

73. Azidiniumsalze¹⁾

15. Mitteilung [1]

Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in Serien quartärer N-Heteroaromaten: Kinetik der Reaktion heterocyclischer Azidiniumsalze mit Cyanid-Ionen

von Bruno Hellrung und Heinz Balli

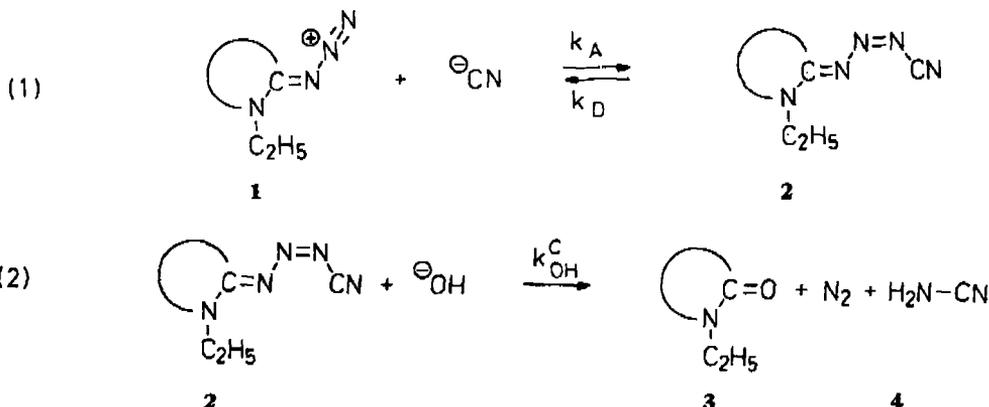
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(20. XII. 74)

Zusammenfassung. Die Reaktion der Azidiniumsalze **1a-f** mit Cyanid-Ionen und die alkalische Hydrolyse der entstandenen Cyanotriazene **2a-f** wurden mittels kinetischer Methoden untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation der Edukte und der Hydrolyse der Produkte werden mit σ_{Het} -Werten korreliert.

Die den aromatischen Diazoniumsalzen analoge Reaktion der heterocyclischen Azidiniumsalze **1** [2] mit weichen Nucleophilen X^{\ominus} [3] [4] und das entstandene Isomerenmisch der Produkte wurde in der vorstehenden Mitteilung [1] am Beispiel des Nucleophils $X^{\ominus} = \text{SO}_3^{\ominus}$ eingehend diskutiert.

In dieser Mitteilung wird über die Untersuchung der Reaktion der Azidiniumsalze **1a-f** mit dem Nucleophil Cyanid-Ion (1) und über die alkalische Hydrolyse der entstandenen Cyanotriazene **2a-f** (2) berichtet.



Die Cyanotriazene **2a-f** erhält man aus den Azidiniumsalzen **1a-f** durch Reaktion mit Alkalicyanid bei Raumtemperatur in wässrig-organischem Lösungsmittel. Tabelle 1 fasst UV.- und IR.-Daten zusammen.

Das Triazen *syn-2f* ($\nu_{\text{CN}} = 2160 \text{ cm}^{-1}$) lässt sich durch Tempern bei 200° in eine isomere Verbindung *anti-2f* ($\nu_{\text{CN}} = 2180 \text{ cm}^{-1}$) (identische Elementaranalyse und

¹⁾ Siehe Fussnote ²⁾ in [1].

Tabelle 1. Daten der Cyanotriazene 2a-f

Verb.-Nr.	Verbindung	Ausbeute [% d. Th.]	IR. (KBr) ν_{CN} [cm ⁻¹]	UV. (EtOH) λ_{max} [nm]/log ϵ
2a	1-Cyano-3-(1-äthyl-1,2-dihydro- pyridin-2-yliden)-triazen	95	2165 2185	362/4,47
2b	1-Cyano-3-(1-äthyl-1,2-dihydro- chinolin-2-yliden)-triazen	82	2175 (2195)	402,390/4,54
2c	1-Cyano-3-(1,3-diäthyl-benz- imidazolin-2-yliden)-triazen	85	2165 2190	356/4,40
2d	1-Cyano-3-(3-äthyl-thiazolin- 2-yliden)-triazen	95	2170 2195	374/4,28
2e	1-Cyano-3-(3-äthyl-benzsele- n-azolin-2-yliden)-triazen	45	2160 2180	395/4,29
2f	1-Cyano-3-(3-äthyl-benzthiazolin- 2-yliden)-triazen	80 [3]	2160 2180	384/4,35

Molgewicht) überführen. In Analogie zu Cyanoazo-Aromaten [5] [6] und Sulfotriazenen [1] ordnen wir *anti*-2f die (Z, E)-Konfiguration zu.

