

## SKELETTUMLAGERUNGEN UNTER ELEKTRONENBESCHUSS—V<sup>1</sup> DERIVATE DES 1-(BENZYLIDENAMINO)-BENZTRIAZOLS

U. RAPP, H. A. STAAB und C. WÜNSCHE\*  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 16 January 1971; Received in the UK for publication 22 March 1971)

**Zusammenfassung**—Die Fragmentierung von elf Derivaten des 1-(Benzylidenamino)-benzotriazols **1** wird beschrieben. Der Hauptabbauweg, der über Skelettumlagerungen zu einem C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ion bei **1** führt, wird mittels Deuterierung und Hochauflösung untersucht. Die möglichen Strukturen der Skelettumlagerungsprodukte werden diskutiert. Einige der beobachteten metastabilen Übergänge sind wahrscheinlich einer Dreischritt-Fragmentierung zuzuordnen.

**Abstract** The fragmentation of eleven derivatives of 1-(benzylideneamino)-benzotriazole **1** is described. The major cleavage producing the C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-ion (**1**) via a skeletal rearrangement has been examined by deuterium labelling and exact mass measurements. The possible structures of these ions are discussed. Some of the metastable transitions observed in the spectra seem to result from a three-step fragmentation.

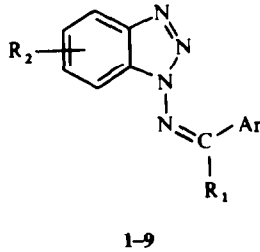
Das C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ion (*m/e* 165) stellt eine besonders häufig vorkommende Zwischenstufe bei der Fragmentierung aromatischer Verbindungen mit mindestens zwei Benzolkernen dar. Einfachste Vorläufer sind die Molekelionen von Diphenylmethan,<sup>2</sup> Triphenylmethan<sup>3</sup> und Fluoren.<sup>4</sup> Sehr oft entsteht das C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ion auch als Produkt von Umlagerungen, so bei Stilben und 9,10-Dihydrophenanthren,<sup>5</sup> Phenylbenzylketonen,<sup>6</sup> Diphenyl-imidazolen, -thiazolen und -oxazolen<sup>7</sup> sowie Diphenyl-pyrazolen und -isoxazolen.<sup>8</sup> In allen Fällen wurde als wahrscheinlichste Struktur für das C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ion ein Fluorenylkation formuliert. Anhand von Intensitätsvergleichen der Fragmentationen unterhalb *m/e* 165 wird bei chlorierten Diphenylmethanen<sup>9</sup> und Diphenylthioketonen<sup>10</sup> ebenfalls das Fluorenylsystem als Zwischenstufe der Fragmentierung beschrieben. Auf die Schwierigkeiten, durch Deuterierung Aussagen über Bildungsweise und Struktur der Fragmente bei Di- und Triphenylmethan zu gewinnen, hat Meyerson in einer vorzüglichen kritischen Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse hingewiesen.<sup>11</sup> Im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchungsreihe durchgeführte Appearance-Potentialmessungen der C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ionen bestätigten bei Stilben und 9,10-Dihydrophenanthren Strukturgleichheit mit dem (M - H)-Ion des Fluorens, während bei Diphenylmethan und 1-(Benzylidenamino)-benzotriazol auf Grund stark abweichender Bildungsenthalpien C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ionen anderer Struktur entstehen müssen.<sup>1</sup>

Im Folgenden wird dieser Befund anhand der Spektren von elf Derivaten des 1-(Benzylidenamino)-benzotriazols (Verbindungen **1-f1**) erhärtet.

\* Jetzige Adresse: Farbenfabriken Bayer AG, Pharma-Zentrum, Wuppertal-Elberfeld

## 1-(Benzylidenamino)-benztriazol (1)

Abb. 1 zeigt das Spektrum der Verbindung 1; in Abb. 2 sind die Teilspektren der Grundverbindung 1 im Vergleich mit den deuterierten Substanzen 1a–1c wiedergegeben.\* Das Fragmentierungsbild wird beherrscht von der Skeletumlagerung zu



