

66. Azidiniumsalze

22. Mitteilung [1]

Über 3-Äthyl-2-tetrazo-6-X-benzo [d]thiazoline und ihre Reaktivität: Ein Beitrag zur Chemie nucleophiler Carbene

von Heinz Balli¹⁾, Heinrich Grüner²⁾, Rudolf Maul³⁾ und Horst Schepp⁴⁾

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

Organisch-chemisches Institut der TH Karlsruhe

Institut für physikalische Chemie der Universität Marburg

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

(27.1.81)

3-Ethyl-2-tetrazo-6-X-benzo[d]thiazolines and Their Reactivity: A Contribution to the Chemistry of Nucleophilic Carbenes

Summary

The synthesis of 3-ethyl-2-tetrazo-6-X-benzo[d]thiazolines **3** - a new class of azohomologous diazo compounds - by addition of azide ions to azidinium salts **4** is described, their structure and some of their reactions are discussed. The thermolysis of **3** at *ca.* 270 K in DMFA or THF generates nucleophilic carbenes **1**, whose trapping by electrophilic compounds such as **3**, **4**, diazonium salts, diazo compounds, methanol, sulfur and tetracyanoethylene could be studied. Direct dimerisation of **1** to **2** (without acid/base catalysis) could not be found, as demonstrated by the behavior of **1e**.

1. Problemstellung. - Die Chemie nucleophiler Carbene des Typs **1** (vgl. *Schema 1*) war längere Zeit umstritten [5-13]. Dies gilt besonders für den Mechanismus der Dimerenbildung (**2** aus **1**) [8] [11] [13] und die Reaktivität der Dimeren **2** [5] [6] [8] [12]. Die grundlegenden Untersuchungen von *Quast & Hünig* [12] [13] brachten hinreichende Erkenntnisse, um zwischen der Reaktivität nucleophiler Carbene **1** und ihrer Dimeren **2** unterscheiden zu können. In der vorliegenden Arbeit wird mit der Synthese und Thermolyse von Tetrazoverbindungen **3** [9] [14] [15] eine neue Quelle nucleophiler Carbene vorgestellt. Die aus **3** erzeugten Carbene **1** werden hinsichtlich ihrer Reaktionen mit elektrophilen Partnern untersucht.

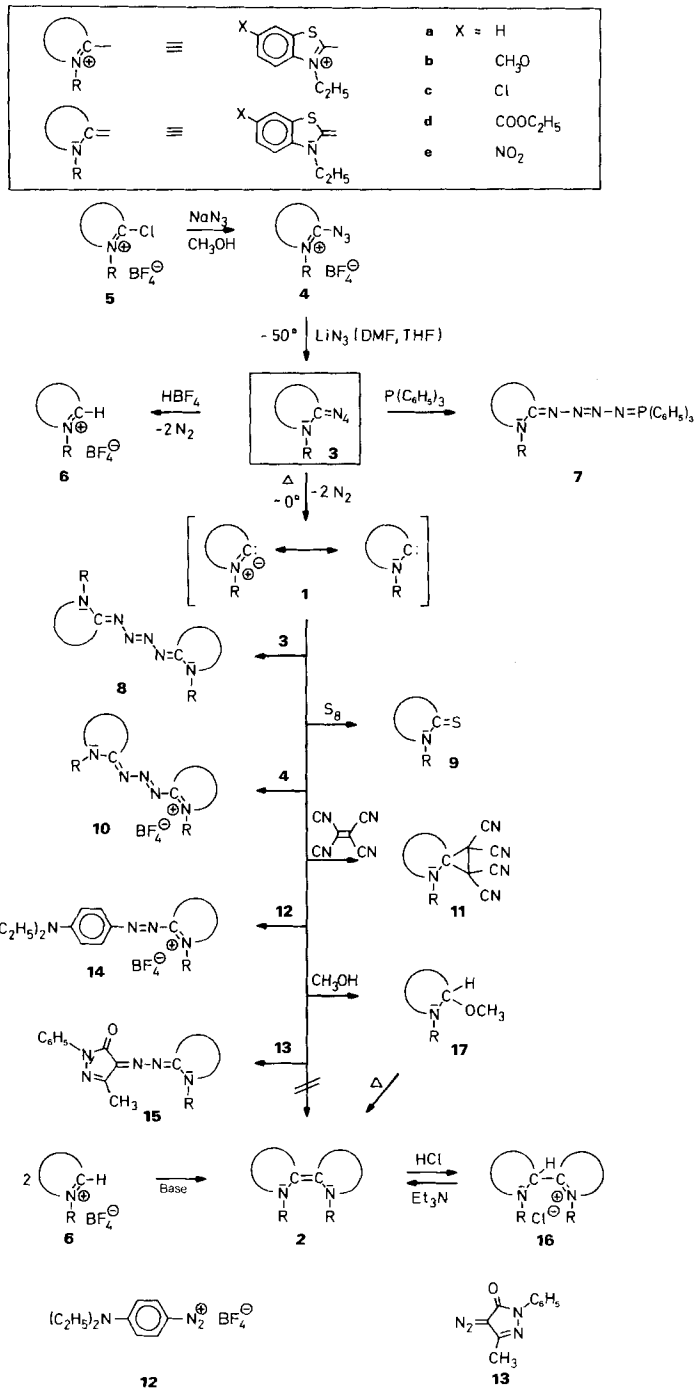
¹⁾ Korrespondenzautor, Universität Basel.

