

Helmut Quast und Siegfried Hünig

## Zum Problem der nucleophilen Carbene

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 29. Oktober 1965)

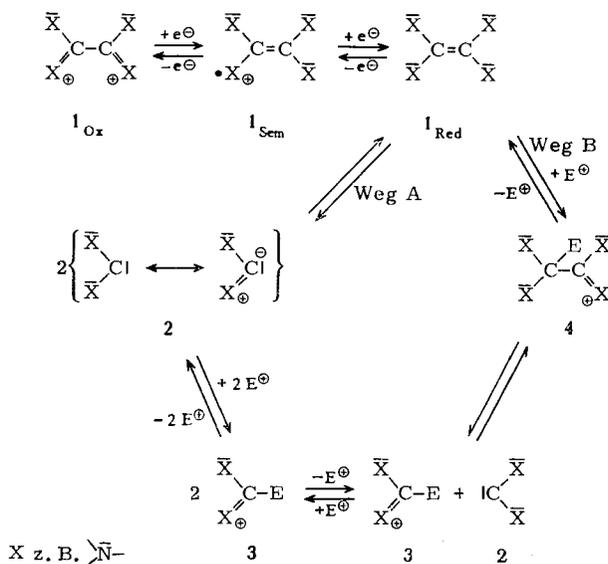
Mit Elektronendonatoren tetrasubstituierte Äthylene und ihre formalen Dissoziationsprodukte, die zugehörigen nucleophilen Carbene, reagieren mit allen bisher benutzten Elektrophilen zum gleichen Typus von Produkten. Durch Einsatz reaktiver Azide (z. B. Tosylazid) läßt sich eindeutig zwischen Äthylen- und Carbenreaktion unterscheiden, wie am Beispiel der entsprechenden Benzthiazolderivate gezeigt wird. Als Nebenreaktionen sind Redoxvorgänge zu berücksichtigen.

### A) Problemstellung

Im Rahmen der Untersuchungen über mehrstufige Redox-Systeme mit stabilem Radikal-Ion<sup>1)</sup> interessieren uns mit Elektronendonatoren substituierte Äthylene vom Typus **1**, deren zweistufige Redoxreaktion nach  $1_{\text{Red}} \rightleftharpoons 1_{\text{Sem}} \rightleftharpoons 1_{\text{Ox}}$  inzwischen an den Beispielen **5** ( $R = C_6H_5$ )<sup>2)</sup>, **7**<sup>3)</sup> und **9**<sup>4)</sup> demonstriert wurde. Außerdem reagieren derartige Äthylene mit Elektrophilen zu Produkten, die nur eine Hälfte des Äthylenmoleküls enthalten<sup>6-14)</sup>.

- 1) S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **676**, 32 (1964); S. Hünig, H. Balli, H. Conrad und A. Schott, ebenda **676**, 36 (1964).
- 2) D. M. Lemal und K. I. Kawano, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1761 (1962).
- 3) K. Kuwata und D. H. Geske, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2101 (1964); vgl. N. Wiberg und J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **96**, 3223 (1963).
- 4) S. Hünig und D. Scheutzw, *Tetrahedron Letters* [London], in Vorbereitung; vgl. auch l. c. 5, 13).
- 5) H. Quast und S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 989 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 800 (1964). Um den Anschluß an die Lit. zu gewinnen, benutzen wir den Ausdruck „nucleophile Carbene“ obwohl der Ylid-Grenzstruktur u. U. höheres Gewicht zukommt.
- 6) Zusammenfassung: H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 75 (1962); letzte Lit. H. W. Wanzlick, B. Lachmann und E. Schikora, *Chem. Ber.* **98**, 3170 (1965).
- 6a) H. W. Wanzlick und E. Schikora, *Chem. Ber.* **94**, 2389 (1961).
- 7) D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2518 (1964).
- 8) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman und M. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2055 (1965); <sup>8b)</sup> I. Hagedorn, K. E. Lichtel und H. D. Winkelmann, *Angew. Chem.* **77**, 726 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 702 (1965).
- 9) H. W. Wanzlick, F. Esser und H. J. Kleiner, *Chem. Ber.* **96**, 1208 (1963).
- 10) N. Wiberg und J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **96**, 3000 (1963).
- 11) H. E. Winberg und D. D. Coffman, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2776 (1965).
- 12) A. Piskala, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2587.
- 13) J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle und C. Gaurat, *Bull. Soc. chim. France* **1964**, 2857. Da bisher unbekannt ist, ob **9** sterisch einheitlich ist bzw. welche Form bevorzugt auftritt, ist der Formel in dieser Hinsicht keine Aussagekraft beizulegen.  
13b) H. Wahl und J. J. Vorsanger, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 3359.
- 14) R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 1365.

Schema 1

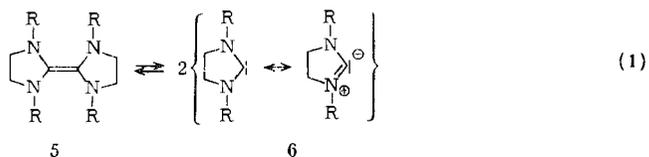


Dabei ist einerseits nach Weg A mit einer thermischen Dissoziation des Olefins **1** zu **2**, einem nucleophilen Carben bzw. Ylid zu rechnen, das nachträglich mit dem Elektrophil  $\text{E}^\oplus$  zu **3** reagiert; andererseits kann auf Weg B das Elektrophil selbst über **4** die Spaltung einleiten, bei der außer **3** das nucleophile Carben **2** entsteht, das mit weiterem Elektrophil ein zweites Molekül **3** bildet.

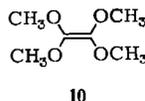
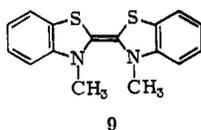
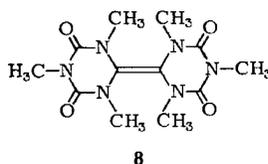
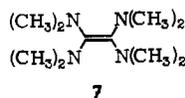
Da grundsätzlich das Elektrophil in zweierlei Weise angreifen und außerdem als Oxydationsmittel wirken kann, haben wir uns die Aufgabe gestellt, Elektrophile aufzufinden, die das Olefin **1** und aus **3** ( $\text{E} = \text{H}$ ) in situ erzeugtes Carben **2**<sup>5)</sup> eindeutig in verschiedene Produkte verwandeln. Damit sollte sich zugleich zwischen den Reaktionswegen A und B unterscheiden lassen.

## B) Bisherige Ergebnisse

Die präparative Entwicklung der Chemie der Tetraaminoäthylene ist *Wanzlick*<sup>6)</sup> zu verdanken. Er isolierte aus der Reaktion des „Dimeren“ **5** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit zahlreichen Elektrophilen Produkte, die sich formal von dem nucleophilen Carben bzw. Ylid **6** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) ableiten<sup>6)</sup>. Die aus der Molekulargewichtsbestimmung in Campher erschlossene thermische Dis-



soziation von **5** ( $R = C_6H_5$ ) nach Gleichung (1)<sup>6a)</sup> konnte *Lemal*<sup>7)</sup> durch Kreuzungsversuche an **5** ( $R = C_6H_5, p-H_3C-C_6H_4$ ) in siedendem Xylol nicht bestätigen. Auch für **5** ( $R = C_2H_5, n-C_4H_9$ ) und **7** konnten *Winberg* und Mitarbb. durch Kreuzungsversuche bei 175° eine Dissoziation ausschließen<sup>8a)</sup>. In Übereinstimmung damit läßt sich an **5** ( $R = \alpha$ -Naphthyl)<sup>9)</sup> ebenso wenig wie an **7**<sup>10)</sup> bei Raumtemperatur eine Dissoziation in zwei Carbenhälften nachweisen. Man muß deshalb annehmen, daß **5** und **7** als Enamine auf Weg B direkt mit dem Elektrophil reagieren<sup>8a, 11)</sup>, entsprechend dem von *Lemal*<sup>7)</sup> vorgeschlagenen Schema. Auch die Spaltungsreaktionen der elektronenreichen Olefine **8**<sup>12)</sup>, **9**<sup>13)</sup> und **10**<sup>14)</sup> dürften ebenfalls über Weg B verlaufen. Die als Zwischenstufen zu erwartenden Addukte vom Typ **4** lassen sich manchmal isolieren, z. B. bei der Reaktion von **9** mit Ammoniumjodid, Dimethylsulfat oder Äthyljodid<sup>13)</sup>.



Da bei der Spaltung auf Weg B schließlich *eine* Molekülhälfte als Carben bzw. Ylid freigesetzt wird, dürfen die „Dimeren“ **5** und **7–10** in diesem Sinne als Quelle nucleophiler Carbene bezeichnet werden.

Reaktionen, die eindeutig nur dem Carben **2** zukommen, kennt man aber bisher nur in den Fällen, in denen das „Dimer“ **1** keine Rolle spielt. Hierzu zählen:

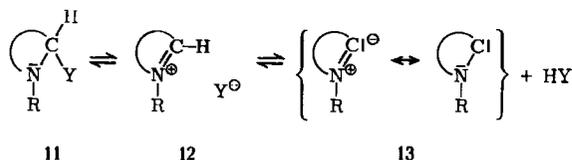
1. Der basenkatalysierte H–D-Austausch in der 2-Stellung von Thiazoliumsalzen<sup>15)</sup>, der inzwischen bei zahlreichen Fünfring-<sup>16)</sup> und Sechsringheterocyclen<sup>17)</sup> bekannt ist.

15) *R. Breslow*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3719 (1958).

16) 16a) *F. G. White* und *L. L. Ingraham*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3109 (1962); 16b) *P. Haake* und *W. B. Miller*, ebenda **84**, 3109 (1962); 16c) *W. Hafferl*, *E. Lundin* und *L. L. Ingraham*, *Biochemistry* **2**, 1298 (1963); 16d) *H. A. Staab*, *M.-Th. Wu*, *A. Manschreck* und *G. Schwalbach*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 843; 16e) *R. A. Olofson*, *W. R. Thompson* und *J. S. Michelman*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1866 (1964); 16f) *M. P. Schweitzer*, *S. I. Chan*, *G. K. Helmkamp* und *P. O. P. Ts'o*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 696 (1964); 16g) *F. J. Bullock* und *O. Jardetzky*, *J. org. Chemistry* **29**, 2678 (1964); 16h) *H. Prinzbach*, *H. Berger* und *A. Lüttringhaus*, *Angew. Chem.* **77**, 453 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 435 (1965); 16i) *W. P. Norris* und *R. A. Henry*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1213; 16j) *T. M. Harris* und *J. C. Randall*, *Chem. and Ind.* **1965**, 1728; 16k) *S. Takahashi* und *H. Kano*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3789.

