

- [7] *H. J. Opgenorth & Ch. Rüchardt*, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1333; *W. J. Boyle, T. J. Broxton & J. F. Bunnett*, Chem. Commun. 1971, 1469; *Ch. Rüchardt & E. Merz*, Tetrahedron Letters 1964, 2431; *J. Brokken-Zijp & H. v. d. Bogaert*, Tetrahedron 29, 4169 (1973).
- [8] *A. C. Satterthwait & W. P. Jencks*, J. Amer. chem. Soc. 96, 7045 (1974).
- [9] *O. Macháčeková & V. Štěrba*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 37, 3313 (1972).
- [10] *J. Jahelka, O. Macháčeková, V. Štěrba & K. Valter*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 38, 3290 (1973); *J. S. Littler*, Trans. Faraday Soc. 59, 2296 (1963); *E. S. Lewis & H. Suhr*, J. Amer. chem. Soc. 80, 1367 (1958).
- [11] *P. Juvvik & B. Sundby*, Acta chem. scand. 27, 1645 (1973); *J. Schreiber & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 34, 2145 (1969); *J. Socha & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 34, 3740 (1969); *J. Socha, J. Horšká & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 34, 2982 (1969); *J. Schreiber, J. Socha & K. Rothschein*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 35, 857 (1970); *K. Kalfus, J. Socha & M. Večevá*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 39, 257 (1974); *G. Klopman & N. Doddapaneni*, J. phys. Chemistry 78, 1825 (1974).

16. Azidiniumsalze

17. Mitteilung [1]

Azidiniumsalze und Triazatrimethincyanine substituierter Benzimidazole

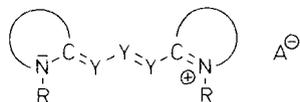
von **Heinz Balli** und **Rudolf Maul**¹⁾

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10/12, CH-4056 Basel
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

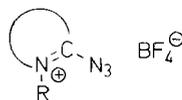
(5. XI. 75)

Azidinium Salts and Triazatrimethincyanines of Substituted Benzimidazoles. – *Zusammenfassung.* 1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazole (X = H, CH₃, CH₃O, CF₃, Cl, COOC₂H₅, NO₂) werden hergestellt und durch Triäthylxonium-tetrafluorborat in 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-X-benzimidazolium-tetrafluorborate übergeführt, die in Methanol mit Natriumazid eine nukleophile Substitution zu 1,3-Diäthyl-2-azido-5-X-benzimidazolium-tetrafluorboraten erfahren. Letztere werden durch Natriumazid in Dimethylformamid in Bis-(1,3-diäthyl-5-X-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborate umgewandelt. UV./VIS.-Daten der Farbsalze in Methanol werden diskutiert.

Einleitung und Problemstellung. – Während Trimethincyanine **1** (Y = CH) wegen ihrer Bedeutung als Sensibilisierungsfarbstoffe eine umfassende Bearbeitung erfahren haben [3], blieb das Interesse an ihren Azaanalogen, den Triazatrimethincyaninen **1** (Y = N), wohl aus Mangel an geeigneten Synthesewegen beschränkt [3–6].