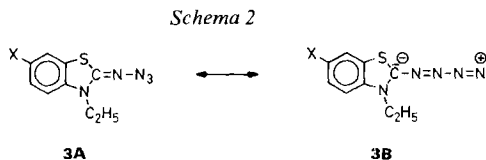
²⁾ Aus der Diplomarbeit von *H. G.* [2].

³⁾ Aus der Dissertation von *R. M.* [3].

⁴⁾ Aus der Diplomarbeit von *H. Sch.* [4].

Schema 1





Ausserdem soll ein Beitrag zur Lösung der Frage einer direkten Carben-Dimerisierung geleistet werden.

2. Synthese der Tetrazobenzothiazoline 3. - Unmittelbare Vorstufen der nucleophilen Carbene **1**, die 3-Äthyl-2-tetrazo-6-X-benzo[d]thiazoline **3**, sind durch Azid-Addition an Azidiniumsalze **4** [14] [16-19] zugänglich, wie schon für **3a** gezeigt wurde [15]. Da Azidiniumsalze oft über die chloresubstituierten Quartärsalze **5** hergestellt werden [18], ist auch der Weg **5** → **4** → **3** unter Umgehung einer Isolierung von **4** begehbar. In den Fällen **3a-c** wurden Lösungen der Substanzen in Dimethylformamid und Tetrahydrofuran erhalten und charakterisiert. Die Tetrazoverbindungen **3d** und **3e** konnten bei <250 K als sehr explosive Substanzen isoliert und weiter zur Reaktion gebracht werden.

Aus dem bei 220 K in DMF registrierten IR.-Spektrum von **3a** geht eindeutig die Tetrazo-Teilstruktur durch das Vorliegen einer Bande bei 2080 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{N}_3}(\text{LiN}_3) = 2060 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{N}_3}(\mathbf{4a}) = 2154 \text{ cm}^{-1}$) hervor. Sie verschwindet bei Raumtemperatur aufgrund der Zersetzung von **3a**. Eine alternative 5H-Tetrazol-Teilstruktur für **3a** kann daher ausgeschlossen werden.

Die Tetrazobenzothiazoline **3** können als Hybridmolekeln aus Azidoimininen **3A** und azohomologen Diazoverbindungen **3B** betrachtet werden (Schema 2).

Die Verbindungen **3a-e** reagieren mit stärkeren Säuren (HBF_4 , HClO_4 , CCl_3COOH) unter Stickstoffeliminierung schon bei 240 K sehr heftig zu den Salzen **6a-e**. Durch schwächere Elektrophile (Azidiniumsalze, Diazoniumsalze, Diazoverbindungen, Essigsäure) werden sie bei dieser Temperatur nicht angegriffen. Das Tetrazobenzothiazolin **3a** zeigt neben der nucleophilen Reaktivität gegenüber dem Lyonium-Ion auch elektrophile Eigenschaften, z. B. in der Addition von Triphenylphosphin zum (1-Triazeno)iminophosphoran **7a** unter Erhaltung der N_4 -Kette.