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ar
1	H	H	Phenyl
1a	D	H	Phenyl
1b	H	H	Phenyl- <i>o</i> -d <sub>1</sub>
1c	H	H	Phenyl-d <sub>5</sub>
2	H	Cl	Phenyl
3	H	H	<i>o</i> -Cl-Phenyl
4	H	H	<i>m</i> -Cl-Phenyl
5	H	H	<i>p</i> -Cl-Phenyl
6	H	H	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Phenyl
7	H	H	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> -Phenyl
8	H	H	1-Naphthyl
9	H	H	9-Anthryl

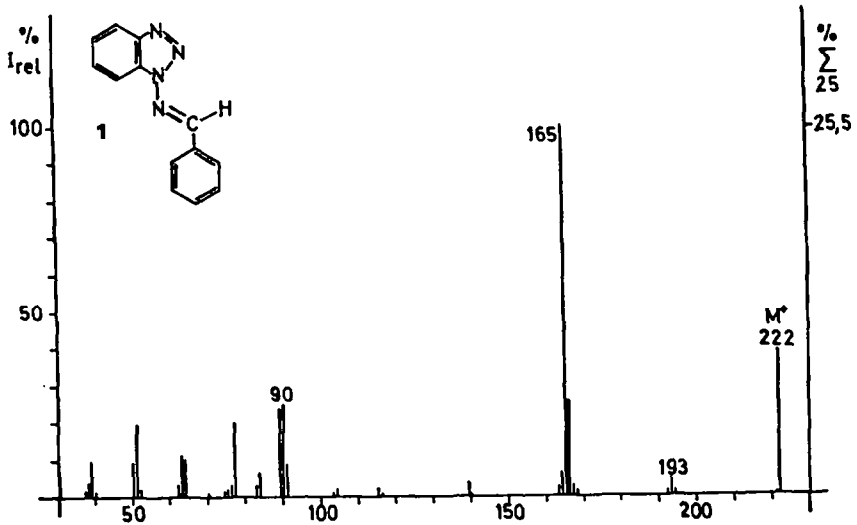
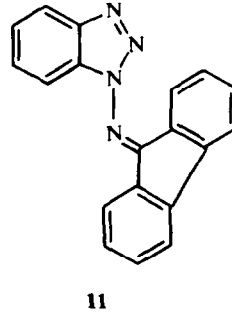
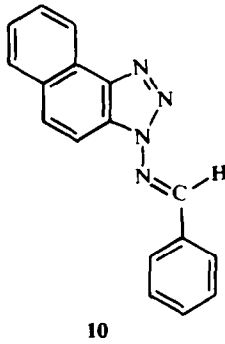


ABB 1.

\* Alle Spektren sind auf das reine <sup>12</sup>C-Spektrum korrigiert; die Spektren der deuterierten Verbindungen sind auf 100% Deuterierungsgrad umgerechnet.

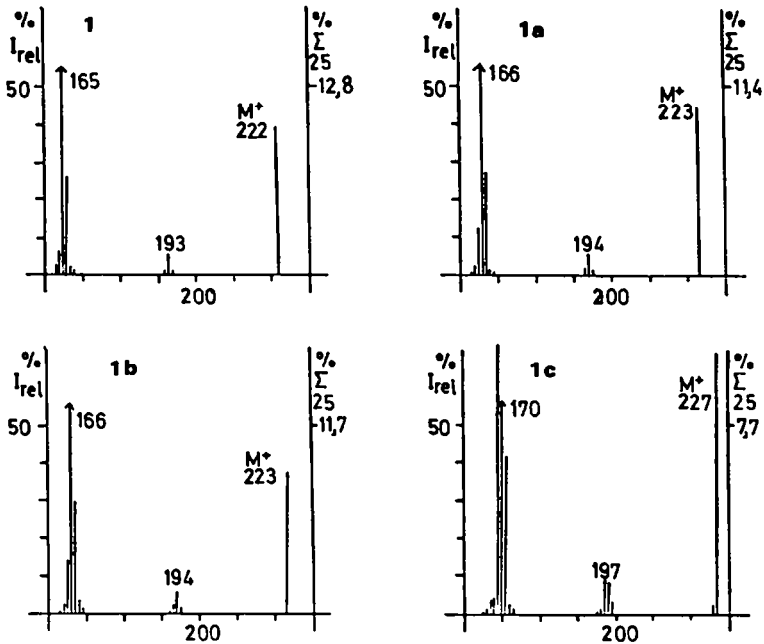
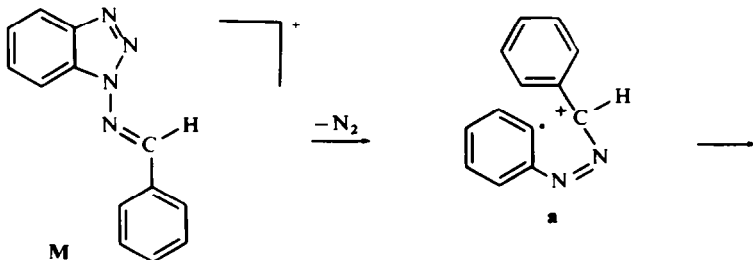


