

9. Azidiniumsalze

21. Mitteilung [1]

Einführung der Diazogruppe in Amino-arene und Amino-hetarene mit Azidiniumsalzen: Synthese kondensierter ν -Triazole

von Heinz Balli und Louis Felder¹⁾

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(31.X.77)

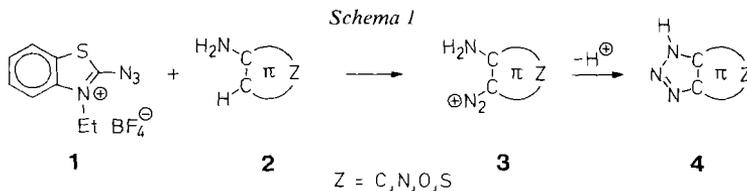
Diazo-Group Transfer to Amino-arenes and Amino-hetarenes Using Azidinium Salts: Synthesis of 1,2,3-Triazoles

Zusammenfassung

Das Azidiniumsalz 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (**1**) lässt sich als Diazogruppenüberträger auf Amino-arene und Amino-hetarene einsetzen. Die primär entstandenen Diazoniumsalze cyclisieren sich zu kondensierten ν -Triazolen bzw. kuppeln mit den Edukten zu *o*, *o'*-Diamino-azofarbstoffen.

Einleitung und Problemstellung. - Am Triazolring unsubstituierte ν -Triazolo-[4,5-*x*]heteroaromaten und -aromaten (**4**) wurden durch Diazotierung der entsprechenden heteroaromatischen und aromatischen *o*-Diamine [3-10] oder über Ringschlussreaktionen der in 4- und 5-Stellung entsprechend disubstituierten ν -Triazole synthetisiert [3] [11] [12].

Die Diazogruppenübertragung mit Azidiniumsalzen [13] [1] könnte einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse erschliessen. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, zu prüfen, auf welche heteroaromatische und aromatische Amine **2** sich mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (**1**) eine Diazogruppe unter Ausbildung von ν -Triazolen **4** übertragen lässt (*Schema 1*).



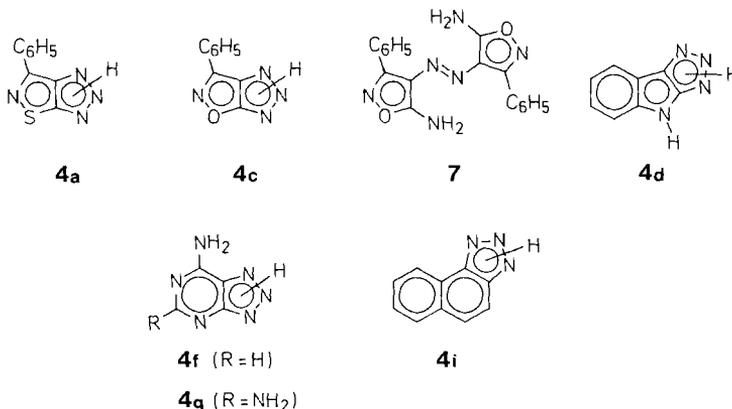
Bei der Umsetzung von Anionen aromatischer Amine mit *p*-Tosylazid erhielten *Anselme & Fischer* [14] die entsprechenden Arylazide in ca. 50proz. Ausbeute (Diazogruppenübertragung auf ein Stickstoffatom).

¹⁾ Aus der Dissertation *L. Felder* [2].

Substrate der Diazogruppenübertragung. - Als Modellssubstrate wurden Arylamine sowie Amine *N*-heteroaromatischer Fünf- und Sechsringer herangezogen.

3-Phenyl-5-amino-isothiazol (2a). Goerdeler & Pohland bestimmten den scheinbaren *pK*-Wert von **2a** in Wasser/Äthanol 1:1 zu 2,65 [15]. Lamm [16] erhielt 3-Phenyl-isothiazolo[4,5-*d'*]-*v*-triazol (**4a**) in 60% Ausbeute durch Umsatz von **2a** mit **1** in Äthanol/Schwefelsäure. Weitere Untersuchungen dieser Reaktion zeigten, dass **4a** auch in wässriger Fluoroborsäure, sowohl bei pH 1 wie bei pH 6,5 entsteht. Die beste Ausbeute an **4a** (80%) wurde beim Arbeiten in 1*N* alkoholischer Salzsäure erhalten.

Schema 2



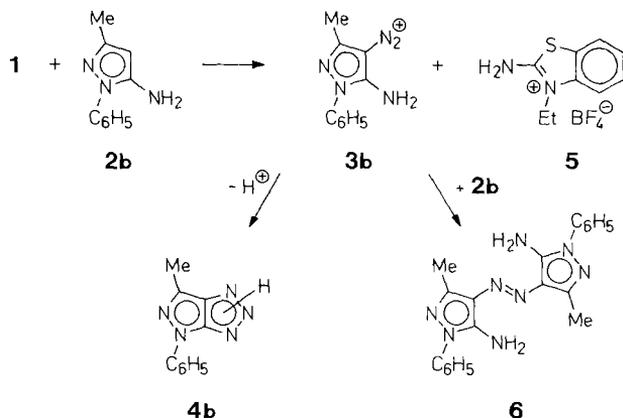
1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol (2b). Michaelis & Klopstock [4] und Grandberg & Klyuchko [5] beschrieben 4-Phenyl-6-methyl-pyrazolo[3,4-*d'*]-*v*-triazol (**4b**) als 1-Phenyl-3-methyl-4,5-azimidopyrazol (schwach gelbgefärbte Nadeln) [4] bzw. als 1'-Phenyl-3'-methyl-pyrazolo[4',5'-4,5]triazol [5]. Sie führten bei **2b** in 4-Stellung eine Nitrosogruppe ein, reduzierten zur 4,5-Diaminoverbindung und setzten diese in wässriger Säure mit Natriumnitrit zum Triazol **4b** um.