17) 17a) *A. San Pietro*, *J. biol. Chemistry* **217**, 589 (1955); 17b) *H. E. Dubb*, *M. Saunders* und *J. H. Wang*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1767 (1958); vgl. jedoch l. c.<sup>16c)</sup> und *P. N. Kursanow*, *V. N. Setkina* und *E. V. Bykowa*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **97**, 835 (1954), *C.* **1956**, 4105; 17c) *P. Beak* und *G. A. Carls*, *J. org. Chemistry* **29**, 2678 (1964); 17d) *P. J. Van Der Haak* und *Th. J. DeBoer*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **83**, 186 (1964); 17e) *Y. Kawazoe*, *M. Ohnishi* und *Y. Yoshioka*, *Chem. pharm. Bull.* [Tokio] **12**, 1386 (1964); 17f) *D. W. Mayo*, *P. J. Sapienza*, *R. L. Lord* und *W. D. Phillips*, *J. org. Chemistry* **29**, 2682 (1964); 17g) *P. Beak* und *J. Bonham*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3365 (1965); 17h) *T. J. Curphey*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2063 (1965).

2. Die Bildung „Dimerer“, z. B. **5** (R = Aryl)<sup>2,7)</sup>, **8**<sup>12)</sup>, **9**<sup>13,18–20)</sup>, aus den Kationen **12** unter *Umkehrung* des Weges **B** (E = H).



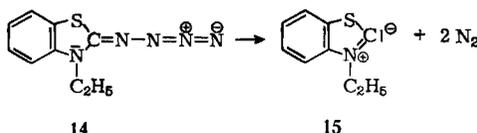
Ist  $Y^\ominus$  so schwach nucleophil, daß nicht **11**, sondern das Kation **12** vorliegt, so müssen zusätzliche Basen wie tertiäre Amine<sup>12, 13a, 18–20)</sup>, Mesitylmagnesiumbromid<sup>2)</sup> oder Natrium-triphenylmethanolat<sup>7)</sup> im aprotischen Solvens eingesetzt werden. „Pseudobasen“ **11** dagegen bringen die nötige Base selbst mit, so daß bloßes Erhitzen zu den Dimeren führt: Y =  $CCl_3$ <sup>6)</sup>, O-Alkyl<sup>6, 8, 12, 20)</sup>, CN<sup>8, 13b)</sup>.

3. Der Zerfall des Ylids aus 1,4-Diäthyl-tetrazolium-chlorid in Stickstoff und Diäthyl-carbodiimid<sup>16e)</sup>.

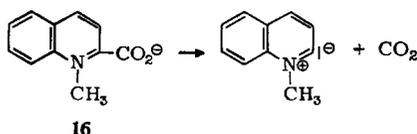
4. Der Zerfall des Ylids aus 1-Methyl-3-phenyl-tetrazolium-jodid in 3-Methyl-1-phenyl-3-cyano-triazen<sup>161)</sup>.

5. Die Pyruvat-Addition am C-2-Atom des Thiamins<sup>15, 21)</sup>.

6. Die Reaktionen des beim Zerfall von **14** entstehenden Benzthiazolylds **15** mit Elektrophenen<sup>22)</sup>.

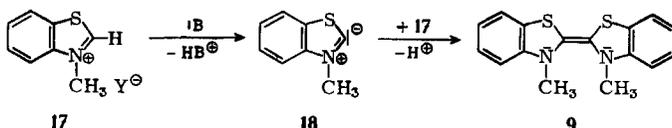


7. Die Reaktionen der Ylide, die durch Decarboxylierung heterocyclischer *N*-Methyl-betaine entstehen, z. B. **16**<sup>23)</sup>.



### C) Untersuchungen in der Benzthiazolreihe

Als Carbenquelle schien uns das *N*-Methyl-benzthiazolium-Ion **17** besonders geeignet, da es bereits mit Triäthylamin in Dimethylformamid<sup>19)</sup> oder Aceton<sup>13,18)</sup> sehr rasch zu **18** deprotoniert wird und das wohlkristallisierende gelbe „Dimere“ **9** bildet. Mit dem breiter anwendbaren Natriumhydrid ist **9** ebenfalls glatt zu synthetisieren.



18) J. J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France **1964**, 119.

19) H. W. Wanzlick und H. J. Kleiner, Angew. Chem. **75**, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 65 (1964). In dieser Arbeit wird irrtümlich **9** als Carben **18** angesprochen.

20) W. Friedrich, H. Kehr, F. Kröhnke und P. Schiller, Chem. Ber. **98**, 3808 (1965).

21) H. Holzer, Angew. Chem. **73**, 721 (1961).

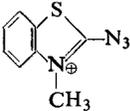
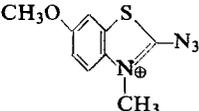
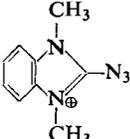
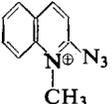
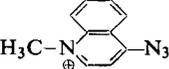
22) H. Balli, Angew. Chem. **76**, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 809 (1964).

23) H. Quast und E. Frankenfeld, Angew. Chem. **77**, 680, 876 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 691 (1965).

Als Reaktionspartner erschienen Azidoverbindungen für unseren Plan am aussichtsreichsten, da sie außer ihrem elektrophilen Charakter<sup>24-27)</sup> auch eine Bereitschaft zur Addition an Doppelbindungen zeigen<sup>24, 28)</sup>. Sie stehen zudem in einer breiten Reaktivitätsskala zur Verfügung, die von den stark elektrophilen Azidiniumsalzen<sup>25)</sup> bis zu den aliphatischen Aziden reicht.

Die Lage der asym.  $N \equiv N$ -Valenzschwingung der Azide erlaubt bereits eine Abschätzung ihrer elektrophilen Reaktivität<sup>25)</sup> (Tab. 1).

Tab. 1. Lage der asym.  $N \equiv N$ -Valenzschwingung und der Vorbannde der verwendeten Azide  $R-N_3$  in Nitromethan (0.5 mm Schichtdicke, Perkin Elmer G 123, Eichung mit Polystyrol)

	$R-N_3$	Vorbannde ( $cm^{-1}$ )	asym. $\nu N \equiv N$ ( $cm^{-1}$ )
19		2183 w	2156 s
20		2177 w	2155 s
21		2189 w	2158 s
22		—	2158 s
23	$C_6H_5-CO-N_3$	2183 w	2143 s
24	$p-H_3C-C_6H_4-SO_2-N_3$	—	2137 s
25		2152 w	2130 s

Weiterhin waren uns die zu erwartenden Reaktionsprodukte gut bekannt — durchweg gut kristallisierende, schwerlösliche Substanzen, die größtenteils im sichtbaren Bereich oder nahen UV mit hoher Extinktion absorbieren und daher leicht durch ihre Spektren sowie auch papierchromatographisch identifizierbar sind.

<sup>24)</sup> H. J. Boyer und F. C. Canter, Chem. Reviews **54**, 1 (1954).

<sup>25)</sup> H. Balli, Liebigs Ann. Chem. **647**, 11 (1961); H. Balli und F. Kersting, ebenda **647**, 1 (1961); **663**, 96, 103 (1963).

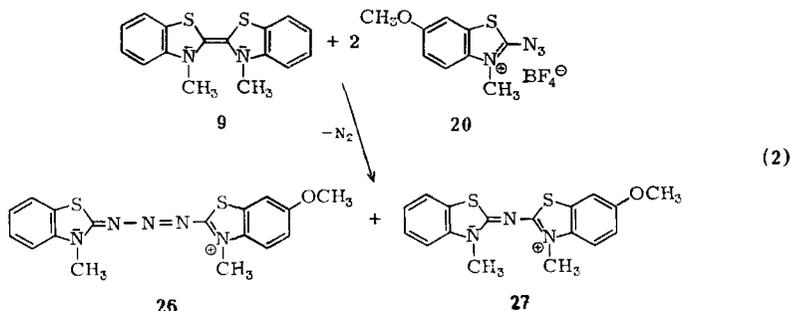
<sup>26)</sup> Agfa AG Leverkusen (Erf. W. Pelz), D. A. S. 1090354 (20. 11. 1956/6. 10. 1960), C. **1963**, 18269.

<sup>27)</sup> M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **676**, 101 (1964).

<sup>28)</sup> L. J. Smith, Chem. Reviews **23**, 193 (1938); R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).

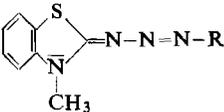
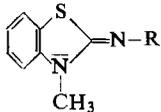
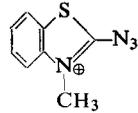
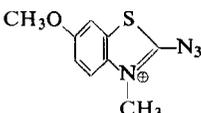
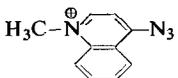
## a) Reaktionen des „Dimeren“ 9

Vereinigt man das „Dimere“ 9 (1 Mol) bei  $+5^\circ$  mit einer Lösung von 2 Mol 2-Azido-6-methoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (20) in Acetonitril, so färbt sich der Ansatz in einer heftigen Reaktion tiefrot und in drei Minuten wird ziemlich genau 1 Mol Stickstoff entwickelt. Die Aufarbeitung ergibt zwei Substanzen: Das unsymmetrische Triazacyanin 26 und das unsymmetrische Monoazacyanin 27.



Ganz analoge Produkte bilden sich aus dem Azidiniumsalz 19 und Tosylazid (24), während das wesentlich schwächer elektrophile Azidiniumsalz 25 nur ein Farbsalz, das Monoazacyanin 33, neben 1.5 Mol Stickstoff liefert. Grundsätzlich überwiegt in allen Fällen das Monoazaderivat.

Tab. 2. Ausbeuten \*) an Stickstoff, Triazaderivaten und Monoazaderivaten bei der Umsetzung des „Dimeren“ 9 mit  $R-N_3$  in Acetonitril bei  $5^\circ$

$R-N_3$	$R-N_3 : 9$ (Mol)			$N_2$		
	2 : 1	28	19	29	41	115
	2 : 1	26	11	27	47	109
$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{N}_3$	14 : 1 19 : 1 (**)	30	46	31	79	107
	2 : 1	32	—	33	130	151

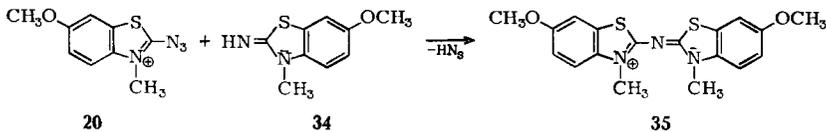
\*) In %, bezogen auf die Stöchiometrie nach Schema 2, S. 2026.

