

Theophil Eicher, Siegfried Hünig, Hanspeter Hansen und Peter Nikolaus¹⁾

Alkoxy-diazenium-Salze, IV²⁾

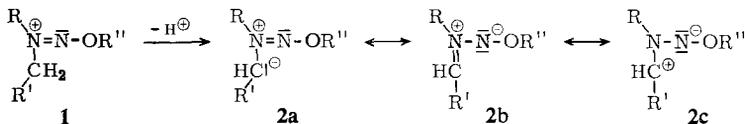
Reaktion mit N-Heterocyclen und Schiffischen Basen zu s-Triazolium-Salzen³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. März 1969)

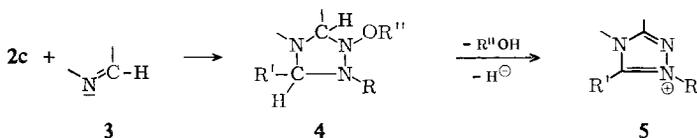
Alkoxy-diazenium-Salze **1** reagieren mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Phenanthridin zu N²-Quartärsalz-Derivaten des *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridins. Mit Schiffischen Basen entstehen N¹-Quartärsalze des 1.2.4-Triazols. Es werden die Bedingungen und die Anwendungsbreite dieser neuartigen Ringschlußreaktion beschrieben sowie die spektralen Eigenschaften der Produkte besprochen.

Wie in der vorangehenden Mitteilung²⁾ gezeigt, vermögen Carboxylat-Ionen aus Alkoxy-diazenium-Ionen vom Typ **1** ein Proton abzulösen. Das entstehende Zwitterion **2** reagiert mit überschüssigen Carboxylat-Ionen im Sinne der Grenzstruktur **2b** bzw. **2c** (der Anschaulichkeit halber wird im folgenden die Sextettstruktur **2c** verwendet) als Alkylierungsmittel, wobei



über eine cyclische Zwischenstufe schließlich Acyl-diazene entstehen. Der gleichartige Reaktionsbeginn mit Cyanat-Ionen, der schließlich zu Hydroxytriazolen führt²⁾, ließ weitere Cycloadditionen erhoffen, bei denen formal der 1.3-Dipol **2c** in Reaktion tritt.

Als besonders geeignete Partner erwiesen sich aromatische N-Heterocyclen vom Pyridintyp sowie Schiffische Basen, Verbindungen also, die das gemeinsame Strukturelement **3** enthalten. Das mit **2c** erwartete Addukt **4** wird zweifellos durchschritten, denn man isoliert in guten Ausbeuten 1.2.4-Triazolium-Salze **5**³⁾, die aus **4** durch Alkohol- und Hydridabspaltung entstanden sein müssen*).



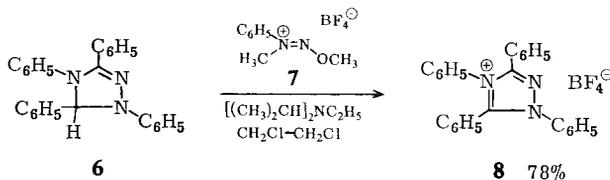
*) Über die gleiche Atomsequenz verfügen die Azomethinimine $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^{\oplus}-\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}^{\ominus}-\text{R}^4$ und die Nitrilimine $\text{R}-\bar{\text{N}}^{\ominus}-\text{N}^{\oplus}=\text{C}-\text{R}^1$ als 1.3-Dipole, deren Addition an Schiffische Basen zu 1.2.4-Triazololidinen bzw. 1.2.4- Δ^2 -Triazolinen führt⁴⁾. Additionen dieser 1.3-Dipole an aromatische Heterocyclen sind bisher nicht bekannt.

1) Dissertation P. Nikolaus, Univ. Würzburg 1968, und unveröffentlichte Versuche von H. Hansen, Würzburg 1967/68.

2) III. Mittell.: Th. Eicher, S. Hünig und H. Hansen, Chem. Ber. 102, 2889 (1969).

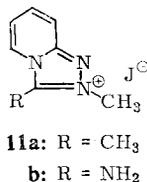
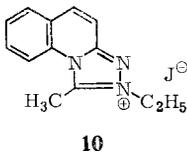
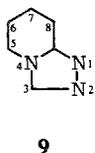
3) Vorläufige Mittell.: Th. Eicher, S. Hünig und P. Nikolaus, Angew. Chem. 79, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 699 (1967).

Man sollte erwarten, daß **4** zunächst unter Alkoholabspaltung in ein Triazolium-Derivat wie z. B. **6** übergeht; dieses ist aber auch bei peinlichem Luftausschluß nicht zu isolieren. Andererseits steigern zugesetzte Dehydrierungsmittel wie Azobenzol, Nitrobenzol und Methylphenylnitrosamin die Ausbeute an **5** nicht. Die Zusätze sind quantitativ zurückzugewinnen. Danach muß das Alkoxy-diazonium-Salz selbst als



Hyridacceptor auftreten. Tatsächlich dehydriert **7** unter basischen Bedingungen **6**⁴⁾ glatt zum Triazolium-Salz **8**⁵⁾. Da bei der zu beschreibenden Cycloaddition die Ausbeute häufig die 50%-Grenze überschreitet, muß das Alkoxy-diazonium-Ion mehr als ein Hydrid-Ion aufnehmen können.

Besonders beim Einsatz von Pyridinbasen kommt der Reaktion erhebliche Bedeutung zu, da ohne Funktionalisierung des Heterocyclus in *einem* Schritt Derivate des *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin-Systems **9**⁶⁾ als Quartärsalze anfallen. Derartige Ringsysteme



sind bisher nur in mehrstufigen Synthesen zugänglich⁷⁾. Als 2-Quartärsalze des Systems **9** sind unseres Wissens bisher lediglich **10**⁸⁾, **11a**⁹⁾ und **11b**¹⁰⁾ beschrieben.

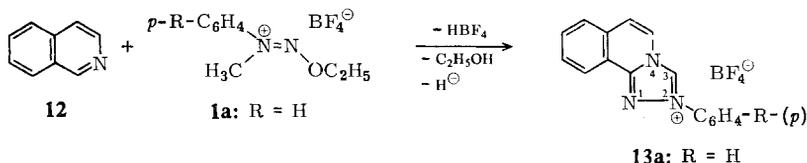
Die vorliegende Mitteilung befaßt sich nur mit den synthetischen Aspekten dieser recht breit anwendbaren Cycloaddition, während der Konstitutionsbeweis sowie die Reaktionen der Triazoliumsalze der folgenden Abhandlung vorbehalten bleiben.

- 4) R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, Chem. Ber. **97**, 1085 (1964).
- 5) Selbstverständlich stellt die benutzte Formel nur eine zur Registrierung geeignete Grenzform dar.
- 6) A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, 2nd. Ed., Amer. chem. Soc., Washington D. C. 1960, System No. 1094.
- 7) Literatursammlung: K. T. Potts und H. R. Burton, J. org. Chemistry **31**, 251 (1966); G. E. Ficken und J. D. Kendall, J. chem. Soc. [London] **1961**, 747; T. Kauffmann, K. Vogt, S. Barck und J. Schulz, Chem. Ber. **99**, 2593 (1966); G. Palazzo und L. Baiocchi, Ann. Chimica **56**, 190 (1966); W. Marckwald und E. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1891 (1900); G. A. Reynolds und J. A. van Allan, J. org. Chemistry **24**, 1478 (1959); S. Naqui und V. R. Srinivasan, J. Sci Ind. Res. **21B**, 456 (1962), C. A. **58**, 2448 (1963).
- 8) Kodak Ltd. (Erf. L. G. S. Brooker und E. J. van Lare) Amer. Pat. 2786054, C. A. **51**, 9385 (1957).
- 9) T. Kauffmann, J. Hansen, C. Kosel und W. Schoeneck, Liebigs Ann. Chem. **656**, 103 (1962).
- 10) K. T. Potts, H. R. Burton und S. K. Roy, J. org. Chemistry **31**, 265 (1966).

A. Reaktion von Alkoxy-diazenium-Salzen mit Pyridinbasen

1.) Variation der Reaktionsbedingungen

Zur Erarbeitung günstiger Standardbedingungen wurde das Paar **12** und **1a** herangezogen und die Rohausbeute an 2-Phenyl-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolinium-(2)-tetra-



fluoroborat (**13a**) bestimmt. Das Salz **1a** wurde aus äquimolaren Mengen Methylphenylnitrosamin und Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Äthylenchlorid bereitet und ohne Isolierung eingesetzt.