Das mittels Diazogruppenübertragung hergestellte **4b** ist farblos und zeigt die in [5] beschriebene Vorbedingung bei 400 nm nicht. Die Diazogruppenübertragung auf **2b**, *pK*_a 3,95 ± 0,05 [6], erfolgt am besten in wässriger, nicht zu konzentrierter Lösung bei pH 1,5. Dabei entsteht eine klare Lösung; da das Triazol **4b** jedoch in wässriger Säure (selbst in 30proz. Fluoroborsäure) unlöslich ist, folgt, dass in der Reaktionslösung noch das Aminodiazoniumsalz **3b** vorliegt. Statt durch pH-Änderung den Triazolring zu schliessen, kann man **3b** in der Reaktionslösung eine Kupplungskomponente anbieten (z. B. **2b**) und so zu den entsprechenden Azoverbindungen (z. B. **6**) kommen (vgl. Schema 3).

Für die Synthese von **6** kann entweder zuerst die Diazogruppenübertragung bei pH 1,5 ausgeführt werden und zur klaren Lösung ein Mol.-Äquival. **2b** zugegeben werden, oder es können direkt **2b** und **1** im Verhältnis 2:1 umgesetzt werden.

3-Phenyl-5-amino-isoxazol (2c) wurde nach Obrégia [17] synthetisiert. Die Diazogruppenübertragung in 2,3*N* alkoholischer Salzsäure führt zum Triazol **4c**, in 0,66*N* alkoholischer Salzsäure führt sie in 81% Ausbeute zum Azofarbstoff **7**.

Schema 3



Letzterer ist in neutralem Milieu stabil; er zersetzt sich in saurem, wässrigem Milieu langsam, in alkalischem schnell.

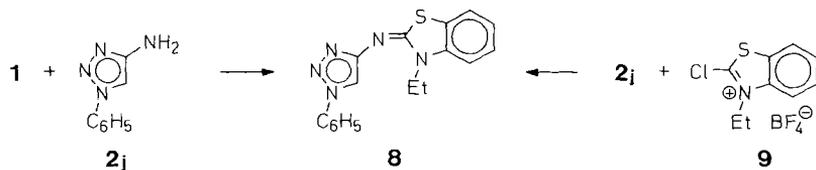
Versuche, die Diazogruppenübertragung in wässriger Fluoroborsäure auszuführen, misslingen.

Musante [18] versuchte, **4c** über 3-Phenyl-4,5-diamino-isoxazol zu synthetisieren. Versuche, dieses Ausgangsprodukt analog nach *Mohrs* Vorschrift für 4,5-Diaminopyrazol [19] herzustellen, misslingen; die Nitrosierung von 3-Phenyl-5-amino-isoxazol führte u. a. zu 3-Phenyl-4-isonitroso-5(4*H*)-isoxazolon.

Desimoni & Minoli erhielten 3-Phenyl-4,5-diamino-isoxazol-monohydrochlorid durch Nitrierung von 3-Phenyl-5-acetylamino-isoxazol in 4-Stellung und Reduktion der Nitrogruppe mit Natriumborhydrid [20]. 3-Phenyl-4,5-diamino-isoxazol lässt sich mit Amylnitrit in Tetrahydrofuran in das Aminodiazoniumsalz bzw. das Triazol **4c** überführen.

1-Phenyl-4-amino-*v*-triazol (**2j**) setzte sich mit **1** in wässriger Fluoroborsäure bei pH 1,5 selbst in 10stdg. Reaktionsdauer nicht um. Wurde **2j** · HCl in Wasser gelöst mit **1** versetzt, so entstand in 50% Ausbeute 3-Äthyl-2-[(1-phenyl-*v*-triazol-4-yl)imino]-benzthiazolin (**8**) (vgl. *Schema 4*); in 0,5*N* alkoholischer Salzsäure stieg die Ausbeute auf 75%. **8** haben wir auch aus **2j** und 2-Chlor-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (**9**) synthetisiert.

Schema 4

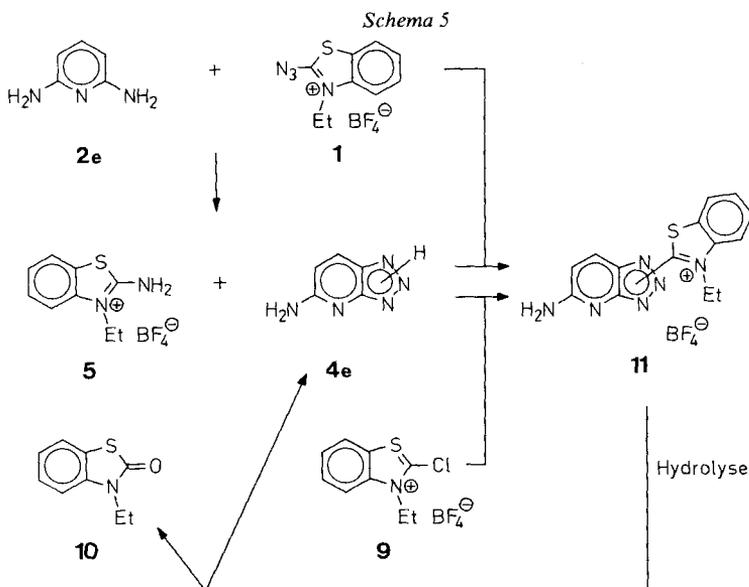


2-Aminoindol (**2d**) wurde nach *Pschorr & Hoppe* [21] synthetisiert und das Hydrochlorid nach [22]. **2d** setzt sich mit Azidiniumsalz **1** in 0,5*N* alkoholischer Salzsäure nicht um. Nach [22] beträgt sein p*K* 8,15 ± 0,03 (25°). Aus **2d** · HCl und **1** in Äthanol entsteht *v*-Triazolo[4,5-*b*]indol (**4d**) in 57% Ausbeute.

