

7. Azidiniumsalze

19. Mitteilung [1]

Einführung der Diazogruppe in reaktive Methylenverbindungen mit Azidiniumsalzen

von Heinz Balli, Richard Löw¹⁾, Volkmar Müller²⁾,
Hermann Rempfler³⁾ und Ayten Sezen-Gezgin

Institut für Farbenchemie der Universität Basel
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

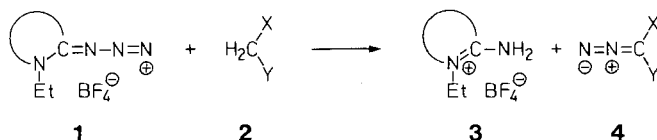
(31.X.77)

Diazo-Group Transfer to Active Methylene Compounds Using Azidinium Salts

Zusammenfassung

Die Synthese von Diazoverbindungen durch Diazogruppenübertragungen auf durch Carbonyl-, Cyan- und Nitro-Gruppen aktivierte Methylenverbindungen mit den Azidiniumsalzen 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat und 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat wird beschrieben.

Polarisierte organische Azide – insbesondere Tosylazid – sind eingehend auf ihre Fähigkeit zur Diazogruppenübertragung untersucht worden [5] [6]. Wir berichten hier über die Möglichkeit, heterocyclische Azidiniumsalze **1** [7] als hochreaktive Diazogruppenüberträger einzusetzen, die schon bei Raumtemperatur unter schonenden Bedingungen (pH 2–8) reaktive Methylenverbindungen **2** [6] [8] und andere Substrate [6] [9] in Diazoverbindungen **4** überführen. Diese Methode wird vorteilhaft bei Einsatz bzw. Herstellung von temperatur- und alkaliempfindlichen Methylenverbindungen bzw. Diazoverbindungen angewandt werden können.



Die in der vorliegenden Untersuchung eingesetzten Methylenverbindungen **2** figurieren (nebst den erhaltenen Diazoverbindungen **4**) in der *Tabelle*; sie wurden

- 1) Aus der Diplomarbeit R. Löw [2].
2) Aus der Diplomarbeit V. Müller [3].
3) Aus der Dissertation H. Rempfler [4].

unter den Gesichtspunkten des Vergleichs mit der Reaktivität von Tosylazid als Diazogruppenüberträger [5] [6] und der Variation der aktivierenden funktionellen Gruppen (X, Y) ausgewählt.

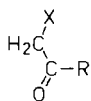
Tabelle. Diazoverbindungen aus reaktiven Methylenverbindungen durch Diazogruppenübertragung

Methylenverbindung	Diazoverbindung	Ausbeute (%) mit Diazogruppenüberträger	
		Tosylazid	Azidiniumsalz
5,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (2a) (Dimedon)	2-Diazo-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (4a)	73 [10]	77
Indan-1,3-dion (2b)	2-Diazo-indan-1,3-dion (4b)	80-85 [11]	84
2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (2c)	2,2-Dimethyl-5-diazo-1,3-dioxan-4,6-dion (4c)	53 [10]	46
Malonsäurediäthylester (2d)	Diazomalonsäurediäthylester (4d)	75 [12]	89
Dibenzoylmethan (2e)	1-Diazo-1,1-dibenzoylmethan (4e)	70 [12]	80
3-Oxo-2,3-dihydro-(benzo[b]thiophen)-1,1-dioxid (2f)	2-Diazo-3-oxo-2,3-dihydro-(benzo[b]thiophen)-1,1-dioxid (4f)	(45-60) ^{a)} [13]	68
2-Cyanmethyl-pyridin (2g)	[4-Cyano-[1,2,3]triazolo-[1,5-a]pyridin] (4g)	-	79
4-Cyanmethyl-pyridin (2h)	Pyrid-4-yl-diazoacetonitril (4h)	-	(78)
Cyanmethyl-phenyl-sulfon (2i)	Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril (4i)	-	55
Cyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester (2j)	Diazo-cyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester (4j)	-	(20)
Cyanacetamid (2k)	Diazo-cyanacetamid (4k)	-	(12)
Cyanaceton (2l)	<i>a</i> -Diazo- <i>a</i> -cyan-aceton (4l)	-	51
Cyanessigsäure-äthylester (2m)	Diazo-cyanessigsäure-äthylester (4m)	0 [5]	(73)
<i>ω</i> -Cyanacetophenon (2n)	<i>ω</i> -Diazo- <i>ω</i> -cyan-acetophenon (4n)	0 [5]	88
Nitroessigsäuremethylester (2o)	Diazo-nitro-essigsäure-methylester (4o)	-	18 [14]
<i>ω</i> -Nitroacetophenon (2p)	<i>ω</i> -Diazo- <i>ω</i> -nitro-acetophenon (4p)	-	23 [14]

a) Unter Berücksichtigung der Zwischenproduktausbeuten.

b) Werte in Klammern (Rohproduktausbeute).