\*\* Bei  $11.5^\circ$ .

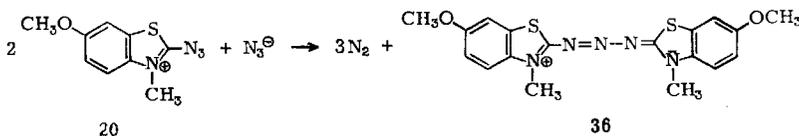
Aus den Ausbeuten der Tab. 2 ersieht man, daß 9 außer durch die genannten Reaktionen in unbekannter Weise verbraucht wird. (Vgl. Abschnitt d). Es muß daher erwiesen sein, daß Tri- und Monoazaderivat tatsächlich nach Gl. (2) entstehen. Die folgenden Befunde sichern diesen Anspruch:

1. Triazacyanine sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. Stickstoff und Monoazacyanin können also nicht auf dem von *Balli*<sup>29)</sup> gefundenen Wege der Zersetzung der Triazacyanine entstanden sein. Das Tosyltriazen **30** ist unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls völlig stabil.

2. Durch Nebenreaktionen (z. B. Reduktion des Azidiniumsalzes<sup>25)</sup> durch das „Dimere“ **9** (vgl. S. 2028)) könnte ein Imid (z. B. **34**) entstehen. Von solchen Imiden ist bekannt, daß sie mit Azidinium-Ionen zu Monoazacyaninen (**35**) reagieren<sup>25, 29, 30</sup>.



Das freiwerdende Azid-Ion wiederum kann die Bildung eines Triazacyanins **36** auslösen<sup>25)</sup>.



Beide Reaktionen spielen offenbar keine Rolle: Man findet papierchromatographisch nur die unsymmetrischen Azacyanine **26** und **27** bzw. **33**. Die für Azidiniumsalze unter 2. diskutierte Reaktionsweise kommt für Tosylazid **24** nicht in Frage. Die gefundenen Produkte müssen also, angesichts der milden Reaktionsbedingungen, durch direkten Angriff des Azids auf das „Dimere“ **9** entstanden sein.

### b) Reaktionen des in situ erzeugten Carbens **18**

Erzeugt man das Carben **18** aus dem 3-Methyl-benzthiazolium-Ion **17** in Gegenwart von Azidiniumsalzen, Tosyl- oder Benzoylazid, so resultiert ein ganz anderes Produktverhältnis (Tab. 3).

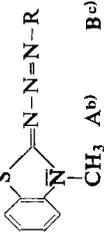
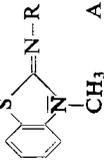
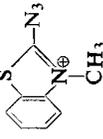
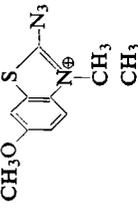
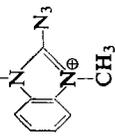
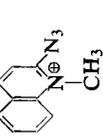
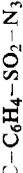
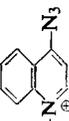
Die stark elektrophilen Azidiniumsalze **19** und **20** geben mit dem in situ erzeugten Carben **18** die für eine Carbenabfangreaktion zu erwartenden Triazaderivate. **18** verhält sich gegenüber diesen Aziden genau wie das Cyanid- bzw. Benzolsulfonat-Ion<sup>25)</sup> und der nucleophile dreibindige Phosphor<sup>31)</sup>. Im Gegensatz dazu liefert Tosylazid kein solches Triazaderivat (Triazen **30**) sondern etwa gleiche Mengen Iminosulfon **31** und Stickstoff. Eine nachträgliche Zersetzung von **30**, wie sie häufig bei den analogen Azidaddukten an Phosphorverbindungen beobachtet wird<sup>31)</sup>, ist wegen seiner Beständigkeit unter den Reaktionsbedingungen auszuschließen. Der Versuch beweist, daß Tosylazid weder mit dem Carben **18** selbst noch mit einem Folgeprodukt *in Anwesenheit anderer Elektrophile* (Benzthiazolium-Ion **17**, Trialkylammoniumsalz) **30** bilden kann.

<sup>29)</sup> *H. Balli*, *Angew. Chem.* **75**, 673 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 484 (1963).

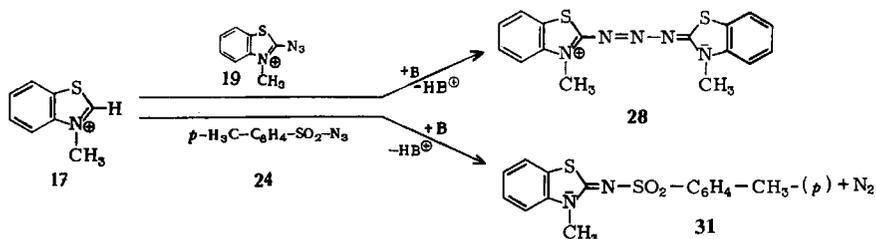
<sup>30)</sup> *H. Quast*, *Dissertat.*, Univ. Marburg/Lahn 1963.

<sup>31)</sup> *M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarow und M. M. Yusupov*, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **160**, 1079 (1965), *C. A.* **62**, 14650 (1965); *H. Bock und W. Wiegräbe*, *Angew. Chem.* **75**, 789 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 550 (1963). *J. E. Franz und C. Osuch*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 841.

Tab. 3. Ausbeuten<sup>a)</sup> an Triaza- und Monoazaderivaten bei der Reaktion des *N*-Methyl-benzthiazolium-Ions **17** mit RN<sub>3</sub> in Gegenwart von 1 Mol Äthylisopropylamin<sup>32)</sup> in Acetonitril bei Raumtemperatur

R-N <sub>3</sub>	R-N <sub>3</sub> : <b>17</b>			A	B	A	B	N <sub>2</sub> <sup>d)</sup>
		CH <sub>3</sub> Ab)	CH <sub>3</sub> Ab)	CH <sub>3</sub> A	CH <sub>3</sub> B	CH <sub>3</sub> A	CH <sub>3</sub> B	
<b>19</b>	1:1 2:1 5:1		59 72 77	28	29	<1 <1 <1	<1	22
<b>20</b>	2:1		26 73	26	27	<1 <1	<1	
<b>21</b>	2:1		37 24	37	39	11	15	
<b>22</b>	2:1		38 18	38	40	30	42	
<b>23</b>	7.5:1		—	—	41	—	44	ca. 75
<b>24</b>	1:1 8:1		30 30	30	31	<1 <1	56 60, 62	55 72, 75
<b>25</b>	2:1		32	32	33	24	47	

a) In % stets auf 1 Mol **17** bezogen. b) Rasches Vermischen der Base mit der Reaktionsmischung. c) Langsames Zutropfen der verdünnten Base zur Reaktionsmischung.  
d) Stickstoffentwicklung wurde in allen Fällen beobachtet, aber nur bei einigen Versuchen gemessen. Diese Versuche wurden bei 25,0° durchgeführt.



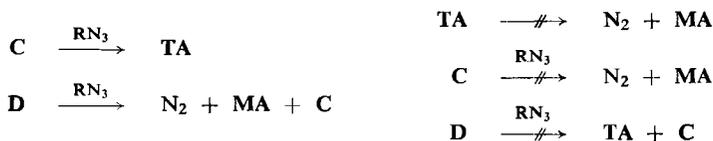
Aus dem in Substanz eingesetzten „Dimeren“ **9** — also in Abwesenheit zusätzlicher Elektrophile — erhält man dagegen 1 Mol Stickstoff, 0.8 Mol Iminosulfon **31** und 0.4 Mol Triazen **30** (Tab. 2). Aus beiden Versuchen folgt, daß Tosylazid nicht direkt mit dem „Dimeren“ **9** das Triazen **30** bildet. Vielmehr muß bei der Reaktion eine nucleophile Zwischenstufe auftreten, die nur in Abwesenheit anderer Konkurrenten mit Tosylazid zu **30** reagiert.

Daß bei dem Umsatz des „Dimeren“ **9** mit allen untersuchten Aziden stets 1 Mol Stickstoff entsteht, obschon teilweise beträchtliche Mengen der Triazaverbindung gebildet werden, schließt ebenfalls einen direkten Übergang des Dimeren in das Triazaderivat + Carben **18** aus. Eine solche Reaktion ließe außerdem viel Triaza- und nur wenig Monoazaverbindung erwarten. Das Gegenteil wird jedoch gefunden.

### c) Reaktionsweise des Carbens und des Dimeren

Das völlig veränderte Produktverhältnis an Triaza-(TA)- und Monoaza-(MA)-Derivaten bei der Reaktion des Carbens **18** in situ im Vergleich zu dem des „Dimeren“ **9** zeigt bereits eindeutig, daß die eingesetzten Azide zwischen diesen beiden Partnern unterscheiden können. Ein solches Verhalten war bisher noch nicht bekannt.

Folgende Schritte erscheinen gesichert:



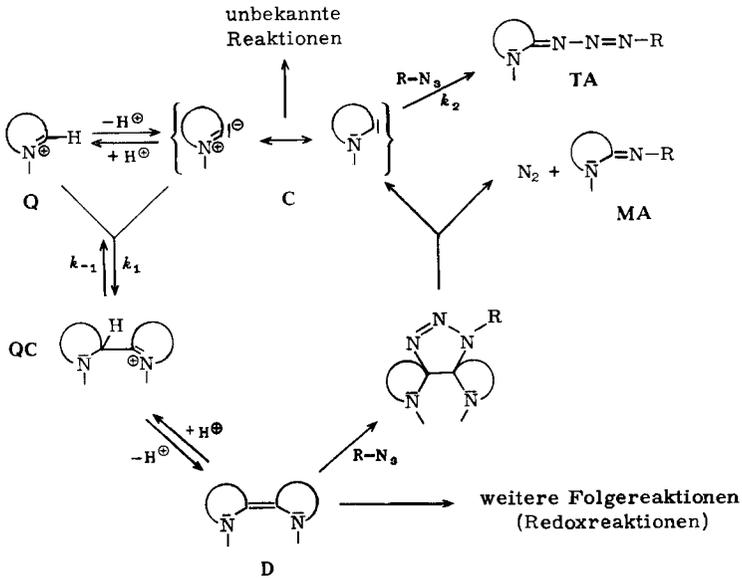
Zusammen mit der bereits bekannten Deprotonierung des Benzthiazolium-Ions <sup>17,13,18,19)</sup> lassen sie sich zwanglos zu dem allgemeinen Reaktionsschema 2 erweitern:

Zunächst erzeugt die Base aus dem Quartärsalz **Q** das Ylid bzw. nucleophile Carben **C**. Um dieses Carben konkurrieren die Elektrophile **Q** und  $RN_3$ , deren elektrophile Reaktivität in den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  zum Ausdruck kommt. Unter den milden Reaktionsbedingungen sind die Produkte mit Sicherheit kinetisch bestimmt.