2-Aminopyridin und 4-Aminopyridin. Hier misslang die Diazogruppenübertragung mit **1**. Ein Vergleich der Reaktivität des 2-Aminopyridins gegenüber anderen Elektrophilen, z. B. NO^+ , NO_2^+ zeigt, dass dies zu erwarten war. So führt selbst die Nitrierung in der Kälte zu 2-Nitramino-pyridin, welches sich erst in warmer Schwefelsäure hauptsächlich zu 2-Amino-5-nitro-pyridin umlagert [23]. Aus 2-Methylamino-pyridin erhält man mit HNO_2 bei 93° *N*-Methyl-*N*-nitroso-amino-pyridin, welches sich auch in Schwefelsäure nicht zu einem kernsubstituierten Nitrosoderivat umlagert [24].

2,6-Diaminopyridin (2e). Sein *pK*-Wert wurde titrimetrisch zu $6,18 \pm 0,1$ (25°) bestimmt. Die Diazogruppenübertragung mit Azidiniumsalz **1** führt in 0,4, 3,5 und 7*N* alkoholischer Salzsäure sowie in wässriger Fluoroborsäure bei pH 1 oder 4 jeweils zu 5-Amino-*v*-triazolo[4,5-*b*]pyridin (**4e**). In wässrigem Milieu, pH 4 oder Puffer pH 3,7, betrug die Ausbeute 81%; in 0,4*N* alkoholischer Salzsäure 80%.

Wird die Diazogruppenübertragung in wässriger Fluoroborsäure bei pH 3 begonnen und werden die freiwerdenden Protonen nicht mit Natriumhydrogencarbonatlösung abgefangen, so erhält man nach *ca.* 2 Std. das gelbliche 3-Äthyl-2-(5-amino-pyrido[2,3-*d*]-*v*-triazolyl)-benzthiazolium-tetrafluorborat (**11**), identifiziert durch Vergleich der IR.- und UV.-Spektren mit auf unabhängigem Weg synthetisiertem **11** und durch Hydrolyse zu 5-Amino-*v*-triazolo[4,5-*b*]pyridin (**4e**) und 3-Äthyl-benzthiazol-2-on (**10**). Das Fehlen eines sauren Protons zeigt, dass bei **11** der Benzthiazoliumkern mit einem Triazolringstickstoff verknüpft sein muss. **11** wurde auf unabhängigem Wege aus dem Triazol **4e** und 2-Chlor-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (**9**) synthetisiert (Schema 5).



4e wurde bisher noch nicht beschrieben. Versuche, es aus 2,3,6-Triaminopyridin und Natriumnitrit in Säure herzustellen, hatten zu 5-Hydroxy-*v*-triazolo[4,5-*b*]pyridin [25] geführt.

2-Methyl-4-amino-pyrimidin. Die Diazogruppenübertragung mit **1** misslang hier, wie zu erwarten war: Bei einer Untersuchung der Reaktivität der Pyrimidine gegenüber Diazoniumsalzen haben *Polonovski & Pesson* [26] gezeigt, dass eine Aminogruppe in 4-Stellung den Pyrimidinkern nicht genügend aktiviert.

4,6-Diaminopyrimidin (2f). Sein pK -Wert wurde titrimetrisch zu $5,9 \pm 0,1$ (25°) bestimmt. Die Diazogruppenübertragung mit **1** führte in wässrigem Äthanol zu 11% 7-Amino- ν -triazolo[4,5-*d*]pyrimidin (**4f**) neben anderen Produkten. Unter den folgenden Bedingungen konnte **4f** nicht isoliert werden: In wässriger Säure $pH < 3$ setzt sich **1** nicht um; bei pH 4 wird **1** innerhalb 24 Std. hydrolysiert; auch in alkoholischer Salzsäure misslang die Diazogruppenübertragung.

4f wurde schon mit guter Ausbeute über den Ringschluss von 4,5,6-Triaminopyrimidin mit salpetriger Säure [10] oder über die entsprechend substituierten ν -Triazole synthetisiert [11] [12].

2,4,6-Triaminopyrimidin (2g) ($pK = 6,8$) reagiert leicht mit **1** zu 5,7-Diamino- ν -triazolo[4,5-*d*]pyrimidin (**4g**). In 0,4*N* alkoholischer Salzsäure ist die Ausbeute an **4g** nahezu quantitativ (95%); auch in stärker saurem alkoholischem Milieu entsteht es ebenso wie in wässrigem mineralsaurem Milieu, wo es in 80% Ausbeute isoliert werden konnte.

4g, aus 2,4,5,6-Tetraminopyrimidin und einem Mol.-Äquiv. salpetriger Säure erhalten, wurde nur als Sulfat (**4g**)₂ · H₂SO₄ isoliert [27]; die freie Base wurde nicht hergestellt.

N,N-Dimethylanilin (2h) kuppelt bekanntlich [28] mit Diazoniumsalzen ausschliesslich in *p*-Stellung. Wie also zu erwarten war, führte die Reaktion von **1** mit **2h** in Äthanol, unter Zusatz von Fluoroborsäure, zum *p*-*N,N*-Dimethylamino-benzoldiazoniumsalz **4h** (Ausbeute 70%).

4h ist durch Diazotierung von *p*-*N,N*-Dimethylamino-anilin (s. z.B. [29]) erhältlich. *Sellers & Suschitzky* [30] erhielten es auch direkt in 16% Ausbeute aus *N,N*-Dimethylanilin (**2h**) beim Umsatz mit Natriumnitrit in Essigester/Wasser bei 0° in Gegenwart von Fluoroborsäure.