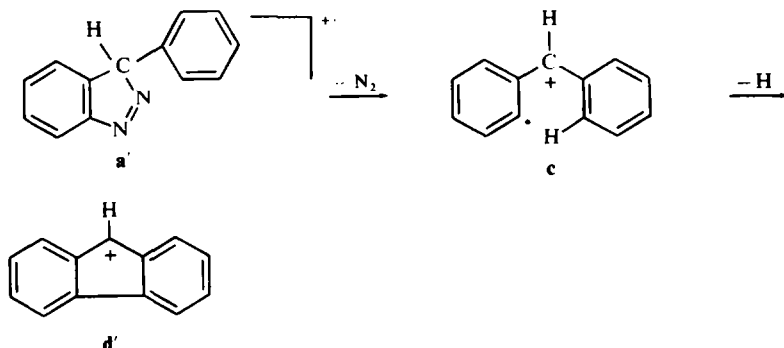
ABB 2.

dem  $C_{13}H_9$ -Ion **d**, das durch zweimalige  $N_2$ -Eliminierung und H-Abspaltung entsteht.\* Metastabile Peaks werden sowohl für die drei Einzelschritte  $M \rightarrow a \rightarrow c \rightarrow d$  als auch für die doppelte  $N_2$ -Abspaltung  $M \rightarrow c$  gefunden. Solche metastabilen Peaks für die Eliminierung zweier Neutralteile, auch aus getrennten Positionen des ursprünglichen Moleküls, sind seit längerem bekannt.<sup>12</sup>

In einer Nebenreaktion verliert das Molekülion ebenfalls über eine Skelettlagerung  $N_2$  und HCN zum Ion **b** ( $m/e$  167). Dieser Weg wird beim 2-(Benzylidenamino)-benzotriazol zur Hauptfragmentierung.<sup>13,14</sup> Von merklicher Intensität ist daneben nur noch die Peakgruppe  $m/e$  89–91 mit den Elementarzusammensetzungen  $C_7H_x$  bzw.  $C_6H_yN$  ( $x:5$  und  $6$ ;  $y:4$  und  $5$ ). Ihre Entstehung ist sowohl aus den Umlagerungsionen **b**, **c** und **d** als auch direkt aus dem Molekülion oder von **a** aus denkbar; metastabile Peaks zur Differenzierung konnten nicht gefunden werden.<sup>14</sup> Von besonderem Interesse für den Umlagerungsmechanismus ist die Herkunft des abgespaltenen Wasserstoffs bei der Bildung von **d**. Durch spezifische Eliminierung eines *ortho*-Wasserstoffs aus dem Phenylring der Benzylidengruppe könnte das stabile Fluorenylkation entstehen:



\* Für alle im Folgenden angegebenen Elementarzusammensetzungen liegen hochaufgelöste Messungen vor.



Wir haben deshalb die Spektren der drei deuterierten Verbindungen **1a–1c** aufgenommen. Tabelle 1 zeigt die Verschiebungen, die sich bei Ion **d** ergeben.