Die Variation der Bedingungen führte zu folgendem Ergebnis:

a) Bei der exothermen Reaktion von **12** mit **1a** in Äthylenchlorid bei 0–5° im Molverhältnis 20 : 1 bis 1.5 : 1 sinkt die Ausbeute an **13a** nur von 60 auf 57%.

b) Wird die Temperatur auf 80–90° erhöht, so sinkt die Ausbeute an **13a** auf 53% ab.

c) Die Reihenfolge der Vereinigung von **12** und **1a** beeinflusst die Ausbeute nicht.

d) Benutzt man statt **1a** das wohlkristallisierte *O*-Methylderivat **7**, so erzielt man mit **12** folgende Ausbeuten an **13a** in verschiedenen Solventien bei 0–5°: Äthylenchlorid 57%, Aceton 50%, Nitromethan 52%, Dimethylsulfoxid 47%. Der Einfluß des Solvens ist also unbedeutend.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Umsetzungen zwischen Alkoxy-diazenium-Salz und Pyridinbase am zweckmäßigsten in Äthylenchlorid bei 0–5° durchgeführt werden.

Die Wasserlöslichkeit der entstehenden Tetrafluoroborate sinkt mit wachsender Größe der Substituenten und der Zahl ankondensierter Ringe, so daß Alkohole, Eisessig oder Acetonitril zum Umkristallisieren benötigt werden. Aus der heißen wäßrigen Lösung fällt 60proz. Perchlorsäure die schwerer löslichen, gut kristallisierenden Perchlorate. Umgekehrt sind durch längeres Erhitzen der Tetrafluoroborate mit festem Kaliumchlorid in Äthanol die leicht wasserlöslichen Chloride der quartären Heterocyclen zu gewinnen.

2.) Variation des Alkoxy-diazenium-Salzes

a) Variation der Substituenten R und R'

Wählt man Isochinolin als Reaktionspartner, so lassen sich aus Alkoxy-diazenium-Salzen **1** mit verschiedenen Substituenten R und R' bequem eine große Zahl an *s*-Triazolium-Salzen **13** gewinnen, wie Tab. 1 zeigt. Wie man sieht, können R und R' über weite Bereiche variiert werden, ohne daß die Cycloaddition versagt. Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute an **13d**. Vermutlich wirkt sich die leichte Deprotonierbarkeit der beiden Benzylgruppen im Diazeniumsalz **1d** günstig aus. Der Effekt wiederholt sich allerdings nicht bei **1h** und **1j**. Außerdem fällt das starke Absinken der Ausbeute beim Übergang von **1e** zu **1f** auf. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die unterschiedliche Neigung fünf- und sechsgliedriger Ringe zur Ausbildung von endo- bzw. semicy-

Tab. 1. Ausbeuten an den Salzen 13–16 bei der Reaktion von 1a–1k mit Isochinolin, Pyridin, Chinolin und Phenanthridin

Nr.	R'	R	Nr.	% ^{x)}	Nr.	% ^{x)}	Nr.	% ^{x)}	Nr.	% ^{x)}
1a	H	C ₆ H ₅	13a	62 ^{xx)}	14a	58 ^{xx)}	15a	56 ^{xx)}	16a	54
1b	H	CH ₃	13b	43	14b	42 ^{xxx)}	15b	40 ^{xxxx)}	-	-
1c	CH ₃	C ₂ H ₅	13c	51	14c	8	15c	0	-	-
1d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	13d	70	-	-	-	-	16d	57
1e	-	-[CH ₂] ₄ -	13e	62	14e	0	15e	17	16e	31
1f	-	-[CH ₂] ₃ -	13f	20	14f	0	15f	8	-	-
1g	-	-CH ₂ -O-[CH ₂] ₂ -	13g	18	-	-	15g	0	-	-
1h			13h	32	14h	0	15h	0	-	-
1i	CH ₃	C ₆ H ₅	13i	34	14i	32	15i	30	-	-
1j			13j	46	14j	29	15j	16	-	-
1k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	13k	50	14k	42 ^{xx)}	15k	28	-	-

x) Rohausbeute bezogen auf 1.

xx) Molverhältnis 1: Heterocyclus = 1:20.

xxx) Molverhältnis 1: Heterocyclus = 1:10.

xxxx) Molverhältnis 1: Heterocyclus = 1:5.

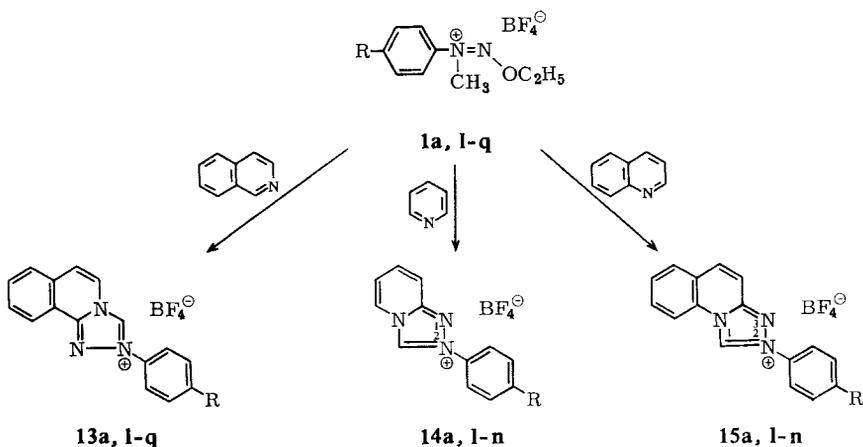
clischen Doppelbindungen¹¹⁾ für die Cyclisierungstendenz der Zwischenstufe 2b eine Rolle spielt: Der sechsgliedrige Morpholinrest in 1g schließt sich in seiner Wirkung dem Pyrrolidinrest in 1f an. Wegen der Schwerlöslichkeit aller Triazoliumsalze in dem zur Isolierung benutzten Äthanol scheiden durch die Aufarbeitung bedingte Ausbeuteunterschiede weitgehend aus.

b) Variation des *p*-Substituenten im Alkoxy-diazonium-Salz 1a

Zur Erfassung der Substituentenwirkung wurden die Alkoxy-diazonium-Salze 1a und 11–n jeweils mit Isochinolin, Pyridin und Chinolin umgesetzt, zusätzlich 1o–q mit Isochinolin (Tab. 2). Wie insbesondere die Ausbeuten an 13a und 13l–q zeigen, sind die Substituenteneffekte – wie zu erwarten¹²⁾ – wenig ausgeprägt und schwer zu übersehen.

¹¹⁾ H. C. Brown, J. H. Brewster und H. Schechter, J. Amer. chem. Soc. **76**, 467 (1954); R. B. Turner und R. H. Garner, ebenda **80**, 1424 (1958); J. C. Cope, ebenda **82**, 1750 (1960).

¹²⁾ H. Mittel.: S. Hünig und H. Hansen, Chem. Ber. **102**, 2109 (1969).

Tab. 2. Ausbeuten an **13a, l-q**, **14a, l-n** und **15a, l-n** bei der Reaktion von **1a, l-q** mit Isochinolin, Pyridin und Chinolin

	R	% 13 **)	% 14 **)	% 15 **)
a	H *)	62	58	56
l	CH ₃	51	42	47
m	Cl	48	34	40
n	NO ₂	34	15	10
o	CO ₂ CH ₃	21	-	-
p	COCH ₃	48	-	-
q	CN	42	-	-

*) Molverhältnis **1a** : Heterocyclus=1:20.**) Rohausb., bezogen auf **1**.