Untersuchungen an aromatischen Diazoniumsalzen [5] [6] und die vorliegenden Messungen an den Azidiniumsalzen 1 und Cyanotriazenen 2 (Stöchiometrie²⁾), primärer Salzeffekt von -1 für die Assoziationsreaktion bzw. 0 für die Hydrolyse, zeitabhängige UV./VIS.-Spektren und die pH-Abhängigkeit der Reaktionen) machen den in (1) und (2) beschriebenen Reaktionsablauf wahrscheinlich.

Für die Isomerisation des 1-Cyano-3-(3-äthyl-benzthiazolin-2-yliden)-triazens 2f wird in Dimethylformamid bei 50° eine Halbwertszeit von 360 Minuten gefunden (Aktivierungsenergie $E_a = 104,6$ kJ/mol) [7].

Die Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion k_D und der Isomerisation der *syn*-Isomeren 2 zu den *anti*-Isomeren ist in Wasser sehr klein im Vergleich zu k_A , so dass (1) für die kinetische Behandlung weiter vereinfacht werden kann. Auch die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse k_{OH}^C ist – wie die Tabelle 2 zeigt – klein im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Assoziation k_A und erwartungsgemäss unabhängig von der Ionenstärke der Lösung.

In diesem Zusammenhang sind die N_+ -Werte von Ritchie [8] [9] zu diskutieren, die die Reaktivität der Nucleophile gegenüber Kationen (aromatische Diazonium-Ionen, Tropylium-Ionen und Triarylmethylion-Ionen) wiedergeben. Der Reaktion mit Wasser wird der Wert 0, Cyanid in Wasser der Wert 3,8 und Cyanid in Methanol der Wert 5,9 zugeordnet. Für die Reaktion von 2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat mit Cyanid-Ionen in Methanol wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_A = (2200 \pm 400)$ l/mol \cdot s (bei der Ionenstärke $\mu = 0$ und 25°) gemessen; daraus ergibt sich mit $k_A(H_2O) = 11$ l/mol \cdot s ein Wert von $\log(2200/11) = 2,3$, der somit in der erwarteten Grössenordnung von $5,9-3,8 = 2,1$ liegt.

²⁾ Die Cyanotriazene 2 zersetzen sich unter Verbrauch der äquimolaren Menge an Alkalihydroxid zu Stickstoff, den Oxoverbindungen 3 und Cyanamid 4 in den äquimolaren Mengen.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten k_A der Assoziation für die Reaktion der Azidiniumsalze 1a-f mit Cyanid-Ionen und Geschwindigkeitskonstanten k_{OH}^C der alkalischen Hydrolyse der Cyanotriazene 2a-f in Wasser (k_A bei 25°, $\mu = 0,25$ mol/l; k_{OH}^C bei 50°, unabhängig von μ)

Azidiniumsalz	k_A [l/mol · s]	$k_{OH}^C \cdot 10^4$ [l/mol · s]
1-Äthyl-2-azido-pyridiniumtetrafluorborat 1a	0,044	0,50 ^{b)}
1-Äthyl-2-azido-chinoliniumtetrafluorborat 1b	0,32	35,00 ^{e)}
1,3-Diäthyl-benzimidazoliumtetrafluorborat 1c	1,75	2,58
2-Azido-3-äthyl-thiazoliumtetrafluorborat 1d	5,5 ^{a)}	2,75
2-Azido-3-äthyl-benzselenazoliumtetrafluorborat 1e	26,5	66,7
2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumtetrafluorborat 1f	27,0	58,3 ^{d)}
Benzoldiazonium-Ion [5]	260	(23°, $\mu = 0,06$)

a) Bei $\mu = 0$: $k_A = 11,0$ l/mol · s.
 b) $\Delta H^\ddagger = 76,0$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -55$ J/mol · Grad, $k_{OH}^C(25^\circ) = 0,00045$.
 c) $\Delta H^\ddagger = 61,1$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -65$ J/mol · Grad, $k_{OH}^C(25^\circ) = 0,0492$.
 d) $\Delta H^\ddagger = 59,9$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -65$ J/mol · Grad, $k_{OH}^C(25^\circ) = 0,0867$.

In der Fig. 1 werden die Geschwindigkeitskonstanten k_A den σ_{Het} -Werten [10] gegenübergestellt. Mit $r = 0,994$ ist die Korrelation gut, eine weitere Bestätigung für die Brauchbarkeit der σ_{Het} -Werte.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten k_{OH}^C der alkalischen Hydrolyse der Cyanotriazene mit σ_{Het} -Werten (Fig. 2), so fällt die sehr schlechte Korrelation der