TABELLE 1. TEILSPFKTRUM DER 1-(BENZYLIDENAMINO)-BENZTRIAZOLE 1-**1c**  
(Zur besseren Übersicht ist die Summe der (c - H<sub>2</sub>)-Ionen gleich 1,000 gesetzt)

<i>m/e</i>	<b>1</b>	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
170				0.553
169				0.396
168				0.025
167				0.020
166		0.863	0.851	0.006
165	0.917	0.109	0.120	
164	0.061	0.021	0.021	
163	0.022	0.007	0.008	

Bei der Interpretation dieser Deuterierungsversuche muss man berücksichtigen, dass bei solchen deuterierten Aromaten mit H/D-Austauschprozessen zu rechnen ist,<sup>15</sup> die über Methylen-,<sup>2,16</sup> Sauerstoff-<sup>17</sup> oder auch längere Brücken zwischen

TABELLE 2. BERECHNETE UND GEMESSENE DEUTERIUMVERTEILUNG IN DEN  
(M - nN<sub>2</sub> - H)-IONEN VON 1-(BENZYLIDENAMINO)-BENZTRIAZOLEN (n = 1 und 2)

	Restmarkierung %					gemessen	
	A	B	C	D	E	n=2	n=1
<b>1a</b>	100	100	100	83.3	90.0	94.1	94.6
<b>1b</b>	50	100	80	83.3	90.0	92.8	93.8
<b>1c</b>	0	100	0	16.7	50.0	60.3	56.2

- A: Abspaltung eines *ortho*-Wasserstoffs aus dem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Rest ohne H/D-Austausch  
 B: Abspaltung eines Wasserstoffs aus dem Benzotriazolrest ohne H/D-Austausch  
 C: wie A, jedoch mit H/D-Gleichverteilung im C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Rest  
 D: wie C unter Einbeziehung des Benzylidenwasserstoffs in die Gleichverteilung  
 E: Gleichverteilung aller 10 H- und D-Atome

zwei Benzolkernen<sup>6,18</sup> das gesamte Molekül betreffen können. Deshalb sind in Tabelle 2 den gefundenen die berechneten Werte für H-Abspaltung nach teilweisem oder komplettem H/D-Austausch sowie bei Erhalt der Position gegenübergestellt. Ausserdem enthält Tabelle 2 die wegen ihrer wesentlich geringeren Intensität ungenaueren Werte für die Wasserstoff-Abspaltung aus dem (M - N<sub>2</sub>)-Ion **a**.

Den in Tabelle 2 angeführten Befunden wird der oben angegebene Mechanismus der Bildung eines Fluorenylions durch spezifische Abspaltung eines *o*-Wasserstoffs aus **c** nicht gerecht; vielmehr sind sie nur mit einer Gleichverteilung aller Wasserstoffatome vor der Bildung des Ions **d** zu erklären (Fall E; die Differenzen zu den gefundenen Werten entsprechen dem zu erwartenden Isotopeneffekt<sup>11,19</sup>). Interessant ist, dass diese Gleichverteilung offensichtlich schon beim Ion **a** stattfindet. Ein H/D-Austausch zwischen zwei Benzolkernen über drei Brückenglieder—davon zwei Heteroatome—hinweg ist unwahrscheinlich. Deshalb nehmen wir an, dass die neue C—C-Bindung bereits auf der Stufe **a** vor der Weiterfragmentierung zu **d** gebildet wird. Damit ist jedoch über die Struktur des Ions **d** noch nichts ausgesagt. Eine H/D-Gleichverteilung auf der Stufe von **a** oder **c** über Siebenringe, wie sie beim (M - H)-Ion des Diphenylmethans<sup>3,15</sup> formuliert wurden, könnte über eine anschließende spezifische H-Abspaltung das Fluorenylkation ergeben. Aber unabhängig von den Deuterierungsversuchen wurde durch Appearance-Potentialmessungen gezeigt, dass 1-(Benzylidenamino)-benzotriazol wie auch Diphenylmethan kein Fluorenylkation bilden.<sup>1</sup>

#### Substituierte 1-(Benzylidenamino)-benzotriazole

Die Deuterierungsversuche lassen die Frage offen, ob es sich bei der beobachteten H/D-Gleichverteilung um einen Austausch allein der Wasserstoffatome handelt oder ob sie die Folge einer Umlagerung des Kohlenstoffskeletts ist. Von Halogenatomen an Aromaten ist ein Verlust der spezifischen Position nur bei Änderungen des Ringgerüsts bekannt.<sup>20</sup> Wir haben deshalb die vier chloresubstituierten Derivate des 1-(Benzylidenamino)-benzotriazols **2-5** hergestellt, deren Spektren die Abb. 3 und 4 zeigen. Die Unterschiede zur Hauptfragmentierung der unsubstituierten Verbindung **1** sind sehr gering und vor allem nahezu unabhängig von der Stellung des Chloratoms.