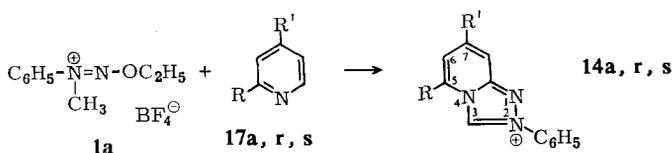
3.) Variation des Heterocyclus

a) Pyridin und benzanellierte Pyridine

Bei der Reaktion verschieden substituierter Alkoxy-diazenium-Salze **1** mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Phenanthridin (Tab. 1) liegt Isochinolin eindeutig an der Spitze, während mit Pyridin und Chinolin die Ausbeuten in einzelnen Fällen bis auf Null absinken. Eine Erklärung hierfür könnte der unterschiedliche dipolarophile Charakter der Heterocyclen geben. Wird nämlich 2-Äthoxy-1,1-dimethyl-diazenium-tetrafluorborat (**1b**) mit einem äquimolaren Gemisch aus Chinolin und Isochinolin umgesetzt, so isoliert man nur das vom Isochinolin abgeleitete Triazoliumsalz **13b** mit 39% Ausbeute gegenüber 43% in Abwesenheit von Chinolin (vgl. Tab. 1). Das bedeutet: Isochinolin reagiert nach dem primären Deprotonierungsschritt mit dem so entstandenen 1,3-Dipol rascher als Chinolin. Ob für dieses Verhalten die geringere sterische Abschirmung des Stickstoffatoms im Isochinolin, dessen größere Basizität oder andere Faktoren entscheidend sind, bleibt offen.

b) *Methylsubstituierte Pyridine*

Bei der Reaktion von **1a** mit methylsubstituierten Pyridinen nach dem Schema



17^{x)}	R	R'	% 14^{xx)}
a	H	H	58
r	H	CH ₃	46
s	CH ₃	CH ₃	20

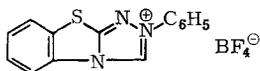
^{x)} Molverhältnis **1a**:**17** = 1:20.

^{xx)} Rohausb., bezogen auf **1a**.

sinkt die Ausbeute an **14** bereits durch Einführung einer basizitätserhöhenden 4-Methylgruppe im Pyridinring. Beim 2,4-Dimethyl-pyridin wirkt zweifellos die Blockierung einer Ringposition mit.

c) *Fünfgliedrige Heterocyclen*

Bei der Umsetzung von 2-Äthoxy-1-methyl-1-phenyl-diazenium-tetrafluorborat (**1a**) mit Benzoxazol, 1-Methyl-benzimidazol, 1-Phenyl-pyrazol, Indol und Imidazol werden keine Triazolium-Salze gebildet. In einigen Fällen treten unter der basischen Wirkung der Heterocyclen lediglich Zersetzungsreaktionen des Alkoxy-diazenium-Salzes ein. Mit Benzothiazol als Partner ist jedoch das erwartete Triazolo-benzothiazolium-(2)-tetrafluorborat (**18**) mit 27% Ausbeute zu isolieren, dessen Grundsystem schon bekannt ist¹³⁾.

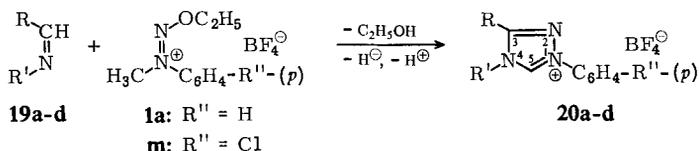


18

B. Reaktion von Alkoxy-diazenium-Salzen mit Schiffischen Basen

Entsprechend dem eingangs erwähnten Schema reagieren Schiffische Basen und Alkoxy-diazenium-Salze **1** zu Triazolium-Salzen. Dabei muß die Schiffische Base, wie im Falle des Benzyliden-methylamins (**19a**) und Benzalanilins (**19b**) nicht unbedingt als solche eingesetzt werden. Die Beispiele **20c** und **20d** lehren, daß eine Mischung aus aromatischem Amin und Formaldehyd den gleichen Dienst leistet.

¹³⁾ ^{13a)} J. D. Bower und F. P. Doyle, J. chem. Soc. [London] **1957**, 727; ^{13b)} G. A. Reynolds und J. A. van Allan, J. org. Chemistry **24**, 1478 (1959).



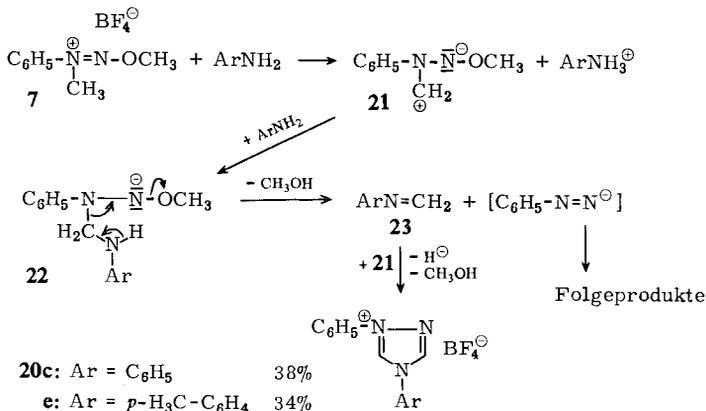
	R	R'	R''	% 20 ^{*)}
a	C ₆ H ₅	CH ₃	H	37
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	27
c ^{*)}	H	C ₆ H ₅	H	36
d ^{*)}	H	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	Cl	57 ¹⁵⁾

*) In situ erzeugt.

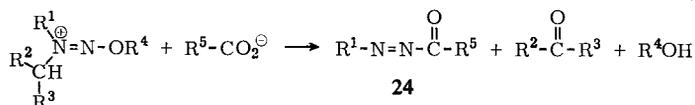
) Rohausb., bezogen auf **1.

Zur Bildung von Triazolium-Salzen kommt es sogar, wenn aromatische Amine *allein* auf **1** einwirken¹⁴⁾.

So entsteht z. B. aus *p*-Toluidin und **7** das Triazolium-Salz **20e**, in das *ein p*-Tolylrest eingebaut ist. Offenbar tritt unter der deprotonierenden Wirkung des Amins aus einem Teil des Alkoxy-diazonium-Salzes **7** die Methylgruppe auf der Oxydationsstufe des Formaldehyds aus, vermutlich über **22** als Schiffsche Base **23**. Diese vermag den 1.3-Dipol immerhin mit 34% Ausbeute zum Triazolium-Salz **20e** abzufangen.



Der vorgeschlagene Reaktionsweg steht in eindeutiger Analogie zur Reaktion der Alkoxy-diazonium-Salze mit Carboxylat-Ionen, bei der ebenfalls eine Alkylgruppe als Aldehyd bzw. Keton abgestoßen wird²⁾:

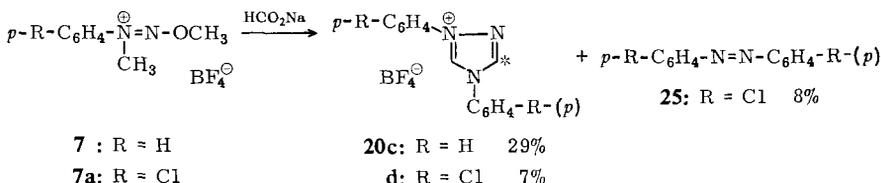


Diese meist sehr glatt verlaufende Reaktion versagt beim Einsatz von Natriumformiat. An Stelle des Acyl-diazens **24** (R⁵ = H) sind beim Einsatz von **7** und **7a** nur

¹⁴⁾ H. Hansen, Dissertat., Univ. Würzburg 1967.

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche 1968 von H. Hansen.

geringe Mengen an Triazolium-Salzen zu isolieren, in denen zwei Arylreste eingebaut sind, wie die Identität mit **20c** und **20d** beweist. Der Verdacht, daß in diesem Falle das mit Stern bezeichnete C-Atom vom Formiat-Ion stammt, hat sich nicht bestätigt: Der Heterocyclus erweist sich nicht als radioaktiv, wenn ^{14}C -markiertes Formiat eingesetzt wird. Vielmehr muß bei der Basenreaktion aus dem Alkoxy-diazonium-Salz nicht nur Formaldehyd, sondern auch das primäre aromatische Amin freigesetzt werden. Wie unübersichtlich diese Reaktion verläuft, zeigt die gleichzeitige Bildung von 8%

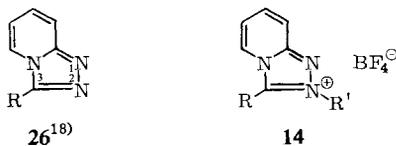


4,4'-Dichlor-azobenzol (**25**) aus **7a**. Da nach neueren Untersuchungen die *N*-Alkylgruppe im basischen Medium auch abgespalten werden kann, wobei entweder Diazoäther¹⁵⁾ oder Monoalkyl-diazene¹⁶⁾ entstehen, erscheint 4-Chlor-phenyldiazen¹⁷⁾ als Vorstufe für **25** zumindest plausibel.