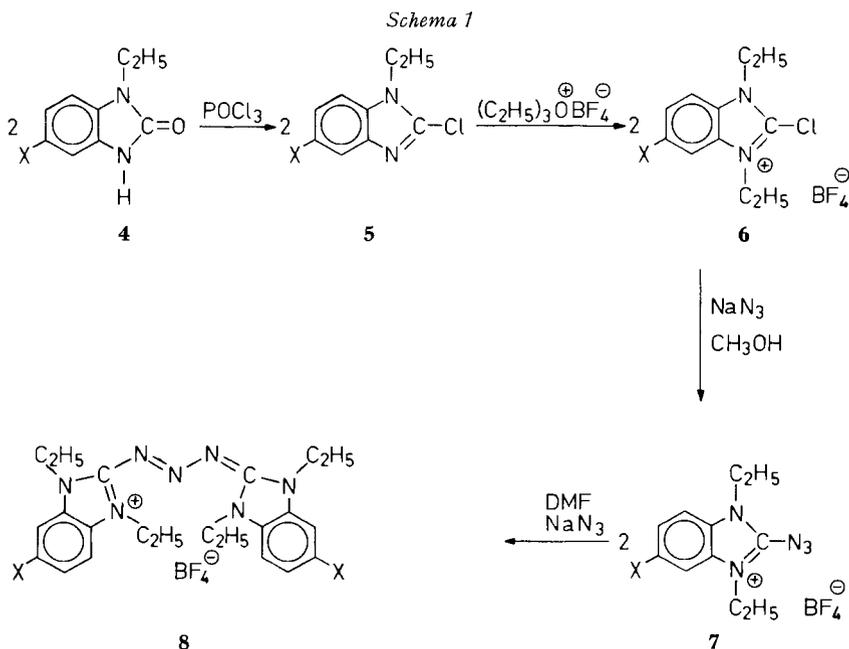
1 Y = CH
 Y = N



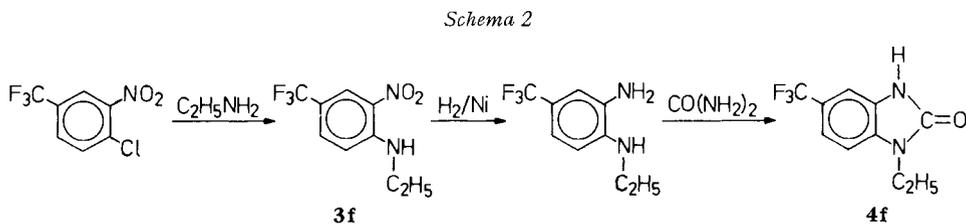
2

¹⁾ Aus der Dissertation *R. Maul* [2].

Die Synthese von **1** (Y = N) aus Azidiniumsalzen **2** [7–9] stellt einen universellen Zugang zu diesem System dar, wie im folgenden mit dem Aufbau einiger Triazatri-methincyanine substituierter Benzimidazole **8** nach *Schema 1* gezeigt wird. Ziel dieser Untersuchung ist neben der Prüfung des Syntheseweges auch die Abklärung der Beeinflussung des UV./VIS.-Spektrums von **8** durch die Substituenten X = CH₃, CH₃O, Cl, COOC₂H₅, CF₃, NO₂. Der Grundkörper **8a** (X = H) dieser Serie ist bekannt [8].



1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazole (5). – Die als Edukte benötigten 2,3-Dihydro-benzimidazol-2-one **4b–g** sind fast ausnahmslos beschrieben [10] [11]. **4f** (X = CF₃) kann analog [10] aus 1-Chlor-2-nitro-4-trifluormethyl-benzol gewonnen werden (vgl. *Schema 2*). Die Benzimidazole **5a–d** und **5f** werden durch Chlorierung



der entsprechenden 2,3-Dihydro-benzimidazol-2-one **4** mit Phosphoroxychlorid in Analogie zur bekannten Chlorierung des 1-Methyl-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on [12] erhalten. Dagegen lässt sich **4g** (X = NO₂) erst durch mehrstündiges Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Bombenrohr bei 190° chlorieren. **5e** (X = COOC₂H₅) wird durch Oxidation von **5b** (X = CH₃) mit Kaliumpermanganat

und anschliessende Veresterung der Carboxylgruppe erhalten. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Produkte **5**, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. 1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazole (**5**), 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate (**6**) und 1,3-Diäthyl-2-azido-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate (**7**)

	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
X =	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	COOEt	CF ₃	NO ₂
Ausbeute (%)	66	61	38	49	43	74	37
Smp. [°C]	48–50	75,5–77	70–72	119–121	92,5–94	102–103	141–142
	6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g
X =	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	COOEt	CF ₃	NO ₂
Ausbeute (%)	76 (85 [13])	81	81	82	81	82	87
Smp. [°C]	135–137	160–165	138–140	249–253	160–163	222–225	249–254
	7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g
X =	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	COOEt	CF ₃	NO ₂
Ausbeute (%)	65 (85 [13])	86	81	88	74	70	69
Smp. [°C], Zers.	114–116 (139–141 [13])	116–119	103–105	139–142	112–114	149–150	176–184

1,3-Diäthyl-2-chlor-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate (6). – 1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazole (**5**) lassen sich mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat in trockenem 1,2-Dichloräthan zu **6** quaternieren (*Schema 1*). Schon bei Raumtemperatur läuft die Reaktion unter Selbsterwärmung ab. Die Quartärsalze **6** fallen meist sehr rein und in guten Ausbeuten an (siehe Tabelle 1).

1,3-Diäthyl-2-azido-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate (7). – Die Azidiniumsalze **7** lassen sich durch Zusatz stöchiometrischer Mengen Natriumazid zu **6** in Methanol bei ca. 0° gewinnen (*Schema 1* und Tabelle 1). Die nukleophile Substitution des Chlors durch das Azid-Ion verläuft bei dieser Temperatur leicht.