2-Aminonaphthalin (2i) kuppelt mit Diazoniumsalzen in 1-Stellung [31]. Dies liess vermuten, dass die Diazogruppenübertragung mit **1** zu Naphtho[1,2-*d*]- ν -triazol (**4i**) führt; in 0,4*N* alkoholischer Salzsäure wurde es effektiv in 70% Ausbeute gewonnen.

4i wurde aus 1,2-Diaminonaphthalin von *Diels* [7] mittels Natriumnitrit in verdünntem Eisessig in 93% Ausbeute und von *Sieper, Thie & Blankenburg* [8] mittels Diphenylnitrosamin in 89% Ausbeute erhalten.

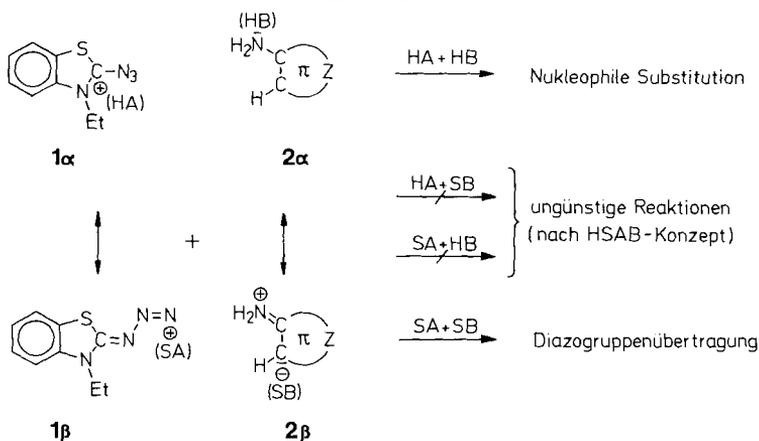
Tabelle. Diazogruppenübertragung auf Amino-arene und Amino-hetarene

Edukt	Produkt	Ausbeute [%]
3-Phenyl-5-amino-isothiazol (2a)	3-Phenyl-isothiazolo[4,5- <i>d</i>]- ν -triazol (4a)	80
1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol (2b)	4-Phenyl-6-methyl-pyrazolo[3,4- <i>d</i>]- ν -triazol (4b)	80
3-Phenyl-5-amino-isoxazol (2c)	3-Phenyl-isoxazolo[4,5- <i>d</i>]- ν -triazol (4c)	81
2-Aminoindol (2d)	ν -Triazolo[4,5- <i>b</i>]indol (4d)	57
2,6-Diaminopyridin (2e)	5-Amino- ν -triazolo[4,5- <i>b</i>]pyridin (4e)	80
4,6-Diaminopyrimidin (2f)	7-Amino- ν -triazolo[4,5- <i>d</i>]pyrimidin (4f)	11
2,4,6-Triaminopyrimidin (2g)	5,7-Diamino- ν -triazolo[4,5- <i>d</i>]pyrimidin (4g)	95
<i>N,N</i> -Dimethylanilin (2h)	<i>p</i> -(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-benzoldiazonium-tetrafluorborat (4h)	70
2-Aminonaphthalin (2i)	Naphtho[1,2- <i>d</i>]- ν -triazol (4i)	70

Diskussion. - Es zeigt sich, dass die Diazogruppenübertragung mittels Azidiniumsalz **1** auf heteroaromatische und aromatische Amine nur bei einem dem jeweiligen Substrat angepassten Säurezusatz zur Hauptreaktion wird. Dieser Säurezusatz ist eindeutig eine Funktion des pK -Wertes des Amins; mit steigender Säurekonzentration wird die Reaktionsdauer länger, bis bei entsprechender, genügend hoher Säurekonzentration die Reaktion zwischen Substrat und Azidiniumsalz unterbunden wird. Hier zeigen sich klare, substratabhängige Unterschiede: Bei den Aminen der Aromaten und heteroaromatischer Fünfringe (π -Überschussheteroaromaten) unterbleibt die Reaktion bei einem pH , das um *ca.* 3 Einheiten unter dem pK -Wert des entsprechenden Amins liegt; bei den heteroaromatischen Sechsringen (π -Mangelheteroaromaten) unterbleibt sie erst bei einem pH , das um *ca.* 6-7 Einheiten unter dem pK -Wert des entsprechenden Amins liegt. - Dass das freie Amin als Substrat fungiert, geht auch aus kinetischen Messungen am Pyrazolsystem hervor [32]. Ohne Säurezusatz entsteht unter präparativen Bedingungen neben wenig Diazogruppenübertragungsprodukt ein vielfältiges Gemisch unbekannter Substanzen.

Man kann das als jeweiliges Substrat fungierende aromatische oder heteroaromatische Amin (**2 α** , **2 β**) und das als Reaktionspartner dienende mesomere Azidiniumsalz (**1 α** , **1 β**) nach dem Konzept der harten und weichen Säuren bzw. Basen (HSAB) [33] betrachten (vgl. *Schema 6*). Hierbei sind als harte Base (HB) das Stickstoffatom der Aminogruppe, als weiche Base (SB) das Kohlenstoffatom des Substrats, das die Diazogruppenübertragung erleidet, als harte Säure (HA) das Kohlenstoffatom in 2-Stellung von **1** und als weiche Säure (SA) der Endstickstoff der Azidogruppe anzusehen.

Schema 6



Beide Reaktionspartner sind ambifunktionell [34]: Man erwartet nach dem HSAB-Konzept die Kombinationen SA + SB oder HA + HB als begünstigte Reaktionswege, die in der Diazogruppenübertragung (D) und nucleophilen Substitution (N) (vgl. *Schema 6*) auch gefunden wurden. Das Verhältnis D/N ist pH -abhängig aufgrund der vermutlich allgemein basenkatalysierten Substitutionsreaktion N.