3. Thermolyse der Tetrazobenzothiazoline 3. - Lösungen der Tetrazobenzothiazoline **3a-e** in Dimethylformamid, Tetrahydrofuran oder Methanol sind bei tiefen Temperaturen (<240 K) über längere Zeit stabil. Die Stabilität steigt an mit dem (-I)- und (-M)-Effekt des Substituenten X. Bei Temperaturen zwischen 250 K und 270 K ist die Zersetzung der Tetrazoverbindungen unter Stickstoffent-

Tabelle. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Thermolyse von **3a** in DMF ($[\mathbf{3a}]_0 = (1-2) \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{N}_2]_{\infty} = 91-102\%$)

T [K]	272,5	267,5	263,0	259,0	253,1
k_T [s^{-1}] · 10^4	48,3	25,1	13,1	7,71	3,15
$t_{1/2}$ [s]	144	276	529	897	2200
$A = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ [s}^{-1}\text{]}$					$E_a = 80,7 \text{ kJ/mol}$

wicklung merklich schnell. Eine reaktionskinetische Untersuchung der Thermolyse von **3a** in Dimethylformamid durch volumetrische Stickstoffmessung im Temperaturbereich 253–272,5 K ergab eine Reaktion 1. Ordnung in **3a** mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_T und Aktivierungsparametern der *Tabelle* [3].

Die Zersetzungsreaktion von **3a** wird durch stärkere Säuren beschleunigt. Sie gehorcht dann folgender Gleichung:

$$k_{\text{exp}} = k_T + k_{\text{HClO}_4} [\text{HClO}_4]$$

$$\text{mit } k_{\text{HClO}_4} = 1,25 \cdot 10^{-1} [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}] \text{ und } k_T = 2,3 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

in DMF bei 236,9 K.

Ein Zusatz von Wasser bis zu 1 mol/l hat innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante. Produkte der Thermolyse von **3a** sind bei Anwesenheit stärkerer Säuren die Salze **6a** (mit den entsprechenden Anionen).

Bei Abwesenheit stärkerer Säuren wird der Zerfall von **3** als Bildungsreaktion der kurzlebigen, nucleophilen Carbene **1** gedeutet, die vielfältige Abfangreaktionen durch Elektrophile eingehen.

4. Abfangreaktionen der nucleophilen Carbene 1. – Die Zerfallsreaktion der Tetrazobenzothiazoline **3** im Temperaturbereich 250–270 K eröffnet eine ideale Möglichkeit zum Studium nucleophiler Carbene **1**, die in An- und Abwesenheit von Säuren und Basen untersucht werden können. Bei Abwesenheit zusätzlicher elektrophiler Reaktionspartner zerfällt **3a** in DMF unter Bildung des Tetrazens **8a** [20] und unbekannter Produkte, worunter das bekannte Dimere **2a** [11] nicht nachweisbar war. Die Tetrazoverbindung **3a** konkurriert daher merklich als elektrophiler Reaktionspartner in der Folge **3a** \rightarrow $2 \text{ N}_2 + \mathbf{1a}$; **1a** + **3a** \rightarrow **8a**. Die (Z, E, Z)-Konfiguration von **8a** ist röntgenstrukturanalytisch gesichert [21].

Das Dimere **2a** (und Carben **1a**) reagiert mit Schwefel in Pyridin bei 320 K zum Thion **9a** [11]. Auch die Abfangreaktion des Carbens **1a** aus **3a** mit Schwefel in DMF bei 300 K liefert das Thion **9a**.

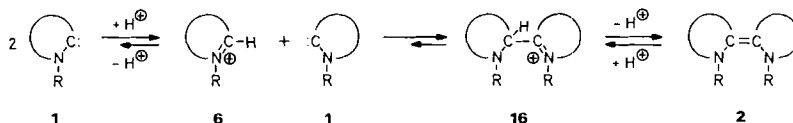
Die Synthese von Triazacarbocyaninfarbstoffen [15] [16] [22–25] durch Reaktion von Azidiniumsalzen mit dem Azid-Ion in aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln muss entgegen früherer Vermutungen [15] [22] ebenfalls als Abfang nucleophiler Carbene durch das elektrophile Azidinium-Ion, z. B. **4a** + **1a** \rightarrow **10a**, gedeutet werden [16] [19]. Dies folgt aus dem Befund, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs **10a** und die Zerfallsgeschwindigkeit der Tetrazoverbindung **3a** identisch sind [3]. Auch die Reaktionsordnung der Farbstoffbildung bezüglich **4a**, nämlich Null, spricht dafür.

Nucleophile Carbene **1** reagieren nicht mit Cyclohexen, sondern erwartungsgemäss mit elektronenarmen Olefinen wie Tetracyanoäthylen zu **11**, wie das Beispiel **11a** zeigt. Schon früher ist diese bemerkenswerte Reaktion zu **11a** (R = Methyl statt Äthyl) aufgefunden worden [8]. Eine cyclopropanring-geöffnete zwitterionische Struktur für **11a** ist unwahrscheinlich, da nur *eine* Valenzschwingungsbande der Cyano-Gruppe bei 2190 cm^{-1} (Nujol) beobachtet wird.