Carbonyl-aktivierte Methylenverbindungen 5. Die Übertragung der Diazogruppe mit Azidiniumsalz auf 1,3-Diketone (2a, b, d) und Malonsäureester (2c, d) gelingt problemlos ohne pH-Pufferung in Wasser oder Methanol/Wasser bei 40-70°. Die Ausbeuten an Diazoverbindungen sind mit den aus der Tosylazid-Methode [5] erhaltenen vergleichbar (s. Tabelle). Die Überführung von 3-Oxo-2,3-dihydro-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (2f) in die Diazoverbindung 4f mit Hilfe



5

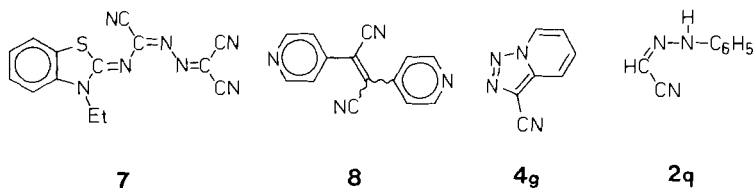


6

der Tosylazid-Methode erfordert die Isolierung und Weiterverarbeitung von Zwischenprodukten [13]. Demgegenüber liefert die Azidiniumsalz-Methode die Diazoverbindung **4f** direkt, da unter den gewählten pH-Bedingungen die unerwünschte Azokupplung mit der Ausgangskomponente **2f** unterbleibt.

Cyan-aktivierte Methylenverbindungen 6. Die Diazogruppenübertragung auf cyanaktivierte Methylenverbindungen **6** war erfolgreich bei: $X = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{PO}(\text{OEt})_2$, COOEt , CONH_2 , COC_6H_5 , COCH_3 , 2-Pyridyl, 4-Pyridyl. Die entsprechenden Diazoverbindungen (bzw. ein Folgeprodukt) konnten analysenrein oder in Form der Triphenylphosphinaddukte isoliert werden (vgl. *Tabelle*). *a*-Cyan-*a*-diazoverbindungen sind zumeist licht- und wärmeempfindlich.

Im Falle der Substrate **6** ($X = \text{CN}$, 2- und 4-Pyridyl, Benzolazo) wurden Folgereaktionen der Diazogruppenübertragung beobachtet. Diazomalodinitril [15] ist weder nach der Tosylazid-Methode [5] noch durch Diazogruppenübertragung mit Azidiniumsalzen herstellbar. Beim Einsatz von Malodinitril entsteht mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat die Verbindung **7**, vermutlich durch Reaktion der Austrittsgruppe 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin mit dem aus der Thermolyse von intermediärem Diazomalodinitril entstandenen Tetracyano-2,3-diaza-1,3-butadien. Die Synthese von Pyrid-4-yl-diazoacetonitril (**4h**) erfordert die angegebenen Bedingungen. Bei höherer Reaktionstemperatur und Säurezusatz bildet sich dagegen aus einer Folgereaktion (*E/Z?*)-*a,a'*-Dicyano-4,4'-diazastilben (**8**).



Die Diazogruppenübertragung auf Pyrid-2-yl-acetonitril (**2g**) führt über die intermediäre Diazoverbindung durch den bekannten Ringschluss [16] zu 4-Cyano-[1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyridin (**4g**). Folgereaktionen beobachtet man auch beim Versuch der Diazogruppenübertragung auf Glyoxalsäurenitril-phenylhydrazon (**2q**). Erwartet wurden Benzolazo-cyano-diazomethan bzw. 5-Cyano-2-phenyl-tetrazol [17]. In geringer Ausbeute (7%) entstand dagegen 1-Benzolazo-2-(3-äthyl-benzthiazolin(2)imino)-1,2-dicyano-äthen.