Bis-(1,3-diäthyl-5-X-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluoroborate (8). – Die bewährte Synthese der Triazatrimethincyanine **1** (Y = N) aus Azidiniumsalzen **2** und Natriumazid in aprotischen dipolaren Lösungsmitteln [7–9] lässt sich auch für die Farbsalze **8a–g** (vgl. *Schema 1* und Tabelle 2) heranziehen. Diese Farbstoffe sind gut kristallisierende, gelb- bis orangefarbene Salze, die in Was-

Tabelle 2. Bis-(1,3-diäthyl-5-X-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluoroborate (**8**)

	X	Ausbeute [%]	Zers. [°C]	$\lambda_{\max}[\text{nm}]/(\epsilon \cdot 10^{-4})$ in CH ₃ OH
8a	H	75 (72 [8])	161–165 (162–165 [8])	430 (3,04) (435 (2,85) [8])
8b	CH ₃	80	164–165	436 (3,26)
8c	OCH ₃	61	169–170	449 (3,36)
8d	Cl	74	195–197	436 (3,41)
8e	COOEt	67	180–182	435 (3,52)
8f	CF ₃	60	195–198	427 (2,96)
8g	NO ₂	85	226–230	443 (3,90)

ser schwer und in Dimethylformamid gut löslich sind. Die Stabilität gegenüber wässrigen Säuren ist gross, bei höheren pH-Werten (> 8) nimmt die Tendenz zur Hydrolyse in der Reihe **8a–g** zu. Die thermische Stabilität der Farbstofflösungen in Dimethylformamid oder Benzotrinitril ist ausgezeichnet ($\geq 97\%$ / $150^\circ / 5$ h) und wesentlich höher als diejenige der Benzthiazol-triazatrimethincyanine [14]. Die Farbstoffe **8a–g** zeigen auf dem Papierchromatogramm (Fließmittel: 0,1N HCl / *n*-Butanol) einheitliche Farbzonen.

Die Elektronenspektren enthalten im Bereich 300–500 nm die intensive Farb-
bande bei 427–449 nm (vgl. Tabelle 2) mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei 360 nm. Der Substituenteneinfluss ist geringer als in der Reihe der substituierten Benzthiazol-triazatrimethincyanine [14].

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen sind auf dem Mikroheiztisch (Reichert) bestimmt und korrigiert. Die Verbrennungsanalysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Dr. A. Schoeller (Kronach/Ofr., BRD) ausgeführt. Der Chlorgehalt wurde nach der Methode Schöniger [15] und das Äquivalentgewicht schwacher Säuren durch Titration mit 0,1N Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol/Benzol gegen Azoviolett bestimmt [16].

Papierchromatographische Untersuchungen wurden nach einer von Mathias [17] beschriebenen Methode durchgeführt. Als Papier diente Binzer 202; mit *n*-Butanol gesättigte 0,1N Salzsäure und Ameisensäure/Wasser [18] erwiesen sich als geeignete Fließmittel.

Die Aufnahme der UV./VIS.-Absorptionsspektren der Triazatrimethincyanine erfolgte auf einem Spektralphotometer «Cary 14» in Methanol *p.a.* in 1 cm Quarzküvetten. Die Konzentrationen der Lösungen betragen $(1-2) \times 10^{-5}$ mol/l. Bei sämtlichen Farbstoffen wurde die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für das Intervall von $c = (0,5-10) \times 10^{-5}$ mol/l geprüft.

N-Äthyl-2-nitro-4-trifluormethyl-anilin (3f). 45,1 g (0,2 mol) 1-Chlor-2-nitro-4-trifluormethylbenzol (technisch) werden zu einem Gemisch von 27 g 50proz. wässriger Äthylaminlösung und 115 ml Äthanol gegeben. Man erhitzt das Gemisch 6 Std. unter Rückfluss, lässt abkühlen, saugt die Kristalle ab und wäscht mit viel Wasser: 42,1 g (90%) gelbe Kristalle; Smp. $59,5^\circ$ (Äthanol). $C_9H_9F_3N_2O_2$ (234,1) Ber. C 46,15 H 3,88 N 11,96% Gef. C 46,20 H 4,05 N 12,20%