Neben Azidiniumsalzen und Tetrazoverbindungen fangen auch andere Stickstoffelektrophile, z. B. 4-Diäthylamino-benzoldiazonium-tetrafluorborat (**12**) und 4-Diazo-5-methyl-2-phenyl-5-pyrazolin-3-on (**13**), die aus **3** erzeugten Carbene **1** ab. Es entstehen z. B. der Azofarbstoff **14a**, der auch beim Abfang anders erzeugter Carbene **1** (R=Methyl statt Äthyl) gefunden wird [13], und der Azinfarbstoff **15a**.

5. Zur Frage der direkten Dimerisierung nucleophiler Carbene. - Die reversible direkte Dimerisierung nucleophiler Carbene des Typs **1a** (R=Methyl) zum Dimeren **2a** (R=Methyl), von *Wanzlick* [5] [6] postuliert, wird inzwischen angezweifelt [8] [9] [14] und ein säure/base-induzierter Weg vorgeschlagen [8] [11] [13] (vgl. *Schema 3*):

Schema 3



Die Thermolyse der Tetrazoverbindungen **3** gestattet es, unter schonenden Bedingungen (ca. 273 K) zu prüfen, ob die Reaktion $1+1 \rightleftharpoons 2$ in säure-/base-freien Medien eintritt.

Als Modell-Dimer **2** wurde **2e** gewählt, das aus **6e** durch Deprotonierung hergestellt wurde (s. *Schema 1*) und eine violette Farbe (λ_{\max} : 520 nm in Benzol) zeigt. Es ist optisch leicht erkennbar und reversibel zu **16e** (λ_{\max} : 380 nm) protonierbar.

Bei der Thermolyse (ca. 273 K) von **3e** in DMF, THF oder Acetonitril konnte in keinem Fall die Bildung von **2e** beobachtet werden. Dieser Befund schliesst die direkte Dimerisierung von **1e** aus. Als Konkurrenzprodukt wird vielmehr **17e** gefunden, wenn Reste von Methanol (aus der Herstellung von **3e**) anwesend waren. Die Verbindung **17e** ergibt bei der Thermolyse (350 K) - wie in analogen Fällen gezeigt [5] - das Dimere **2e**, vermutlich über die thermische Dissoziation von **17e** in **6e** und CH_3O^- [13]. Diese Ergebnisse sprechen für die grosse Reaktionsbereitschaft eines nur in kleiner Konzentration vorliegenden nucleophilen Carbens, bei dem die direkte Dimerisierungsreaktion 2. Ordnung $1+1 \rightarrow 2$ nicht konkurrieren kann. Das Dimere **2d** entsteht aus **3d** bei dessen Thermolyse (340-370 K) vermutlich ebenfalls über **17d**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der chemischen Industrie (BRD)* für Sachbeihilfen und Frau *Irene Gipp* für die sorgfältige Herstellung empfindlicher Substanzen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen wurden auf dem *Kofler-Mikroheiztisch (Reichert)* bestimmt und sind korrigiert. - Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dr. *A. Schoeller* (Kronach, BRD) ausgeführt. - Die Chlorbestimmungen erfolgten durch Aufschluss im *Parr-Bombenrohr* und Titration nach *Vollhardt*. - Die UV./VIS.-Spektren wurden mit den Geräten *Zeiss-PMQ-II* und *Beckman-DK-2*, die IR.-Spektren mit dem Gerät *Perkin-Elmer-13U* aufgenommen.

Herstellung von 6-Äthoxycarbonyl-3-äthyl-2-chlorbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (5d). Unter leichten Erwärmen werden 12,09 g (50 mmol) 6-Äthoxycarbonyl-2-chlorbenzo[d]thiazol [26] in 25 ml trockenem 1,2-Dichloräthan gelöst und mit 9,50 g (50 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat bei 40–50° quaterniert. Das gekühlte Kristallisat wird abgesaugt, mit kaltem trockenem Dichloräthan gewaschen und i. V. getrocknet: 12,70 g (71%) **5d**. Umkristallisation aus wasserfreiem 1,2-Dichloräthan unter Zusatz einer kleinen Menge von Triäthylxonium-tetrafluorborat: Smp. 171–174°.