TABELLE 3. TEILSPEKTREN DER CHLORESUBSTITUIERTEN 1-(BENZYLIDENAMINO)-BENZOTRIAZOLE

	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
	<i>m/e</i>	% TI	<i>m/e</i>	% TI	% TI	% TI	% TI
M	222	9.2	256	8.8	10.0	10.3	9.5
M - 2N <sub>2</sub> - H	165	23.2	199	3.1	2.3	2.0	2.3
M - 2N <sub>2</sub> - Cl			165	31.6	33.9	31.0	30.7

Wie bei allen chloresubstituierten Aromaten überwiegt nach der einfachen und doppelten N<sub>2</sub>-Abspaltung die Chlor-Eliminierung gegenüber der von Wasserstoff. Der Anteil des C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>-Ions am Totalionenstrom steigt, verglichen mit **1**, deutlich an (Tabelle 3).

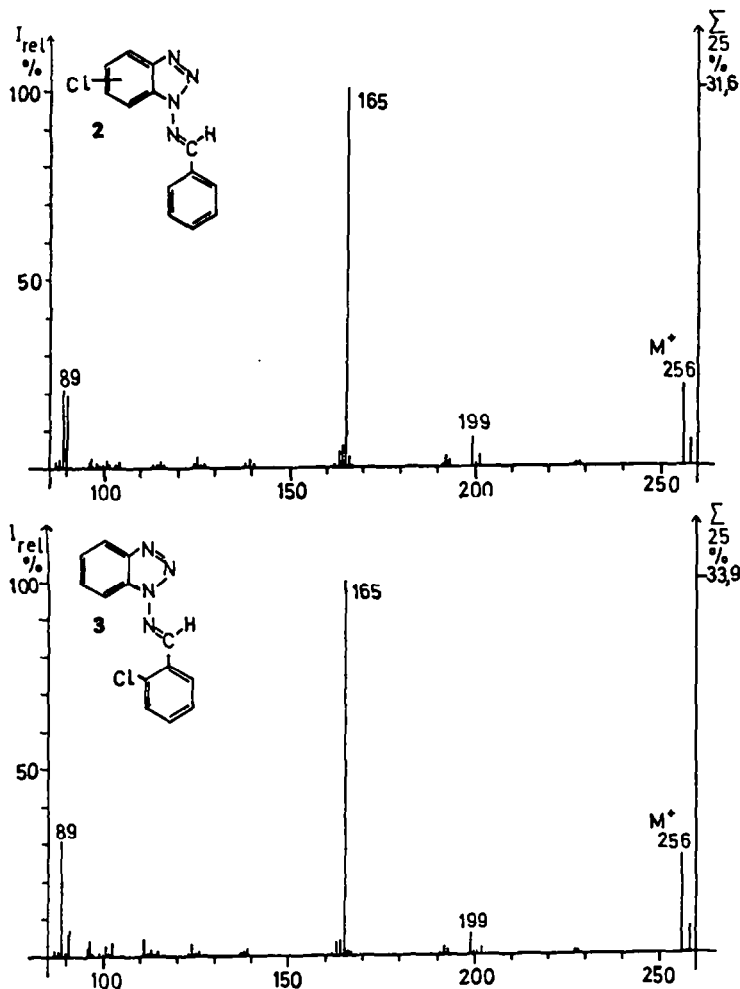


ABB 3.