Erfolglos blieben Diazogruppenübertragungsversuche auf Cyanmethyl-diphenylphosphinoxid, *p*-Nitrobenzylcyanid, Cyanessigsäure und Cyanmethyl-triphenylphosphoniumchlorid.

Nitro-aktivierte Methylenverbindungen. Die Diazogruppenübertragung gelingt auf Nitroessigsäuremethylester und ω -Nitroacetophenon [14]. Im Falle von Nitroacetone, Tosylnitromethan, Nitroacetanilid und Nitroessigsäure entstanden die entsprechenden Diazoverbindungen, konnten aber nur infrarot-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Erfolglos blieben Diazogruppenübertragungsversuche auf Phenylnitromethan, Nitroacetonitril, *p*-Nitrophenylnitromethan und Nitromethan.

Wir danken den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* (BRD) für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. sind auf einem *Kofler*-Mikroheiztisch bestimmt und korrigiert. Die Elementaranalysen wurden von der Firma *Ilse Beetz*, Mikroanalytisches Laboratorium, Kronach/Ofr (BRD), und den analytischen Abteilungen der Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, ausgeführt.

2-Diazo-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (4a). Die Suspension von 1,40 g (10 mmol) Dimedon in 30 ml Wasser von 70° wird mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat [7] versetzt, 10 Min. gerührt bis die Lösung klar (gelb) geworden ist, filtriert und 3mal mit Benzol extrahiert. Das Benzol wird abgezogen und das Rohprodukt (ca. 90%) aus 80-90 ml Petroläther (Sdp. 70-80°) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert: 1,28 g (77% d.Th.); Smp. 105-106° (106-108° [10]).

2-Diazo-indan-1,3-dion (4b). Die Lösung von 1,46 g (10 mmol) Indan-1,3-dion in 50 ml Methanol/Wasser 1:1 wird bei 40° unter Rühren mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, 30 Min. gerührt, auf 10-15° abgekühlt, die gelben bis braunen Kristalle abfiltriert und sparsam mit eiskaltem Methanol gewaschen: 1,46 g (85%), Smp. 143-146°. Nach Umkristallisation aus Äthanol oder Äthanol/Wasser gelbe Nadeln, Smp. 148-149° (149° [11]).

2,2-Dimethyl-5-diazo-1,3-dioxan-4,6-dion (4c). Eine Mischung aus 1,44 g (10 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion und 2,36 g (10 mmol) 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat [7] in 30 ml Wasser/5 ml Äthanol wird 30 Min. bei 30° gerührt, 4 Std. im Kühlschrank stengelassen und das Produkt abfiltriert. Aus der Mutterlauge wird durch Extraktion mit Äther eine weitere Fraktion gewonnen: total 0,90 g (53%); nach Umkristallisation aus Äthanol 0,78 g (46%), Smp. 93-94° (92-93° [10]).

Diazomalonsäurediäthylester (4d). Die Mischung aus 1,60 g (10 mmol) Malonsäure-diäthylester und 2,36 g (10 mmol) 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat in 30 ml Äthanol/Wasser 1:1 wird bei 40° unter Rühren mit 2 ml 2N Natriumacetat versetzt, nach 15 Min. bei 30°/12 Torr das Äthanol abgezogen, der Rückstand mit Äther extrahiert, die Ätherphase getrocknet und eingedampft und der Rückstand chromatographiert (80 g Kieselgel, Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff 3:1): 1,64 g (88%). - n_D^{25} : 1,4605 (1,4600 [18]). - UV. (Cyclohexan): 250 (7510) (251 (7300) [12]).

1-Diazo-1,1-dibenzoyl-methan (4e). 1,12 g (5 mmol) Dibenzoylmethan und 1,18 g (5 mmol) 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat werden in 30 ml Methanol suspendiert und 15 Min. bei 45-50° gerührt. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht wird das Produkt abgesaugt. Aus der Mutterlauge wird durch Einengen eine weitere Fraktion gewonnen. Umkristallisation aus Äthanol: 1,00 g (80%), Smp. 105-107° (107° [12]).

