)	C(22)–C(23)	138,1(3)
C(23)–C(24)	138,1(4)	C(24)–C(25)	137,7(3)
C(25)–C(26)	138,6(3)	C(91)–C(92)	138,4(3)
C(91)–C(96)	139,5(3)	C(92)–C(93)	138,6(3)
C(93)–C(94)	137,8(4)	C(94)–C(95)	138,4(4)
C(95)–C(96)	137,1(3)		

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **13**.

C(2)–O(1)–C(6)	114,1(2)	O(1)–C(2)–N(3)	123,5(2)
O(1)–C(2)–C(21)	114,1(2)	N(3)–C(2)–C(21)	122,3(2)
C(2)–N(3)–N(4)	118,4(2)	N(3)–N(4)–C(5)	116,2(2)
N(4)–C(5)–C(6)	123,7(2)	N(4)–C(5)–N(7)	119,5(2)
C(6)–C(5)–N(7)	116,8(2)	O(1)–C(6)–C(5)	107,6(2)
C(5)–N(7)–N(8)	118,5(2)	C(5)–N(7)–C(11)	124,9(2)
N(8)–N(7)–C(11)	109,1(2)	N(7)–N(8)–C(9)	105,1(2)
N(8)–C(9)–O(10)	114,2(2)	N(8)–C(9)–C(91)	127,5(2)
O(10)–C(9)–C(91)	118,2(2)	C(9)–O(10)–C(11)	106,9(1)
N(7)–C(11)–O(10)	101,5(2)	N(7)–C(11)–C(12)	117,9(2)
O(10)–C(11)–C(12)	113,8(2)	N(7)–C(11)–O(19)	110,9(2)
O(10)–C(11)–O(19)	108,2(2)	C(12)–C(11)–O(19)	104,4(2)
C(11)–C(12)–C(13)	129,7(2)	C(11)–C(12)–C(17)	108,9(2)
C(13)–C(12)–C(17)	121,4(2)	C(12)–C(13)–C(14)	117,3(2)
C(13)–C(14)–C(15)	120,5(2)	C(14)–C(15)–C(16)	122,0(2)
C(15)–C(16)–C(17)	116,8(2)	C(12)–C(17)–C(16)	122,0(2)
C(12)–C(17)–C(18)	108,5(2)	C(16)–C(17)–C(18)	129,5(2)
C(17)–C(18)–O(18)	131,4(2)	C(17)–C(18)–O(19)	107,4(2)
O(18)–C(18)–O(19)	121,2(2)	C(11)–O(19)–C(18)	110,6(2)
C(2)–C(21)–C(22)	121,0(2)	C(2)–C(21)–C(26)	119,6(2)
C(22)–C(21)–C(26)	119,4(2)	C(21)–C(22)–C(23)	120,1(2)
C(22)–C(23)–C(24)	120,2(2)	C(23)–C(24)–C(25)	120,1(2)
C(24)–C(25)–C(26)	120,1(2)	C(21)–C(26)–C(25)	120,1(2)
C(9)–C(91)–C(92)	121,5(2)	C(9)–C(91)–C(96)	119,0(2)
C(92)–C(91)–C(96)	119,5(2)	C(91)–C(92)–C(93)	120,2(2)
C(92)–C(93)–C(94)	119,9(2)	C(93)–C(94)–C(95)	120,1(2)
C(94)–C(95)–C(96)	120,3(2)	C(91)–C(96)–C(95)	120,0(2)