C. Spektroskopische Eigenschaften der quartären Heterocyklen

a) NMR-Spektren

Bereits im unsubstituierten *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin **26a** erscheint das H^3 -Signal bei sehr tiefem Feld. Quartärisierung am N^2 -Atom entschirmt das H^3 -Atom erwartungsgemäß noch stärker, während eine Methylgruppe in 3-Stellung (**26b**) davon kaum berührt wird.



Nr.	R	R'	R-Signal τ (ppm)
26a	H	-	1.14 ^{x)}
26b	CH ₃	-	7.26 ^{x)}
14b	H	CH ₃	0.20 ^{xx)}
14a	H	C ₆ H ₅	-0.40 ^{xx)}
14c	CH ₃	C ₂ H ₅	7.33 ^{xx)}
14i	CH ₃	C ₆ H ₅	7.37 ^{xx)}

^{x)}In DCCl₃.

^{xx)}In CF₃CO₂H.

Die Anwesenheit weiterer aromatischer Ringe (Chinolin bzw. Isochinolin als Ausgangsbasis, Typus **15** und **13**, Tab. 1) beeinflusst das H^3 -Signal ($\tau = 0.0\text{--}0.47$ ppm) und das 3-CH₃-Signal ($\tau = 7.03\text{--}7.37$ ppm) nur unbedeutend.

¹⁶⁾ Diplomarbeit G. Büttner, Univ. Würzburg 1968.

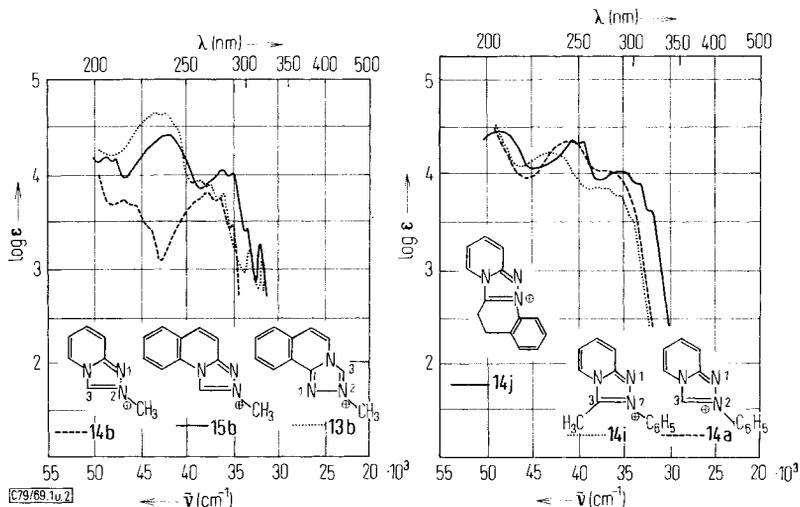
¹⁷⁾ Vgl. Pih-Kuei C. Huang und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2354 (1968).

b) IR-Spektren

Sämtliche Quartärsalze, die das *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin-System enthalten, zeigen zwischen 1600 und 1550/cm sowie 1650 und 1600/cm zwei charakteristische, scharfe C=N-Valenzschwingungen. Die Lage der zweiten Bande erlaubt eine Zuordnung zu dem zugrunde liegenden 6-Ring-Heterocyclus: Pyridin- und Isochinolin-Derivate (Typ **14** und **13**) \sim 1650/cm, Chinolinderivate (Typ **15**) \sim 1630/cm und Phenanthridinderivate (**16**) \sim 1620/cm.

c) UV-Spektren

Quartärsalze vom Typ **13b**, **14b** und **15b** zeigen im UV-Spektrum Feinstruktur, welche die der Grundkörper^{13b, 18} z. T. noch übertrifft. Ankondensation eines Benzolkernes (**13b**, **15b**) erzeugt einen neuen Absorptionsbereich zwischen 225 und 245 nm, dazu zwei ausgeprägte Vorbanden zwischen 300 und 320 nm (Abbild. 1).



Abbild. 1 und 2. Elektronenanregungsspektren verschiedener Quartärsalze von Derivaten des *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridins

Eine N²-Phenylgruppe läßt die Feinstruktur der Banden weitgehend verschwinden (**14a**). Eine Methylgruppe in 3-Stellung (**14i**) führt wieder zu einem stärker strukturierten Spektrum. Erst wenn die N²-Phenylgruppe in einen starren 6-Ring eingebaut wird (**14j**), kehrt die Feinstruktur größtenteils zurück (Abbild. 2).

Wir danken Herrn *W. Brenninger* für die sorgfältige Darstellung von Ausgangsmaterial sowie Frau *A. Rödel* und *M. Bischoff* für die Aufnahme von UV- und NMR-Spektren. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rh., sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir besonders für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

¹⁸⁾ *K. T. Potts, H. R. Burton, T. H. Crawford und S. W. Thomas, J. org. Chemistry 31, 3522 (1966); G. M. Badger, P. J. Nelson und K. T. Potts, J. org. Chemistry 29, 2542 (1964).*

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind korrigiert. Sie wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi im Röhrchen gemessen. Schmp. $>230^\circ$ wurden auf einem Mikroheiztisch nach Kofler der Fa. Reichert bestimmt.

Die Stickstoffanalysen wurden im Chemischen Institut, die C,H,N-Analysen außerdem von der Fa. Beetz, Kronach, ausgeführt. Molekulargewichte wurden osmometrisch mit einem Gerät der Fa. Hewlett Packard bestimmt. Äquivalentgewichte der Triazoliumsalze wurden potentiometrisch mit Tetramethylammoniumhydroxid bestimmt.

NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A60 gemessen. Soweit möglich, wurde Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet; Lösungen in Trifluoressigsäure wurden extern standardisiert. Die Resonanzsignale sind in der τ -Skala angegeben. s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quadruplett, m: Multiplett.

Soweit nicht gesondert darauf hingewiesen wird, handelt es sich bei den angegebenen Ausbeuten um Rohausbeuten.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Äthoxy-diazonium-tetrafluoroboraten

Frisch dest. bzw. umkristallisiertes Nitrosamin wird in wasserfreiem Äthylenchlorid mit frisch abgesaugtem und zweimal mit absol. Äther gewaschenem Triäthylxonium-tetrafluoroborat im Molverhältnis 1 : 1 2–3 Stdn. bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Unter Wärmeentwicklung erfolgt die O-Alkylierung des Nitrosamins. Die so erhaltene Lösung des Alkoxy-diazonium-Salzes wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der s-Triazolium-tetrafluoroborate 13–16, 18 und 20

a mMol Äthoxy-diazonium-tetrafluoroborat, dargestellt in 30–50 ccm absol. Äthylenchlorid, werden unter Feuchtigkeitsausschluß langsam zu einer auf $0-5^\circ$ gekühlten, kräftig gerührten Lösung von $1.5 \cdot a$ mMol oder b mMol Heterocyclus in 50 ccm trockenem Äthylenchlorid getropft. Dabei tritt Wärmeentwicklung und Orangegelb- bis Tiefbraunfärbung der Reaktionsmischung auf. Man rührt 2–3 Stdn. nach und läßt etwa 18 Stdn. stehen. In vielen Fällen haben sich bereits kristalline Niederschläge gebildet. Die Reaktionsmischung wird in Äther/Wasser (2 : 1) gegossen, der Niederschlag nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Äther/Äthylenchlorid (2 : 1), Wasser und wenig Äthanol nachgewaschen.

In vielen Fällen kann aus der organischen oder der wäßr. Phase der Mutterlauge auf Zusatz von Äthanol noch ein kleiner Anteil an Triazoliumsalz isoliert werden. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser, Methanol, Äthanol, Glykolmonomethyläther, Acetonitril oder Eisessig. Beim ersten Umkristallisieren ist Zusatz von Aktivkohle angebracht.

Aus Wasser umkristallisierbare s-Triazoliumsalze lassen sich durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit 60proz. Perchlorsäure in die ebenfalls gut kristallisierenden s-Triazolium-perchlorate überführen.