$C_{12}H_{13}BClF_4NO_2S$ (357,6) Ber. C 9,92% Gef. Cl 9,94%

Herstellung von 3-Äthyl-2-chlor-6-nitrobenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (5e). Unter Erwärmen werden 10,7 g (50 mmol) 2-Chlor-6-nitrobenzo[d]thiazol [27] in 100 ml trockenem 1,2-Dichloräthan gelöst und bei Siedetemp. mit 10,2 g (60 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat quaterniert. Das Kristallisat wird nach dem Erkalten (–10°) abgesaugt: 12,9 g (76%) **5e**. Nach 2mal Umkristallisieren aus 1,2-Dichloräthan unter Zusatz von Triäthylxoniumtetrafluorborat Smp. 257–259° (Zers.).

$C_9H_8BClF_4N_2O_2S$ (330,5) Ber. Cl 10,73% Gef. Cl 10,76%

Herstellung von 3-Äthyl-2-azido-6-nitrobenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (4e). Eine Suspension von 2,14 g (10 mmol) 2-Chlor-6-nitrobenzo[d]thiazol [27] in 50 ml Dimethylformamid wird nach Zusatz von 0,650 g (10 mmol) Natriumazid unter Lichtausschluss 15 Min. bei 55° gerührt. Nach Zusatz von 50 ml Wasser zur abgekühlten Lösung werden 2,00 g (90%) 2-Azido-6-nitrobenzo[d]thiazol, isoliert Smp. 159–161° (DMF/H₂O).

$C_7H_3N_5O_2S$ (221,2) Ber. C 38,00 H 1,37 N 31,66% Gef. C 38,24 H 1,62 N 31,61%

Eine Suspension von 2,21 g (10 mmol) 2-Azido-6-nitrobenzo[d]thiazol in 25 ml 1,2-Dichloräthan wird mit 2,40 g (12 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat versetzt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 12 Std. Stehenlassen im Kühlschrank wird das Kristallisat isoliert und mit kaltem 1,2-Dichloräthan gewaschen: 2,45 g (73%) **4e**. Nach mehrmaligem Auskochen mit wasserfreiem 1,2-Dichloräthan Smp. 178–185° (Zers.).

$C_9H_8BF_4N_5O_2S$ (337,1) Ber. C 32,06 H 2,40 N 20,78% Gef. C 32,18 H 2,59 N 20,25%

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 3-Äthyl-2-tetrazo-6-X-benzo[d]thiazolinen (3a–e). a) *Aus den chlosubstituierten Quartärsalzen 5c–e* [28]. Unter schwachem Erwärmen werden 1,02 g (20 mmol) wasserfreies Lithiumazid in 100 ml dest. Methanol gelöst und auf –20° abgekühlt. In diese Lösung werden in einer Portion 10 mmol gekühltes Quartärsalz gegeben. Es wird 1–2 Std. bei –20 bis –30° gerührt. Die entwickelte Stickstoffmenge beträgt 95–96%. Aus der Lösung fällt die Tetrazoverbindung **3** als gelber Niederschlag aus. Sie kann bei –30° isoliert und mit kaltem Methanol gewaschen werden. *Vorsicht! Explosion beim Trocknen!* Die methanol-feuchten Verbindungen lassen sich bei –30° in Tetrahydrofuran lösen.

b) *Aus den Azidiniumsalzen 4a–c* [18] [28]. Eine Suspension von 10 mmol Azidiniumsalz **4** in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird auf –50° gekühlt und unter Rühren in einer Portion mit 0,54 g feingepulvertem, wasserfreiem Lithiumazid versetzt. Nach 1–2 Std. Rühren bei –50 bis –30° ist der Umsatz fast quantitativ. Die entwickelte Stickstoffmenge beträgt 96–98%. Die gelben bis orangefarbenen Lösungen von **3** sind bei diesen Temp. einige Std. haltbar.

Herstellung der Benzo[d]thiazolium-salze 6a–e. a) *Äthylierung von Benzo[d]thiazol zu 6a.* Eine Lösung von 13,5 g (0,1 mol) Benzo[d]thiazol in 70 ml trockenem 1,2-Dichloräthan wird mit 21 g (0,11 mol) Triäthylxonium-tetrafluorborat bei 40° versetzt. Nach ca. 10 Min. wird die untere, kristallisierende Phase abgetrennt: 23,2 g (92%) **6a** als farblose, derbe Kristalle, Smp. 85,5° (aus Methanol).