1-Äthyl-5-trifluormethyl-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on (4f). 28,1 g (0,12 mol) *N*-Äthyl-2-nitro-4-trifluormethyl-anilin (**3f**) suspendiert man in 250 ml Äthanol und hydriert nach Zusatz von zwei Spatelspitzen Raney-Nickel im Autoklaven. Danach wird vom Katalysator abfiltriert, dampf das Äthanol im RV. ab und löst das rohe Diamin in konz. Salzsäure/Wasser 1:1. Nun leitet man Phosgen ein, filtriert vom ausgeschiedenen Produkt ab und wiederholt diese Operationen bis die Lösung bei weiterem Einleiten von Phosgen klar bleibt: 19,5 g (71%) hellbraunes Pulver; Smp. $188-189^\circ$ (Methanol/Wasser 1:1).

$C_{10}H_9F_3N_2O$ Äquiv. Gew. Ber. 230,2 Gef. 235,3; 236,0

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazol-2-on (5) (X = H, CH₃, OCH₃, Cl, CF₃). – Die Chlorierung der 1-Äthyl-5-X-2,3-dihydro-benzimidazol-2-one erfolgt auf folgendem Weg [12]: 1-Äthyl-5-X-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on wird mit Phosphoroxychlorid 3–4 Std. unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wird i. V. abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und diese Lösung auf 0,5–1 kg Eisbrei getropft, dem man 100 ml Chloroform zugesetzt hat. Man neutralisiert mit wasserfreiem Natriumcarbonat, trennt die Chloroformschicht ab, schüttelt noch 2mal mit je 100 ml Chloroform aus, trocknet die vereinigten Chloroformauszüge über Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird umkristallisiert oder i. HV. destilliert.

1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol (5a). Aus 48,6 g (0,3 mol) 1-Äthyl-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on und 100 ml Phosphoroxychlorid: 36 g (66%) farbloses Öl, das zu farblosen Kristallen erstarrt; Smp. $48-50^\circ$; Sdp. $115-116^\circ/1$ Torr ($148-160^\circ/5$ Torr [13]).

1-Äthyl-2-chlor-5-methyl-benzimidazol (5b). Aus 44,0 g (0,25 mol) 1-Äthyl-5-methyl-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on und 75 ml Phosphoroxychlorid: 30 g (61%) gelbliche Kristalle; Smp. 68–75°; Sdp. 110–111°/0,5 Torr; Smp. 75,5–77° (Wasser/Methanol).

$C_{10}H_{11}ClN_2$ (194,7) Ber. Cl 18,21% Gef. Cl 18,22%

1-Äthyl-2-chlor-5-methoxy-benzimidazol (5c). Aus 34,6 g (0,18 mol) 1-Äthyl-5-methoxy-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on und 90 ml Phosphoroxychlorid: 14,5 g (38%) farblose Kristalle; Smp. 70–72° (Wasser/Methanol); Sdp. 155–158°/0,5 Torr.

$C_{10}H_{11}ClN_2O$ (210,7) Ber. Cl 16,83% Gef. Cl 16,73%

1-Äthyl-2,5-dichlor-benzimidazol (5d). Aus 66,0 g (0,33 mol) 1-Äthyl-5-chlor-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on und 100 ml Phosphoroxychlorid: 55 g (77%) dunkelgrünes Produkt; Smp. 106–112°. Ausbeute nach mehrmaligem Umkristallisieren: 36 g (49%) farblose Kristalle; Smp. 119–121° (Methanol/Wasser).

$C_9H_8Cl_2N_2$ (215,1) Ber. Cl 33,01% Gef. Cl 33,16%

1-Äthyl-2-chlor-5-trifluormethyl-benzimidazol (5f). Aus 4,60 g (20 mmol) 1-Äthyl-5-trifluor-methyl-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on (**4f**) und 15 ml Phosphoroxychlorid: 3,7 g (74%) gelbe Kristalle; Smp. 102–103° (Methanol/Wasser).

$C_{10}H_8ClF_3N_2$ (248,7) Ber. Cl 14,26% Gef. Cl 14,37%

1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol-5-carbonsäure (5e'). Eine Suspension von 5,85 g (30 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-5-methyl-benzimidazol (**5b**) in 100 ml Wasser wird auf einem siedenden Wasserbad portionsweise mit 18 g Kaliumpermanganat versetzt, das überschüssige Kaliumpermanganat nach Beendigung der Reaktion mit verd. Wasserstoffperoxid reduziert, der Braunstein in der Wärme abfiltriert und das Filtrat auf ca. 50 ml eingengt. **5e'** wird mit Eisessig ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 3,34 g (49%) weisse Kristalle; Smp. 180–182° (Methanol/Wasser).