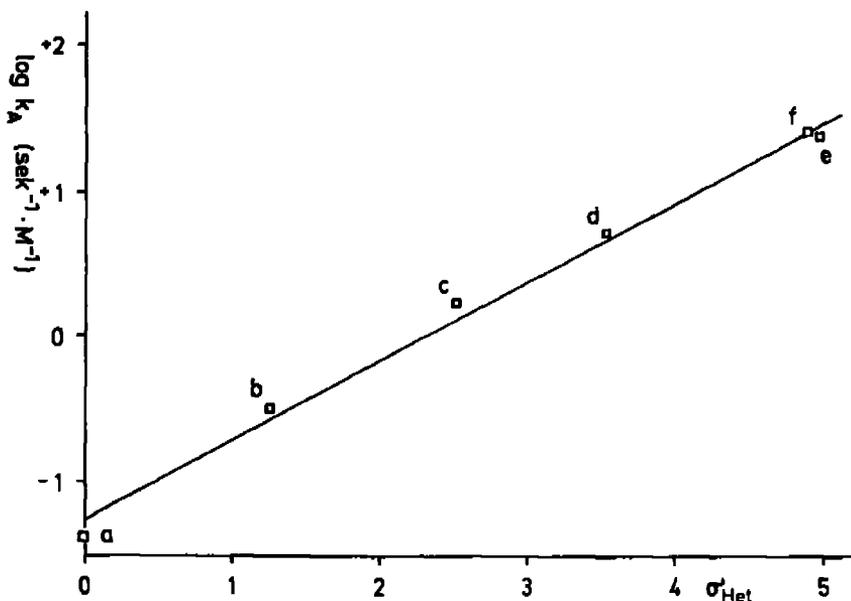


Fig. 1. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten k_A der Assoziation (nach Tab. 2) mit σ_{Het} -Werten [10]

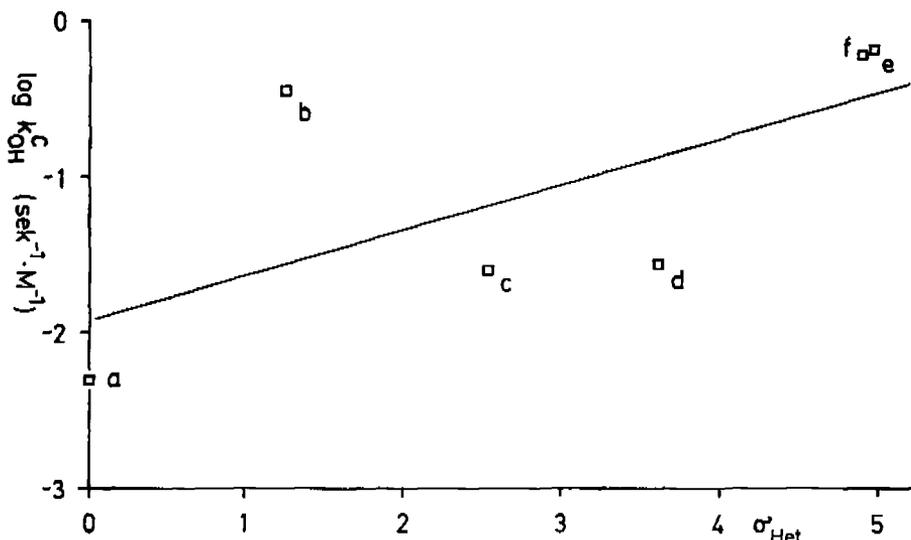
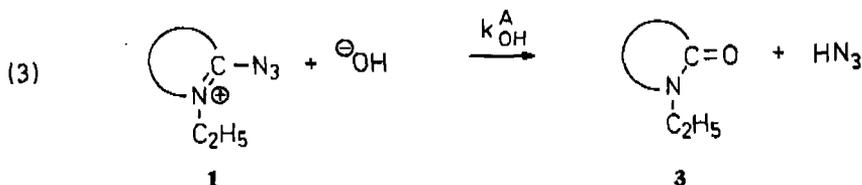


Fig. 2. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_{OH}^C der alkalischen Hydrolyse der Cyanotriazene **2a-f** mit σ_{Het} -Werten [10]

Messreihe auf; k_{OH}^C korreliert dagegen wieder gut mit σ'_{Het} -Werten [11], die aus den Hydrolysekonstanten der Azidiniumsalze **1** (3) [12] [13] erhalten werden, da hier ähnliche Reaktionstypen (Reaktionszentrum am C-Atom des Heterocyclus) verglichen werden.



Experimenteller Teil

Die Azidiniumsalze **1a-f** wurden nach [2] [14], die Cyanotriazene **2a-f** nach analogen Vorschriften [3] [4] hergestellt.