Umsetzungen mit Pyridin

2-Phenyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin-ium-(2)-tetrafluoroborat (14a): a = 20 mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat (1a), b = 400 mMol Pyridin. Nach 2 Stdn. Reaktionszeit wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der schwierigere Rückstand mit 100 ccm Äthanol angerieben. Ausb. 3.14 g (58%), Schmp. $162-163^\circ$ (Wasser + Aktivkohle).

$C_{12}H_{10}N_3JBF_4$ (273.0) Ber. C 52.79 H 3.69 N 15.39 Gef. C 51.12 H 3.73 N 15.20
Äquiv.-Gew. 273

Der unbefriedigende C-Wert ist wahrscheinlich auf die bekannten Verbrennungsschwierigkeiten bei Tetrafluorboraten zurückzuführen. Nach Überführung in das *Perchlorat* werden befriedigende Analysenergebnisse erhalten.

$C_{12}H_{10}N_3]ClO_4$ (295.7) Ber. C 48.74 H 3.81 Cl 11.99 N 14.21

Gef. C 48.98 H 3.60 Cl 11.99 N 14.17 Äquiv.-Gew. 294

IR (KBr): 1650, 1565/cm (C=N).

NMR (CF_3CO_2H): τ 2.20 (m), 1.30 (d), zusammen 9H; -0.40 (s, 1H).

2-Methyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (14b): a = 80 mMol *2-Äthoxy-1.1-Dimethyl-diazonium-tetrafluorborat (1b)*, b = 800 mMol *Pyridin*. Es wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet, anschließend jedoch die wäbr. Phase zur Trockene gebracht und mit 30 ccm Methanol digeriert. Einengen der methanol. Mutterlauge ergibt einen weiteren Anteil an Substanz. Ausb. 7.05 g (42%). Schmp. 174.5–175.5° (Methanol).

$C_7H_8N_3]BF_4$ (211.9) Ber. N 19.85 Gef. N 19.25 Äquiv.-Gew. 212

IR (KBr): 1660, 1580/cm (C=N).

NMR (CF_3CO_2H): τ 5.90 (s, 3H); 2.40 (m), 1.6 (d), zusammen 4H; 0.20 (s, 1H).

Das entsprechende *Perchlorat* schmilzt bei 187–188° (Wasser).

$C_7H_8N_3]ClO_4$ (233.6) Ber. Cl 15.18 Gef. Cl 14.70

3-Methyl-2-äthyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (14c): a = 80 mMol *2-Äthoxy-1.1-diäthyl-diazonium-tetrafluorborat (1c)*, b = 120 mMol *Pyridin*. Ausb. 2.03 g (8%), Schmp. 193–194° (Äthanol).

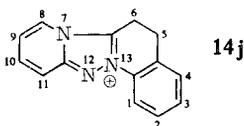
$C_9H_{12}N_3]BF_4$ (249.0) Ber. C 43.41 H 4.86 N 16.88 Gef. C 43.65 H 4.85 N 17.30

NMR (CF_3CO_2H): τ 8.75 (t, 3H); 7.33 (s, 3H); 5.73 (q, 2H); 3.17–2.03 (m, 4H).

3-Methyl-2-phenyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (14i): a = 20 mMol *2-Äthoxy-1-äthyl-1-phenyl-diazonium-tetrafluorborat (1i)*, b = 30 mMol *Pyridin*. Ausb. 1.98 g (32%), Schmp. 200–201° (Wasser). Analysiert wurde das *Perchlorat*.

$C_{13}H_{12}N_3]ClO_4$ (309.7) Ber. C 50.42 H 3.91 N 13.57 Gef. C 50.29 H 3.94 N 13.55

NMR (CF_3CO_2H): τ 7.37 (s, 3H); 3.07–1.80 (m, 9H).



5,6-Dihydro-pyrido[1'.2':4.3]-s-triazolo[1.5-a]chinolin-ium-(13)-tetrafluorborat (14j): a = 20 mMol *1-Äthoxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinium-tetrafluorborat (1j)*, b = 30 mMol *Pyridin*. Ausb. 1.78 g (29%), Schmp. 247–249° (Wasser).

$C_{14}H_{12}N_3]BF_4$ (309.1) Ber. C 54.41 H 3.91 N 13.59 Gef. C 54.60 H 4.14 N 13.30

NMR (CF_3CO_2H): τ 7.17–6.48 (2t, 4H); 3.15–2.00 (m, 8H).

2,3-Diphenyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (14k): a = 20 mMol *2-Äthoxy-1-phenyl-1-benzyl-diazonium-tetrafluorborat (1k)*, b = 400 mMol *Pyridin*. Ausb. 2.96 g (42%), Schmp. 228–229° (Wasser + Aktivkohle).

$C_{18}H_{14}N_3]BF_4$ (359.1) Ber. N 11.70 Gef. N 11.52 Äquiv.-Gew. 352

Perchlorat: Schmp. 248–249° (Wasser).

$C_{18}H_{14}N_3]ClO_4$ (371.8) Ber. Cl 9.54 Gef. Cl 9.50 Äquiv.-Gew. 368

IR (KBr): 1655, 1545/cm (C=N).

NMR (CF_3CO_2H): τ 2.20 (m, 13H); 1.50 (d, 1H).

2-*p*-Tolyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (**14l**): a = 20 mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-*p*-tolyl-diazonium-tetrafluorborat (**11**), b = 30 mMol Pyridin. Ausb. 2.49 g (42%), Schmp. 208–209° (Wasser).

C₁₃H₁₂N₃]BF₄ (297.1) Ber. C 52.56 H 3.64 N 14.14 Gef. C 52.86 H 4.12 N 14.15
NMR (CF₃CO₂H): τ 7.98 (s, 3H); 3.12–2.45 (m, 7H); 1.78 (d, 1H); 0.12 (s, 1H).

2-[*p*-Chlor-phenyl]-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (**14m**): a = 20 mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-[*p*-chlor-phenyl]-diazonium-tetrafluorborat (**1m**), b = 30 mMol Pyridin. Ausb. 2.16 g (34%), Schmp. 209–210° (Wasser).

C₁₂H₉ClN₃]BF₄ (317.5) Ber. C 45.39 H 2.86 N 13.23 Gef. C 45.60 H 3.13 N 13.35
NMR (CH₃CN): τ 2.65–1.67 (m, 7H); 1.27 (d, 1H); –0.53 (s, 1H).

2-[*p*-Nitro-phenyl]-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (**14n**): a = 20 mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-diazonium-tetrafluorborat (**1n**), b = 30 mMol Pyridin. Ausb. 0.984 g (15%), Schmp. 258–260° (Wasser).

C₁₂H₉N₄O₂]BF₄ (328.0) Ber. C 43.94 H 2.77 N 17.08 Gef. C 44.15 H 3.04 N 16.83
NMR (CH₃CN): τ 2.02–1.17 (m, 8H); –0.72 (s, 1H).

Umsetzungen mit Pyridin-Derivaten

7-Methyl-2-phenyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (**14r**): a = 20 mMol **1a**, b = 400 mMol γ-Picolin (**17r**). Ausb. 2.65 g (46%), Schmp. 201–203° (Wasser).

Perchlorat: Schmp. 246–247.5° (Wasser).

C₁₃H₁₂N₃]ClO₄ (309.7) Ber. Cl 11.45 Gef. Cl 11.47 Äquiv.-Gew. 312

IR (KBr): 1665, 1580/cm (C=N).

NMR (CF₃CO₂H): τ 7.20 (s, 3H); 1.90 (m), 2.50 und 1.15 (2AB-Dubletts), zusammen 8H; –0.65 (s, 1H).

5,7-Dimethyl-2-phenyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat (**14s**): a = 20 mMol **1a**, b = 400 mMol 2,4-Lutidin (**17s**). Bei der Aufarbeitung verbleiben zwischen den Phasen 0.230 g einer gelblichen Substanz, die nicht näher untersucht wurde (Schmp. 255–257°). Nach Einengen der wäbr. Phase auf ca. 50 ccm wurden 1.25 g (20%) gelbe Nadeln erhalten. Schmp. 153.5–154.5°. — Perchlorat: Schmp. 179–180° (Wasser).

C₁₄H₁₄N₃]ClO₄ (323.7) Ber. Cl 10.98 Gef. Cl 11.00 Äquiv.-Gew. 322

NMR (CF₃CO₂H): τ 7.60 (s, 3H); 7.35 (s, 3H); 2.50 (m, 7H); –0.15 (s, 1H).

Umsetzungen mit Chinolin

2-Phenyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15a**): a = 20 mMol **1a**, b = 400 mMol Chinolin. Ausb. 3.64 g (56%), Schmp. 225–226° (Wasser).

C₁₆H₁₂N₃]BF₄ (324.1) Ber. N 12.96 Gef. N 12.90 Äquiv.-Gew. 324

IR (KBr): 1640, 1575/cm (C=N).

2-Methyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15b**): a = 80 mMol **1b**, b = 400 mMol Chinolin. Ausb. 8.36 g (40%), Schmp. 276–277° (Wasser + Aktivkohle). Die Substanz wurde zur Analyse in das Perchlorat übergeführt.

C₁₁H₁₀N₃]ClO₄ (283.7) Ber. C 46.56 H 3.55 Cl 12.50 N 14.82

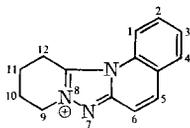
Gef. C 46.64 H 3.53 Cl 12.54 N 14.77 Äquiv.-Gew. 282

IR (KBr): 1585/cm (C=N).

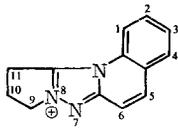
NMR (CF₃CO₂H): τ 5.85 (s, 3H); 2.40 (m, 6H); 0.20 (s, 1H).

9.10.11.12-Tetrahydro-pyrido[1'.2':1.5]-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(8)-tetrafluorborat (**15e**): a = 20 mMol 1-Äthoxyimino-piperidinium-tetrafluorborat (**1e**), b = 30 mMol Chinolin. Ausb. 1.03 g (17%), Schmp. 304–306° (Wasser). Analysiert wurde das Perchlorat.

C₁₄H₁₄N₃ClO₄ (323.7) Ber. C 51.94 H 4.36 N 12.98 Gef. C 52.19 H 4.30 N 13.28
NMR (CF₃CO₂H): τ 8.04 (m, 4H); 6.35 (m, 2H); 5.73 (m, 2H); 2.84–1.96 (m, 6H).



15e



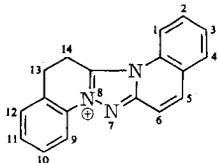
15f

10.11-Dihydro-9H-pyrrolo[1'.2':1.5]-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(8)-tetrafluorborat (**15f**): a = 80 mMol 1-Äthoxyimino-pyrrolidinium-tetrafluorborat (**1f**), b = 120 mMol Chinolin. Ausb. 1.84 g (8%), Schmp. 268–270° (Wasser).

C₁₃H₁₂N₃BF₄ (297.1) Ber. C 52.56 H 4.01 N 14.14 Gef. C 52.80 H 4.29 N 14.07
NMR (CF₃CO₂H): τ 7.12 (m, 2H); 6.39 (t, 2H); 5.69 (t, 2H); 2.83–1.73 (m, 6H).

1-Methyl-2-phenyl-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15i**): a = 20 mMol **1i**, b = 30 mMol Chinolin. Ausb. 2.16 g (30%), Schmp. 275–276° (Wasser). Zur Analyse überführten wir in das Perchlorat.

C₁₇H₁₄N₃ClO₄ (359.8) Ber. C 56.75 H 3.92 N 11.68 Gef. C 56.86 H 3.91 N 11.74
NMR (CF₃CO₂H): τ 7.0 (s, 3H); 2.80–1.93 (m, 11H).



15j

13.14-Dihydro-chinolino[1'.2':1.5]-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(8)-tetrafluorborat (**15j**): a = 20 mMol **1j**, b = 30 mMol Chinolin. Ausb. 1.15 g (16%), Schmp. 270–272° (Glykolmonomethyläther).

C₁₈H₁₄N₃BF₄ (359.7) Ber. C 60.09 H 3.92 N 11.68 Gef. C 60.69 H 4.27 N 11.96
NMR (CF₃CO₂H): τ 6.93 (t, 2H); 6.52 (t, 2H); 3.10–1.77 (m, 10H).

1.2-Diphenyl-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15k**): a = 40 mMol **1k**, b = 60 mMol Chinolin. Ausb. 4.58 g (28%), Schmp. 247–249° (Eisessig).

C₂₂H₁₆N₃BF₄ (409.2) Ber. C 64.58 H 3.94 Gef. C 64.94 H 4.03

2-p-Tolyl-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15l**): a = 20 mMol **1l**, b = 30 mMol Chinolin. Ausb. 3.26 g (47%), Schmp. 254–255° (Methanol).

C₁₇H₁₄N₃BF₄ (347.1) Ber. C 58.82 H 4.07 N 12.10 Gef. C 58.59 H 4.00 N 12.00
NMR (CF₃CO₂H): τ 8.40 (s, 3H); 3.18–2.00 (m, 11H).

2-[p-Chlor-phenyl]-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15m**): a = 40 mMol **1m**, b = 60 mMol Chinolin. Ausb. 5.91 g (40%), Schmp. 288–290° (Eisessig).

C₁₆H₁₁ClN₃BF₄ (369.6) Ber. C 51.72 H 3.00 N 11.37 Gef. C 51.84 H 3.06 N 11.56

2-[p-Nitro-phenyl]-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**15n**): a = 40 mMol **1n**, b = 60 mMol Chinolin. Ausb. 1.51 g (10%), Schmp. 287–289° (Wasser).

C₁₆H₁₁N₄O₂BF₄ (378.1) Ber. C 50.83 H 2.94 N 14.82 Gef. C 50.93 H 3.26 N 15.05

Umsetzungen mit Isochinolin

2-Phenyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**13a**): a = 20 mMol **1a**, b = 400 mMol Isochinolin. 3.97 g (62%), Schmp. 223–224° (Wasser).

C₁₆H₁₂N₃BF₄ (324.1) Ber. N 12.96 Gef. N 12.66 Äquiv.-Gew. 324.5

IR (KBr): 1655, 1580/cm (C=N).

2-Methyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**13b**): a = 80 mMol **1b**, b = 120 mMol Isochinolin. Ausb. 9.76 g (43%), Schmp. 199–200° (Methanol). Das Perchlorat zeigt den Schmp. 201–202° (Wasser).

C₁₁H₁₀N₃ClO₄ (283.7) Ber. C 46.57 H 3.55 N 14.81 Gef. C 46.89 H 3.26 N 14.90

UV (CH₃CN): λ_{max} (ε · 10⁻³) 318 nm (1.43); 305 (1.67); 291 Sch (1.43); 280 (6.21); 269 (7.76); 260 (8.44); 244 Sch (31.9); 238 (62.5); 232 (44.1); 227 (38.0).

NMR (CF₃CO₂H): τ 5.93 (s, 3H); 2.93–1.80 (m, 6H); 0.47 (s, 1H).

3-Methyl-2-äthyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**13c**): a = 20 mMol **1c**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 3.18 g (51%), Schmp. 235–236° (Wasser). Perchlorat: Schmp. 230–231° (Wasser).

C₁₃H₁₄N₃ClO₄ (311.7) Ber. C 50.09 H 4.53 N 13.48 Gef. C 50.39 H 4.17 N 13.44

UV (CH₃CN): λ_{max} (ε · 10⁻³) 319 nm (1.24); 305 (1.39); 292 Sch (1.20); 284 (6.93); 272 (8.87); 263 (8.91); 245 (42.9); 239 (44.4); 233 (39.3); 227 Sch (28.3).

3-Phenyl-2-benzyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(2)-tetrafluorborat (**13d**): a = 20 mMol 2-Äthoxy-1,1-dibenzyl-diazonium-tetrafluorborat (**1d**), b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 5.92 g (70%), Schmp. 241–242° (Glykolmonomethyläther).

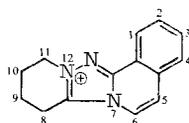
C₂₃H₁₈N₃BF₄ (423.2) Ber. C 65.28 H 4.28 N 9.93 Gef. C 65.31 H 4.55 N 10.03

NMR (CF₃CO₂H): τ 4.70 (s, 2H); 3.17–1.73 (m, 16H).

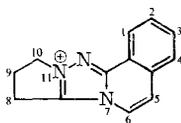
8.9.10.11-Tetrahydro-pyrido[1'.2':1.5]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(12)-tetrafluorborat (**13e**): a = 20 mMol **1e**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 4.01 g (62%), Schmp. 243–244° (Wasser). Perchlorat: Schmp. 230–231° (Wasser).

C₁₄H₁₄N₃ClO₄ (323.7) Ber. C 51.94 H 4.36 N 12.98 Gef. C 52.06 H 4.46 N 13.02

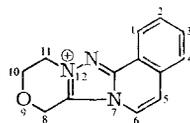
UV (CH₃CN): λ_{max} (ε · 10⁻³) 319 nm (1.60); 306 (1.77); 294 (1.42); 283 (7.36); 272 (9.45); 263 (9.84); 246 (47.9); 239 (47.1); 233 (40.8); 227 Sch (28.0).



13e



13f



13g

9.10-Dihydro-8H-pyrrolo[1'.2':1.5]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(11)-tetrafluorborat (**13f**): a = 20 mMol **1f**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 1.24 g (20%), Schmp. 240–241° (Wasser). Perchlorat: Schmp. 242–243° (Wasser).

C₁₃H₁₂N₃ClO₄ (309.7) Ber. C 50.42 H 3.91 N 13.57 Gef. C 50.48 H 3.92 N 13.75

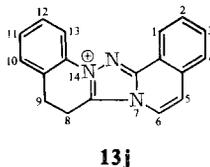
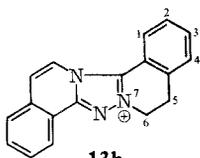
UV (CH₃CN): λ_{max} (ε · 10⁻³) 320 nm (1.80); 306 (1.68); 300 Sch (—); 294 (1.13); 281 (5.86); 270 (9.07); 262 (10.1); 246 (51.5); 239 (48.9); 233 Sch (—); 225 Sch (—).

10.11-Dihydro-8H-[1.4]oxazino[3'.4':5.1]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(12)-tetrafluoroborat (**13g**): a = 20 mMol 1-Äthoxyimino-morpholinium-tetrafluoroborat (**1g**), b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 1.15 g (18%), Schmp. 237–238° (Wasser).

C₁₃H₁₂N₃O]BF₄ (313.1) Ber. C 49.87 H 3.86 N 13.43 Gef. C 50.09 H 4.01 N 13.56
NMR (CF₃CO₂H): τ 5.95–5.50 (m, 4H); 4.88 (s, 2H); 2.88 (d, 1H); 2.72–2.47 (m, 1H); 1.87 (d, 4H).

5.6-Dihydro-s-triazolo[5.1-a:3.4-a']diisochinolin-ium-(7)-tetrafluoroborat (**13h**): a = 20 mMol 2-Äthoxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinium-tetrafluoroborat (**1h**), b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 2.30 g (32%), Schmp. 262–263° (Glykolmonomethyläther).

C₁₈H₁₄N₃]BF₄ (359.7) Ber. C 60.09 H 3.92 N 11.68 Gef. C 60.07 H 4.25 N 11.86
NMR (CF₃CO₂H): τ 6.92 (t, 2H); 5.53 (t, 2H); 2.83–1.73 (m, 10H).



3-Methyl-2-phenyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13i**): a = 20 mMol **1i**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 2.45 g (34%), Schmp. 191–192° (Wasser). Perchlorat: Schmp. 230–231° (Wasser).

C₁₇H₁₄N₃]ClO₄ (359.8) Ber. C 56.75 H 3.92 N 11.68 Gef. C 56.91 H 4.00 N 11.84
NMR (CF₃CO₂H): τ 7.37 (s, 3H); 3.07–1.08 (m, 11H).

8.9-Dihydro-isochinolino[1'.2':3.4]-s-triazolo[1.5-a]chinolin-ium-(14)-tetrafluoroborat (**13j**): a = 20 mMol **1j**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 3.31 g (46%), Schmp. 319–320° (Eisessig).

C₁₈H₁₄N₃]BF₄ (359.7) Ber. C 60.09 H 3.92 N 11.68 Gef. C 60.71 H 4.24 N 11.55
NMR (CF₃CO₂H): τ 7.00–6.63 (2t, 4H); 2.02–1.77 (m, 10H).

2.3-Diphenyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13k**): a = 20 mMol **1k**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 4.09 g (50%), Schmp. 303–304° (Glykolmonomethyläther).

C₂₂H₁₆N₃]BF₄ (409.2) Ber. C 64.58 H 3.94 N 10.27 Gef. C 64.49 H 3.96 N 10.57

2-p-Tolyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13l**): a = 20 mMol **1l**, b = 30 mMol Isochinolin. Ausb. 3.54 g (51%), Schmp. 226–227° (Eisessig).

C₁₇H₁₄N₃]BF₄ (347.1) Ber. C 58.82 H 4.07 N 12.10 Gef. C 58.94 H 4.13 N 12.50
NMR (CF₃CO₂H): τ 8.10 (s, 3H); 3.17–1.80 (m, 10H); 0.17 (s, 1H).

2-[p-Chlor-phenyl]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13m**): a = 40 mMol **1m**, b = 60 mMol Isochinolin. Ausb. 7.09 g (48%), 246–247° (Eisessig).

C₁₆H₁₁ClN₃]BF₄ (369.6) Ber. C 51.72 H 3.00 N 11.37 Gef. C 52.01 H 3.19 N 11.60

2-[p-Nitro-phenyl]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13n**): a = 40 mMol **1n**, b = 60 mMol Isochinolin. Ausb. 5.14 g (34%), Schmp. 260–261° (CH₃CN).

C₁₆H₁₁N₄O₂]BF₄ (378.1) Ber. C 50.82 H 2.94 N 14.82 Gef. C 51.19 H 3.11 N 15.01

2-[p-Methoxycarbonyl-phenyl]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13o**): a = 10 mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-[p-methoxycarbonyl-phenyl]-diazonium-tetrafluoroborat (**1o**), b = 15 mMol Isochinolin. Ausb. 0.80 g (21%), Schmp. 245–249° (Äthanol).

C₁₈H₁₄N₃O₂]BF₄ (391.1) Ber. N 10.74 Gef. N 10.69

IR (KBr): 1725, 1660, 1630/cm (C=O, C=N).

NMR (CF₃CO₂H): τ 6.33 (s, 3H); 2.32 (m, 10H); –0.10 (s, 1H).

2-[*p*-Acetyl-phenyl]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13p**): $a = 10$ mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-[*p*-acetyl-phenyl]-diazonium-tetrafluoroborat (**1p**), $b = 15$ mMol *Isochinolin*. Ausb. 1.80 g (48%), Schmp. 257–261° (Äthanol/Wasser).

$C_{18}H_{14}N_3O]BF_4$ (375.1) Ber. N 11.20 Gef. N 11.04

IR (KBr): 1680 (C=O); 1650, 1575/cm (C=N).

2-[*p*-Cyan-phenyl]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**13q**): $a = 10$ mMol 2-Äthoxy-1-methyl-1-[*p*-cyan-phenyl]-diazonium-tetrafluoroborat (**1q**), $b = 15$ mMol *Isochinolin*. Ausb. 1.50 g (42%), Schmp. 294–297° (Äthanol/Wasser).

$C_{17}H_{11}N_4]BF_4$ (358.1) Ber. N 15.64 Gef. N 15.51

IR (KBr): 2230 (C≡N); 1650, 1575/cm (C=N).

Umsetzungen mit Phenanthridin

2-Phenyl-*s*-triazolo[4.3-*f*]phenanthridin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**16a**): $a = 10$ mMol **1a**, $b = 15$ mMol *Phenanthridin*. Ausb. 2.07 g (54%), Schmp. 273–275° (Glykolmonomethyläther).

$C_{20}H_{14}N_3]BF_4$ (383.2) Ber. C 62.69 H 3.70 N 10.96 Gef. C 62.90 H 4.02 N 10.89

NMR (CH₃CN): τ 2.57–1.57 (m, 13H); –0.72 (s, 1H).