<sup>32)</sup> Um sicher zu gehen, daß die Base in allen Fällen nur als Protonenacceptor wirkt, setzen wir dieses sperrige Amin<sup>33)</sup> ein. Triäthylamin dürfte häufig ebenfalls geeignet sein. (Vgl. Versuchsteil).

<sup>33)</sup> S. Hünig und M. Kiesel, Chem. Ber. **91**, 380 (1958).

Schema 2



Nur ein stark elektrophiles Azid wird das Carben C quantitativ zur Triazaverbindung TA abfangen können. Anderenfalls wird Q als Partner wirksam. Daß die Reaktionsfolge  $Q \rightarrow D$  sehr rasch abläuft, erkennt man bereits qualitativ: In der farblosen Lösung des Quartärsalzes 17 in Acetonitril erzeugt Triäthylamin sofort die gelbe Farbe des „Dimeren“ 9.

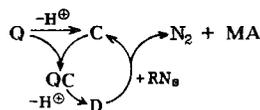
Das „Dimere“ D reagiert mit dem Azid in ganz anderer Weise: Neben Stickstoff entsteht die Monoazaverbindung MA und das Carben C. Dieses kann wiederum sowohl mit Q als auch mit  $RN_3$  abreagieren.

Geht man vom Quartärsalz Q aus, so ergeben sich als Grenzfälle zwei Reaktionsfolgen:

1.  $RN_3$  ist stark elektrophil:



2.  $RN_3$  ist schwach elektrophil:

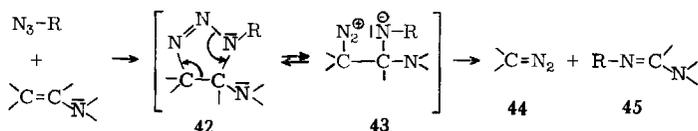


Im ersten Fall entsteht also nur das Triazaprodukt TA, im zweiten nur die Monoazaverbindung MA, während Elektrophile mittlerer Aktivität auf beiden Wegen abreagieren. Da die Ausbeuten von TA und MA sich nicht zu 100% ergänzen, muß mit noch unbekanntem Reaktionen von D und C gerechnet werden (vgl. S. 2028).

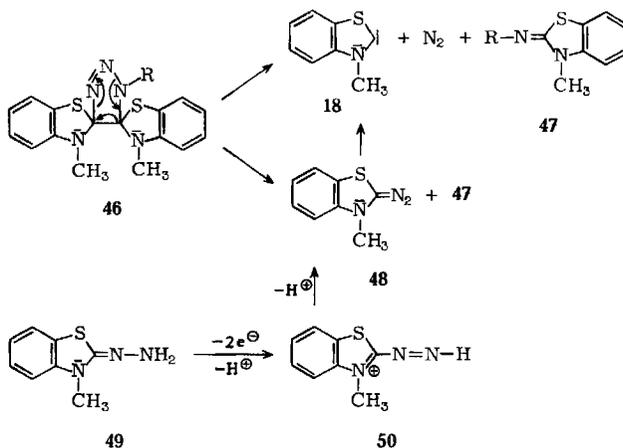
Das Schema macht zugleich verständlich, daß beim Einsatz des „Dimeren“ **D** Azide *jeder* Elektrophilie *Gemische* von **TA** und **MA** erzeugen: Auch aus einem stark elektrophilen Azid und **D** resultieren **N<sub>2</sub>**, **MA** und **C**. Weiteres Azid fängt nunmehr das Carben **C** zu **TA** ab.

Ein schwach elektrophiles Azid hat unter diesen Bedingungen sogar die Chance, das Carben **C** zum **TA** abzufangen, da bei ausschließlicher Gültigkeit des Schemas 2 das sonst konkurrierende **Q** fehlt.

Für die Reaktion der Azide mit dem „Dimeren“ **9** kommt wiederum dessen Enamin-Charakter in Betracht. Von Enaminen ist bekannt, daß sie Azide zu Triazolinen **42** addieren können, die teils isolierbar sind ( $R = Ar^{34}$ ), teils Folgeprodukte liefern ( $R = SO_2Ar^{35}$ ). Dabei ist neben dem Amidin **45** in günstigen Fällen das Diazoalkan **44** faßbar; diese Verbindungen sind *durch Spaltung der Enamindoppelbindung* entstanden.



Ganz entsprechend kann man die Addition der Azide an **9** verstehen. Ob das Primäraddukt **46** im Sinne der formulierten Fragmentierung direkt zu **18**, Stickstoff und **47** spaltet oder in Analogie zu **42** bzw. **43** zunächst zur Diazoverbindung **48**, ist unentschieden. **48** muß jedenfalls sehr instabil sein, wie die Oxydation der Hydrazone vom Typ **49** zeigt. **48** ist nämlich bei der Deprotonierung von **50**, dem Zwischen-



<sup>34</sup>) R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, Gazz. chim. ital. **91**, 849, 933 (1961).

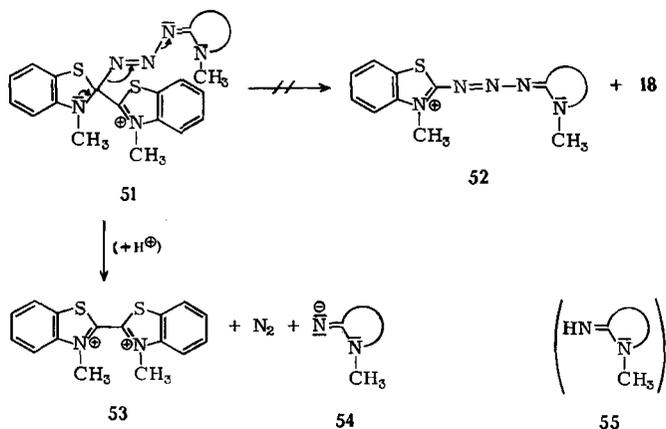
<sup>35</sup>) R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar und R. Ugo, Chem. Ber. **96**, 802 (1963); vgl. M. Rosenberger, P. Yates, J. B. Hendrickson und W. Wolf, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2285. Man darf annehmen, daß es sich um eine synchrone 1.3-Addition handelt, nachdem R. Huisgen und Mitarbeiter kürzlich nachgewiesen haben, daß sich *p*-Nitro-phenylazid stereospezifisch unter *cis*-Addition an Enoläther anlagert (Chem. Ber. **98**, 1153 (1965)).

stoff der oxydativen Kupplung<sup>36)</sup>, zu erwarten. Stattdessen treten Folgeprodukte auf, die Stickstoff verloren haben<sup>30)</sup>.

Inzwischen ist die Azidreaktion mit dem gleichen Ergebnis auf das Dimere **5** ( $R = C_2H_5$ ) übertragen worden<sup>8)</sup>.

#### d) Redoxvorgänge als Nebenreaktionen

Neben **46** ist ein offenkettiges Addukt **51** als Zwischenstufe bei der Reaktion von **9** mit Azidinium-Ionen zu diskutieren. Der nach dem Schema 1 zu erwartende Zerfall ( $4 \rightarrow 3 + 2$ ) in **52** und **18** tritt offenbar nicht ein, da auch die elektrophilsten Azi-



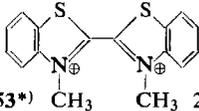
diniumsalze mit dem „Dimeren“ 1 Mol  $N_2$  und stets *mehr* Monoazacyanin als Triazacyanin erzeugen. Dagegen erscheint die Fragmentierung zu **53**, Stickstoff und **54** möglich. Dabei soll offen bleiben, ob tatsächlich das Amidin-Anion **54** entsteht oder unter Mitwirkung von Protonen der Zerfall — ähnlich dem Triazacyanin-Zerfall<sup>29)</sup> — gleich das Amidin **55** liefert. Schließlich muß eine direkte Elektronenübertragung ohne definierte Zwischenstufe gleichermaßen erwogen werden. Tatsächlich ließen sich 41% **53** neben 21% des Triazacyanins **37** bei der Reaktion des Carbens **18** in situ mit 2-Azido-1.3-dimethyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**21**) isolieren.

Das durch die Redoxreaktion entstandene Dikation **53** kann, wie getrennte Versuche zeigen, mit der reduzierten Stufe **9** sofort zum rotbraunen Radikal-Ion ( $1_{Sem}$ ) von mäßiger Stabilität<sup>4)</sup> komproportionieren. Tatsächlich zeigt bei den vorliegenden Versuchen der Ansatz häufig einen rotbraunen Farbton, der im Gegensatz zur reinen Farbe der Triazacyanine sehr säureempfindlich ist und z. T. dem Radikal-Ion zugeschrieben werden muß.

Derartige Redoxvorgänge, im Schema 2 unter „weitere Folgereaktionen“ aufgeführt, werden zur Hauptreaktion, wenn man Benzoldiazonium-Ionen auf das „Dimere“ **9** einwirken läßt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung entsteht wiederum eine rotbraune Lösung, aus der sich das Dikation **53** isolieren läßt (Tab. 4).

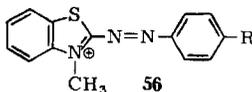
<sup>36)</sup> Vgl. S. Hünig und Mitarbb., *Angew. Chem.* **74**, 818 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 640 (1962).