In allen vier Spektren wird ein intensiver metastabiler Peak ( $m/e$  105.5–106.3) beobachtet, der für die direkte Bildung des  $C_{13}H_9$ -Ions aus dem Molekülion spricht. Ähnliche metastabile Übergänge bei der Eliminierung von drei Neutralteilen haben kürzlich auch Bowie *et al.*<sup>7</sup> bei der Abspaltung eines Wasserstoffradikals und von zwei Molekülen HCN aus Diphenylimidazolen beschrieben. Diese enge Kopplung der Chlorabspaltung insbesondere auch aus dem Benzolkern des Benzotriazoleils mit der doppelten  $N_2$ -Abspaltung zeigt deutlich, dass die Bildung des  $C_{13}H_9$ -Ions mit einer weitgehenden Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts einhergeht. Jedoch erlauben die beobachteten Fragmentierungen nicht, zwischen den möglichen Dehydrobenzol-, Dehydrotropylium- oder teilweise ringoffenen Strukturen zu unterscheiden.<sup>14</sup>

Während die Stellung eines Substituenten im Arylteil nur von untergeordneter

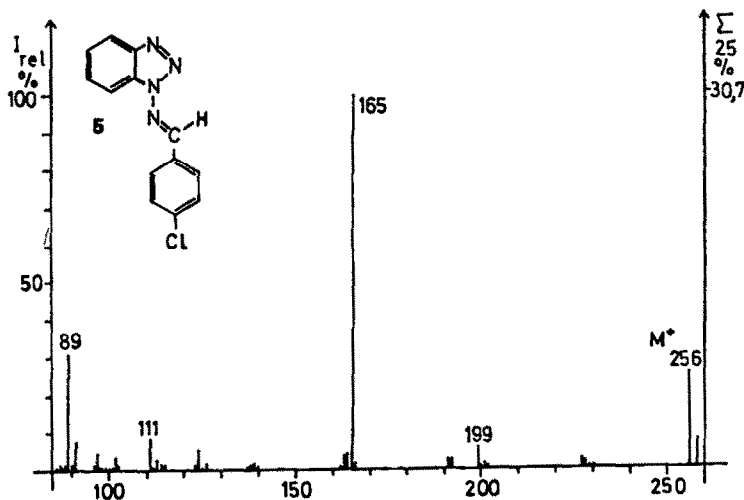
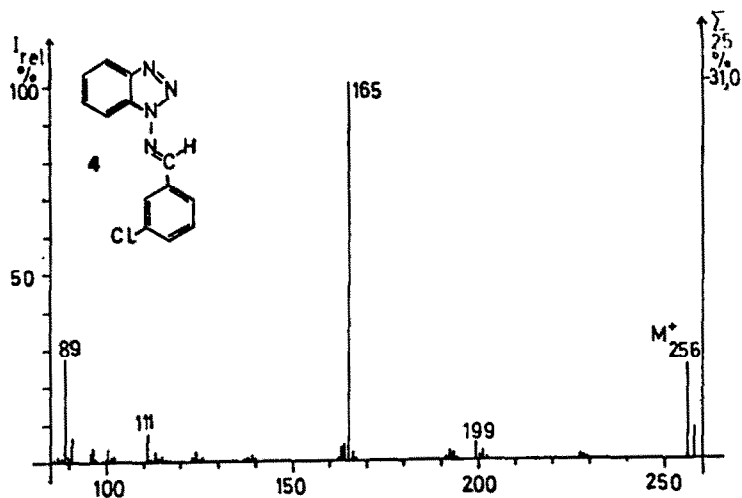


ABB 4.

Bedeutung ist, hat die Art des Substituenten einen grösseren Einfluss auf die Fragmentierung, wie ein Vergleich der *p*-Chlor- mit den *p*-Nitro- und *p*-Methoxy-substituierten Verbindungen (5, 6 bzw. 7) zeigt. In Tabelle 4 sind die Intensitäten der Hauptfragmentierung zusammengestellt. Da bei den Verbindungen 6 und 7 der Substituent nicht nur als Ganzes eliminiert werden kann, ist ein direkter Vergleich der Peakintensitäten mit dem Spektrum der Verbindung 5 nicht besonders aufschlussreich. Bei dem Methoxyderivat 7 führt diese schrittweise Abspaltung des Substituenten als  $CH_3$  und  $CO$  sogar zum "base peak" ( $m/e$  152). Auffällig ist das Ausbleiben der doppelten  $N_2$ -Abspaltung aus dem Molekülion von 6. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass bereits auf der Stufe des  $(M - N_2)$ -Ions die für die Umlagerung charakteristische Isomerisierung und C—C-Verknüpfung stattfindet.