2-Diazo-3-oxo-2,3-dihydro-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (4f). Die Lösung von 1,82 g (10 mmol) 3-Oxo-2,3-dihydro-(benzo[b]thiophen)-1,1-dioxid [13] in 40 ml heissem Methanol wird auf 50° abgekühlt und unter Rühren mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat [7] und 1 ml 2N Natriumacetat versetzt. Nach 30 Min. wird abgekühlt und nach einiger Zeit die ausgefallenen Kristalle abgenutscht: 1,42 g (68%), Smp. 191-193° (192-193° [13]) aus Eisessig.

4-Cyano-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin (4g). Zu 1,18 g (10 mmol) 2-Cyanmethyl-pyridin [19] in 30 ml Wasser und 15 ml Methanol werden 1 Tropfen konz. Schwefelsäure, danach 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat gegeben. Nach 45 Min. Rühren bei 25° wird das Gemisch auf -15° abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet: 1,22 g (84%) Rohprodukt, das nach der Reinigung auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform 1,14 g (79%) Reinsubstanz vom Smp. 146° ergibt. - IR. (KBr): 3100-3000 cm^{-1} (C-H arom.), 2240 cm^{-1} (C≡N).

C₇H₄N₄ (144,1) Ber. C 58,3 H 2,8 N 38,9% Gef. C 58,6 H 3,0 N 38,8%

Pyrid-4-yl-diazoacetoneitril (4h). Eine Lösung von 1,18 g (10 mmol) 4-Cyanmethyl-pyridin [19] in 30 ml Wasser und 30 ml Methanol wird im abgedunkelten Gefäß auf -5° abgekühlt, mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, 45 Min. bei 0° bis $+5^{\circ}$ gerührt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird i.V. im Bad von höchstens 35° abgedampft und der Rückstand sofort auf eine Kieselgelsäule (50 g) aufgetragen. Chloroform eluiert 1,13 g (78%) fast reines Produkt, das nach Umkristallisation aus Chloroform ganz rein ist. Sehr wärme- und lichtempfindlich. Zers. ab 95° unter Grünfärbung und Sublimation farbloser Kristalle. - IR. (CH_2Cl_2): 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2095 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4$ (144,1) Ber. C 58,33 H 2,80 N 38,87% Gef. C 58,96 H 2,80 N 37,83%

Pyrid-4-yl-glyoxalsäurenitril-triphenylphosphazin. Aus **4h** mit Triphenylphosphin in Petroläther: Zers. bei 186 – 190° (aus Benzol/Petroläther).

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{P}$ (406,4) Ber. C 73,8 H 4,7 N 13,8% Gef. C 73,6 H 4,9 N 13,8%

Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril (4i). 1,81 g (10 mmol) Cyanmethyl-phenylsulfon [20] werden in 50 ml Äthanol und 50 ml 0,1M Zitronensäurepuffer (pH 4) bei 50° gelöst und mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt. Nach 15 Min. Rühren bei 50° wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Extrakt i.V. eingengt und auf eine Kieselgelsäule (150 g) aufgetragen. Benzol/Chloroform 1:1 eluiert in der ersten Fraktion 1,14 g (55%). Umkristallisation aus Äther ergibt analysenreines **4i**, Zers. bei 103 – 108° . - IR. (CH_2Cl_2): 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2130 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$), 1360 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$), 1165 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (207,2) Ber. C 46,38 H 2,43 N 20,28% Gef. C 46,29 H 2,50 N 20,57%

Phenylsulfonyl-glyoxalsäurenitril-triphenylphosphazin. Aus **4i** und Triphenylphosphin in Äther: Zers. bei 181 – 185° (aus Benzol/Äther).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (469,5) Ber. C 66,50 H 4,29 N 8,99% Gef. C 66,53 H 4,31 N 9,04%

Diazo-cyanmethyl-phosphonsäurediäthylester (4j). Eine Lösung von 1,77 g (10 mmol) Cyanmethyl-phosphonsäurediäthylester [21] in 50 ml Wasser und 50 ml Äthanol wird mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, 45 Min. mittels verd. NaOH-Lösung bei pH 6,5–7 gehalten und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet, i.V. eingedampft und der Rückstand auf einer Kieselgelsäule (70 g) mit Benzol/Chloroform 2:1 chromatographiert: 0,41 g (20%) fast reines **4j** als gelbe, licht- und wärmeempfindliche Flüssigkeit. Für die Analyse wird nochmals über eine Kieselgelsäule gereinigt. - IR. (CH_2Cl_2): 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2130 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (203,1) Ber. C 35,4 H 4,9 N 20,7% Gef. C 34,7 H 5,1 N 18,4%