$C_9H_{10}BF_4NS$ (251,1) Ber. C 43,06 H 4,02 N 5,58% Gef. C 43,36 H 4,19 N 5,73%

b) *Äthylierung von 6-Nitrobenzo[d]thiazol zu 6e.* Eine Lösung von 5,4 g (30 mmol) 6-Nitrobenzo[d]thiazol in 30 ml trockenem 1,2-Dichloräthan wird mit 6,0 g (32 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat versetzt und unter gelegentlichem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluss auf 40–50° erwärmt. Nach Kühlung auf –50° wird das ausgeschiedene Salz abgeseigt, mit wenig kaltem 1,2-Dichloräthan gewaschen und i. V. getrocknet: 8,4 g (95%) **6e** als farblose Nadeln, Smp. 166–168° (aus Eisessig).

$C_9H_9BF_4N_2O_3S$ (296,1) Ber. C 36,51 H 3,06 N 9,46% Gef. C 36,84 H 2,79 N 9,53%

c) *Zersetzung der Tetrazoverbindungen 3a-e durch HBF₄*. Lösungen von **3** (10 mmol) in Tetrahydrofuran werden bei -30 bis -50° portionenweise zu einer Lösung von HBF₄ in Tetrahydrofuran von -30° gegeben. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird das ausgefallene Salz isoliert und i. V. über Silicagel getrocknet. 3-Äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**6a**; 64%): farblose, derbe Kristalle, Smp. 85,5-86,5° (aus Methanol); identisch mit dem Produkt unter a).

3-Äthyl-6-methoxybenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**6b**; 64,3%): farblose Kristalle, Smp. 140-142° (aus Äthanol).

C₁₀H₁₂BF₄NOS (281,1) Ber. C 42,73 H 4,30 N 4,98% Gef. C 42,87 H 4,30 N 5,43%

3-Äthyl-6-chlorbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**6c**; 59%): farblose Kristalle, Smp. 177-182° (aus Äthanol).

C₉H₉BClF₄NS (285,5) Ber. C 37,86 H 3,18 N 4,91% Gef. C 38,18 H 3,44 N 5,14%

6-Äthoxycarbonyl-3-äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**6d**; 33,6%): farblose Nadeln, Smp. 145-147° (aus Äthanol).

C₁₂H₁₄BF₄NO₂S (323,1) Ber. C 44,61 H 4,37 N 4,34% Gef. C 44,32 H 4,22 N 4,43%

3-Äthyl-6-nitrobenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**6e**; 55,4%): farblose Nadeln, Smp. 166-168° (aus Eisessig), identisch mit dem Produkt unter b).

Herstellung von [3-(3-Äthylbenzo[d]thiazolin-2-yliden)-1-triazeno]imino-triphenylphosphoran (7a). Die auf -50° gekühlte Lösung von 2,62 g (10 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Dimethylformamid wird zu einer Lösung von 10 mmol **3a** in Dimethylformamid gegeben [15]. Nach Erwärmenlassen auf RT. wird das Produkt durch Zutropfen von Wasser unter Rühren ausgefällt, isoliert und mit Wasser gewaschen: 4,50 g (93%) **7a** als fahlgelbes Kristallpulver, Smp. 135-138° (Zers., aus DMF/H₂O).

C₂₇H₂₄N₅PS (481,5) Ber. C 67,35 H 5,03 N 14,55% Gef. C 67,81 H 4,92 N 14,42%

Herstellung von (Z,E,Z)-1,4-Bis(3-äthylbenzo[d]thiazolin-2-yliden)-2-tetrazen (8a). Eine Lösung von 20 mmol **3a** in 150 ml Dimethylformamid [15] von -50° wird innert 1 Std. auf RT. erwärmt und i. RV. vorsichtig eingedampft: 1,34 g (35%) **8a**, gelbliche Nadeln, Smp. 297° (Zers.; aus DMF). - UV./VIS. (DMF): 396 (52500), 304 (4500).

C₁₈H₁₈N₆S₂ (382,5) Ber. C 56,52 H 4,75 N 21,97% Gef. C 56,33 H 5,06 N 21,78%

Herstellung von 3-Äthylbenzo[d]thiazolin-2-thion (9a). Zu einer Lösung von 10 mmol **3a** in 40 ml Dimethylformamid [15] werden bei -50° unter Rühren 0,32 g (10 mmol) feingepulverter Schwefel gegeben. Der zunächst in feiner Dispersion vorliegende Schwefel löst sich im Laufe der Reaktion beim Erwärmen auf 30°. Es wird filtriert, mit Wasser versetzt, das ausgefallte Öl in Chloroform aufgenommen und i. V. im Kugelrohr destilliert (Sdp. 270°/17 Torr): 1,34 g (69%) **9a** als gelbes, erstarrendes Öl, Smp. 74-75° (aus Methanol). - IR.: identisch mit demjenigen einer authentischen Probe [29].