TABELLE 4. TEILSPEKTREN DER SUBSTITUIERTEN 1-(BENZYLIDENAMINO)-BENZOTRIAZOLE 5, 6, UND 7

Ion	5 (R:Cl)		Ion	6 (R:NO <sub>2</sub> )		Ion	7 (R:OCH <sub>3</sub> )	
	m/e	% TI		m/e	% TI		m/e	% TI
M	256	9.5		267	8.7		252	3.2
M - N <sub>2</sub>	228	0.46		239	0.06		224	0.03
M - N <sub>2</sub> - H	227	0.49		238	—		223	—
M - 2N <sub>2</sub>	200	0.20		211	—		196	2.9
M - 2N <sub>2</sub> - H	199	2.3		210	—		195	6.5
			M - N <sub>2</sub> - NO	209	0.06	M - N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	209	0.48
M - N <sub>2</sub> - Cl	193	0.68	M - N <sub>2</sub> - NO <sub>2</sub>	193	1.2	M - N <sub>2</sub> - OCH <sub>3</sub>	193	0.06
M - N <sub>2</sub> - Cl - H	192	0.68	M - N <sub>2</sub> - NO <sub>2</sub> - H	192	2.3	M - N <sub>2</sub> - OCH <sub>3</sub> - H	192	0.07
			M - 2N <sub>2</sub> - NO	181	0.45	M - 2N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	181	6.4
M - N <sub>2</sub> - Cl	165	30.7	M - 2N <sub>2</sub> - NO <sub>2</sub>	165	19.6	M - 2N <sub>2</sub> - OCH <sub>3</sub>	165	6.8
M - 2N <sub>2</sub> - Cl - H	164	1.2	M - 2N <sub>2</sub> - NO <sub>2</sub> - H	164	8.9	M - 2N <sub>2</sub> - OCH <sub>3</sub> - H	164	0.27
M - 2N <sub>2</sub> - Cl - 2H	163	1.1	M - 2N <sub>2</sub> - NO <sub>2</sub> - 2H	163	2.3	M - 2N <sub>2</sub> - OCH <sub>3</sub> - 2H	163	0.24
			M - 2N <sub>2</sub> - NO - CO	153	0.41	M - 2N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> - CO	153	6.2
			M - 2N <sub>2</sub> - NO - CO - H	152	—	M - 2N <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> - CO - H	152	7.2



Denn im Gegensatz zu Chlor und Methoxyl hemmt die Nitrogruppe aufgrund ihres mesomeren Effekts die offensichtlich zur Umlagerung notwendige Positivierung des Benzyliden-kohlenstoffs.

Prinzipiell unverändert bleibt das Bild der Fragmentierung, wenn man vom Benzo- zum Naphthotriazol übergeht oder den Phenylrest im Aldehydteil durch andere Aromaten ersetzt (Verbindungen 8–11). Tabelle 5 enthält die Intensitäten der für die Umlagerung charakteristischen Peaks.

TABELLE 5. TEILSPEKTREN DER ARYLSUBSTITUIERTEN DERIVATE 8–11

Ion	8		9		10		11	
	<i>m/e</i>	% TI	<i>m/e</i>	% TI	<i>m/e</i>	% TI	<i>m/e</i>	% TI
M	272	10.0	322	6.9	272	10.5	296	5.5
M - N <sub>2</sub>	244	0.61	294	0.12	244	2.8	268	1.5
M - N <sub>2</sub> - H	243	2.3	293	1.7	243	1.5	267	1.4
M - 2N <sub>2</sub>	216	5.1	266	0.45	216	8.2	240	12.7
M - 2N <sub>2</sub> - H	215	23.5	265	29.8	215	19.7	239	22.0
M - 2N <sub>2</sub> - 2H	214	1.2	264	0.92	214	1.6	238	2.1