Cyanformyl-phosphonsäurediäthylester-triphenylphosphazin. Aus **4j** und Triphenylphosphin in Äther: Zers. bei 111 – 113° (aus Benzol/Äther).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (465,4) Ber. C 61,92 H 5,42 N 9,03% Gef. C 62,15 H 5,36 N 8,74%

Diazo-cyanacetamid (4k). Eine Lösung von 0,84 g (10 mmol) Cyanacetamid in 20 ml Wasser und 40 ml Methanol wird mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt und nach 1 Std. Rühren bei pH 5–5,5 mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und i.V. abgedampft. Der Rückstand wird in Chloroform mit Aktivkohle geschüttelt und aus Chloroform umkristallisiert: 0,14 g (12%) leicht gelbe, licht- und wärmeempfindliche Kristalle, Zers. bei 114 – 120° . - IR. (CH_2Cl_2): 3520 , 3430 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1695 cm^{-1} (Amid-I-Bande), 1590 cm^{-1} (Amid-II-Bande), 2140 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}$ (110,0) Ber. C 32,73 H 1,83 N 50,90% Gef. C 33,19 H 1,84 N 49,66%

Cynglyoxalsäureamid-triphenylphosphazin. Aus **4k** mit Triphenylphosphin in Äther: Zers. bei 225 – 227° (aus Chloroform/Äther).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OP}$ (373,4) Ber. C 67,7 H 4,6 N 15,0% Gef. C 67,6 H 4,5 N 14,5%

a-Diazo-a-cyan-aceton (**4l**). 1,27 g (10 mmol) Cyanacetessigsäure werden in 20 ml Wasser gelöst. Nach 30 Min. ist die Bildung von Cyanaceton unter CO₂-Abspaltung beendet. Nach Zugabe von 40 ml Äthanol und 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat wird das Gemisch nach 30 Min. Rühren mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase mit Natriumsulfat getrocknet und i.V. eingedampft. Die Trennung des Rückstandes auf einer Kieselgelsäule (40 g) mit Chloroform ergibt 0,56 g (51%) fast reines **4l** als leicht gelbe Flüssigkeit. Tieftemperaturkristallisation aus Äther führt zu analysenreinem Produkt vom Smp. ~10°. - IR. (CH₂Cl₂): 2240 cm⁻¹ (C≡N), 2140 cm⁻¹ (N=N), 1685 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 2,35 (s, CH₃).

C₄H₃N₃O (109,1) Ber. C 44,0 H 2,8 N 38,5% Gef. C 43,7 H 2,9 N 38,7%

Diazo-cyanessigsäure-äthylester (**4m**). Zu 1,13 g (10 mmol) Cyanessigsäure-äthylester in 15 ml Äthanol und 15 ml Phosphatpuffer pH 6,88 nach Bates gibt man 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat, erwärmt die Suspension auf 40° und schüttelt nach 20 Min. mit Äther aus. Die Trennung des Ätherextraktes auf einer Kieselgelsäule (50 g) mit Benzol/Chloroform 1:1 ergibt 1,02 g (73%) fast reines **4m** als gelbe, licht- und wärmeempfindliche Flüssigkeit. Zur Analyse wird sie in das Phosphazin übergeführt. - IR. (CH₂Cl₂): 2235 cm⁻¹ (C≡N), 2140 cm⁻¹ (N=N), 1730 cm⁻¹ (C=O).

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-triphenylphosphazin. Aus **4m** mit Triphenylphosphin in Äther: Zers. bei 163-170° (aus Benzol/Äther).

C₂₃H₂₀N₃O₂P (401,4) Ber. C 68,82 H 5,02 N 10,47% Gef. C 68,49 H 4,90 N 10,62%

ω-Diazo-ω-cyan-acetophenon (**4n**). In eine Lösung von 1,45 g (10 mmol) ω-Cyanacetophenon in 35 ml Methanol/Wasser 1:1 in abgedunkeltem Gefäß wurden unter gutem Rühren bei 0-5° 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat eingetragen, nach 1 Std. Stehen bei 0° der braunrote Niederschlag abfiltriert und mit wenig Methanol nachgewaschen. Extraktion des Filtrats mit Chloroform liefert noch etwas Produkt: total 1,51 g (88%), Smp. 42-45°. Aus Benzol/Petroläther gelbliche Kristalle, Smp. 47-48°.