- [1] 6. Mitteilung über Synthesen mit Alkylendiazoniumsalzen; 5. Mitteilung: R. W. Saalfrank, B. Weiß, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118**, 4026 (1985).
- [2] I. Szele, M. Tencer und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1691 (1983).
- [3] R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, B. Weiß, R. Carrié, D. Danion, K. Peters und H. G. von Schnering, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94**, 475 (1985).
- [4] Vgl. dazu W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, *Chem. Ber.* **112**, 2120 (1979); P. M. Lahti und J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7011 (1981); J. C. Gilbert, U. Weerasooriya und D. Giamalva, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4619; J. C. Gilbert und U. Weerasooriya, ebenda **21**, 2041 (1980); K. Bott, ebenda **26**, 3199 (1985); D. J. Northington und W. M. Jones, *J. Org. Chem.* **37**, 693 (1972); M. S. Newman und A. O. M. Okorodudu, ebenda **34**, 1220 (1969); U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer und H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767; R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer und U. Wirth, *Chem. Ber.* **120**, 2003 (1987); R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann und R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94**, 293 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 287 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 660.
- [5] K. Bott, *Angew. Chem.* **94**, 802 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 780 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1702; K. Bott, *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, S. Patai und Z. Rappoport, Wiley, London (1982); K. Bott, *Tetrahedron* **22**, 1251 (1966); K. Bott, *Angew. Chem.* **76**, 992 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 804 (1964); H. Reimlinger, *Angew. Chem.* **75**, 788 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 482 (1963).
- [6] R. W. Saalfrank und B. Weiß, *Chem. Ber.* **117**, 1246 (1984); R. W. Saalfrank und E. Ackermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 7; R. W. Saalfrank und E. Ackermann, *Chem. Ber.* **114**, 3456 (1981).
- [7] R. W. Saalfrank und B. Weiß, *Chem. Ber.* **118**, 2626 (1985).
- [8] In einigen Fällen haben die korrespondierenden Tetrafluorborate gegenüber den Hexachloroantimonaten Vorteile [1].
- [9] C. G. McCarty, in S. Patai (ed.): *syn-anti Isomerizations and Rearrangements in the Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, S. 363ff., J. Wiley, London (1970); G. J. Karabatsos, F. M. Vane und R. A. Taller, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3351 (1964); J. Elguero, R. Jaquier und C. Marzin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 4119.
- [10] M. B. Robin, F. A. Bovey und H. Basch, in J. Zabicky (ed.): *Molecular and Electronic Structure of the Amide Group in the Chemistry of Amides*, S. 1ff., Wiley, London (1970); H. Kessler und A. Riecker, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 57 (1967).
- [11] H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. Vandewalle, *Chem. Ber.* **104**, 639 (1971).
- [12] R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, *Chem. Ber.* **93**, 2885 (1960).
- [13] P. Hope und L. A. Wiles, *J. Chem. Soc.* **1967**, 2636; W. R. Sherman, *J. Org. Chem.* **26**, 88 (1961); Th. S. Gardner und E. Wenis, ebenda **26**, 1514 (1961); E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta* **45**, 2316 (1962).

- [14] H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. Vandewalle, *Chem. Ber.* **103**, 1934 (1970).
- [15] H. Reimlinger, J. J. Vandewalle und G. S. D. King, *Chem. Ber.* **103**, 1918 (1970); R. Huisgen, R. Grashey und M. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 169 (1962).
- [16] Für eine konkurrierende N-Kupplung zu den korrespondierenden Triazenen und deren Cyclisierung zu den Triazolinen **16** gibt es bisher keine Anhaltspunkte. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Zolinger *et al.* [2], die bei der Umsetzung von **1a** mit Natrium-2-naphtholat ebenfalls keine Azo-Kupplung beobachten.
- [17] H. Schubert und M. Regitz, *Angew. Chem.* **95**, 564 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 553 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 726.
- [18] J. Bourgois, M. Bourgois und F. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 485.
- [19] Geeignet substituierte Alkyldiazoniumsalze dieses Typs können, parallel zur direkten Cyclisierung, durch Stickstoffeliminierung, anschließende 1,2-Verschiebung und Ringschluß über den Hydrazidsauerstoff sowie Eliminierung von Hexafluoroantimonsäure und Alkanol 1,3,4-Oxadiazole bilden [1].
- [20] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53612, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Universität Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse.