

Theophil Eicher¹⁾, Siegfried Hünig und Peter Nikolaus²⁾

Alkoxy-diazenium-Salze, V³⁾

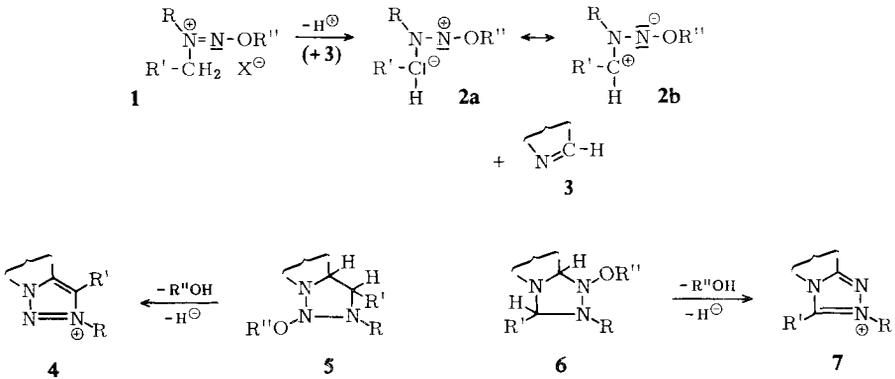
Konstitutionsermittlung und Reaktionen von quartären *s*-Triazolo-[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-Salzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. März 1969)

Es wird bewiesen, daß den aus Alkoxy-diazenium-Salzen und Pyridin, Chinolin oder Isochinolin entstehenden Quartärsalzen (**23**–**25**) die *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin-Struktur zugrunde liegt. An die Salze werden reversibel Hydrid-Ionen addiert. Ringöffnung mit Hydroxyl-Ionen führt zu den ursprünglichen Heterocyclen mit 2-ständiger Aryl-formyl-hydrazino-Gruppe (**33**, **34**), die glatt zu den 2-Arylazo-heterocyclen (**39**, **40**) oxydiert werden können. In **23**, **24** wird H am C-3 (bzw. C-1) gegen D ausgetauscht. CH₃ am C-3 (bzw. C-1) ermöglicht die Synthese von Enaminen (Monomethincyaninen) (**56**–**63**).

Die voranstehende Mitteilung³⁾ befaßte sich mit einer Ringschlußreaktion der Alkoxy-diazenium-Salze **1**: Unter der Basenwirkung von Verbindungen mit dem Strukturelement **3** entstehen Zwitterionen **2**, die sich an noch vorhandenes **3** addieren. Statt der erwarteten Addukte **6** bilden sich unter Alkohol- und Hydridenzug Quartärsalze mit der *s*-Triazol-Struktur **7**. Für diese Struktur, die formal aus einer **2b** nahe-stehenden Ladungsverteilung in **2** entsteht, muß der Beweis erbracht werden, denn aus der Ladungsverteilung **2a** im Zwitterion wäre ein Addukt **5** denkbar, so daß dem isolierten Quartärsalz die *v*-Triazol-Struktur **4** zukommen müßte.



1) Unveröffentlichte Versuche 1964.

2) Aus der Dissertat. P. Nikolaus, Univ. Würzburg 1967.

3) IV. Mittel.: T. Eicher, S. Hünig, H. Hansen und P. Nikolaus, Chem. Ber. 102, 3159 (1969), vorstehend.

Nimmt man — wie in ähnlichen Fällen⁴⁾ — an, daß die Additionsrichtung vorwiegend von dem Gewinn an σ -Bindungsenergie diktiert wird, so ist der Weg zu **6** eindeutig bevorzugt: Dem Gewinn von zwei C—N-Bindungen = 146 kcal/Mol im Falle von **6** steht nur der von einer C—C- und einer C—N-Bindung = 122 kcal/Mol im Falle von **5** gegenüber.

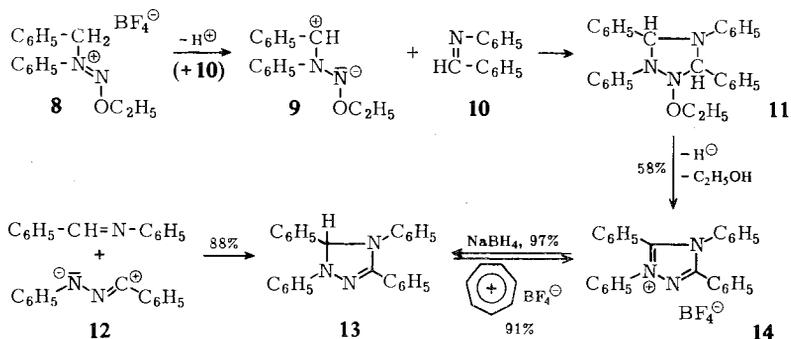
Die hier zu beschreibenden Befunde beweisen zweifelsfrei, daß die Addition eindeutig in Richtung **2** + **3** \rightarrow **6** \rightarrow **7** verläuft. Mit Nucleophilen und Elektrophilen gehen die Quartärsalze **7** nicht nur strukturbeweisende, sondern auch präparativ bedeutsame Reaktionen ein, die ebenfalls mitgeteilt werden.

A. Konstitutionsbeweis für die Quartärsalze **7**

Das Vorliegen der 1.2.4-Triazolium-Struktur wird durch die folgenden Beispiele belegt.

1. Beispiel:

Setzt man 2-Äthoxy-1-phenyl-1-benzyl-diazenium-tetrafluorborat (**8**) mit Benzalanilin (**10**) um, so isoliert man mit 58% Ausbeute 1.3.4.5-Tetraphenyl-*s*-triazolium-tetrafluorborat (**14**). Dabei sind das Zwitterion **9** und das Addukt **11** als Zwischen-



stufen anzunehmen. **14** läßt sich mit Natriumborant quantitativ zum Triazol **13** hydrieren, das sich mit Tropylium-tetrafluorborat ebenso glatt in **14** zurückverwandeln läßt. Den cyclischen Strukturen **11**, **14** und **13** liegt ein *s*-Triazol-System zugrunde, da **13** mit dem aus Diphenylnitrilimin (**12**) und Benzalanilin entstehenden 1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro-1*H*-*s*-triazol⁵⁾ identisch ist. Es ist bemerkenswert, daß nach dem Cycloadditions-Schema 2+3⁶⁾ die Verbindungen **13** und **14** auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich sind.

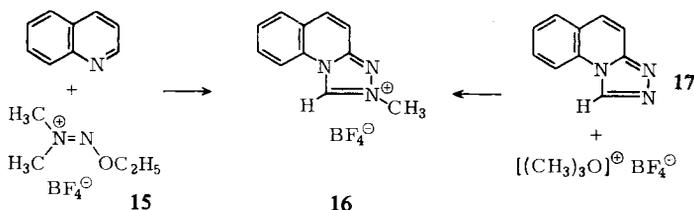
2. Beispiel:

Reaktion des 2-Äthoxy-1.1-dimethyl-diazenium-tetrafluorborates (**15**) mit Chinolin führt zu einem Quartärsalz, dem die Struktur des Triazolo-chinolin-Derivates **16** zugeschrieben wurde³⁾.

⁴⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 750 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633 (1963).

⁵⁾ R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidel, *Chem. Ber.* **97**, 1085 (1964).

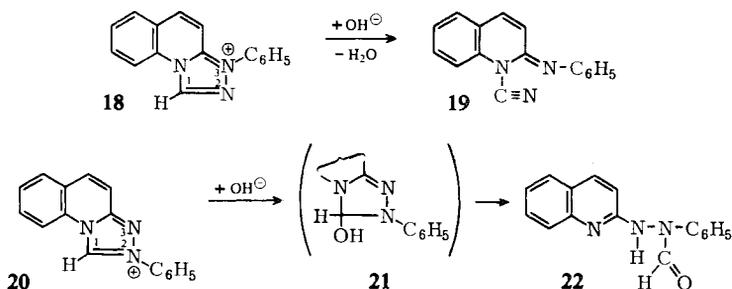
⁶⁾ Zur Definition von Cycloadditionen vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963).



Bei Methylierung des Triazolo-chinolins **17**, dessen Konstitution durch seine Synthese aus 2-Hydrazino-chinolin und Ameisensäure feststeht⁷⁾, entsteht das gleiche Quartär-salz **16**. Damit ist nicht nur dessen Gerüststruktur, sondern auch die Angriffsart des Methylierungsmittels bewiesen.

3. Beispiel:

Die Heteroringe der beiden isomeren Quartärsalze **18** und **20** werden von wäßrigen Laugen glatt geöffnet. Die völlig unterschiedlichen Reaktionsprodukte erlauben einen sicheren Rückschluß auf die Anordnung der Stickstoffatome im Ring und auf die Stellung der *N*-Phenyl-Gruppe. **18** spaltet zum Anil des 1-Cyan-chinolons-(2) (**19**)



auf⁸⁾. **20** dagegen addiert Hydroxyl-Ionen, so daß es über **21** zur Bildung von 2-[2-Phenyl-2-formyl-hydrazino]-chinolin (**22**) kommt⁹⁾. Die Strukturen von **19**⁸⁾ und **22** (s. u.) sind durch physikalische Daten und Folgereaktionen gesichert.

B. Reaktion mit Nucleophilen

Die zur Konstitutionsermittlung benutzten Reaktionen der Quartärsalze **7** mit Hydrid- und Hydroxyl-Ionen haben allgemeinen Charakter.

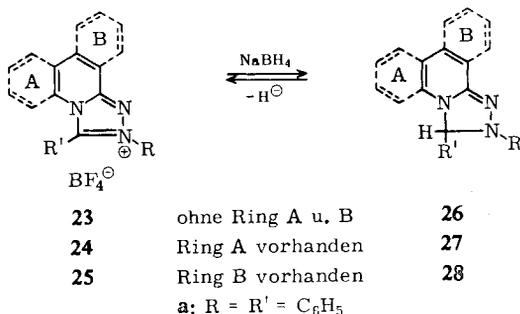
1. Reaktion mit Hydrid-Ionen

s-Triazolo[4.3-*a*]pyridin-ium-(2)-tetrafluorborat **23a** und die Derivate **24a** und **25a** mit ankondensiertem Benzolring reagieren mit Natriumborant in Acetonitril oder Methanol augenblicklich zu farbigen Lösungen. Auf Wasserzusatz fallen rotbraune (aus **23a**), orangefarbene (aus **24a**) oder gelbe (aus **25a**) säureempfindliche Niederschläge, deren Lösungen sich an der Luft sowie auf Zusatz von Oxydationsmitteln in kürzester Zeit entfärben. Dabei werden die ursprünglichen Quartärsalze

⁷⁾ G. A. Reynolds und J. A. van Allan, J. org. Chemistry **24**, 1478 (1959).

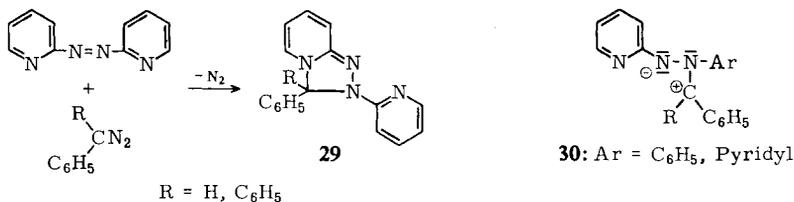
⁸⁾ R. Fusco, P. Dalla Croce und A. Salvi, Gazz. chim. ital. **98**, 511 (1968).

⁹⁾ Vgl. Kurzmittel. Th. Eicher, S. Hünig und P. Nikolaus, Angew. Chem. **79**, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 699 (1967).



zurückgebildet. Den Niederschlägen werden die Strukturen **26a**–**28a** zugeschrieben, nachdem der Angriff von Hydroxyl-Ionen an C-1 (bzw. C-3) erwiesen ist. Die stabilen, gut kristallisierenden Hydrierungsprodukte **26a**–**28a** besitzen zugleich die Struktur des Adduktes, das bei der Reaktion des entsprechenden Heterocyclus mit dem Alkoxy-diazenium-Salz **8** zu erwarten ist. Es wird aber nicht gefaßt, weil **8** in Gegenwart von Base **26a**–**28a** zu den Quartärsalzen **23a**–**25a** dehydriert (vgl. I. c.³⁾). Zur präparativen Dehydrierung eignet sich wiederum sehr gut Tropylium-tetrafluoroborat.

Der Struktur von **26**–**28** entsprechen die sehr ähnlichen, farbigen Verbindungen **29**, die bei der Reaktion von Mono- und Diphenyl-diazomethan mit z. B. Azopyridin entstehen¹⁰⁾. Eine wegen der Farbigkeit noch diskutierbare offenkettige Struktur, hier als 1,3-dipolare Grenzform **30** eines Azomethinimins geschrieben, scheidet aus. Diese Verbindungsklasse geht zahlreiche Cycloadditionen ein¹¹⁾, die in den vorliegenden Fällen völlig ausbleiben¹⁰⁾.



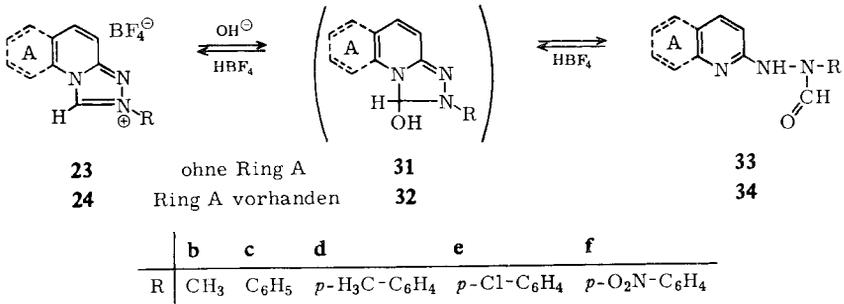
2. Ringöffnung mit Hydroxyl-Ionen und Folgereaktionen

Im Gegensatz zu den *s*-Triazolium-Salzen wie **14** lassen sich die Quartärsalze **23** und **24** mit Tetramethylammoniumhydroxid in Isopropylalkohol/Pyridin unter Verbrauch eines Basenäquivalentes exakt potentiometrisch titrieren.

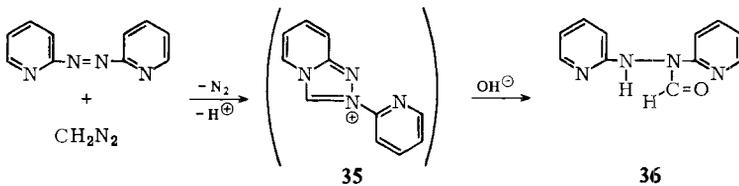
Wird die Reaktion in Methylenechlorid/Natriumcarbonatlösung präparativ durchgeführt, so werden dabei in quantitativer Ausbeute die Formylhydrazino-Verbindungen **33** und **34** gebildet. Die intermediäre Gelb- bis Orangefärbung darf den Addukten **31** und **32** zugeschrieben werden. Starke Tetrafluoroborsäure verwandelt **33** und **34** zum Heterocyclus **23** und **24** zurück. Die aus Isochinolin dargestellten Quartärsalze (Typ **25**) öffnen den Ring in gleicher Weise mit Natronlauge. Die entstehenden Formylhydrazin-Derivate sind nicht rein zu fassen, gehen aber die gleichen Folgereaktionen ein wie **33** und **34** (s. u.). Alle Formylhydrazino-Verbindungen zeigen bei

¹⁰⁾ E. Fahr und J. Markert, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4337; Dissertat. J. Markert, Univ. Würzburg 1969.

¹¹⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).



~3180 (–NH) und 1680/cm (O=CH–N⁺) die erwarteten Valenzschwingungsbanden, die mit denen der verwandten *N*-Formyl-2,2'-hydrazopyridine **36**¹²⁾ gut übereinstimmen. Diese Verbindungen entstehen bei der Reaktion von Diazomethan mit 2,2'-Azopyridinen in Gegenwart von Wasser¹²⁾. Die dabei postulierte Triazolium-

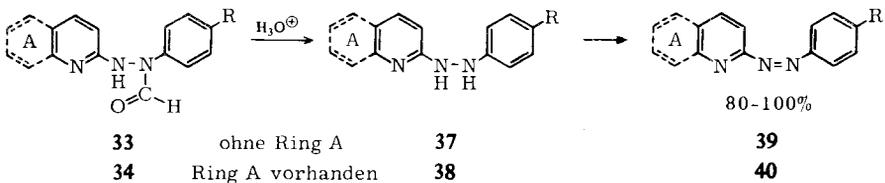


stufe **35** wird mangels eines besseren Anions vom Nucleophil Wasser zu **36** hydrolysiert. Dieser Chemismus wurde inzwischen bestätigt¹⁰⁾.

Synthese aromatisch-heterocyclischer Azoverbindungen

Die bequeme Synthese der quartären Heterocyclen³⁾ und deren glatte Spaltung eröffnet einen neuartigen Weg, um unter milden Bedingungen in *unsubstituiertes* Pyridin, Chinolin und Isochinolin in 2-Stellung eine Stickstoff-Funktion einzuführen. Besonders einfach werden so aromatisch-heterocyclische Azoverbindungen (**39**, **40**) zugänglich.

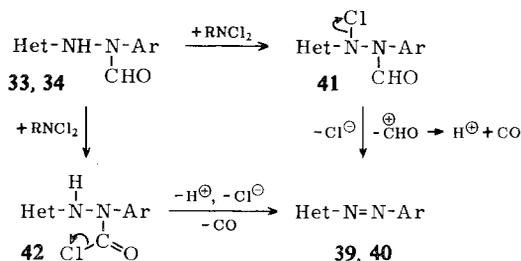
Dabei ist eine vorangehende Entformylierung zu **37** und **38** nicht erforderlich. Salzsäure verschiedener Konzentration verwandelt nämlich **33** glatt in **37**, während offenbar bei **34** der rückläufige Ringschluß zu **24** rascher verläuft. Die Entformylierung ist aber glatt oxydativ durchführbar. Als Oxydationsmittel sind wäßrige Salpeter-



	c	d	e	f
R	H	CH ₃	Cl	NO ₂

¹²⁾ A. Katritzky und S. Musierowicz, J. chem. Soc. [London] 1966, 78.

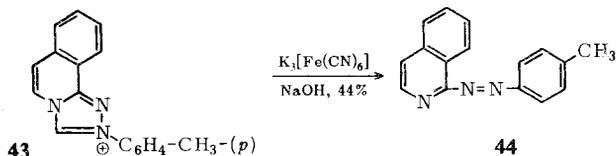
säure, *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid oder *N,N*-Dichlor-urethan in Methylenchlorid sowie Bleitetraacetat in Benzol gleich gut geeignet. Mit 80–100% Ausbeute fallen die sonst nur umständlich zugänglichen Azoverbindungen unter stürmischer Gasentwicklung an. Das IR-analytierte Gasmisch enthält Kohlenmonoxid und -dioxid. Für die Dihalogenamin-Derivate bieten sich die folgenden Reaktionswege an:



Dabei unterliegt **33** oder **34** zunächst einer *N*-Halogenierung zu **41**, wobei Kohlenmonoxid über ein intermediäres Formyl-Kation¹³⁾ bzw. Formylchlorid entsteht. Eine Halogenierung der Formylgruppe zu **42**, die eine Fragmentierung zu **39** oder **40** nach sich zieht, ist ebenfalls denkbar. Das Auftreten von Kohlendioxid ist noch nicht geklärt. Zumindest vermag Dichlorurethan in Methylenchlorid Ameisensäure nicht zu oxydieren.

3. Direkte Oxydation der Quartärsalze zu Azoverbindungen

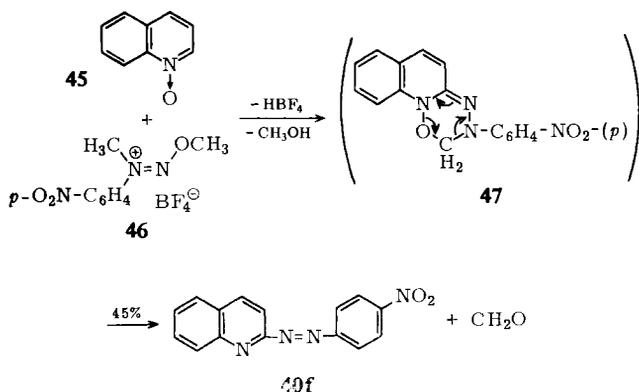
Da es mit Kaliumhexacyanoferrat(III) gelingt, die Formylhydrazino-Verbindungen auch im basischen Medium zur Azostufe zu oxydieren, lassen sich die Quartärsalze **23** und **24** in einer Eintopfreaktion direkt in die Azoverbindungen **39** und **40** umwandeln. Die Ausbeuten an teilweise verunreinigtem Produkt schwanken. Immerhin ist nach dieser Methode auch das Isochinolin-Derivat **43** zum unbekanntem 1-*p*-Toluolazo-isochinolin (**44**) zu spalten. **44** entsteht über das rohe Formylhydrazino-Derivat mit Bleitetraacetat in Benzol mit 78% Ausbeute.



Das Problem der Einführung einer Arylazogruppe in die unsubstituierte 2-Stellung des Heterocyclus mit Alkoxy-diazenium-Salzen läßt sich prinzipiell auch anders lösen¹⁴⁾. Nach folgendem Schema reagiert Chinolin-*N*-oxid (**45**) mit dem Alkoxy-diazenium-Salz **46** mit 45% Ausbeute zur Azoverbindung **40f**; die Variationsbreite dieser vermutlich über **47** verlaufenden Reaktion scheint allerdings gering zu sein:

¹³⁾ M. E. Volpin, D. N. Kursanov und V. G. Dulova, Tetrahedron [London] **8**, 33 (1960).

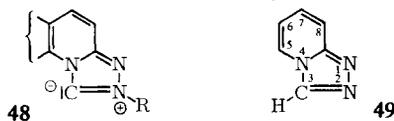
¹⁴⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von H. Hansen.



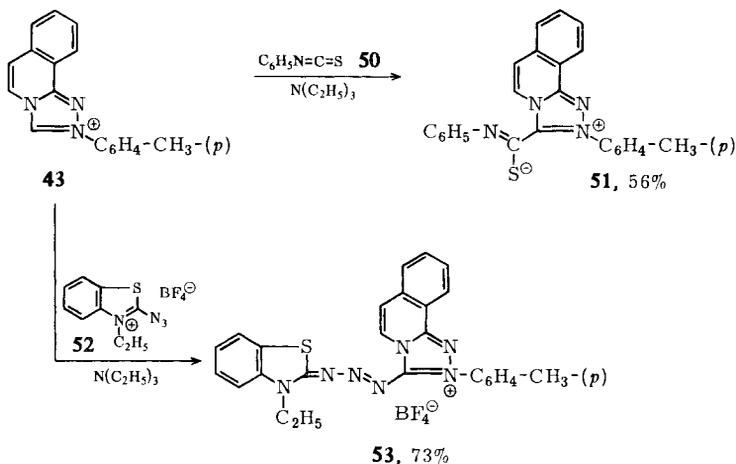
C. Reaktion mit Elektrophilen

1. H–D-Austausch

Aromatische N-Heterocyclen tauschen an =C–H-Gruppierungen, die in Nachbarschaft zu einem Ringstickstoffatom stehen, das Proton gegen ein Deuteron aus, und zwar besonders leicht, wenn der Ring positiv geladen ist¹⁵⁾. Das trifft auch für **23** und **24** zu. Schüttelt man diese Verbindungen (R = CH₃ oder C₆H₅) in Acetonitril im NMR-Röhrchen mit einigen Tropfen D₂O, so ist bei der unmittelbar anschließenden Messung bereits das H³-Protonen-Signal verschwunden, während das übrige



Spektrum unverändert bleibt. Als Zwischenstufe ist ein Ylid anzunehmen, das mit der Grenzstruktur **48** beschrieben werden kann. Der ungeladene Grundkörper, das *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin (**49**) tauscht dagegen das Proton H³ erst bei 12stdg. Erhitzen



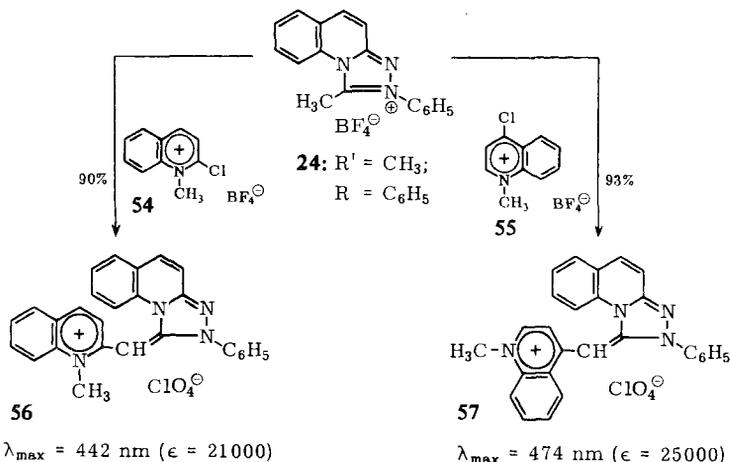
¹⁵⁾ Zusammenfassung: H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966).

mit D_2O im geschlossenen Rohr auf 100° aus¹⁶⁾. Der nucleophile Charakter der Ylidstruktur **48** macht sich auch gegenüber Phenylsenföl (**50**) und dem Azidinium-Salz **52** bemerkbar. So reagiert das Triazolium-Derivat **43** in Gegenwart von Triäthylamin mit **50** bzw. **52** glatt zu den Addukten **51** bzw. **53**.

Die Bildung von **53** beweist, daß das intermediäre Ylid selbst in Reaktion tritt und nicht dessen Dimeres¹⁵⁾.

2. Reaktion zu Monomethincyaninen

Zahlreiche Cyaninsynthesen bedienen sich der „aktiven“ 2-Alkylgruppe in heterocyclischen Quartärsalzen¹⁷⁾. Auch die Quartärsalze **23–25** eignen sich für diese Zwecke. Als Partner wurden 2-Chlor-1-methyl- und 4-Chlor-1-methyl-chinolinium-tetrafluorborat (**54** und **55**) geprüft, die mit **23–25** in Acetonitril auf Zusatz von Äthyl-diisopropylamin zu intensiv orangeroten Lösungen reagieren, aus denen überschüssiges Lithiumperchlorat und Wasser in hoher Ausbeute gut kristallisierende Monomethincyanine wie z. B. **56** und **57** ausfällt.



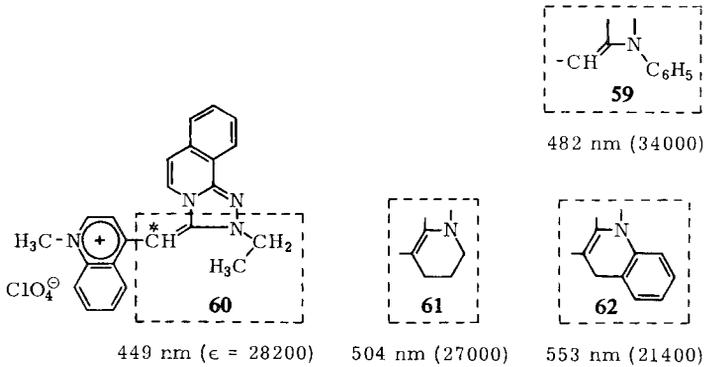
Tab. 1 enthält die dargestellten Monomethincyanine. Auf anderem Wege synthetisierte *s*-Triazolo[4.3-*a*]chinolinium-(2)-Salze **24** ($R' = \text{CH}_3$) wurden bereits für Cyaninsynthesen eingesetzt¹⁸⁾. Laut Molekülmodell liegen sämtliche Cyanine nicht völlig planar vor. Damit erklären sich die relativ niedrigen ϵ -Werte. Sehr merkwürdig ist der stark bathochrome Effekt, den eine Verbrückung von R und R' bewirkt. Der beim Übergang von **60** zu **61** beobachtete Effekt verstärkt sich nochmals, wenn der Ring über einen Phenylrest geschlossen wird (**59** und **62**).

Eine stärkere Einebnung des chromophoren Systems kommt als Ursache kaum in Frage, da die ϵ -Werte beim Ringschluß absinken und nicht ansteigen. Ein induktiver Effekt auf das in **60** mit Stern versehene C-Atom ist wahrscheinlicher.

¹⁶⁾ K. T. Potts, H. R. Burton und S. K. Roy, J. org. Chemistry **31**, 265 (1966).

¹⁷⁾ F. M. Hamer, The Cyanin Dyes and related Compounds, Interscience Publishers Wiley, New York, London 1964.

¹⁸⁾ Eastman Kodak Co. (Erf. L. G. S. Brooker und E. J. van Lare) Amer. Pat. 2786054, C. A. **51**, 9385 (1957).



Tab. 1. Monomethincyanine **56**–**63** aus den von **23**–**25** abgeleiteten Quartärsalzen und 2-Chlor-1-methyl- sowie 4-Chlor-1-methyl-chinolinium-tetrafluorborat (**54** bzw. **55**)

Nr.	R'	R	Ringe		Chinolinium-Salze	Nr.	Monomethincyanine		
			A	B			% ^{*)}	$\lambda_{\max}^{**)}$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ^{***)}
24	CH ₃	C ₆ H ₅	+	–	54	56	90	442	21.0
24	CH ₃	C ₆ H ₅	+	–	55	57	93	474	25.0
23	CH ₃	C ₆ H ₅	–	–	55	58	81	481	28.0
25	CH ₃	C ₆ H ₅	–	+	55	59	84	482	34.0
25	CH ₃	C ₂ H ₅	–	+	55	60	72	449	28.2
25		$-\text{[CH}_2\text{]}_4^-$	–	+	55	61	67	504	27.0
25			–	+	55	62	84	553	21.4
		$-\text{[CH}_2\text{]}_4^-$	+	+	55	63	47	503	21.5

*) Rohausbeute. **) In Acetonitril.

Wir danken Dr. H. Hansen und Dr. H. Quast für wertvolle Anregungen, Herrn W. Brenninger für die Synthese einiger Ausgangsstoffe sowie Frau A. Rödel (UV) und M. Bischoff (NMR) für die Aufnahme von Spektren.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, danken wir besonders für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Vorbemerkungen siehe vorstehende Arbeit.

1.3.4.5-Tetraphenyl-s-triazolium-tetrafluoroborat (14): 30 mMol *2-Äthoxy-1-phenyl-1-benzyl-diazenium-tetrafluoroborat (8)* und 8.15 g (45 mMol) *Benzalanilin (10)* werden in 50 ccm Äthylenchlorid umgesetzt. Nach 2 Stdn. hat sich **14** als feiner Niederschlag ausgeschieden: 8.06 g (58%), Schmp. >350°, nach zweimaliger Umkristallisation aus Eisessig analysenrein.

$C_{26}H_{20}N_3]BF_4$ (461.3) Ber. C 67.70 H 4.37 N 9.11 Gef. C 67.74 H 4.44 N 9.38

NMR (CF_3CO_2H): τ 3.27–2.85 (m, Aromaten-H).

1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro-1H-triazol (13): 0.92 g (2.00 mMol) *1.3.4.5-Tetraphenyl-s-triazolium-tetrafluoroborat (14)* werden in 25 ccm trockenem Acetonitril 2 Stdn. mit 0.07 g (2.00 mMol) *Natriumborhydrid* verrührt. Die anfangs trübe Lösung wird klar und färbt sich schwach gelb. Nach langsamem Zusatz von Wasser bildet sich ein flockiger Niederschlag: 0.730 g (97%), Schmp. 106–109°, aus Äthanol Schmp. 110–112°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe⁵⁾ überein.

Dehydrierung von 13: 0.500 g (1.33 mMol) **13** werden in 20 ccm trockenem Äthylenchlorid mit 0.270 g (1.50 mMol) *Tropylum-tetrafluoroborat*¹⁹⁾ 18 Stdn. verrührt. Nach Zusatz von je 10 ccm Äthanol und Wasser wird 2 Stdn. nachgerührt und abgesaugt. Ausb. 0.560 g (91%) **14**, identisch mit dem vorstehend eingesetzten Produkt.

Methylierung von s-Triazolo[4.3-a]chinolin (17): 0.51 g (3.0 mMol) **17** wurden in 90 ccm Äthylenchlorid mit 0.50 g (3.6 mMol) *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat* umgesetzt. Nach 3 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit wenig Methanol gewaschen: 0.74 g (94%) *2-Methyl-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (16)*, Schmp. 275–276.5° (Wasser); **16** ist identisch mit dem Reaktionsprodukt aus *2-Äthoxy-1.1-dimethyl-diazenium-tetrafluoroborat (15)* und Chinolin³⁾ (Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-s-triazolo[4.3-a]pyridin (26a): 1.00 g (2.85 mMol) *2.3-Diphenyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin-ium-(2)-tetrafluoroborat (23a)*³⁾ werden in 20 ccm absol. Acetonitril langsam mit 0.11 g (~2.9 mMol) *Natriumborhydrid* versetzt und dann 15 Min. gerührt. Der ausfallende rotbraune Niederschlag vermehrt sich auf Wasserzusatz. Ausb. 0.460 g (59%), Zers.-P. 155–162° (Acetonitril).

$C_{18}H_{15}N_3$ (273.3) Ber. C 79.10 H 5.53 N 15.37 Gef. C 78.54 H 5.40 N 15.25

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 449 nm (2430); 298 (14900); 214 (19900).

1.2-Diphenyl-1.2-dihydro-s-triazolo[4.3-a]chinolin (27a): 1.00 g (2.45 mMol) *1.2-Diphenyl-s-triazolo[4.3-a]chinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (24a)*³⁾ werden mit 0.09 g (2.45 mMol) *Natriumborhydrid* wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.510 g (65%), Schmp. 87–95° (Acetonitril/Wasser).

$C_{22}H_{17}N_3$ (323.4) Ber. C 81.71 H 5.29 N 12.99

Gef. C 81.91 H 5.30 N 12.81 Mol.-Gew. 330 (osmometr. in Benzol)

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 447 nm (6470); 295 (29100); 258 (131000); 214 (31900).

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (28a): 0.57 g (1.39 mMol) *2.3-Diphenyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-ium-(2)-tetrafluoroborat (25a)*³⁾ werden mit 0.05 g (~1.4 mMol)

¹⁹⁾ H. J. Dauben jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 (1957).

Natriumborhydrid wie bei **26a** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.360 g (80%), Schmp. 145–155° (Zers.) (Methanol/Wasser).

$C_{22}H_{17}N_3$ (323.4) Ber. C 81.71 H 5.29 N 12.99 Gef. C 81.62 H 5.25 N 12.86

UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) 398 nm (9980); 292 (23 600); Schulter 275.

Dehydrierung von 28a: Zu 0.650 g (2.00 mMol) *s*-Triazololol **28a** und 0.26 g (2.00 mMol) *Äthyl-diisopropyl-amin* in 20 ccm Äthylchlorid wird unter Kühlung und Rühren langsam eine Lösung von 0.590 g (~2.1 mMol) *2-Methoxy-1-methyl-1-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat* in 20 ccm Äthylchlorid getropft. Nach 1/2 Stde. bildet sich langsam ein Niederschlag. Nach 48 Stdn. Rühren werden 60 ccm Äther zugesetzt und der vermehrte Niederschlag abgesaugt: 0.64 g (78 %) farbloses *Triazoliumsals* **25a**, Schmp. 300–302°.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Formylhydrazino-Verbindungen 33 und 34

5–20 mMol fein gepulvertes *s*-Triazolium-tetrafluoroborat **23b–f**³⁾ bzw. **24b–f**³⁾ werden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und die Suspension mit 50–100 ccm Methylchlorid unterschichtet. Es wird festes *Natriumcarbonat* (doppelt molare Mengen) zugesetzt und kräftig gerührt. Vorübergehend treten intensive Gelbfärbung und milchige Trübung auf. Sobald die Lösung klar bleibt, ist die Reaktion beendet. Es wird noch 30 Min. gerührt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Solvens bei 30° i. Vak. abgezogen. Es werden anfangs ölige, nach dem Anreiben mit Cyclohexan kristallisierende Produkte erhalten.

2-[2-Methyl-2-formyl-hydrazino]-pyridin (33b): Ausb. 98 %, Schmp. 65.5–66.5°.

$C_7H_9N_3O$ (151.2) Ber. C 55.62 H 6.00 N 27.79 Gef. C 55.13 H 5.85 N 27.69

NMR (CDCl₃): τ 6.87 (s, 3H); 3.47–1.67 (m, 6H).

2-[2-Methyl-2-formyl-hydrazino]-chinolin (34b): Ausb. 83 %, Schmp. 133–134°.

$C_{11}H_{11}N_3O$ (201.2) Ber. C 65.66 H 5.51 N 20.88 Gef. C 65.54 H 5.44 N 21.06

NMR (CDCl₃): τ 6.73 (s, 3H); 2.77 (d, 1H); 1.89 (d, 1H); 2.18–2.40 (m, 4H); 1.55 (s, 1H); 1.22 (s, 1H).

2-[2-Phenyl-2-formyl-hydrazino]-pyridin (33c): Ausb. 99 %, Schmp. 97–98°.

$C_{12}H_{11}N_3O$ (213.2) Ber. C 67.54 H 5.19 N 19.71 Gef. C 67.82 H 5.25 N 19.84

NMR (CDCl₃): τ 3.46–3.13 (m, 5H); 2.39–2.76 (m, 3H); 1.85 (d, 1H); 1.38 (s, 1H); 1.15 (s, 1H).

2-[2-Phenyl-2-formyl-hydrazino]-chinolin (34c): Ausb. 99 %, Schmp. 157–158°.

$C_{16}H_{13}N_3O$ (263.3) Ber. C 72.99 H 4.97 N 15.95 Gef. C 72.83 H 4.99 N 15.55

NMR (CDCl₃): τ 3.08 (d, 1H); 2.88–2.25 (m, 9H); 2.00 (d, 1H); 1.53 (s, 1H); 1.17 (s, 1H).

Folgende Formylhydrazino-Verbindungen wurden durch den Schmelzpunkt charakterisiert und zur entsprechenden Azoverbindung oxydiert:

2-[2-p-Tolyl-2-formyl-hydrazino]-pyridin (33d): Ausb. 100 %, Schmp. 83–84.5°.

2-[2-p-Tolyl-2-formyl-hydrazino]-chinolin (34d): Ausb. 100 %, Schmp. 159–161°.

2-[2-(p-Chlor-phenyl)-2-formyl-hydrazino]-pyridin (33e): Ausb. 100 %, Schmp. 101–102°.

2-[2-(p-Chlor-phenyl)-2-formyl-hydrazino]-chinolin (34e): Ausb. 100 %, Schmp. 150–152°.

2-[2-(p-Nitro-phenyl)-2-formyl-hydrazino]-pyridin (33f): Ausb. 100 %, Schmp. 151–153°.

2-[2-(p-Nitro-phenyl)-2-formyl-hydrazino]-chinolin (34f): Ausb. 100 %, als Öl.

Rückreaktion der Formylverbindungen 34b und 33c zu Triazolium-tetrafluorboraten: Die *Formylverbindung* wird in 5–10 ccm Methanol unter Rühren tropfenweise mit überschüss. 40proz. *Fluoroborsäure* versetzt. Nach 1 Stde. bildet sich langsam der Niederschlag des *Triazoliumsalzes*, der nach einigen Stdn. isoliert wird.

a) Aus 0.20 g (1 mMol) **34b** in 6 ccm Methanol mit 2 ccm 40proz. *Fluoroborsäure* Ausb. 0.14 g (52%) *Triazoliumsalz 24b*, Schmp. 273–275° (276–277°²⁰).

b) Aus 0.30 g (1.41 mMol) **33c** in 10 ccm Methanol mit 2 ccm 40proz. *Fluoroborsäure* Ausb. 0.21 g (53%) *Triazoliumsalz 23c*, Schmp. 160–162° (162–163°²⁰).

p-Substituierte 2-Benzolazo-pyridine 39c–f durch Oxydation der Formylverbindungen 33c–f mit Salpetersäure: Die *Formylverbindung* wird unter Rühren langsam zu 2*n* *HNO*₃ gegeben. Dabei tritt teilweise Lösung ein und das Reaktionsgemisch beginnt sich gelborange zu färben. Jetzt wird konz. Salpetersäure zugetropft. Unter Farbvertiefung bis Tiefrot entweichen nitrose Gase. Es wird 1–2 Stdn. nachgerührt und dann kurz aufgekocht; dabei lösen sich noch Reste an *Formylverbindung*. Die abgekühlte Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Dabei scheiden sich die *Azoverbindungen 39c–fab* und werden ausgeschüttelt (Methylenchlorid; Benzol). Sie lassen sich chromatographieren oder durch Umkristallisation reinigen und wurden durch Vergleich mit authent. Präparaten über die Misch-Schmp. und die IR-Spektren identifiziert.

2-Benzolazo-pyridin (39c): Aus 0.50 g (2.48 mMol) **33c** mit 10 ccm 2*n* *HNO*₃. Nach Ausschütteln mit Benzol Ausb. 0.42 g (98%) Öl; nach Chromatographie (Aceton; SiO₂) Schmp. ~32° (Lit.²¹): 32–34°.

2-p-Toluolazo-pyridin (39d): Aus 0.52 g (2.30 mMol) **33d** mit 10 ccm 2*n* *HNO*₃. Ausb. 0.49 g sehr unreines Produkt; nach Chromatographie (Aceton; SiO₂) 0.13 g (36%), aus Petroläther (50–70°) Schmp. 70–72°. Misch-Schmp. mit Vergleichsprodukt²² 71–73°.

2-[p-Chlor-benzolazo]-pyridin (39e): Aus 0.50 g (2.10 mMol) **33e** mit 10 ccm 2*n* *HNO*₃, Ausschütteln mit Methylenchlorid. Ausb. 0.45 g (100%) vom Schmp. 116–120° (einmal aus Benzol); Misch-Schmp. mit Vergleichssubstanz²³ 118–120°.

2-[p-Nitro-benzolazo]-pyridin (39f): Aus 0.20 g (0.77 mMol) **33f** mit 10 ccm 2*n* *HNO*₃, Ausschütteln mit Methylenchlorid. Ausb. 0.16 g (90%) vom Schmp. 162–165°; aus Acetonitril Schmp. 164.5–166°; Misch-Schmp. mit Vergleichsprodukt²⁴ 165–166°.

Oxydation von 33 und 34 mit N.N-Dichlor-p-toluolsulfonamid und N.N-Dichlor-urethan zu den p-substituierten 2-Benzolazo-pyridinen bzw. -chinolinen 39 und 40: Die rohen *Formylverbindungen* werden entweder in 10–15 ccm Methylenchlorid gelöst und dann unter Kühlung und heftigem Rühren portionsweise mit festem *N.N-Dichlor-p-toluolsulfonamid* versetzt, oder zur Lösung der *Formylverbindung* in 5 ccm Methylenchlorid wird *N.N-Dichlor-urethan* in 15 ccm Methylenchlorid unter sonst gleichen Bedingungen getropft (Molverhältnis *Oxydationsmittel* zu *Formylverbindung* = 1 : 2). Unter Wärmeentwicklung und Entweichen eines Gases tritt allgemein rasche Rotorangefärbung ein. Es wird noch 1/2 Stde. bei Raumtemp. nachgerührt. In den meisten Fällen bleiben die Lösungen klar. Nur die *p-Nitro-azoverbindungen* fallen aus.

²⁰ Th. Eicher, unveröffentlichte Versuche.

²¹ N. Campbell, A. W. Henderson und D. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1281.

²² R. W. Faessinger und E. V. Brown, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1608 (1951).

²³ M. Colonna und A. Risaliti, Gazz. chim. ital. **86**, 288 (1956).

²⁴ L. Pentimalli, Gazz. chim. ital. **93**, 404 (1963).

Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Eisessig gelöst und unter Rühren und Kühlen langsam mit Wasser versetzt. Die flockigen bis kristallinen Niederschläge werden nach $\frac{1}{2}$ Stde. Stehenlassen in der Kälte abgesaugt. Man erhält so ziemlich saubere Produkte, die nach mehrfachem Umkristallisieren scharf schmelzen.

2-[*p*-Chlor-benzolazo]-pyridin (**39e**)

a) Aus 0.19 g (0.81 mMol) **33e** mit 0.10 g (0.45 mMol) *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid Ausb. 0.15 g (87%), Schmp. 120–121°; Misch-Schmp.²³⁾ 120–122°.

b) Aus 0.27 g (1 mMol) **33e** mit 0.08 g (0.50 mMol) *N,N*-Dichlor-urethan Ausb. 0.18 g (88%) mit Schmp. 120–121°; Misch-Schmp.²³⁾ 120–121°.

2-[*p*-Nitro-benzolazo]-pyridin (**39f**): Aus 0.26 g (1.13 mMol) **33f** mit 0.25 g (1.10 mMol) *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid Ausb. 0.23 g (84%), Schmp. 165–166°; identisch mit dem Vergleichsprodukt²⁴⁾.

2-Benzolazo-chinolin (**40c**)

a) Aus 0.53 g (2 mMol) **34c** mit 0.25 g (1.10 mMol) *N,N*-Dichlor-*p*-toluolsulfonamid Ausb. 0.40 g (86%), Schmp. 90–92°; Misch-Schmp. mit Vergleichssubstanz²⁵⁾ 90–91.5°.

b) Aus 0.26 g (1 mMol) **34c** mit 0.08 g (0.50 mMol) *N,N*-Dichlor-urethan Ausb. 0.20 g (86%), Schmp. 92.5–93°.

2-*p*-Toluolazo-chinolin (**40d**): 0.80 g (2.89 mMol) **34d** liefert mit 0.25 g (1.58 mMol) *N,N*-Dichlor-urethan 0.62 g (87%) **40d**, Schmp. 134–137°; dreimal aus Cyclohexan umkristallisiert; rote Kristalle vom Schmp. 139–140°.

$C_{10}H_{13}N_3$ (247.3) Ber. C 77.70 H 5.28 N 16.92 Gef. C 77.86 H 4.96 N 16.82

UV ($5 \cdot 10^{-5}$ m, CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 451 nm (677); 337 (27600); 295 (s); 238 (22300).

2-[*p*-Chlor-benzolazo]-chinolin (**40e**): Aus 0.80 g (2.17 mMol) **34e** mit 0.18 g (1.14 mMol) *N,N*-Dichlor-urethan Ausb. 0.64 g (89%), Schmp. 162–163.5°; zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert: orangefarbene Nadelchen, Schmp. 164.5–165.5°.

$C_{15}H_{10}ClN_3$ (269.8) Ber. C 66.80 H 3.74 N 15.57 Gef. C 66.57 H 3.67 N 15.47

UV ($5 \cdot 10^{-4}$ m, CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 451 nm (719); 335 (24900); 291 (12800); 254 (s); 236 (18800).

2-[*p*-Nitro-benzolazo]-chinolin (**40f**): Aus 0.36 g (1.09 mMol) **34f** mit 0.09 g (0.60 mMol) *N,N*-Dichlor-urethan Ausb. 0.26 g (80%), Schmp. 234–236°; dreimal aus Acetonitril umkristallisiert: orangefarbene Nadeln, Schmp. 236–237°.

$C_{15}H_{10}N_4O_2$ (278.3) Ber. C 64.51 H 3.60 N 20.07 Gef. C 64.37 H 3.79 N 19.52

UV ($5 \cdot 10^{-4}$ m, CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 463 nm (716); 338 (25500); 290 (17300); 283 und 215 (s). IR (KBr): 1520 und 1335/cm ($-NO_2$).

Umsetzung von **34c** mit Bleitetraacetat zu 2-Benzolazo-chinolin (**40c**): 0.30 g (1.14 mMol) **34c** werden in 25 ccm Benzol mit 0.58 g (\sim 1.3 mMol) Bleitetraacetat 2 Stdn. verrührt. Unter Gasentwicklung und Orangefärbung scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Mit 20 ccm Wasser zerstört man das überschüss. Bleitetraacetat, saugt nach 15 Min. ab und wäscht den Filtrerrückstand (Bleioxid) mit Benzol. Die abgetrennte und getrocknete Benzolphase wird im Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht, in Eisessig gelöst und mit Wasser **40c** gefällt. Ausb. 0.23 g (85%), Schmp. 90–91°; identisch mit Vergleichsprodukt²⁵⁾.

Ringöffnung von Triazoliumsalz **23c** zu **39c** in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(III): 0.94 g (3.33 mMol) **23c** werden im Zweiphasensystem (40 ccm Methylenchlorid/20 ccm 1 n

²⁵⁾ J. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2819 (1891).

NaOH) unter kräftigem Rühren mit 2.24 g (7.33 mMol) *Kaliumhexacyanoferrat(III)* umgesetzt. Nach 8 Stdn. wird die tieforangefarbene organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Ausb. 0.60 g (99%) *2-Benzolazopyridin* (**39c**) (roh), dessen IR-Spektrum (Film) übereinstimmte mit dem des Vergleichsproduktes²⁵⁾.

Ringöffnung des Triazoliumsalses 24e zu 40e in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(III): 0.62 g (1.67 mMol) **24e** werden in 20 ccm Wasser/40 ccm Methylenchlorid 24 Stdn. in Gegenwart von 1 g (~10 mMol) *Natriumcarbonat* mit 1.20 g (3.70 mMol) *Kaliumhexacyanoferrat(III)* kräftig verrührt. Die organische Phase wird getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt, in Eisessig aufgenommen, von einem farblosen Rückstand abgetrennt und das *2-[p-Chlor-benzolazo]-chinolin* (**40e**) mit Wasser gefällt: 0.24 g (53%), Schmp. 161–164°; Misch-Schmp. 162–164°.

1-p-Toluolazo-isochinolin (**44**)

a) 0.70 g (2.05 mMol) *Triazoliumsals* **43**³⁾ werden in 40 ccm Methylenchlorid/20 ccm 0.1 *n NaOH* mit 1.97 g (6.15 mMol) *Kaliumhexacyanoferrat(III)* kräftig verrührt. Im Verlauf von 8 Stdn. werden hierzu weitere 41 ccm 0.1 *n NaOH* gegeben. Dann bleibt die wäfr. Phase alkalisch (vorher war sie nach kurzer Zeit immer wieder neutral geworden). Es werden also 61 ccm 0.1 *n NaOH* (~6.1 mMol) verbraucht (Molverhältnis *Triazoliumsals*: *Natronlauge* 1 : 3).

Die tief orangefarbene organische Phase wird nach 16 Stdn. Rühren abgetrennt und im Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht. Nach der Säulenchromatographie (Methylenchlorid/Äther 1 : 1; SiO₂) werden 0.22 g (44%) **44** erhalten, das nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°) konstant bei 83–84° schmilzt.

C₁₆H₁₃N₃ (247.3) Ber. C 77.70 H 5.28 N 16.91 Gef. C 77.24 H 5.17 N 16.83

UV (5 · 10⁻⁴m, CH₃CN): λ_{max} (ε) 447 nm (s, 1000); 347 (s, 10000); 338 (s, 10500); 308 (11400); 244 (s, 14300).

b) 2.10 g (6.15 mMol) **43**³⁾ werden in 150 ccm Methylenchlorid und insgesamt 190 ccm 0.1 *n NaOH* (~19 mMol) mit 6.0 g (18.5 mMol) *Kaliumhexacyanoferrat(III)* umgesetzt. Nach Eindampfen der organischen Phase wird 12 Stdn. mit 100 ccm 1 *n HCl* verrührt. Die Azoverbindung geht als *Hydrochlorid* in Lösung; ein farbloser Rückstand kann abgetrennt werden. Die saure Lösung wird mit *Natronlauge* alkalisch gemacht und das ölige **44** mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Ausb. 0.68 g (45%); nach einmaliger Umkristallisation aus Petroläther Schmp. 84–85°.

c) 3.47 g (10 mMol) **43** werden in 50 ccm Wasser/200 ccm Methylenchlorid tropfenweise mit 6 ccm 2 *n NaOH* (~12 mMol) versetzt. Von der jetzt alkalischen, wäfr. Phase wird nach 1/2 Stde. die gelbe, organische Phase abgetrennt, im Rotationsverdampfer eingedampft und das anfallende Öl in 50 ccm Benzol/Cyclohexan (2 : 1) angerieben. Ausb. 2.33 g (84%) rohes *1-[2-p-Tolyl-2-formyl-hydrazino]-isochinolin*; Schmp. 105–106° (Zers.).

IR (KBr) 1670 (konj. —C=O); 3270/cm (—NH).

1.11 g (4.00 mMol) rohe *Formylverbindung* werden in 50 ccm Benzol mit 2.66 g (~6 mMol) *Bleitetraacetat* umgesetzt und aufgearbeitet. Das anfallende Rohprodukt wird mit 100 ccm 1 *n HCl* wie vorhergehend aufgearbeitet. Ausb. 0.720 g (78%) **44**, Schmp. 84–85°.

2-[p-Nitro-benzolazo]-chinolin (**40f**): 7.10 g (40 mMol) *Chinolin-N-oxid* in 25 ccm Äthylenchlorid werden zu einer Suspension von 5.66 g (20 mMol) *2-Methoxy-1-methyl-1-[p-nitrophenyl]-diazenium-tetrafluorborat* (**46**) getropft. Nach 10 Min. fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Es wird 30 Min. nachgerührt und abgesaugt. Ausb. 2.50 g (45%), Schmp. 236 bis 237° (Eisessig). Das Produkt erwies sich als mit dem durch Oxydation von **34f** hergestellten identisch.

Monomethincyanine

a mMol gepulvertes Triazoliumsals werden im 20–25 ccm Acetonitril mit a mMol 2-Chlor-1-methyl- bzw. 4-Chlor-1-methyl-chinolinium-tetrafluorborat (**54** bzw. **55**) in Gegenwart von überschüss. Äthyl-diisopropyl-amin 24 Stdn. bei Raumtemp. verrührt. Dabei treten intensive Färbungen auf und eventuell ungelöstes Triazoliumsals geht in Lösung. Unter Kühlung wird anschließend festes Lithiumperchlorat im Überschuß zugesetzt. Es scheiden sich nach vorsichtigem Wasserzusatz die intensiv farbigen Monomethincyanine ab. Sie werden nach 1/2 Stde. mit Wasser kräftig gewaschen und sind schon nach einmaliger Umkristallisation analysenrein. Die Reinheitskontrolle kann auch über das Dünnschichtchromatogramm (Essigester/Pyridin/Wasser 30 : 10 : 8, Al₂O₃) erfolgen.

[2-Phenyl-1,2-dihydro-s-triazolo[4,3-a]chinolin-(1)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-monomethincyanin-perchlorat (**56**): Aus 0.69 g (2.00 mMol) **24**, R = C₆H₅, R' = CH₃, 0.53 g (2.00 mMol) **54** und 0.54 g (~4.4 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin. Ausb. 0.80 g (90%), Schmp. 213–215°; Schmp. 215–217° (Methanol).

C₂₇H₂₁N₄ClO₄ (500.9) Ber. C 64.74 H 4.22 N 11.18 Gef. C 63.85 H 4.19 N 11.26

[2-Phenyl-1,2-dihydro-s-triazolo[4,3-a]chinolin-(1)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-monomethincyanin-perchlorat (**57**): Aus 0.69 g (2.00 mMol) **24**, R = C₆H₅, R' = CH₃, 0.53 g (2.00 mMol) **55** und 0.54 g (~4.4 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin. Ausb. 0.93 g (93%), Schmp. 273–275°; rotbraune Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, aus Acetonitril Schmp. 275–276°.

C₂₇H₂₁N₄ClO₄ (500.9) Ber. C 64.74 H 4.22 N 11.18 Gef. C 65.05 H 4.26 N 11.25

[2-Phenyl-2,3-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyridin-(3)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-monomethincyanin-perchlorat (**58**): Aus 0.59 g (2.00 mMol) **23**, R = C₆H₅, R' = CH₃, 0.53 g (2.00 mMol) **55** und 0.54 g (~4.4 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin. Ausb. 0.73 g (81%), Schmp. 250–254°; braunrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, aus Methanol Schmp. 254–256°.

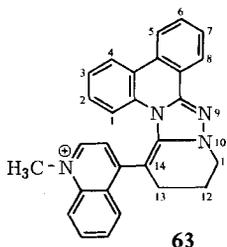
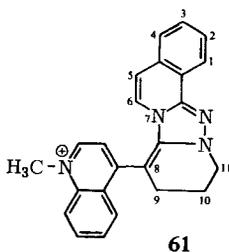
C₂₃H₁₉N₄ClO₄ (450.9) Ber. C 61.27 H 4.25 N 12.42 Gef. C 61.48 H 4.42 N 12.43

[2-Phenyl-2,3-dihydro-s-triazolo[3,4-a]isochinolin-(3)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-monomethincyanin-perchlorat (**59**): Aus 0.69 g (2.00 mMol) **25**, R = C₆H₅, R' = CH₃, 0.53 g (2.00 mMol) **55** und 0.54 g (~4.4 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin. Ausb. 0.84 g (84%), Schmp. 255 bis 256°; rote Kristalle, aus Methanol Schmp. 258–259°.

C₂₇H₂₁N₄ClO₄ (500.9) Ber. C 64.74 H 4.22 N 11.18 Gef. C 64.97 H 4.28 N 11.22

[2-Äthyl-2,3-dihydro-s-triazolo[3,4-a]isochinolin-(3)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-monomethincyanin-perchlorat (**60**): Aus 0.60 g (2.00 mMol) **25**, R = C₂H₅, R' = CH₃³, 0.53 g (2.00 mMol) **55** und 0.54 g (~4.4 mMol) Äthyl-diisopropyl-amin. Ausb. 0.65 g (72%), Schmp. 273–276°; gelborangefarbene, fasrige Nadeln, aus Acetonitril Schmp. 276–277°.

C₂₃H₂₁N₄ClO₄ (452.9) Ber. C 61.00 H 4.67 N 12.37 Gef. C 60.59 H 4.57 N 12.25



1-Methyl-4-{10,11-dihydro-9H-pyrido[1',2':1,5]-s-triazolo[3,4-a]isochinolin-yl-(8)}-chinolinium-perchlorat (**61**): Aus 0.62 g (2.00 mMol) **25**, R, R' = –[CH₂]_{4–3}, 0.53 g (2.00 mMol)

55 und 0.54 g (~ 4.4 mMol) *Äthyl-diisopropyl-amin*. Ausb. 0.63 g (67%), Schmp. 249–250°; dunkle Blättchen mit grünem Oberflächenglanz, aus Methanol Schmp. 249–250°.

$C_{24}H_{21}N_4ClO_4$ (464.9) Ber. C 62.00 H 4.55 N 12.05 Gef. C 61.84 H 4.39 N 11.78

1-Methyl-4-{9H-isochinolino[1'.2':3.4]-s-triazolo[1.5-a]chinolin-yl-(8)}-chinolinium-perchlorat (62): Aus 0.72 g (2.00 mMol) **25**, R, R' = *o*-CH₂-CH₂-C₆H₄-³, 0.53 g (2.00 mMol) **55** und 0.54 g (~ 4.4 mMol) *Äthyl-diisopropyl-amin*. Ausb. 0.86 g (84%), Schmp. 225–232° (Zers.); dunkle Kristalle mit kupferfarbenem Oberflächenglanz, aus Aceton/Acetonitril Schmp. 230–234°.

$C_{28}H_{21}N_4ClO_4$ (513.0) Ber. C 65.56 H 4.13 N 10.92 Gef. C 65.90 H 4.05 N 11.00

1-Methyl-4-{12.13-dihydro-11H-pyrido[1'.2':1.5]-s-triazolo[4.3-f]phenanthridin-yl-(14)}-chinolinium-perchlorat (63): Aus 0.72 g (2.00 mMol) *11.12.13.14-Tetrahydro-pyrido[1'.2':1.5]-s-triazolo[4.3-f]phenanthridin-ium-(10)-tetrafluoroborat*³⁾, 0.53 g (2.00 mMol) **55** und 0.54 g (~ 4.4 mMol) *Äthyl-diisopropyl-amin*. Ausb. 0.49 g (47%), Schmp. 273–275°; dunkle Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, aus Aceton/Acetonitril Schmp. 273–275°.

$C_{28}H_{23}N_4ClO_4$ (515.0) Ber. C 65.31 H 4.50 N 10.88 Gef. C 65.54 H 4.33 N 11.03

2-p-Tolyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-thiocarbonsäure-(3)-phenylimid-betaïn (51): Zu 1.74 g (5 mMol) *Triazoliumsalz 43*³⁾ in DMF werden 0.700 g *Phenylsenföl (50)* (Überschuß) und 0.500 g (5 mMol) *Triäthylamin* gegeben. Die Lösung färbt sich dunkel, nach wenigen Min. fällt ein gelber Niederschlag aus. Es wird 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Ausb. 1.10 g (56%), Schmp. 230° (Zers.) (Acetonitril).

$C_{24}H_{18}N_4S$ (394.5) Ber. C 73.07 H 4.60 N 14.20 Gef. C 73.16 H 4.82 N 14.35

NMR (CDCl₃): τ 7.56 (s, 3H); 2.90–1.20 (m, 15H).

[2-p-Tolyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin-(3)]-[3-äthyl-2.3-dihydro-benzothiazol-(2)]-triazatri-methincyanin-tetrafluoroborat (53): Zu 1.40 g (5 mMol) *2-Azido-3-äthyl-benzothiazolium-tetrafluoroborat (52)* und 1.74 g (5 mMol) *Triazoliumsalz 43*³⁾ in 20 ccm wasserfreiem Acetonitril werden bei 0° langsam 0.500 g *Triäthylamin* in 5 ccm Acetonitril getropft: Orangefarbener Niederschlag. Nach weiteren 30 Min. Rühren Ausb. 2.10 g (73%), Schmp. 280° (Zers.) (Acetonitril).

$C_{26}H_{22}N_7S]BF_4$ (551.4) Ber. C 56.63 H 4.02 N 17.78 Gef. C 56.79 H 3.92 N 17.81