3-Phenyl-2-benzyl-*s*-triazolo[4.3-*f*]phenanthridin-ium-(2)-tetrafluoroborat (**16d**): $a = 10$ mMol **1d**, $b = 15$ mMol *Phenanthridin*. Ausb. 2.69 g (57%), Schmp. 258–259° (Glykolmonomethyläther).

$C_{27}H_{20}N_3]BF_4$ (473.3) Ber. N 8.88 Gef. N 8.91

NMR (CH₃CN): τ 4.50 (s, 2H); 2.78–1.43 (m, 18H).

11.12.13.14-Tetrahydro-pyrido[1'.2':1.5]-*s*-triazolo[4.3-*f*]phenanthridin-ium-(10)-tetrafluoroborat (**16e**): $a = 10$ mMol **1e**, $b = 15$ mMol *Phenanthridin*. Ausb. 1.12 g (31%), Schmp. 289–291° (CH₃CN).

$C_{18}H_{16}N_3]BF_4$ (361.2) Ber. C 59.86 H 4.47 N 11.64 Gef. C 59.89 H 4.42 N 11.83

NMR (CF₃CO₂H): τ 8.07 (m, 4H); 6.67 (m, 2H); 5.80 (m, 2H); 1.90–2.87 (m, 8H).

Umsetzung mit Benzothiazol

2-Phenyl-*s*-triazolo[3.4-*b*]benzothiazol-ium-(2)-tetrafluoroborat (**18**): $a = 20$ mMol **1a**, $b = 30$ mMol *Benzothiazol*. Ausb. 1.85 g (27%), Schmp. 217–218.5° (Äthanol).

$C_{14}H_{10}N_3S]BF_4$ (339.1) Ber. C 59.58 H 2.98 N 12.38 Gef. C 59.54 H 2.97 N 12.55

IR (KBr): 1560/cm (C=N).

NMR (DMSO): τ 2.48–1.77 (m, 9H); –1.68 (s, 1H).

UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) 270 nm (15200); 226 (31700).

Umsetzungen mit Schiffchen Basen

4-Methyl-1.3-diphenyl-*s*-triazolium-tetrafluoroborat (**20a**): Eine Lösung von 20 mMol **1a** in 30 ccm C₂H₄Cl₂ wird innerhalb 20 Min. bei +5° zu einer Lösung von 200 mMol *N*-Benzyliden-methylamin (**19a**) in 500 ccm C₂H₄Cl₂ getropft. Nach 12 Std. wird in 100 ccm Äther und 100 ccm Wasser eingegossen. Nach 10 Std. werden die farblosen Kristalle abgesaugt: 2.31 g (37%), Schmp. 187–188°. Analyse des *Perchlorats*:

$C_{15}H_{14}N_3]ClO_4$ (335.7) Ber. Cl 10.56 Gef. Cl 10.37

IR (KBr): 1615, 1570/cm (C=N).

NMR (CF₃CO₂H): τ 6.05 (s, 3H); 2.70 (m, 10H); 1.55 (s, 1H).

1.3.4-Triphenyl-*s*-triazolium-tetrafluoroborat (20b): 20 mMol **1a** und 30 mMol *Benzyliden-anilin* (**19b**) in je 50 ccm C₂H₄Cl₂ werden wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird zuerst zweimal mit Äthanol aufgekocht, anschließend aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.04 g (27%), Schmp. 204.5–205.5°.

C₂₀H₁₆N₃]BF₄ (385.1) Ber. C 62.37 H 4.19 N 10.91 Gef. C 62.37 H 4.54 N 11.18
NMR (CF₃CO₂H): τ 3.08–2.50 (m, 15 H); 0.57 (s, 1 H).

1.4-Diphenyl-*s*-triazolium-tetrafluoroborat (20c): 20 mMol **1a** in 50 ccm C₂H₄Cl₂ werden mit einem Gemisch aus 2.25 g 40proz. *Formalin*-Lösung (30 mMol) in 10 ccm CH₂Cl₂ und 2.79 g (30 mMol) *Anilin* in 50 ccm C₂H₄Cl₂ umgesetzt. Zwei Tage nach Eingießen der Reaktionsmischung in 80 ccm Wasser/200 ccm Äther haben sich 1.82 g *Triazoliumsalz* abgeschieden. Aus der Mutterlauge isoliert man nochmals 0.380 g. Gesamtausb. 2.20 g (36%), Schmp. 174–175° (Wasser).

C₁₄H₁₂N₃]BF₄ (309.1) Ber. C 54.40 H 3.92 N 13.59 Gef. C 54.61 H 3.86 N 13.58
IR (KBr): 1570/cm (C=N).
NMR (CF₃CO₂H): τ 2.92–2.52 (m, 10 H); 1.48 (s, 1 H); 0.38 (s, 1 H).

1.4-Bis-*[p*-chlor-phenyl]-*s*-triazolium-tetrafluoroborat (20d): 20 mMol **1m** in 30 ccm C₂H₄Cl₂ werden mit 20 mMol *p*-Chlor-anilin und 2.30 g 40proz. *Formalin*-Lösung in 15 ccm Methanol unter Eiskühlung umgesetzt. Nach 1 Stde. wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Benzol digeriert und anschließend mit Wasser/Methanol gewaschen. Ausb. 2.12 g (57%), Schmp. 256–257° (Äthanol).

C₁₄H₁₀Cl₂N₃]BF₄ (377.9) Ber. C 44.48 H 2.66 N 11.12 Gef. C 44.84 H 2.91 N 11.24

1-Phenyl-4-*p*-tolyl-*s*-triazolium-tetrafluoroborat (20e): 21.5 mMol **7** in 50 ccm C₂H₄Cl₂ werden mit 21.5 mMol *p*-Toluidin in 15 ccm Methanol/2 ccm Wasser bei 0° umgesetzt. Nach 3 1/2 Stdn. wird wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 1.10 g (34%), Schmp. 205–207° (Äthanol).

C₁₅H₁₄N₃]BF₄ (323.1) Ber. C 55.76 H 4.37 N 13.00 Gef. C 56.26 H 4.88 N 13.34
NMR (CF₃CO₂H): τ 7.98 (s, 3 H); 2.86 (m, 9 H); 1.54 (s, 1 H); 0.45 (s, 1 H).

Umsetzung von 7a mit Natriumformiat: Zu einer Lösung von 23.5 mMol *2-Methoxy-1-methyl-1-[p-chlor-phenyl]-diazonium-tetrafluoroborat (7a)* in 50 ccm Methanol wird innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 23.5 mMol *Na-Formiat* in 20 ccm Wasser getropft. Es tritt starke Gasentwicklung ein. Nach 15 Min. wird abgesaugt: 250 mg (8%) hellrote Nadeln, die als *4,4'-Dichlor-azobenzol (25)* identifiziert wurden. Das Filtrat wird in 100 ccm Wasser eingegossen, worauf sich ein schmieriges Öl bildet. Das Wasser/Methanol-Gemisch wird dekantiert und der Rückstand mit Benzol digeriert: 300 mg (7%) farblose Kristalle, identisch mit **20d**.

Umsetzung von 7 mit Natriumformiat: 0.5 Mol *2-Methoxy-1-methyl-1-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat (7)* in 250 ccm Methanol werden mit 0.5 Mol *Na-Formiat* in 70 ccm Wasser umgesetzt. Nach 24 Stdn. wird das Methanol über eine Kolonne abdestilliert, dabei gehen 6.00 g Ameisensäure-methylester, Sdp. 34–35°, als Vorlauf über. Der Rückstand wird wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 22.7 g (29%), Schmp. 170–172°, identisch mit **20c**.

Dehydrierung von 6 mit 2-Methoxy-1-methyl-1-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat (7): 0.38 g (1 mMol) **6** werden in 20 ccm Äthylchlorid mit 0.13 g (1 mMol) *Äthyl-diisopropylamin* und 0.29 g (1 mMol) **7** verrührt. Nach 15 Min. beginnt die Abscheidung von *1.3.4.5-Tetra-phenyl-*s*-triazolium-tetrafluoroborat (8)*. Nach 24 Stdn. werden 20 ccm Äther und 15 ccm Wasser zugesetzt, es wird 1/2 Stde. gerührt und der Niederschlag isoliert; Ausb. 0.37 g (80%) **8**¹⁹⁾, identifiziert durch das IR-Spektrum.

¹⁹⁾ Siehe nachstehende Arbeit.