Cyanotriazene. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Äquimolare Lösungen der Azidiniumsalze **1** und Natriumcyanid in Methanol/Wasser bzw. Wasser werden vermischt, der entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

1-Cyano-3-(1-äthyl-1,2-dihydropyridin-2-yliden)-triazen (2a). Gelbe Kristalle, Smp. 154–157° (Zers.) aus Methanol, Ausbeute: 95% d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5$ (175,1) Ber. C 54,9 H 5,1 N 40,3% Gef. C 55,0 H 5,2 N 40,2%

1-Cyano-3-(1-äthyl-1,2-dihydrochinolin-2-yliden)-triazen (2b). Gelbe Kristalle, Smp. 166–167° (Zers.) aus Methanol, Ausbeute: 82% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (225,2) Ber. C 64,05 H 4,93 N 31,13% Gef. C 64,25 H 5,03 N 31,20%

1-Cyano-3-(1,3-diäthyl-benzimidazol-2-yliden)-triazen (2c). Gelbe Kristalle, Smp. 175–176° (Zers.) aus Methanol, Ausbeute: 85% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6$ (242,2) Ber. C 59,6 H 5,7 N 34,7% Gef. C 59,4 H 5,8 N 34,5%

1-Cyano-3-(3-äthyl-thiazolin-2-yliden)-triazen (2d). Gelbe Kristalle, Smp. 193–194° (Zers.) aus Dichlormethan, Ausbeute: 95% d. Th.

$C_8H_7N_5S$	Ber. C 39,8	H 3,9	N 38,6	S 17,7%
(181,2)	Gef. „ 39,4	„ 3,8	„ 38,3	„ 18,0%

1-Cyano-3-(3-äthyl-benzselenazolin-2-yliden)-triazen (2e). Gelbe Kristalle, Smp. 234–235° (Zers.) aus Dichlormethan, Ausbeute: 45% d. Th.

$C_{10}H_9N_5Se$ (278,2)	Ber. C 43,18	H 3,26	N 25,18%	Gef. C 43,05	H 3,55	N 24,87%
--------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Kaliumcyanid, Kaliumchlorid und Kaliumhydroxid wurden als analysenreine Produkte der Firma *Merck*, Darmstadt (BRD) verwendet. Der Gehalt an Cyanid wurde «argentometrisch» nach *Liebig* [15] durch Titration bestimmt, die Kaliumcyanidlösung wurde durch Zugabe von *ca.* $\frac{1}{2}$ Äquivalent Salzsäure als Pufferlösung verwendet.

Die Messungen des pH-Wertes und die kinetischen Messungen wurden wie in [1] beschrieben durchgeführt und ausgewertet.

Stöchiometrische Messungen. Es wurde die in [1] beschriebene Apparatur verwendet. Etwa 1 mmol Azidiniumsalz **1** (bzw. Cyanotriazen **2**) wurde in Wasser vorgelegt und die Lösung von Kaliumcyanid (bzw. Kaliumhydroxid) unter gutem Rühren eingespritzt. Der Verbrauch an Cyanid (bzw. Lauge) wurde durch Differenztitration ermittelt, der freigesetzte Stickstoff volumetrisch.

Cyanotriazen **2** und Oxoverbindung **3** wurden spektrophotometrisch bestimmt. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung des Cyanamid erfolgte nach [16] über das tiefgelbe Silber-salz. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Cyanamids war die quantitative Bestimmung ungenau; es wurde stets zu wenig gefunden (80–90%). Bei Berücksichtigung dieser Umstände wurde für die Reaktion von Azidiniumsalz **1** mit Cyanid-Ionen – untersucht wurden die Azidiniumsalze **1a, d, f** – sowie für die alkalische Hydrolyse der entsprechenden Cyanotriazone **2a, d, f** stets quantitativer Umsatz gefunden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 14. Mitteilung: *B. Hellrung & H. Balli*, *Helv.* 58, 596 (1975).
- [2] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
- [3] *H. Balli*, *Helv.* 57, 1912 (1974).
- [4] *H. Balli*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 11 (1961).
- [5] *C. D. Ritchie & D. J. Wright*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 6574 (1971).
- [6] *C. D. Ritchie & P. O. I. Virtanen*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 1589 (1972).
- [7] *H. Balli*, unveröffentlichte Versuche.
- [8] *C. D. Ritchie & P. O. I. Virtanen*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 4966 (1972).
- [9] *C. D. Ritchie*, *Accounts Chem. Res.* 5, 348 (1972).
- [10] *H. Balli, B. Hellrung & H. Hinshen*, *Helv.* 57, 1174 (1974).
- [11] *H. Balli, B. Hellrung, U. Müller & M. Golder*, unveröffentlichte Versuche.
- [12] *U. Müller*, Dissertation Basel 1972.
- [13] *B. Hellrung*, unveröffentlichte Versuche.
- [14] *R. Löw*, Dissertation Basel 1971.
- [15] *J. Liebig*, *Liebigs Ann. Chem.* 77, 102 (1851), (*Annalen der Chemie und Pharmazie*).
- [16] *I. Hennig*, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Band 2, 547, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1953.