$C_{10}H_9ClN_2O_2$ Äquiv.-Gew. Ber. 224,7 Gef. 228; 227

1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol-5-carbonsäure-äthylester (5e). 5,63 g (25 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol-5-carbonsäure (**5e'**) werden bei RT. mit 13,5 g (0,1 mol) destilliertem Thionylchlorid versetzt. Man erwärmt leicht, zieht nach kurzer Zeit das überschüssige Thionylchlorid i. V. ab, setzt 100 ml trockenes Benzol zu und lässt zu dieser Lösung 25 ml absolutes Äthanol tropfen. Nach 1 Std. dampft man die Lösung im RV. zur Trockene ein, löst den Rückstand in Benzol, behandelt mit Natriumhydrogencarbonatlösung, trennt die Benzolschicht ab und dampft nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Benzol i. V. ab: 5,5 g (87%) weisse Kristalle; Smp. 92,5–94° (Methanol/Wasser).

$C_{12}H_{18}ClN_2O_2$ (252,7) Ber. Cl 14,03% Gef. Cl 14,14%

1-Äthyl-2-chlor-5-nitro-benzimidazol (5g). In einem Bombenrohr wird ein Gemisch aus 20,7 g (0,1 mol) 1-Äthyl-5-nitro-2,3-dihydro-benzimidazol-2-on [11], 22,2 g Phosphorpentachlorid und 60 ml frisch destilliertem Phosphoroxychlorid 2 Std. auf 190° erhitzt, nach dem Erkalten auf 1 kg Eisbrei gegeben und nach Zusatz von 100 ml Benzol bei max. 30° mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert. Man gibt dann 200 ml Benzol hinzu, rührt noch 2–3 Std. bis sich die Hauptmenge des Produktes gelöst hat und filtriert von den ungelösten Harzen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und 2mal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Man wäscht die vereinigten Benzol-auszüge mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft das Benzol i. V. ab: 12 g (53%) gelbes Rohprodukt; Smp. 124–126°. Zweimalige Umkristallisation aus Aceton ergibt 8,2 g (37%) hellgelbe Kristalle; Smp. 141–142°.

$C_9H_8ClN_3O_2$ (225,7) Ber. Cl 15,8% Gef. Cl 15,6%

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate. Die Lösung von 1-Äthyl-2-chlor-5-X-benzimidazol in trockenem 1,2-Dichloräthan wird mit einem kleinen Überschuss an Triäthylxonium-tetrafluoroborat versetzt und über Nacht im Eisschrank zum Auskristallisieren gelassen; die Kristalle werden abgesaugt und 2mal mit 1,2-Dichloräthan/Äther 10:1 (–10°) gewaschen.

1,3-Diäthyl-2-chlor-benzimidazolium-tetrafluoroborat (6a). Aus 10,8 g (60 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol (**5a**) in 30 ml 1,2-Dichloräthan und 12,2 g (64 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat: 13,4 g (76%) farblose Kristalle; Smp. 134–135°; aus 1,2-Dichloräthan, Smp. 135–137° (137–140° [13]).

1,3-Diäthyl-2-chlor-5-methyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6b**). Aus 4,87 g (25 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-5-methyl-benzimidazol (**5b**) in 15 ml 1,2-Dichloräthan und 4,95 g (26 mmol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat: 6,3 g (81%) farblose Kristalle; Smp. 160–165° (1,2-Dichloräthan).

$C_{12}H_{16}BClF_4N_2$ (310,5) Ber. Cl 11,42% Gef. Cl 11,26%

1,3-Diäthyl-2-chlor-5-methoxy-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6c**). Aus 5,29 g (25 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-5-methoxy-benzimidazol (**5c**) in 20 ml 1,2-Dichloräthan und 4,95 g (26 mmol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat: 6,6 g (81%) farblose Kristalle; Smp. 138–140° (1,2-Dichloräthan).

$C_{12}H_{16}BClF_4N_2O$ (326,5) Ber. Cl 10,86% Gef. Cl 10,91%

1,3-Diäthyl-2,5-dichlor-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6d**). Aus 4,30 g (20 mmol) 1-Äthyl-2,5-dichlor-benzimidazol (**5d**) in 35 ml 1,2-Dichloräthan und 3,99 g (21 mmol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat: 5,4 g (82%) farblose Kristalle; Smp. 249–253°.