Herstellung von 3-Äthyl-2-[4-(diäthylamino)phenylazo]benzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (14a). Eine Lösung von 10 mmol **3a** in 40 ml Dimethylformamid [15] von -40° wird in Anteilen zu einer Lösung von 2,63 g (10 mmol) 4-Diäthylamino-benzoldiazonium-tetrafluorborat (**12**) in 50 ml Dimethylformamid gegeben. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird mit Wasser ausgefällt: 0,560 g (13%) **14a** als grünlichgelbe Nadeln, Smp. 212-214° (aus DMF/Methanol).

C₁₉H₂₃BF₄N₄S (426,3) Ber. C 53,53 H 5,44 N 13,15% Gef. C 53,79 H 5,39 N 13,23%

Herstellung von 3-Äthyl-2',2',3',3'-tetracyano-spiro[benzo[d]thiazolin-2,1'-cyclopropan] (11a). Eine Lösung von 20 mmol **3a** in 180 ml Tetrahydrofuran (-40°) wird zu einer Lösung von 2,56 g (20 mmol) Tetracyanoäthylen (sublimiert) in Tetrahydrofuran bei +20° getropft. Es wird i. RV. bei 30° eingedampft, die schwarzbraune Masse mit 80 ml Benzol ausgekocht, filtriert und mit Petroläther (100-140°) gefällt: 0,76 g (13%) **11a** als grünlichgelbe Kristalle, Smp. 168-171° (aus Aceton). - IR. (KBr): 2190 (C≡N).

C₁₅H₉N₅S (291,3) Ber. C 61,84 H 3,11 N 24,04% Gef. C 61,97 H 3,36 N 23,73%

Herstellung von 3-Äthyl-2-methoxy-6-nitrobenzo[d]thiazolin (17e). Eine Lösung von 10 mmol methanol-feuchtem **3e** in 50 ml Tetrahydrofuran wird von -30° auf RT. erwärmt und nach beendeter

Stickstoffentwicklung i.V. bei 0° zur Trockne eingedampft: 2,28 g (95%) gelbe Nadeln, Smp. 69-71° (aus Methanol).

$C_{10}H_{12}N_2O_3S$ (240,3) Ber. C 49,98 H 5,03 N 11,63% Gef. C 49,83 H 4,95 N 11,85%

Auch bei der Umsetzung einer methanolischen Lösung von **6e** mit Natriummethylat entsteht **17e**.

Herstellung von 4-(3-Äthyl-benzo[d]thiazolin-2-yliden)hydrazono-5-methyl-2-phenyl-5-pyrazolin-3-on (15a). Die Lösung von 2,0 g (10 mmol) 4-Diazo-5-methyl-2-phenyl-5-pyrazolin-3-on (**13**) in 20 ml Dimethylformamid wird mit einer Lösung von 10 mmol **3a** [15] in 40 ml Dimethylformamid (-50°) versetzt. Nach Erwärmung auf RT. und Beendigung der Stickstoffentwicklung wird durch langsame Zugabe von Wasser ausgefällt: 1,88 g (52%) **15a**, Smp. 228-238° (Zers.; aus Äthanol).

$C_{19}H_{17}N_5OS$ (363,4) Ber. C 62,79 H 4,72 N 19,27% Gef. C 62,29 H 4,60 N 19,23%

Herstellung von 6,6'-Bis(äthoxycarbonyl)-3,3'-diäthyl-2,2'-bi(benzo[d]thiazolinyliiden) (2d). Eine Suspension von 10 mmol methanol-feuchtem **3d** in 50 ml Tetrahydrofuran wird langsam von -30° auf RT. erwärmt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird i.RV. bei 70-80° zur Trockne eingedampft und der glasartige, amorphe Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert: 0,995 g (42%) **2d** als gelbe Blättchen, Smp. 162-163,5°. - Molekulargewicht (dampfdruck-osmometrisch): Gef. 474.