Man erwartet zudem eine Begünstigung von D bei stark donorststituierten Substraten (Erhöhung der C-Nucleophilie).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.187.69) sowie den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG, Basel, für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Smp. und Zers.-Temp. wurden auf einem Kofler-Mikro-Heizblock bestimmt und sind korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in den analytischen Laboratorien der Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG sowie des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel ausgeführt. Die Äquivalentgewichte und die pK-Werte wurden mit dem Potentiographen E436 und der Einstabmesskette EA1120UX (Metrohm AG, Herisau), die Molekulargewichte mit dem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer, Berlin, bestimmt. Die UV./VIS.-Spektren wurden mit dem Beckman-Gerät DK-2 (λ_{\max} in [nm], (ϵ [l · mol⁻¹ · cm⁻¹)]), die IR.-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Infracord 337 aufgenommen.

3-Phenyl-isothiazol[4,5-d]-v-triazol (4a). Zu einer Lösung von 90 mg (0,51 mmol) 3-Phenyl-5-amino-isothiazol [35] in 8 ml 1N alkoholischer Salzsäure wurden unter Rühren bei RT. 150 mg (0,51 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde die Lösung mit 20 ml 2N NaOH versetzt, 3mal mit je 20 ml Äther ausgezogen (Ätherextrakte wurden verworfen) und mit konz. Salzsäure auf pH 6 gestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und bei 40° i.V. getrocknet: 86 mg (80%), Smp. (Zers.): 224° (aus Äthanol). - UV. (Äthanol): 299 (15400), Schulter bei 290 (14300). - IR. (KBr): N-H assoz. 3120 sst, 2700-2900 sst br.; typische v-Triazolbanden: 1295w, 1273m, 1186m, 1126m, 1110m, 981sst, 950m, 836m br., 735sst, 681sst, 625s.

C ₉ H ₆ N ₄ S	Ber. C 53,45	H 2,99	N 27,70	S 15,85%
(202,3)	Gef. ,, 53,16	,, 3,03	,, 27,26	,, 15,82%

4-Phenyl-6-methyl-pyrazol[3,4-d]-v-triazol (4b). Zu einer Lösung von 1,73 g (10 mmol) 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol in 150 ml wässriger Fluoroborsäure (pH 1,5) wurden bei RT. unter Rühren 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion gegeben. Nach 90 Min. Rühren wurde die klare blassgelbe Lösung mit gesättigter Natriumacetatlösung neutralisiert. Nach einer Stunde wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in 15 ml 2N NaOH gelöst, die Lösung 2mal mit je 4 ml Chloroform ausgezogen (Chloroformextrakte verworfen) und mit Salzsäure neutralisiert. Die farblose Fällung wurde auf einer Glassinternutsche G3 gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei 50° i.V. getrocknet: 1,6 g (80%), Smp. (Zers.) 192° nach Umkristallisation aus Benzol [Smp. (Zers.) 190° (aus Xylol); 208° (aus Benzol) [5]]. - pK-Wert (Methanol/Wasser-Phosphatpuffer 1:1, 25°): 6,44 ± 0,1. - UV. (Methanol/Wasser 1:1): pH 7,0: 237,5 (22400), 288 (10100); pH 1,3: 237 (22100), 293 (8900); pH 12,0: 240 (19700), 283 (17600) [239 (22000), 284 (12000), 400 (80) [5]]. - IR. (KBr): N-H: 3140s, 2800-2900s br.; v-Triazolbanden: 1285m, 1173m, 1132s, 1116m, 978s, 815/828m br., 736sst, 675sst. - ¹H-NMR. [(CD₃)₂SO]: 2,58 (s, 3 H, CH₃); 7,2-8,2 (m, 5 H, Phenylgruppe); 15,6 (br. Signal, NH).

C ₁₀ H ₉ N ₅	Ber. C 60,29	H 4,55	N 35,16%	Mol.-Gew. 199,2
	Gef. ,, 60,04	,, 4,60	,, 35,34%	,, 202 ± 10

1,1'-Diphenyl-3,3'-dimethyl-5,5'-diamino-4,4'-azo-pyrazol (6). Zu einer Lösung von 1,73 g (10 mmol) 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol in 100 ml wässriger Fluoroborsäure (pH 1,5) wurden bei RT. unter Rühren 1,46 g (5 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion gegeben. Nach 2 Std. Rühren wurde mit Natronlauge neutralisiert, das gelbe Produkt auf einer Glassinternutsche G3 gesammelt, mit Wasser gewaschen und i.V. bei 50° getrocknet: 1,45 g (78%), Smp. 282-283°. - UV./VIS. (Dioxan/Wasser 1:1): 410 (27200), Schulter bei 428 (22800), 363 (13700), 270 (21300), 247 (28100). - IR. (KBr): N-H assoz. 3340s, 3245m, 3000-3200s br.; weitere Banden: 1620sst (Schulter bei 1640m), 1265m, 1105m, 1060m, 990m br., 922m, 785m, 580s, 510m.