$C_{11}H_{13}BCl_2F_4N_2$ (331,0) Ber. Cl 21,42% Gef. Cl 21,30%

1,3-Diäthyl-2-chlor-5-trifluormethyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6f**). Aus 6,95 g (28 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-5-trifluormethyl-benzimidazol (**5f**) in 25 ml 1,2-Dichloräthan und 5,70 g (30 mmol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat: 8,4 g (82%) farblose Kristalle; Smp. 222–225° (1,2-Dichloräthan).

$C_{12}H_{13}BClF_7N_2$ (364,5) Ber. Cl 9,72% Gef. Cl 9,68%

1,3-Diäthyl-2-chlor-5-äthoxycarbonyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6e**). Aus 2,53 g (10 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-benzimidazol-5-carbonsäure-äthylester (**5e**) in 6 ml 1,2-Dichloräthan und 2,08 g (11 mmol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat: 2,97 g (81%) farblose Kristalle; Smp. 161–163° (1,2-Dichloräthan).

$C_{14}H_{18}BClF_4N_2O_2$ (368,6) Ber. Cl 9,62% Gef. Cl 9,63%

1,3-Diäthyl-2-chlor-5-nitro-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6g**). Aus 11,3 g (50 mmol) 1-Äthyl-2-chlor-5-nitro-benzimidazol (**5g**) in 20 ml 1,2-Dichloräthan und 8,5 g (51 mmol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat: 14,9 g (87%) gelbliche Kristalle; Smp. 249–254°.

$C_{11}H_{13}BClF_4N_3O_2$ (341,5) Ber. Cl 10,40% Gef. Cl 10,30%

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,3-Diäthyl-2-azido-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate. Man suspendiert 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborat in Methanol und versetzt mit der äquimolaren Menge Natriumazid unter kräftigem Rühren bei 0°, saugt die Kristalle ab und wäscht mit kaltem Methanol (–10°) nach.

1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**7a**). Aus 11,8 g (40 mmol) 1,3-Diäthyl-2-chlor-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6a**) in 40 ml Methanol und 2,60 g (40 mmol) Natriumazid: 7,85 g (65%) farblose Kristalle; Zers. 114–116° (Methanol) (139–141° [13]).

1,3-Diäthyl-2-azido-5-methyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**7b**). Aus 3,10 g (10 mmol) 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-methyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6b**) in 15 ml Methanol und 0,65 g (10 mmol) Natriumazid: 2,75 g (86%) farblose Kristalle; Zers. 116–119° (Methanol).

$C_{12}H_{16}BF_4N_5$ (317,1) Ber. C 45,44 H 5,09 N 22,09% Gef. C 45,78 H 4,94 N 22,55%

1,3-Diäthyl-2-azido-5-methoxy-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**7c**). Aus 3,26 g (10 mmol) 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-methoxy-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6c**) in 5 ml Methanol und 0,65 g (10 mmol) Natriumazid: 2,70 g (81%) farblose Kristalle; Zers. 103–105° (Methanol).

$C_{12}H_{16}BF_4N_5O$ (333,1) Ber. C 43,27 H 4,84 N 21,03% Gef. C 43,56 H 4,86 N 20,37%

1,3-Diäthyl-2-azido-5-chlor-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**7d**). Aus 3,30 g (10 mmol) 1,3-Diäthyl-2,5-dichlor-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6d**) in 20 ml Methanol und 0,65 g (10 mmol) Natriumazid: 2,96 g (88%) farblose Kristalle; Zers. 139–142° (Methanol).

$C_{11}H_{13}BClF_4N_5$ (337,5) Ber. C 39,14 H 3,89 N 20,75% Gef. C 39,37 H 4,17 N 21,05%

1,3-Diäthyl-2-azido-5-trifluormethyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**7f**). Aus 3,64 g (10 mmol) 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-trifluormethyl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (**6f**) in 25 ml Methanol und 0,65 g (10 mmol) Natriumazid: 2,60 g (70%) farblose Kristalle; Zers. 149–150° (Methanol).