Tab. 4. Ausbeuten (%) an **53** und  $N_2$  der Reaktion des „Dimeren“ **9** mit Diazoniumtetrafluorboraten  $p\text{-R}-C_6H_4-N_2^{\oplus}BF_4^{\ominus}$  in Acetonitril bei  $5^\circ$

R	$R-C_6H_4-N_2^{\oplus} : 9$	<b>53</b> <sup>*)</sup> 	$N_2$ <sup>*)</sup>
$NO_2$	2 : 1 3 : 1	43 34	— 129
$CH_3$	2 : 1 3 : 1	26 19	114 113
$N(CH_3)_2$	2 : 1	22	94

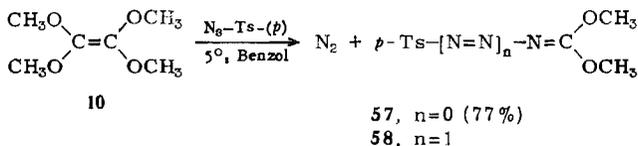
<sup>\*)</sup> Bezogen auf die Stöchiometrie Diazoniumsalz: **9** = 1 : 1.

Die nach Schema 1 zu erwartenden Farbstoffe **56**<sup>19)</sup> waren nur mit  $< 1\%$  ( $R = N-(CH_3)_2$ ) papierchromatographisch nachzuweisen, obwohl uns deren Eigenschaften wohlbekannt sind<sup>37, 38)</sup>. Erzeugt man das Carben **18** in situ, so bilden sich 7–8% Farbstoff **56** ( $R = N(CH_3)_2$ ).

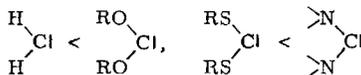


#### D) Bemerkungen zum Verhalten elektronenreicher Olefine und nucleophiler Carbene

Wie die voranstehenden Ausführungen zeigen, bedarf es besonders günstiger Voraussetzungen, um Reaktionen, die zur Spaltung elektronenreicher Olefine führen, eindeutig diagnostizieren zu können. Eine thermische Spaltung zu Carbenen wird man nur annehmen dürfen, wenn der unmittelbare Angriff eines Elektrophils auf das Olefin auszuschließen ist. So dürfte auch die Reaktion des enorm additionsfreudigen Tetramethoxyäthylens (**10**) mit Tosylazid **24**, die schon bei  $5^\circ$  in Benzol zu **57** führt<sup>39)</sup>, über ein zu **58** analoges Addukt zu formulieren sein<sup>40)</sup>. Eine Entscheidung ist schwierig, solange das Triazaderivat **58** nicht bekannt ist.



Daß der nucleophile Charakter der Carbene in der Reihe



37) S. Hünig und K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **609**, 143 (1957).

38) W. Kniese, Dissertat., Univ. Marburg/Lahn 1963.

39) R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 197, 1365; Angew. Chem. **76**, 346 (1964); Tetrahedron [London] **21**, 891 (1965).

40) Diese Möglichkeit wurde auch von R. W. Hoffmann in Betracht gezogen (Privatmitteilung).

ansteigt, ist sicher richtig (vgl. I. c.<sup>6)</sup>). Man muß sich aber vor Augen halten, daß Nucleophilie und Elektrophilie zusätzlich von den Reaktionspartnern bestimmt werden. Der Befund, daß Phenoxycarben<sup>41)</sup>, Diphenoxycarben<sup>41)</sup>, Alkoxycarben<sup>41,42)</sup> und Bis-alkylthio-carbene<sup>43)</sup> sich elektrophil verhalten<sup>43a)</sup>, ist nicht absolut zu werten, weil es bisher noch nicht gelungen ist, diese Carbene in Gegenwart kräftiger Elektrophile zu erzeugen. Ob also diese Carbene in das allgemeine Schema 1 aufzunehmen sind oder nicht, bleibt vorläufig unentschieden.

Fräulein *E. Frankenfeld* danken wir besonders für die zuverlässige Hilfe bei den Versuchen sowie Fräulein *L. Breitenbach* für die N-Analysen.

Unser aufrichtiger Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### A) Reagentien

Für die Versuche und zur Aufnahme der Spektren wurde gereinigtes Acetonitril verwendet. Käufliches Acetonitril wurde mehrere Tage über  $K_2CO_3$  vorgetrocknet, dann einige Stdn. über  $P_2O_5$  unter Rückfluß gekocht, vom  $P_2O_5$  abdestilliert und unter Stickstoff über eine 120-cm-Kolonne mit V2A-Maschendrahtfüllkörpern bei hohem Rücklaufverhältnis fraktioniert. Die Hauptfraktion wurde erst abgenommen, als im Destillat UV-spektroskopisch kein Benzol mehr nachzuweisen war (1 cm Schichtdicke). Das so erhaltene Acetonitril war bis 220  $m\mu$  durchlässig und wurde unter Stickstoff aufbewahrt.

Dioxan wurde mehrere Male 6 Stdn. über Natrium unter Rückfluß gekocht, abdestilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Käuflicher, nachgereinigter Stickstoff wurde mit Molekularsieb 4 Å getrocknet.

Es wurde 60-proz. Perchlorsäure ( $d = 1.76$ ) und 34-proz. Tetrafluoroborsäure ( $d = 1.22$ ) verwendet.

Äthylidiisopropylamin wurde nach I. c.<sup>33)</sup> dargestellt, über eine 60-cm-Kolonne mit V2A-Maschendrahtfüllkörpern fraktioniert und über Natrium aufbewahrt.

Die Azidinium-tetrafluoroborate **19** bis **22** und **25** wurden in Anlehnung an I. c.<sup>44)</sup> durch Diazotierung entsprechender heterocyclischer Hydrazone<sup>45)</sup> dargestellt<sup>30)</sup>.

Benzoylazid (**23**) wurde aus Petroläther bei tiefer Temperatur umkristallisiert, *p*-Toluolsulfonylazid (**24**)<sup>46)</sup> ohne weitere Reinigung verwendet.

41) *U. Schöllkopf, A. Lerch und J. Paust*, Chem. Ber. **96**, 2266 (1963); *U. Schöllkopf und W. Pitteroff*, ebenda **97**, 636, 1527 (1964); *U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust und H.-D. Härtl*, ebenda **97**, 1527 (1964).

42) *G. Wittig und W. Böll*, Chem. Ber. **95**, 2526 (1962); *R. J. Crawford und R. Raap*, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 370.

43) 43a) *J. Hine, R. P. Bayer und G. G. Hammer*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1751 (1962); 43b) *A. Fröling und J. F. Arens*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 1009 (1962); 43c) *U. Schöllkopf und E. Wiskott*, Angew. Chem. **75**, 725 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 485 (1963).  
43d) *D. M. Lemal und E. H. Banitt*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 245.

44) *G. Henseke und G. Hanisch*, Liebigs Ann. Chem. **643**, 184 (1961).

45) *S. Hünig und H. Balli*, Liebigs Ann. Chem. **609**, 160 (1957); *S. Hünig und H. Herrmann*, ebenda **636**, 21 (1960).

46) *Th. Curtius und G. Krämer*, J. prakt. Chem. **125**, 323 (1930).

Die Diazonium-tetrafluorborate  $p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^{\oplus} \text{BF}_4^{\ominus}$  ( $\text{R} = \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) wurden durch Diazotierung der entsprechenden Amine in überschüssigem  $\text{HBF}_4$  gewonnen<sup>47)</sup>.

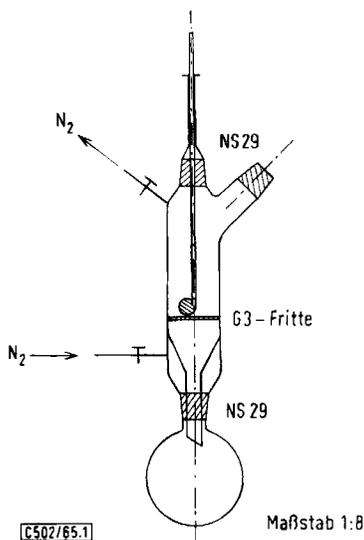
**3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat (17,  $\text{Y} = \text{ClO}_4$ ):** Aus **3-Methyl-benzthiazolium-methansulfat**<sup>48)</sup> und  $\text{HClO}_4$  in Methanol. Aus Methanol und wenig Perchlorsäure farblose Kristalle vom Schmp.  $145-146^{\circ}$  (Lit.<sup>49)</sup>;  $149^{\circ}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{NSClO}_4$  (249.7) Ber. Cl 14.20 S 12.84 Gef. Cl 14.35, 14.17 S 12.88, 12.74

**3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (17,  $\text{Y} = \text{BF}_4$ ):** 54.0 g (0.40 Mol) frisch dest. Benzthiazol in 200 ccm Äthylenchlorid wurden mit 62 g (0.42 Mol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat<sup>50)</sup>  $1/2$  Stde. unter Rückfluß erhitzt: 80.3 g (85%). Aus Methanol und wenig  $\text{HBF}_4$  farblose Kristalle vom Schmp.  $119-120^{\circ}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{NSBF}_4$  (237.0) Ber. C 40.54 H 3.40 N 5.91 Gef. C 40.80 H 3.40 N 5.20

**Bis-[3-methyl-benzthiazolinylden-(2)] (9):** In die wiederholt evakuierte und mit Stickstoff gespülte Apparatur (Abbild.) wurden ca. 100–150 ccm Dioxan und ein Überschuß  $\text{NaH}$  (als ca. 50-proz. Paste in Paraffinöl) eingefüllt. Nach 10 Min. Rühren wurden 40 m Mol gepulvertes und gut getrocknetes **3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluorborat** oder **-perchlorat 17** zugegeben. Die intensiv gerührte Mischung färbte sich allmählich rein gelb. Nach 2–3 Stdn. wurde die Richtung des  $\text{N}_2$ -Stroms umgekehrt und dadurch die Reaktionslösung in den unteren Kolben gedrückt. Der Rückstand auf der Fritte wurde noch 2–3 mal mit ca. 100 ccm Dioxan



Apparatur zur Darstellung von Bis-[3-methyl-benzthiazolinylden-(2)] (9) aus den Salzen 17

47) M. F. W. Dunker, E. B. Starkey und G. L. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2308 (1936); E. B. Starkey, ebenda **59**, 1479 (1937); Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 225, J. Wiley & Sons Inc., New York 1943; G. Schiemann und W. Winkel Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 727 (1933).

48) W. H. Mills, L. M. Clark und J. A. Aeschlimann, J. chem. Soc. [London] **123**, 2353 (1923).

49) W. König und O. Treichel, J. prakt. Chem. [2] **102**, 63 (1921).