C ₂₀ H ₂₀ N ₈ (372,4)	Ber. C 64,5	H 5,41	N 30,08%	Gef. C 64,8	H 5,6	N 30,4%
--	-------------	--------	----------	-------------	-------	---------

3-Phenyl-isoxazolo[4,5-d]-v-triazol (4c). Eine Lösung von 0,80 g (5 mmol) 3-Phenyl-5-amino-isoxazol [17] in 100 ml 2,3N alkoholischer Salzsäure wurde unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt, nach einstündigem Rühren (klare blassgelbe Lösung) unter Rühren zu 500 ml Wasser gegossen und mit gesättigter Natrium-acetatlösung auf pH 6 gestellt. Nach halbstündigem Rühren wurden die ausgeschiedenen weissen Kristalle abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in 10 ml 2N Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde filtriert, 2mal mit 5 ml Benzol ausgezogen (Benzolextrakte verworfen) und mit Salzsäure auf pH 6 gestellt. Das ausgefallene Produkt wurde auf einer Glassinternutsche G3 gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei 50° i.V. getrocknet: 0,75 g (81%), Smp. 138° (oberhalb 140° Zers.) (aus Methanol/Wasser 1:2) [Smp. (Zers.) 150° [9]]. - UV. (Äthanol): 266 (15900), [268 (14200) [9]]. - IR. (4000-1350 cm⁻¹ in Poly(chlorotrifluoräthylen)-öl), (1330-460 cm⁻¹ in Paraffinöl): N-H assoz. 3120sst, 2900sst; typische v-Triazol-Banden: 1293m, 1265w, 1160/1167sst, 1126s, 1100w, 970s, 847sst/815s br., 750sst, 729sst, 670sst, 640m. [IR. (Nujol): 3100 cm⁻¹ [9]].

C ₉ H ₆ N ₄ O	Ber. C 58,06	H 3,25	N 30,10%	Mol.-Gew. 186,2
	Gef. „, 57,82	„, 3,33	„, 30,06%	„, 188 ± 4

3,3'-Diphenyl-5,5'-diamino-4,4'-azo-isoxazol (7). 0,80 g (5 mmol) 3-Phenyl-5-amino-isoxazol wurden in 30 ml 0,66N alkoholischer Salzsäure gelöst und unter Rühren bei RT. mit 0,75 g (2,5 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt. Nach 2 Std. Rühren wurde das ausgefallene Produkt auf einer Glassinternutsche G3 gesammelt, mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und bei 50° i.V. getrocknet: 0,6 g (69%), Smp. 174-175° (aus Äthanol). - UV./VIS. (Dioxan/Wasser 1:1): 413 (17000), Schulter 430 (14200), 363 (7500), Schulter 300 (6760), Schulter 272 (8550). - IR. (KBr): N-H 3410s, 3250s, 3200s, 3120s; weitere Banden bei: 1635sst, 1540s, 1510sst, 1370s, 1057w, 970w, 876m, 792m, 637sst, 605m, 475s br.

C ₁₈ H ₁₄ N ₆ O ₂ (346,3)	Ber. C 62,42	H 4,08	N 24,26%	Gef. C 62,30	H 3,29	N 23,87%
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

3-Äthyl-2-[(1-phenyl-v-triazol-4-yl)-imino]-benzthiazolin (8). - a) Eine Lösung von 0,98 g (5 mmol) 1-Phenyl-4-amino-v-triazol-hydrochlorid [36] in 40 ml 0,5N alkoholischer Salzsäure wurde unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt und 3 Std. gerührt. Dann wurde das ausgefallene Produkt auf einer Glassinternutsche gesammelt und aus Äthanol/Wasser 9:1 umkristallisiert. Ausbeute: 1,2 g (75%), Smp. (Zers.) 151°. - UV. (Äthanol): 310 (30100), Schulter 322 (24900). - IR. (KBr): (CH-aromatisch) 3145m, 3060/80w; (CH-aliphatisch) 2970m; typische Banden bei 1133m, 985m, 880s, 752sst, 720m, 690sst.

C ₁₇ H ₁₅ N ₅ S	Ber. C 63,53	H 4,70	N 21,79%	Mol.-Gew. 321,4
	Gef. „, 63,2	„, 4,8	„, 22,2 %	„, 325 ± 15

b) 0,60 g (3,05 mmol) 1-Phenyl-4-amino-v-triazol-hydrochlorid [36] wurden mit 0,90 g (3,18 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in 10 ml Äthanol 30 Min. gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde wie unter a) aufgearbeitet: 0,7 g (71%). Smp., UV.- und IR.-Spektrum sind mit denjenigen des unter a) hergestellten Produktes identisch.

v-Triazolo[4,5-b]-indol (4d). Eine Lösung von 0,82 g (5 mmol) 2-Aminoindol-hydrochlorid [21] [22] in 40 ml Äthanol wurde unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt und nach 2 Std. Rühren i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 30 ml 2N NaOH kurz gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde 3mal mit je 5 ml Chloroform ausgezogen (Chloroformextrakte verworfen), die klare Lösung mit konz. Salzsäure auf pH 6 gestellt, das ausgefallene Produkt auf einer Glasnutsche gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0,45 g (57%), Smp. (Zers.) ca. 170° (aus Äther/Benzol 1:2). - UV. (Äthanol): 302 (3200), 278,5 (15100), 273,5 (15400), 241 (24050). - IR. (KBr): N-H assoz. 3230sst br., 3180sst br., 2930s br.; typische v-Triazolbanden bei: 1316m, 1155s, 1140m Schulter, 1112m, 978/969s, 815s br., 741/722sst, 695w.

C ₈ H ₆ N ₄	Ber. C 60,75	H 3,83	N 35,42%	Mol.-Gew. 158,2
	Gef. „, 60,5	„, 4,0	„, 35,0 %	„, 164 ± 10

5-Amino-v-triazolo[4,5-b]pyridin (4e). Eine Lösung von 0,55 g (5 mmol) 2,6-Diaminopyridin in 50 ml 0,4N alkoholischer Salzsäure wurde unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt und 90 Min. gerührt. Dann wurden 50 ml Äther zugegossen. Nach halbstündigem Rühren wurde das Hydrochlorid abgenutscht, in 15 ml

Wasser gelöst, die Lösung 2mal mit 4 ml Chloroform ausgezogen, mit Natronlauge alkalisch gestellt (pH 9 genügt) und nochmals 2mal mit 4 ml Chloroform ausgezogen (alle Chloroformextrakte verworfen). Die klare, fast farblose alkalische Lösung wurde mit konz. Salzsäure neutralisiert. Der farblose Niederschlag wurde auf einer Glasnutsche gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 0,54 g (80%), Smp. 233–245° (aus Äthanol). - UV. (Äthanol): 314 (11640), 246 (3490) schwache Schulter. - IR. (KBr): N–H: 3460m, 3430m, 3330sst, 3230sst, 3155sst br., 2795s br.; typische *v*-Triazolbanden bei: 1316m, 1253w, 1220sst, 1170m, 1130sst, 1090m, 971/957m, 822/815s, 767/757sst, 695m, 615s.