$C_{24}H_{26}N_2O_4S_2$ (470,6) Ber. C 61,25 H 5,57 N 5,95% Gef. C 61,22 H 5,57 N 6,21%

Herstellung von 3,3'-Diäthyl-6,6'-dinitro-2,2'-bi(benzo[d]thiazolinyliiden) (2e). a) Bei -50° werden 10 mmol methanol-feuchtes **3e** mit etwas Tetrahydrofuran gewaschen, in 50 ml Tetrahydrofuran (-50°) eingetragen und langsam unter Rühren auf RT. erwärmt. Nach Eindampfen zur Trockne i.RV. bei 70-80° wird der grünschwarze Rückstand mit 50 ml Benzol heiss extrahiert, in Dichlormethan gelöst und mit Methanol gefällt: 1,03 g (49,4%) **2e** als braune, verfilzte Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz, Smp. 223-223,5°.

$C_{18}H_{16}N_4O_4S_2$ (416,5) Ber. C 51,91 H 3,87 N 13,77% Gef. C 51,90 H 3,88 N 13,54%

b) Unter Erwärmen werden 0,20 g (0,675 mmol) **6e** in 4 ml *o*-Dichlorbenzol gelöst und tropfenweise mit 0,3 ml *N*-Äthyl-diisopropylamin versetzt. Nach Abkühlen wird mit 20 ml Methanol versetzt, das ausgefallene Produkt mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 0,12 g (85,5%) **2e** als braune, verfilzte Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz, Smp. 223-223,5° (aus Dichlormethan Methanol), identisch mit dem Produkt unter a).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 21. Mitteilung: *H. Balli & L. Felder*, *Helv. Chim. Acta* 61, 108-117 (1978).
- [2] *H. Grüner*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe 1963.
- [3] *R. Maul*, Dissertation, Universität Marburg 1965.
- [4] *H. Schepp*, Diplomarbeit, Universität Marburg 1962.
- [5] *H.-W. Wanzlick*, *Angew. Chem.* 74, 129 (1962).
- [6] *H.-W. Wanzlick & H.-J. Kleiner*, *Angew. Chem.* 75, 1204 (1963).
- [7] *J.-J. Vorsanger*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 119.
- [8] *J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle & C. Gaurat*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 2857.
- [9] *H. Balli*, *Angew. Chem.* 76, 995 (1964).
- [10] *J.-J. Vorsanger*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1772.
- [11] *H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, J. Lasch, H. U. Fuldner & H. Steinmaus*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708, 155 (1967).
- [12] *H. Quast & S. Hünig*, *Angew. Chem.* 76, 989 (1964).
- [13] *H. Quast & S. Hünig*, *Chem. Ber.* 99, 2017 (1966), dort zit. zusammenfassende Lit.
- [14] *H. Balli*, *Chimia* 22, 49 (1968).
- [15] *H. Balli & F. Kersting*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 663, 103 (1963).
- [16] *H. Balli*, *Textilveredlung* 4, 37 (1969).

- [17] *H. Balli*, Justus Liebig's Ann. Chem. 647, 11 (1961).
 [18] *H. Balli & F. Kersting*, Justus Liebig's Ann. Chem. 647, 1 (1961).
 [19] *H. Balli*, Helv. Chim. Acta 57, 1912 (1974).
 [20] *H. Balli*, Angew. Chem. 78, 146 (1966).
 [21] *R. Allmann*, Angew. Chem. 78, 147 (1966); *idem*, Acta Cryst. 22, 246 (1967).
 [22] *H. Balli & F. Kersting*, Justus Liebig's Ann. Chem. 663, 96 (1963).
 [23] *H. Balli & R. Maul*, Helv. Chim. Acta 59, 148 (1976).
 [24] *H. Balli & R. Löw*, Helv. Chim. Acta 59, 155 (1976).
 [25] *D. Schelz & H. Balli*, Helv. Chim. Acta 53, 1913 (1970).
 [26] *R. Gipp*, Diplomarbeit, Universität Marburg 1961.
 [27] *L. Katz*, J. Am. Chem. Soc. 73, 4007 (1951).
 [28] *H. Balli & F. Kersting*, Chimia 20, 318 (1966).
 [29] *W.H. Davies & W.A. Sexton*, J. Chem. Soc. 1942, 304.

Erratum

Helv. Chim. Acta 63, 1805-1811, Mitteilung Nr. 192 von *K. Baumgartner* und *J. H. Bieri*.

Das ^{13}C -NMR.-Spektrum (in 1N NaOD) auf Seite 1810, Absatz 3, sowie Figur 1 auf Seite 1806 muss wie folgt abgeändert werden: 172,9 (C(4)); 160,5, 155,6 (C(2) und C(6)); 155,2 (C(7)); 150,7 (C(8a)); 116,2 (C(4a)).