$C_{12}H_{13}BF_7N_3$ (371,1) Ber. C 39,02 H 3,95 N 18,96% Gef. C 38,85 H 3,53 N 18,88%

1,3-Diäthyl-2-azido-5-äthoxycarbonyl-benzimidazolium-tetrafluorborat (7e). Aus 2,56 g (7 mmol) 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-äthoxycarbonyl-benzimidazolium-tetrafluorborat (**6e**) in 10 ml Methanol und 0,46 g (7 mmol) Natriumazid; 1,93 g (74%) farblose Kristalle; Zers. 112–114° (Methanol). $C_{14}H_{18}BF_4N_5O_2$ (375,1) Ber. C 44,83 H 4,84 N 18,67% Gef. C 44,95 H 4,73 N 18,75%

1,3-Diäthyl-2-azido-5-nitro-benzimidazolium-tetrafluorborat (7g). Aus 5,11 g (15 mmol) 1,3-Diäthyl-2-chlor-5-nitro-benzimidazolium-tetrafluorborat (**6g**) in 75 ml Methanol und 0,98 g (15 mmol) Natriumazid; 3,6 g (69%) farblose Kristalle; Zers. 176–184° (Methanol). $C_{11}H_{13}BF_4N_6O_2$ (348,0) Ber. C 37,95 H 3,79 N 24,14% Gef. C 38,14 H 3,65 N 23,78%

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Triazatrimethincyanine substituierter Benzimidazole. Man löst das Azidiniumsalz in Dimethylformamid und setzt die halbmolare Menge Natriumazid portionsweise unter Rühren zu. Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 25°. Die Reaktion ist nach 20–30 Min. beendet. Man fällt das Farbsalz vorsichtig mit Wasser aus. Eine zweite Fraktion kann durch Einengen im RV. und nochmalige Fällung mit Wasser erhalten werden. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Silikagel getrocknet.

Bis-(1,3-diäthyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8a). Aus 3,43 g (11,3 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7a**) in 10 ml Dimethylformamid und 0,367 g (5,66 mmol) Natriumazid; 2,03 g (75%) gelbe Prismen; Zers. 161–165° (Methanol/Wasser) (162–165° [8]).

Bis-(1,3-diäthyl-5-methyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8b). Aus 2,12 g (6,66 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-5-methyl-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7b**) in 8 ml Dimethylformamid und 0,124 g (3,3 mmol) Natriumazid; 1,34 g (80%) orange Kristalle; Zers. 164–165° (Methanol/Wasser) nach 5 Std. Trocknen im Hochvakuum bei 140°.

$C_{24}H_{32}BF_4N_7$ (505,4) Ber. C 57,03 H 6,38 N 19,40% Gef. C 57,14 H 6,17 N 19,43%

Bis-(1,3-diäthyl-5-methoxy-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8c). Aus 2,22 g (6,66 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-5-methoxy-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7c**) in 6 ml Dimethylformamid und 0,214 g (3,3 mmol) Natriumazid; 1,08 g (61%) rote Kristalle; Zers. 169–170° (Methanol/Wasser).

$C_{24}H_{32}BF_4N_7O_2$ (537,4) Ber. C 53,62 H 6,01 N 18,25% Gef. C 53,44 H 5,76 N 18,56%

Bis-(1,3-diäthyl-5-chlor-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8d). Aus 1,68 g (5 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-5-chlor-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7d**) in 5 ml Dimethylformamid und 0,162 g (2,5 mmol) Natriumazid; 1,03 g (74%) orange Kristalle; Zers. 195–197° (Methanol/Wasser). Der Farbstoff wird 5 Std. bei 180° i. HV. getrocknet.

$C_{22}H_{26}BCl_2F_4N_7$ (546,2) Ber. C 48,37 H 4,80 N 17,95% Gef. C 48,19 H 4,63 N 17,97%

Bis-(1,3-diäthyl-5-trifluormethyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8f). Aus 1,85 g (5 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-5-trifluormethyl-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7f**) in 5 ml Dimethylformamid und 0,162 g (2,5 mmol) Natriumazid; 0,92 g (60%) gelbe Prismen; Zers. 195–198° (Methanol/Wasser).

$C_{24}H_{26}BF_{10}N_7$ (613,4) Ber. C 46,91 H 4,28 N 15,90% Gef. C 46,94 H 4,35 N 15,95%

Bis-(1,3-diäthyl-5-äthoxycarbonyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8e). Aus 1,87 g (5 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-5-äthoxycarbonyl-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7e**) in 5 ml Dimethylformamid und 0,162 g (2,5 mmol) Natriumazid; 1,04 g (67%) orange Kristalle; Zers. 180–182° (Methanol/Wasser).