C₅H₅N₅ (135,1) Ber. C 44,45 H 3,72 N 51,83% Gef. C 44,50 H 3,76 N 51,62%

3-Äthyl-2-(5-amino-pyrido[2,3-d]-*v*-triazolyl)-benzthiazolium-tetrafluorborat (**11**). - a) Zu einer Lösung von 0,55 g (5 mmol) 2,6-Diaminopyridin in 30 ml wässriger Fluoroborsäure (pH 2) wurden bei RT. unter Rühren 1,50 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion gegeben. Nach 3 Std. Rühren wurde das gelbliche Produkt auf einer Glasnutsche G3 gesammelt, mit wässriger Fluoroborsäure (pH 2) gewaschen und i.V. bei 40° getrocknet: 0,20 g (10%), Smp. 218° (gelöst in HCOOH, ausgefällt mit Äthanol). - UV. (HCOOH): 380 (40700), 269 (5800), Schulter bei 400 (32200). - IR. (KBr): N–H: 3410s, 3340m, 3150s br.; typische Banden bei 1670s, 1480sst, 1350s, 1275m, 1000–1150sst br. (BF₄[⊖]), 907sst, 835m, 760s.

C₁₄H₁₃BF₄N₆S Ber. C 43,77 H 3,41 N 21,88 S 8,35%
(384,2) Gef. „ 43,47 „ 3,57 „ 21,57 „ 8,3 %

b) Zu einer Lösung von 0,135 g (1 mmol) 5-Amino-*v*-triazolo[4,5-*b*]pyridin (**4e**) in 5 ml wässriger Fluoroborsäure (pH 2) wurden bei RT. unter Rühren 0,30 g (1,05 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat [37] in einer Portion gegeben. Nach 15 Min. Rühren wurde das ausgefallene Produkt abgenutscht und wie unter a) aufgearbeitet: 0,20 g (52%). Smp., UV.- und IR.-Spektrum sind mit denjenigen des unter a) hergestellten Produktes identisch.

7-Amino-*v*-triazolo[4,5-*d*]pyrimidin (**4f**). 0,733 g (5 mmol) 4,6-Diaminopyrimidin-hydrochlorid wurden unter Zugabe von 1,25 ml 2N NaOH in 50 ml Äthanol gelöst und unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt. Nach 2 Std. Rühren wurde das Äthanol i.V. entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 ml 2N Ammoniak gerührt. Die filtrierte Lösung wurde 2mal mit 20 ml Äther ausgezogen (Ätherextrakte verworfen), unter Zugabe von Aktivkohle erwärmt, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Der farblose Niederschlag wurde auf einer Glasnutsche G3 gesammelt, mit Wasser gut gewaschen und bei 70° i.V. getrocknet: 0,075 g (11%) reines Produkt, identisch mit dem bei [10] [11] beschriebenen (Smp. > 310° [10]; UV. in Wasser; Kation 263 nm, Anion 275 nm [10]). - IR. (KBr): N–N assoz.: 3100sst br., 2800s br.; weitere typische Banden bei 1318sst, 1222s, 1170m, 995s, 928m, 723s, 631m.

5,7-Diamino-*v*-triazolo[4,5-*d*]pyrimidin (**4g**). 0,625 g (5 mmol) 2,4,6-Triaminopyrimidin wurden in 50 ml 0,4N alkoholischer Salzsäure gelöst und unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt. Nach 1 Std. Rühren wurden 50 ml Äther zugegeben. Nach 30 Min. Rühren wurde das auskristallisierte Hydrochlorid des *v*-Triazols **4g** abgenutscht, in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung 2mal mit 4 ml Chloroform ausgezogen; die wässrige Schicht wurde mit 20 ml 2N Ammoniak versetzt und nochmals 2mal mit 6 ml Chloroform ausgezogen (alle Chloroformextrakte verworfen). Die klare ammoniakalische Lösung wurde filtriert und mit CO₂ gesättigt. Der farblose Niederschlag wurde auf einer Glasnutsche G3 gesammelt, mit Wasser gut gewaschen und i.V. bei 70° getrocknet: 0,715 g (95%). Umkristallisation aus Dimethylsulfoxid/Äthanol. Kein Smp., Zers. > 320°. - UV. (a) (CH₃)₂SO, b) Puffer pH 2,2, c) Puffer pH 8,4: a) 288 (9140), b) 252 (11950), Schulter 276 (8900), c) 288 (7620), 249 (5720) [UV. (pH 8,19) 289 (7620), 250 (5720) [27]]. - IR. (KBr): N–H: 3335sst br., 3180sst br., 2800m br., 2650m br.; typische Banden bei: 1308m, 1218m, 1170m, 1080m, 988m, 850m br., 730m, 638m.