C₉H₅N₃O (171,2) Ber. C 63,15 H 2,95 N 24,95% Gef. C 62,97 H 2,93 N 24,76%

1,1,4-Tricyano-4-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2,3-diaza-butadien-1,3 (**7**). Eine Lösung von 0,66 g (10 mmol) Malodinitril in 40 ml Methanol und 20 ml Wasser wird mit verd. Schwefelsäure auf pH 2,5 eingestellt und nach der Zugabe von 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat 2 Std. bei RT. gerührt. Der orange Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet: 0,63 g (41%) leicht verunreinigtes Produkt, das durch Umkristallisation aus Benzol analysenrein wird; Zers. bei 223-225°. - IR. (KBr): 2230 cm⁻¹ (C≡N), 1595 cm⁻¹ (aromat. C=C Schwingung). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 1,55 (t, J = 7 Hz); 4,75 (qa, J = 7 Hz); 7,5-8,1 (m).

C₁₄H₉N₇S Ber. C 54,7 H 2,9 N 31,9 S 10,4% Mol.-Gew. 307,3
Gef. „ 54,7 „ 2,9 „ 32,1 „ 10,6% „ 309 (CHCl₃)

α,α'-Dicyano-4,4'-diaza-stilben (**8**). Eine Lösung von 1,18 g (10 mmol) 4-Cyanmethyl-pyridin [19] in 30 ml Wasser und 30 ml Methanol wird mit verd. Schwefelsäure auf pH 3-4 eingestellt und nach Zugabe von 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat 30 Min. bei 25-30° gerührt. Abkühlen auf 0° vervollständigt die Fällung. Der Niederschlag (0,6-0,8 g, 50-70%) wird durch Schütteln mit Aktivkohle in Chloroform und Umkristallisieren aus Chloroform rein erhalten, Smp. 232°. - IR. (KBr): 2220 cm⁻¹ (C≡N), 1585, 1540, 1490 cm⁻¹.

C₁₄H₈N₄ (232,2) Ber. C 72,39 H 3,48 N 24,13% Gef. C 72,24 H 3,57 N 24,15%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 18. Mitteilung: *H. Balli & R. Löw*, *Helv.* 59, 155 (1976).
- [2] *R. Löw*, Diplomarbeit, Universität Marburg 1967.
- [3] *V. Müller*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Karlsruhe 1963.
- [4] *H. Rempfler*, Dissertation Universität Basel 1970.
- [5] *M. Regitz*, *Angew. Chem.* 79, 786 (1967).
- [6] *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck & H. Schwall*, «Methoden der Organ. Chemie» (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 496–516, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968.
- [7] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
- [8] *H. Balli & V. Müller*, *Angew. Chem.* 76, 573 (1964).
- [9] *W. Ried & H. Mengler*, «Fortschritte der chemischen Forschung», Bd. 5/1, S. 14, Springer-Verlag 1965; *H. Balli & R. Gipp*, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 133 (1966).
- [10] *M. Regitz & D. Stadler*, *Liebigs Ann. Chem.* 687, 214 (1965).
- [11] *M. Regitz, B. Eistert & Mitarb.*, *Liebigs Ann. Chem.* 690, 125 (1965).
- [12] *M. Regitz & A. Liedhegener*, *Chem. Ber.* 99, 3128 (1966).
- [13] *M. Regitz*, *Chem. Ber.* 98, 36 (1965).
- [14] *H. Balli & R. Löw*, *Tetrahedron Letters* 1966, 5821.
- [15] *E. Ciganek*, *J. org. Chemistry* 35, 862 (1970).
- [16] *J. Boyer, R. Borgers, L. Wolford*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 678 (1957); *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* 97, 3493 (1964).
- [17] *J. Bladin*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1544, 2907 (1885); 19, 2598 (1886).
- [18] *W. von E. Doering & L. H. Knox*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1989 (1961).
- [19] *W. Schulze*, *J. prakt. Chem.* 19, 91 (1963).
- [20] *R. Dijkstra & H. Backer*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 73, 569 (1954).
- [21] *W. Stütz & H. Pommer*, DP. 1108208 (7.12.1961), *BASF*.