50) H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/3, S. 340, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

extrahiert, die vereinigten Lösungen wurden, falls erforderlich, rasch unter  $N_2$  filtriert und i. Vak. bis fast zur Trockne eingedampft. Die hellgelben Kristalle wurden in Petroläther (30–50°) aufgeschlämmt, mit  $N_2$  auf einer Fritte abgepreßt und unter  $N_2$  bei 0.1 Torr getrocknet: 4.20–4.44 g (70–75%). Aus trockenem Aceton hellgelbe Plättchen, Sintern ab ca. 120°, ab 128° Schmelzen und teilweise Umwandlung in farblose Prismen, die erst bei ca. 195° restlos geschmolzen sind (Lit.: 142°<sup>19)</sup>, 160°<sup>13)</sup>). Die Substanz wurde unter  $N_2$  bei 0.1 Torr und –25° aufbewahrt. Für die im Abschnitt D) beschriebenen Versuche wurde stets frisch vorbereitetes **9** verwendet. Das IR-Spektrum stimmte mit dem der nach l. c.<sup>13)</sup> dargestellten Verbindung überein.

Erhitzen auf 150–160° überführt **9** in eine Substanz, die laut IR-Spektrum identisch mit 3.3'-Dimethyl-2.2'-spiroibenzthiazolin<sup>51)</sup> ist.

## B) Analytische Methoden

Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt, IR-Spektren in Nujol mit dem Perkin-Elmer-Infracord 137, in einigen Fällen außerdem noch in Fluorolube<sup>®</sup> mit dem Perkin-Elmer 137 G aufgenommen und stets mit Polystyrol geeicht.

Chlor und Schwefel wurden nach White<sup>52)</sup> bestimmt.

Die in den Versuchen der Abschnitte D) und E) erhaltenen Rohprodukte wurden, soweit sie farbige Stoffe enthielten, durch Spektren im sichtbaren, nahen UV und größtenteils auch im IR identifiziert. Azacyanine und die mit *p*-Dimethylamino-benzoldiazonium-tetrafluoroborat erhaltenen Reaktionsprodukte wurden zusätzlich papierchromatographisch<sup>53)</sup> untersucht (Ameisensäure/Wasser (1 : 3 bis 1 : 10), Papier Binzer 202).

*Optische Ausbeutebestimmung:* Die Rohprodukte wurden durch feinstes Pulvern homogenisiert. Ca. 0.9 mg wurden auf 0.001 mg genau abgewogen, in Acetonitril gelöst, auf 10 ccm aufgefüllt und mit dem Spektralphotometer Cary 14 gemessen (Schichtdicke 1 mm). Den Triazacyaninen **26** und **28** wurde vor dem Auflösen 1 Tropfen  $HBF_4$  zugesetzt. Von den 2. Fraktionen, die meist nur geringe Farbstoffmengen enthielten, mußten bis zu 20 mg eingewogen werden, um unter den angegebenen Bedingungen brauchbare Extinktionswerte zu erhalten.

Von den im Maximum der Monoazacyanine abgelesenen Extinktionen wurden Korrekturen für die Absorption der Triazacyanine (s. Tab. 5) abgezogen<sup>54)</sup>.

*Stickstoffbestimmung:* Entwickelter Stickstoff wurde stets in einer thermostatisierten 100-ccm-Gasbürette, die durch einen kurzen, englumigen Vakuumschlauch mit dem Reaktionsgefäß verbunden war, über Wasser aufgefangen. Von dem gemessenen Luftdruck wurde der Dampfdruck des Acetonitrils (5°: 34 Torr, 25°: 99 Torr<sup>55)</sup>) und des Wassers abgezogen. Die Ausbeuteberechnung geschah nach

$$N_2\text{-Ausb.} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \text{ Mol}$$

$p$  = korrigierter Druck (Torr),  
 $V$  = abgelesenes Volumen (ccm),  
 $T$  = absol. Temperatur (°K)

51) W. H. Mills, L. M. Clark und J. A. Aeschlimann, J. chem. Soc. [London] **123**, 2369 (1923).

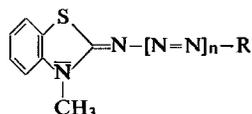
52) D. C. White, Microchim. Acta [Wien] **1962**, 807.

53) W. Matthias, Z. analyt. Chem. **150**, 209 (1956); E. Grigat, Dissertat., Univ. Marburg/Lahn 1959.

54) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 3/2, S. 747, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

55) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band II/2, S. 133, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960.

Tab. 5. Absorptionsmaxima und molare Extinktionen ( $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) von Verbindungen der allgemeinen Formel in Acetonitril bei Raumtemperatur



R	Verbin- dung	n = 0		Verbin- dung	n = 1			
		$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )	$\epsilon \cdot 10^{-3}$		$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda$ (m $\mu$ )	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
	<b>29</b>	375	51.0	<b>28</b>	484	42.0	375	5.75
	<b>27</b>	377.5	45.9	<b>26</b>	499	40.0	377.5	3.54
	<b>39</b>	314	27.0	<b>37</b>	451	39.7	314	5.80
	<b>40</b>	395	35.0	<b>38</b>	468	50.0	395	10.20
	<b>33</b>	418	41.0	<b>32</b>	—	—	—	—
$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$	<b>31</b>	298.5	22.5	<b>30</b>	364	22.3	—	—

### C) Vergleichssubstanzen

Die Darstellung der Monoazacyanine **29**<sup>56)</sup> und **27** sowie der Triazacyanine **28** und **26**<sup>57)</sup> wird an anderer Stelle veröffentlicht<sup>30)</sup>.

*1-[p-Toluolsulfonyl]-3-[3-methyl-benzthiazolinylden-(2)]-triazen-(1)* (**30**): In Anlehnung an l. c.<sup>25)</sup> wurden 556 mg (2.0 mMol) *2-Azido-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluorborat* (**19**) in 5 ccm Acetonitril unter Rühren mit 10 ccm einer gesätt. Lösung von *Na-p-Toluolsulfinat* in Methanol versetzt: 600 mg (87%) **30**. Aus Acetonitril derbe, orangefelbe Kristalle, die sich bei 140–150° in farblose Kristalle vom Schmp. 185–200° umwandeln, die laut IR-Spektrum identisch sind mit 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-[*p*-toluolsulfonylimid] (**31**). Das Triazen **30** hat also in definierter Weise  $\text{N}_2$  abgespalten<sup>58)</sup>.

**30**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (346.4) Ber. N 16.17 S 18.51 Gef. N 16.23 S 18.46

<sup>56)</sup> Jodid: *J. D. Kendall*, Engl. Pat. 447038 (4. 5. 1936), C. A. **30**, 6958 (1936).

<sup>57)</sup> Äthylenverbindung s. l. c.<sup>25)</sup>.

<sup>58)</sup> Eine definierte thermische  $\text{N}_2$ -Abspaltung ist auch bei Tri- und Pentaazacyaninen gefunden worden<sup>30)</sup>.

*3-Methyl-benzthiazolon-(2)-[p-toluolsulfonylimid]* (31): 1.64 g (10 mMol) *3-Methyl-benzthiazolon-(2)-imid* in 2 ccm Dioxan wurden  $\frac{1}{4}$  Stde. mit 2.85 g (15 mMol) *p-Toluolsulfonylchlorid* und 10 ccm 2*n* NaOH geschüttelt. Nach einer Stde. wurde abgesaugt: 2.68 g (84%). Aus Acetonitril derbe, farblose Kristalle vom Schmp. 204–205°.

$C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$  (318.4) Ber. N 8.79 S 20.14 Gef. N 8.87 S 20.09

*[3-Methyl-benzthiazol-(2)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-azamethincyanin-tetrafluorborat* (33)<sup>56)</sup>: Analog 40 aus 531 mg (2.0 mMol) *4-Chlor-1-methyl-chinolinium-tetrafluorborat*<sup>59)</sup> und 657 mg (4.0 mMol) *3-Methyl-benzthiazolon-(2)-imid*, Ausb. 685 mg (87%). Aus Methanol/Acetonitril (10:1) + wenig HBF<sub>4</sub> gelbe Kristalle vom Schmp. 222–224°.

$C_{18}H_{16}N_3S_2BF_4$  (393.2) Ber. N 10.69 S 8.15 Gef. N 10.88 S 8.29

*[3-Methyl-benzthiazol-(2)]-[1.3-dimethyl-benzimidazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat* (37)<sup>57)</sup>: Apparatur: 50-ccm-Erlenmeyerkölbchen mit Magnetrührer und zwei 10-ccm-Büretten, Wasserbad von ca. 20°. In eine Lösung von 2.20 g (8 mMol) *2-Azido-1.3-dimethyl-benzimidazolium-tetrafluorborat* (21) in 10 ccm Acetonitril wurden innerhalb einer Stde. gleichzeitig 5.0 ccm einer 0.8*m* Lösung (4 mMol) von *3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat* und 10.0 ccm einer 0.4*m* Lösung (4 mMol) Äthyl-diisopropylamin in Acetonitril getropft. Es wurde 5 Min. nachgerührt, dann wurde mit 10 ccm einer gesätt. Lösung von NaClO<sub>4</sub> in Methanol versetzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt: 555 mg (32%) reines Triazacyanin 37. Aus Acetonitril + wenig HClO<sub>4</sub> orangegelbe Kristalle vom Schmp. 309–311°.

$C_{17}H_{17}N_6S_2ClO_4$  (436.9) Ber. Cl 8.11 N 19.24 S 7.34 Gef. Cl 8.23 N 19.00 S 7.25, 7.36

*[3-Methyl-benzthiazol-(2)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat* (38)<sup>57)</sup>: Analog vorstehender Vorschrift aus *3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat* und 2.18 g (8 mMol) *2-Azido-1-methyl-chinolinium-tetrafluorborat* (22): 641 mg (laut optischer Analyse 35% Triazacyanin 38 + 1.6% Monoazacyanin 40). Einmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril + wenig HClO<sub>4</sub> lieferte reines 38. Hellrote Kristalle vom Schmp. 290–294°.

$C_{18}H_{16}N_5S_2ClO_4$  (433.9) Ber. Cl 8.17 N 16.14 S 7.39 Gef. Cl 8.05, 8.11 N 16.28 S 7.39, 7.46

*[3-Methyl-benzthiazol-(2)]-[1.3-dimethyl-benzimidazol-(2)]-azamethincyanin-perchlorat* (39): 1.64 g (10 mMol) *3-Methyl-benzthiazolon-(2)-imid* und 3.35 g (11 mMol) *2-Methyl-mercapto-1.3-dimethyl-benzimidazolium-methosulfat*<sup>45)</sup> wurden in 50 ccm trockenem Pyridin  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit wenig Wasser versetzt und die Lösung in 250 ccm 1*n* NaClO<sub>4</sub> eingegossen: 3.09 g (76%) 39. Aus Ameisensäure farblose Kristalle vom Schmp. 313–315°.