C₄H₅N₇ (151,1) Ber. C 31,79 H 3,33 N 64,88% Gef. C 31,56 H 3,37 N 65,05%

p-(*N,N*-Dimethylamino)-benzoldiazonium-tetrafluorborat (**4h**). 0,60 ml (5 mmol) *N,N*-Dimethylanilin wurden in 40 ml Äthanol unter Zugabe von 1 ml ca. 50proz. Fluoroborsäure gelöst und unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt. Nach 1 Std. Rühren wurden die gelben Kristalle auf einer Glasnutsche G3 gesammelt, mit Äthanol und Äther gewaschen und i.V. bei 30° getrocknet: 0,85 g (70%), identisch mit dem bei [30] [38] beschriebenen Produkt.

Naphtho[1,2-d]-v-triazol (4i). Eine Lösung von 0,615 g (5 mmol) 2-Aminonaphthalin in 40 ml 0,4N alkoholischer Salzsäure wurde unter Rühren bei RT. mit 1,5 g (5,1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat in einer Portion versetzt und nach 1 Std. Rühren i.V. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ml 2N Ammoniak gerührt, die Lösung filtriert, 2mal mit je 5 ml Chloroform ausgezogen (Chloroformextrakte verworfen), neutralisiert und das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0,60 g (70%), identisch mit dem bei [7] [8] [39] beschriebenen Produkt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 20. Mitt.: *H. Balli, V. Müller & A. Sezen-Gezgin*, *Helv. 61*, 104 (1978).
- [2] *L. Felder*, Dissertation, Basel 1971.
- [3] *F.R. Benson & W.L. Savell*, 'The Chemistry of the Vicinal Triazoles', *Chemical Reviews 46*, 1 (1950).
- [4] *A. Michaelis & H. Klopstock*, *Liebigs Ann. Chem. 354*, 112 (1907).
- [5] *I.I. Grandberg & B.V. Klyuchko*, *Z. obšč. Chim. 32*, 1898 (1962).
- [6] *I.I. Grandberg, S.V. Tabak & A.N. Kost*, *Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR, 1966*, 85 [*Chem. Abstr. 64*, 19381 a (1966)].
- [7] *O. Diels*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 54*, 213 (1921).
- [8] *H. Sieper, A. Thie & H. Blankenburg*, *Chem. Ber. 100*, 1646 (1967).
- [9] *G. Desimoni & G. Minoli*, *Tetrahedron 26*, 1393 (1970).
- [10] *R.O. Roblin Jr., J.O. Lampen, J.P. English, Q.P. Cole & J.R. Vaughan Jr.*, *J. Amer. chem. Soc. 67*, 290 (1945).
- [11] *H. Ballweg*, *Liebigs Ann. Chem. 657*, 141 (1962); *A. Albert & K. Tratt*, *J. chem. Soc. (C) 1968*, 344.
- [12] *A. Albert*, *J. chem. Soc. (C) 1969*, 152.
- [13] *H. Balli, R. Löw, V. Müller, H. Rempfler & A. Sezen-Gezgin*, *Helv. 61*, 97 (1978).
- [14] *J.-P. Anselme & W. Fischer*, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 5284 (1967); *Tetrahedron 25*, 855 (1969).
- [15] *J. Goerdeler & H.W. Pohland*, *Chem. Ber. 94*, 2950 (1961).
- [16] *G. Lamm*, Diplomarbeit, Marburg 1968.
- [17] *A. Obrégia*, *Liebigs Ann. Chem. 266*, 329 (1891).
- [18] *C. Musante*, *Gazz. chim. ital. 73*, 366 (1943).
- [19] *E. Mohr*, *J. prakt. Chem. [2] 79*, 1, 27, 39 (1909).
- [20] *G. Desimoni & G. Minoli*, *Tetrahedron 24*, 4907 (1968).
- [21] *R. Pschorr & G. Hoppe*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 43*, 2543 (1910).
- [22] *J. Keberle & K. Hoffmann*, *Helv. 39*, 116 (1956).
- [23] *A.E. Tschitschibabin & B. Rasorenov*, *Ž. fiz.-chem. Soc. (russ.) 47*, 1286 (1915).
- [24] *A.E. Tschitschibabin & I.L. Knunjanz*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 61*, 2215 (1928).
- [25] *H. Graboyes*, *Diss. Abstr. 17*, 2418 (1957); *H. Graboyes & A.R. Day*, *J. Amer. chem. Soc. 79*, 6421 (1957).
- [26] *M. Polonovski & M. Pesson*, *Bull. Soc. chim. France 15*, 688 (1948).
- [27] *L.F. Cavaliere, A. Bendich, J.F. Tinker & G.B. Brown*, *J. Amer. chem. Soc. 70*, 3875 (1948).
- [28] *V. Beránek & M. Večeřa*, *Coll. czech. chem. Comm. 34*, 2753 (1969).
- [29] *J.M. Tedder & H.P. Patel*, *J. chem. Soc. 1963*, 4889.
- [30] *C. Sellers & H. Suschitzky*, *J. chem. Soc. 1965*, 6186.
- [31] *H. Zollinger*, *Helv. 36*, 1730 (1953).
- [32] *H. Balli, B. Helrung & A. Kneubühler-Hof*, *Helv. 57*, 2276 (1974).
- [33] *R.G. Pearson*, 'Hard and Soft Acids and Bases', *Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg 1973*.
- [34] *H. Balli*, *Helv. 57*, 1912 (1974).
- [35] *M. Béringer, H. Erlenmeyer & B. Prijs*, *Helv. 49*, 2466 (1966).
- [36] *Franz. Patent 1389779 (Suisse Appl. 14.3.63)* [*Chem. Abstr. 63*, P7019b (1965)].
- [37] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem. 647*, 1 (1961).
- [38] *R.H. Nuttall, E.R. Roberts & D.W.A. Sharp*, *Spectrochimica Acta 17*, 947 (1961); *M. Sukigara & S. Kikuchi*, *Bull. chem. Soc. Japan 40*, 1077 (1967).
- [39] *E. Baltazzi*, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 231*, 156 (1950).