$C_{28}H_{36}BF_4N_7O_4$ (621,3) Ber. C 54,10 H 5,84 N 15,79% Gef. C 53,70 H 5,87 N 15,80%

Bis-1(1,3-diäthyl-5-nitro-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (8g). Aus 1,74 g (5 mmol) 1,3-Diäthyl-2-azido-5-nitro-benzimidazolium-tetrafluorborat (**7g**) in 5 ml Dimethylformamid und 0,162 g (2,5 mmol) Natriumazid; 1,20 g (85%) orange Kristalle; Zers. 226–230° (Methanol/Wasser).

$C_{22}H_{26}BF_4N_9O_4$ (567,3) Ber. C 46,58 H 4,62 N 22,22% Gef. C 46,40 H 4,24 N 22,50%

Thermolyseversuche an Bis-(1,3-diäthyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat. 44,36 mg Farbstoff **8a** werden in 50 ml wasserfreiem Dimethylformamid oder 50 ml gereinigtem

Benzonitril ($c = 2 \times 10^{-3}$ mol/l) 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung ergibt, dass in beiden Fällen keine nennenswerte Zersetzung ($< 3\%$) stattgefunden hat.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 16. Mitteilung, *B. Hellrung, H. Balli*, *Helv. 59*, 140 (1976).
 [2] *R. Maul*, Dissertation, Marburg 1965.
 [3] *F. H. Hamer*, 'The Cyanine Dyes and Related Compounds', Interscience Publishers, New York und London 1964.
 [4] *A. J. Kiprianow, W. J. Potschinok & A. J. Tolmatschev*, *Ukr. Chim. Ž. 15*, 460 (1949).
 [5] *J. Voltz*, *Chimia 15*, 168 (1961).
 [6] *H. Quast & S. Hünig*, *Chem. Ber. 101*, 435 (1968).
 [7] *H. Balli*, *Textilveredlung 4*, 37 (1969).
 [8] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem. 663*, 96 (1963).
 [9] *D. Schelz & H. Balli*, *Helv. 53*, 1903 (1970).
 [10] *J. Davoll & D. H. Laney*, *J. chem. Soc. 1960*, 314.
 [11] DRP 489459 (I.G. Farbenindustrie AG) [*Chem. Zbl. 1930*, 1653].
 [12] *A. Hunger, J. Kehrle, A. Rossi & K. Hoffmann*, *Helv. 44*, 1273 (1961).
 [13] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem. 647*, 1 (1961).
 [14] *H. Balli & F. Kersting*, *Chimia 20*, 318 (1966).
 [15] *W. Schöniger*, *Mikrochim. Acta 1955*, 123.
 [16] *R. H. Cundiff & P. C. Markunas*, *Analyt. Chemistry 28*, 792 (1956).
 [17] *W. Mathias*, *Z. analyt. Chem. 150*, 209 (1956).
 [18] *H. Quast*, Dissertation, Marburg 1963.

17. Azidiniumsalze

18. Mitteilung [1]

Azidiniumsalze und Triazatrimethincyanine
substituierter Thiazolevon **Heinz Balli** und **Richard Löw**¹⁾

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10/12, CH-4056 Basel

(5. XI. 75)

Azidinium Salts and Triazatrimethincyanines of substituted Thiazoles. – *Zusammenfassung.* 2-Halogen(Cl,Br)-5-X-thiazole (X = H, CH₃, Cl, Br, COOC₂H₅, SO₂CH₃, NO₂) werden durch Triäthylxonium-tetrafluorborat in 2-Halogen-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluorborate (**2a–g**) übergeführt, die in Methanol mit Natriumazid eine nukleophile Substitution zu 2-Azido-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluorboraten (**3a–f**) erfahren. Aus letzteren werden durch Natriumazid in aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln Bis-(6-äthyl-5-X-thiazol-2)-triazatrimethin-cyanin-tetrafluorborate (**6a–f**) erhalten. Diese Farbsalze entstehen auch direkt aus den Vorstufen **2a–g** unter Umgehung der Isolierung von **3a–f**. Die VIS.-spektroskopischen Daten von **6a–g** werden diskutiert.

Einleitung und Problemstellung. – Triazatrimethincyanine **6** sind nach mehreren Verfahren zugänglich [3–6]. Der allgemeine Syntheseweg (*Schema 1*) über Azidiniumsalze **3** [7] wurde inzwischen auf verschiedene heterocyclische Systeme angewandt [1] [6] [8–10].

¹⁾ Aus der Dissertation *R. Löw* [2].