$C_{17}H_{17}N_4S_2ClO_4$  (408.9) Ber. Cl 8.67 N 13.70 S 7.84

Gef. Cl 8.72, 8.80 N 13.41 S 7.80, 7.78

*[3-Methyl-benzthiazol-(2)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-azamethincyanin-tetrafluorborat* (40)<sup>56)</sup>: 266 mg (1.0 mMol) *2-Chlor-1-methyl-chinolinium-tetrafluorborat*<sup>59)</sup> in 2.5 ccm Acetonitril wurden mit 328 mg (2.0 mMol) *3-Methyl-benzthiazolon-(2)-imid*  $\frac{1}{4}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt und am andern Tag mit 10 ccm Wasser versetzt: 353 mg (90%) 40. Aus Methanol + wenig HBF<sub>4</sub> blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 256–258°.

$C_{18}H_{16}N_3S_2BF_4$  (393.2) Ber. N 10.69 S 8.15 Gef. N 10.61 S 8.11, 8.27

## D) Reaktionen des Bis-[3-methyl-benzthiazolinylidens-(2)] (9) mit *N*-Elektrophilen

1. *Umsetzung mit den Azidinium-tetrafluorboraten 19 und 20*. Apparatur: Zwischenkelgefäß, das vollständig in einen Thermostaten von 5.0° eintaucht, Gasbürette, thermostatisiert auf 5.0°. 300 mg (1.0 mMol) 9 wurden in das Reaktionsgefäß eingewogen. Im zweiten

<sup>59)</sup> S. Hünig und W. Kniese, unveröffentlicht, vgl. l. c. 25) und 45).

Schenkel wurden 2 mMol feingepulvertes *Azidinium-tetrafluoroborat* in Acetonitril (**19** in 5 ccm; **20** in 10 ccm) durch leichtes Erwärmen gelöst. Nach 15–20 Min. im Thermostaten wurde bei Unterdruck in der Apparatur rasch vermischt. In einer heftigen Reaktion färbte sich die Mischung rot. Schon nach 3–4 Min. waren 97–99% der gesamten N<sub>2</sub>-Menge entstanden. Nach 1/2 bis 1 Stde. wurde das Gasvolumen abgelesen. Dem Ansatz mit **20** wurden 2 ccm HClO<sub>4</sub> zugesetzt. Nach Abkühlen über Nacht auf –10° wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeuten s. Tab. 2.

2. *Umsetzung mit 4-Azido-1-methyl-chinolinium-tetrafluoroborat (25)*: Analog Versuch 1. mit 10 ccm Acetonitril. Entwickelte N<sub>2</sub>-Menge ab Versuchsbeginn:

Min.	3	6	137
mMol N <sub>2</sub>	1.18	1.36	1.51

Die Reaktionslösung wurde 2 Tage auf –10° abgekühlt: 327 mg rote Kristalle mit blauem Reflex, laut opt. Analyse 0.81 mMol **33**.

Das IR-Spektrum des so erhaltenen Fluoroborats **33** war identisch mit dem des unabhängig synthetisierten Perchlorats **33**. Mutterlauge und Waschwasser wurden langsam mit 2*n* NaClO<sub>4</sub> versetzt: 295 mg, die 0.49 mMol **33** enthielten, s. Tab. 2.

3. *Umsetzung mit p-Toluolsulfonylazid (24)*: Analog Versuch 1. wurden 300mg (1.0 mMol) **9**, suspendiert in 5 ccm Acetonitril, und 14 bzw. 19 mMol *Tosylazid* bei 5.0 bzw. 11.5° vermischt. In sehr heftiger Reaktion färbte sich die Reaktionslösung rotbraun, und nach 4 bis 5 Min. waren 99% der gesamten N<sub>2</sub>-Menge entstanden. 20–30 Min. nach Versuchsbeginn wurde das Gasvolumen abgelesen. Der Ansatz wurde mit 20 ccm Äther versetzt und über Nacht auf –12° abgekühlt. Dann wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet: 409 mg vom Schmp. 198–205° bzw. 358 mg vom Schmp. 194–203°. Hellgelbe Kristalle, laut IR- und UV-Spektrum identisch mit einer Mischung von **30** und **31**. Optisch bestimmte Ausb. s. Tab. 2.

4. *Umsetzung mit 3 Mol p-Nitro- bzw. p-Methyl-benzoldiazonium-tetrafluoroborat*: Analog Versuch 1. aus 1 mMol **9** und 3 mMol *p-Nitro- bzw. p-Methyl-benzoldiazonium-tetrafluoroborat* in 10 bzw. 5 ccm Acetonitril. Beim Vermischen wird der Ansatz in heftiger Reaktion dunkelrotbraun. Schon nach einer Min. sind 98–99% des *Stickstoffs* entstanden. Nach 1/2–1 Stde. wurde das Gasvolumen abgelesen. Man kühlte 3 Tage auf –12°, saugte ab, wusch mit wenig kaltem Methanol und trocknete i. Vak. Ausb. 160 mg (34%) vom Schmp. 297–312° bzw. 90 mg (19%) vom Schmp. 286–296°. Ausb. an N<sub>2</sub> s. Tab. 4. Die IR-Spektren stimmten mit dem Spektrum der authent. Substanz **53** (Y = BF<sub>4</sub>)<sup>4)</sup> überein.

5. *Umsetzung mit 2 Mol Diazonium-tetrafluoroborat unter Stickstoff*: Apparatur: 50-ccm-Kölbchen mit Magnetrührer, eingeschliffener 10-ccm-Bürette (mit Trockenrohr) und seitlich angesetztm Kapillarrohr, das mit der Gasbürette verbunden ist. Das Reaktionsgefäß taucht ganz in einen Thermostaten von 5.0°.

600 mg (2.0 mMol) **9** wurden in 5 ccm Acetonitril suspendiert. Unter Rühren wurde durch die Bürette 1/2–1 Stde. Stickstoff eingeleitet. Danach wurden 20 ccm einer 0.2 *m* Lösung des *p-Nitro- bzw. 5 ccm einer 0.8 m* Lösung des *p-Methyl- bzw. p-Dimethylamino-benzoldiazonium-tetrafluoroborats* zugegeben: Dunkelrotbraunfärbung und heftige Gasentwicklung. (Infolge der raschen Zugabe der Diazoniumsalzlösung von Raumtemperatur und der Reaktionswärme liegt die Reaktionstemperatur sicher mehrere Grade über 5°.) Nach 1–2 Min. waren schon 89–92% des gesamten *Stickstoffs* entstanden. Nach 1–2 Stdn. wurde das konstante Endvolumen abgelesen. Die Reaktionslösung wurde mit 5 ccm einer gesätt. Lösung von NaClO<sub>4</sub> in Ameisensäure versetzt und über Nacht auf –25° abgekühlt. Dann saugte man ab, wusch mit wenig Eisessig und trocknete i. Vak. Fast farblose Kristalle, 431 mg (43%) vom

Schmp. 318–323° (Zers.) bzw. 258 mg (26%) vom Schmp. 286 bis >350° (Zers.) bzw. 215 mg (22%) vom Schmp. 270–288° (Zers.). Ausbeuten an Stickstoff s. Tab. 4. Die IR-Spektren stimmten mit dem der authent. Substanz **53** ( $Y = ClO_4$ )<sup>4)</sup> überein. In der mit dem *p*-Dimethylamino-benzoldiazoniumsalz erhaltenen Reaktionslösung ließen sich neben Zersetzungsprodukten des Diazonium-Ions papierchromatographisch geringe Mengen des blauen **56** ( $R = N(CH_3)_2$ ) nachweisen.

### E) Reaktionen des *in situ* erzeugten Carbens

#### 1. Reaktion mit Azidinium-tetrafluoroboraten

Die in den Versuchen mit den Azidiniumsalzen erhaltenen ersten Fraktionen enthielten ca. 95–99% der entstandenen Farbstoffe. Die zweiten Fraktionen bestanden größtenteils aus überschüss., explosivem (!) Azidinium-perchlorat.

##### a) Verwendung von unverdünntem Äthyl-diisopropylamin als Base

$\alpha$ ) *Abhängigkeit der Ausb. an Triazacyanin 28 von der eingesetzten Menge 2-Azido-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (19)*, vgl. Tab. 3, A: Apparatur: 50-ccm-Zweihalskölbchen mit KPG-Rührer und Trockenrohr, Wasserbad von ca. 20°. 474 mg (2.0 mMol) 3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (**17**) und x mMol fein gepulvertes 2-Azido-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (**19**) wurden unter leichtem Erwärmen in y ccm Acetonitril gelöst ( $x = 2$  oder  $4$ ,  $y = 15$ ) ( $x = 10$ ,  $y = 20$ ). Nach Abkühlen auf ca. 20° wurden unter heftigem Rühren 0.343 ccm (2.0 mMol) Äthyl-diisopropylamin ( $d^{21} = 0.754$ ) rasch zugegeben. Nach 1–2 min. Nachrühren wurde mit 10 ccm  $HBF_4$  oder  $HClO_4$  angesäuert, der ausgefallene Farbstoff nach 5 Min. abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet (Frakt. 1). Mutterlauge + Waschflüssigkeit wurden mit 50 ccm 2n  $NaClO_4$  + 2 ccm  $HClO_4$  versetzt und einen Tag auf –5° abgekühlt. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit wenig Eiswasser gewaschen (Frakt. 2).

$\beta$ ) *Umsetzung der Azidiniumsalze 20–22 und 25*: Durchführung analog vorstehender Vorschrift: In allen Fällen gilt  $x = 4$  (**20**:  $y = 15$ ), (**21**, **22**:  $y = 10$ ), (**25**:  $y = 20$ ). Die mit **21**, **22** und **25** erhaltenen Reaktionslösungen wurden unter Rühren tropfenweise mit 20 ccm 2n  $NaClO_4$  + 5 Tropfen  $HClO_4$  versetzt, der Niederschlag nach  $\frac{1}{4}$  Stde. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet (Frakt. 1). Die Aufarbeitung der Mutterlauge + Waschflüssigkeit erfolgte nach vorstehender Vorschrift.

b) *Erzeugung des Carbens 18 durch langsame Zugabe einer verdünnten Lösung von Äthyl-diisopropylamin in Acetonitril*, vgl. Tab. 3, B

Apparatur: 50-ccm-Kölbchen mit eingeschliffener 10-ccm-Bürette mit Trockenrohr und seitlich angesetzter Kapillare ( $\varnothing 2$  mm) mit 1.00 g (4.0 mMol) 3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat oder 948 mg (4.0 mMol) 3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat und 8 mMol Azidinium-tetrafluoroborat in y ccm Acetonitril (**19**:  $y = 20$ ), (**20**, **25**:  $y = 30$ ), (**21**, **22**:  $y = 10$ ) wurden unter Rühren innerhalb einer Stde. mit 10.0 ccm einer 0.4 m Lösung von Äthyl-diisopropylamin in Acetonitril versetzt. Es wurde 5 Min. nachgerührt und wie unter a) aufgearbeitet.

c) *Isolierung des Bis-[3-methyl-benzthiazolyl-(2)]-diperchlorats (53,  $Y = ClO_4$ ) bei der Umsetzung mit 2-Azido-1.3-dimethyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (21)*

Eine nach b) mit **21** erhaltene Reaktionslösung wurde mit 10 ccm  $HClO_4$  angesäuert und 2 Stdn. auf –18° abgekühlt: 411 mg (41%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 297–300° (Zers.), deren IR-Spektrum mit dem des authent. **53** ( $Y = ClO_4$ )<sup>4)</sup> übereinstimmt. Die Mutterlauge und das zum Waschen verwendete Methanol wurden über Nacht auf –18° abgekühlt: 400 mg gelbe Kristalle, die laut papierchromatographischer und optischer Analyse 0.84 mMol (21%) des Triazacyanins **37** enthielten.

d) Verwendung von Triäthylamin als Base

Analog Vorschrift a) aus 3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat und 2-Azido-6-methoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat **20** ( $x = 4$ ,  $y = 15$ ) unter Verwendung von 0.28 ccm (2 mMol) trockenem Triäthylamin. Nach einer Min. Reaktionsdauer wurden 5 ccm  $HClO_4$  zuge tropft, dann über Nacht auf  $-5^\circ$  gekühlt: 1.038 g, die laut optischer Analyse nur 1.18 mMol (59%) Triazacyanin **26** und nicht umgesetztes Azidiniumsalz **20** enthielten. Monoazacyanin **27** ließ sich nur im Papierchromatogramm des Rohprodukts und der Mutterlauge nachweisen.

2. Stickstoffausbeute bei der Umsetzung des Carbens **18** mit 2-Azido-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (**19**), vgl. Tab. 3, B

Apparatur wie in Abschnitt D), Versuch 5., Reaktionstemperatur  $25.0 \pm 0.1^\circ$ . Die Reaktion wurde wie in Versuch E, 1 b) durchgeführt ( $y = 15$ ). 5 Min. nach Beendigung der Zugabe der Base hatten sich 0.89 mMol (22%) Stickstoff entwickelt. Ausb. an Triazacyanin **28**: 72%. In der Mutterlauge ließ sich das Monoazacyanin **29** papierchromatographisch nachweisen.

3. Umsetzung des 2-Azido-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborats (**19**) mit Äthyl-diisopropylamin

Analog Versuch 2., jedoch ohne 3-Methyl-benzthiazoliumsalz, wurden 1.112 g (4.0 mMol) **19** in 15 ccm Acetonitril innerhalb 1.5 Stdn. mit 10 ccm einer 0.4 m Lösung von Äthyl-diisopropylamin versetzt. Dabei färbte sich die Lösung braun. Nach Beendigung der Basenzugabe hatten sich 2.66 mMol (67%) Stickstoff entwickelt, nach weiteren 17 Stdn. waren insgesamt 3.20 mMol (80%) entstanden. 165 mg einer leicht bräunlichen Substanz vom Schmp. 334 bis  $>350^\circ$  waren auskristallisiert. Aus Ameisensäure/Dimethylformamid + wenig  $LiClO_4$  123 mg hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $337-347^\circ$  (Zers.).  $\lambda_{max}$  390.5  $\mu$  (in Acetonitril); die Substanz zeigt intensive, gelbliche Fluoreszenz.

4. Umsetzung des Carbens **18** mit *p*-Dimethylamino-benzoldiazonium-tetrafluoroborat

Apparatur wie in Abschnitt D), Versuch 5., Reaktionstemperatur  $25.0 \pm 0.1^\circ$ . 948 mg (4.0 mMol) 3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (**17**) und 1.89 g (8.0 mMol) *p*-Dimethylamino-benzoldiazonium-tetrafluoroborat wurden in 10 ccm Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde durch die leere Bürette  $\frac{1}{2}$  Stde. Stickstoff eingeleitet. Dann gab man 5 ccm einer 0.8 m Lösung von Äthyl-diisopropylamin in Acetonitril innerhalb von 10 Min. zu. Die anfangs rotstichig blaue Lösung wurde gegen Ende dunkelbraunrot. Nach Beendigung der Basenzugabe waren 1.57 mMol (39%) Stickstoff entstanden, nach einer weiteren Stde. Gesamtmenge 1.96 mMol (49%). Es wurden 10 ccm Eisessig + 5 ccm einer gesätt. Lösung von  $NaClO_4$  in Ameisensäure zugegeben und 5 Stdn. auf  $-25^\circ$  abgekühlt: 1.045 g graublauviolette Pulver vom Schmp. 248 bis  $>350^\circ$ , das neben farblosen Substanzen nur 7–8% 2-[*p*-Dimethylamino-benzolazo]-3-methyl-benzthiazolium-perchlorat (**56**,  $R = p-N(CH_3)_2$ ) enthielt. Neben **56** ( $R = p-N(CH_3)_2$ ) und auch im Blindversuch 5. gefundenen Zersetzungsprodukten des Diazoniumsalzes ließ sich papierchromatographisch in der Mutterlauge noch ein gelber Farbstoff ( $\lambda_{max}$  413  $\mu$ ) nachweisen, der durch Säuren reversibel entfärbt wird.

5. Umsetzung des *p*-Dimethylamino-benzoldiazonium-tetrafluoroborats mit Äthyl-diisopropylamin

Analog Versuch 4. wurden 470 mg (2.0 mMol) *p*-Dimethylamino-benzoldiazonium-tetrafluoroborat in 5 ccm Acetonitril mit 2.5 ccm einer 0.8 m Lösung von Äthyl-diisopropylamin in Acetonitril versetzt. Nach 30 Min. blieb das Gasvolumen konstant.  $N_2$ -Ausbeute 1.24 mMol (62%). Die Reaktionslösung war gelbbraun.

6. Umsetzung des Carbens **18** mit Benzoylazid (**23**), vgl. Tab. 3, B

Der Versuch wurde wie unter 4. mit 948 mg (4.0 mMol) 3-Methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat und 4.4 g (30 mMol) Benzoylazid in 5 ccm Acetonitril durchgeführt. 10 ccm einer

0.4 m Lösung von Äthyl-diisopropylamin in Acetonitril wurden in 25 Min. zugetropft. Entwickelte  $N_2$ -Menge ab Versuchsbeginn:

Min.	25	40	55	120	200	1040	1200	1500
mMol $N_2$	1.36	2.03	2.44	3.05	3.25	3.81	3.96	4.09

Die rote Reaktionslösung wurde 1 Tag auf  $-25^\circ$  abgekühlt, die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet: 470 mg (44%) 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-benzoylimid (41) vom Schmp.  $150-154^\circ$  (Lit.<sup>37)</sup>;  $156^\circ$ ). Das IR-Spektrum stimmte mit der nach l. c.<sup>37)</sup> dargestellten Vergleichssubstanz überein.

#### 7. Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylazid (24)

Sämtliche Rohprodukte waren laut IR-Spektrum und Schmp. identisch mit authent. 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-[*p*-toluolsulfonylimid] (31) und enthielten kein Triazaprodukt 30, was durch UV-Spektren geprüft wurde. 30 ist unter den Reaktionsbedingungen vollkommen beständig.

##### a) Rasches Vermischen der Reaktionspartner, vgl. Tab. 3, A

Apparatur wie in Abschnitt D), Versuch 1., Reaktionstemperatur  $25.0 \pm 0.1^\circ$ .

1.000 g (4.0 mMol) 3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat in 5 ccm Acetonitril wurden mit 5 ccm (31.5 mMol) *p*-Tosylazid versetzt. In den zweiten Schenkel des Reaktionsgefäßes wurden 10 ccm einer 0.4 m Lösung von Äthyl-diisopropylamin gegeben. Beim Vermischen der Lösungen bei Unterdruck in der Apparatur entstand augenblicklich eine Rotbraunfärbung, die allmählich wieder verschwand. Nach 20–30 Sek. setzte eine heftige Gasentwicklung ein, die in wenigen Min. 80–90% der gesamten  $N_2$ -Menge lieferte. Unter gelegentlichem Schütteln wurde Volumenkonstanz abgewartet (3–4 Stdn.). Dabei erschienen farblose Kristalle in der Reaktionslösung.  $N_2$ -Ausb.: 2.88–2.99 mMol (72–75%). Es wurden 10 ccm Äther zugesetzt und über Nacht auf  $-25^\circ$  abgekühlt:

Sulfonylimid 31: 764–788 mg (60–62%) fast farblose Kristalle vom Schmp.  $201-205^\circ$ . Vgl. Tab. 3. Eindampfen der Mutterlauge i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton/Äther lieferte Äthyl-diisopropyl-ammoniumperchlorat in langen, farblosen Nadeln, dessen Struktur durch das NMR-Spektrum in  $D_2O$  bewiesen wurde (Varian A 60).

Bei Verwendung von nur 4.0 mMol *p*-Tosylazid betrug die Ausb. an Stickstoff 2.20 mMol (55%), an 31 710 mg (56%). Bei einer Reaktionstemperatur von  $5.0^\circ$  entwickelte sich Stickstoff viel langsamer und man erhielt 2.20 mMol (55%)  $N_2$  und 551 mg (48%) 31.

##### b) Langsame Zugabe der Base, vgl. Tab. 3, B

Apparatur wie in Abschnitt D), Versuch 5. Tropfte man (bei  $25.0^\circ$ ) die Äthyl-diisopropylamin-Lösung unter Rühren in 2.5 Stdn. zu, so fand man 2.41 mMol Stickstoff (60%) und 678 mg (53%) 31 vom Schmp.  $202-204^\circ$ . [502/65]