Die Spaltung des Naphthylderivates 8 schliesst sich besonders eng derjenigen der Grundsubstanz 1 an. Gegenüber den anderen Verbindungen ergeben sich quantitative Unterschiede im Verhältnis der einfachen und doppelten N<sub>2</sub>-Eliminierung zum Molekülion einerseits und der nachfolgenden H-Abspaltung andererseits. Das Fehlen des *ortho*-Wasserstoffs im Arylrest ist jedoch für eine erschwerte H-Abspaltung nicht entscheidend, wie insbesondere die Spektren von Substanz 9 und 10 zeigen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass trotz formal gleicher Fragmentierung verschiedene Umlagerungsmechanismen wirksam sind, bei denen die C—C-Verknüpfung zu unterschiedlichen Strukturen führt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH-4-Gerät bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen. Zusätzlich wurde für jede Substanz ein Spektrum bei niedriger Anregungsenergie (zwischen 12 und 18 eV) angefertigt. Zur Bestimmung des Totalionenstroms (TI) wurden alle Peaks  $\geq 0.1\%$  relativer Intensität von *m/e* 25 bis M + 3 addiert. Den Intensitätsangaben im Text und bei den Abbildungen liegt immer das reine <sup>12</sup>C-Spektrum zugrunde. Mit Hilfe der Vakuumschleuse wurden die Proben direkt in die Ionenquelle (Temperatur ungefähr 80°; bei Substanz 11 etwa 120°) eingebracht.

Substanz 1 wurde mit einem Massenspektrometer des Typs SM 1 der Firma Varian MAT, Bremen, hochaufgelöst aufgenommen. Alle anderen Substanzen wurden mit einer Maschine des Typs CEC 21-110 B der Firma Bell und Howell vermessen.\* Die Auflösung M/ $\Delta$ M betrug immer mindestens 20 000 (10% Tal). Einem Vorschlag von Budzikiewicz<sup>21</sup> folgend sei hier nur erwähnt, dass alle in den voranstehenden Ausführungen genannten Peaks mit einem maximalen Fehler von 10 ppm bestimmt wurden. Die überwiegende Anzahl der exakten Massenbestimmungen wies eine maximale Abweichung von 5 ppm vom theoretischen Wert auf.

*Substanzen.* Die Herstellung der beiden isomeren Aminobenzotriazole und der Schiffschen Basen mit Benzaldehyd daraus ist kürzlich von Campbell und Rees beschrieben worden.<sup>22</sup> Wir benutzten als allgemeine Vorschrift zur Herstellung aller Derivate die folgende modifizierte Methode.<sup>23</sup>

1- und 2-Aminobenzotriazol. 5 g Benzotriazol wurden in 100 ml Methanol gelöst. Man fügte 5.4 g Soda zu,

\* Für die hochaufgelösten Aufnahmen sind wir Frl. Dr. D. Krauss und Herrn Dr. M. Senn zu grossem Dank verpflichtet.

rührte die Mischung und erhitzte zum schwachen Rückfluss. Dann wurde langsam eine Lösung von 4,9 g Hydroxylamin-O-sulfonsäure in 70 ml Methanol zugetropft. Man kochte noch 2 Stunden unter Rückfluss, filtrierte und dampfte die methanolische Lösung zur Trockne ein. Beide Rückstände wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und viermal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingedampft. Als Rückstand blieb ein gelbbraunes Öl, das nach 1–2 Tagen fest wurde. Es handelte sich hierbei um ein Gemisch aus Benzotriazol und den beiden isomeren Aminen. Die Ausbeute an aminiertem Produkt betrug im Durchschnitt 40%. Dieses Rohprodukt wurde sofort mit den verschiedenen Aldehyden oder Ketonen zu den Schiffschen Basen umgesetzt, weil im Laufe der Zeit eine Zersetzung der Amine in dem Rohprodukt eintrat.

*Schiffsche Basen der beiden Aminobenzotriazole.* 2 g der Mischung aus Benzotriazol und den beiden isomeren Aminen wurden in 100 ml Benzol oder Toluol gelöst. Dazu gab man 0,014 Mol des jeweiligen Aldehyds oder Ketons und 0,1 g *p*-Toluolsulfonsäure und kochte 2–3 Stunden unter Rückfluss mit Wasserabscheider. Das Lösungsmittel wurde bis fast zur Trockne abdestilliert, der Rest im Vakuum abgezogen. Den Rückstand löste man in Methanol und filtrierte von Trübungen ab. Aus dieser Lösung kristallisierten beide Isomere der Schiffschen Basen als Gemisch aus. Eine sehr saubere Trennung der beiden Isomeren erreichte man durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel PF 254 der Firma Merck, Darmstadt). Als Laufmittel wurde Chloroform verwendet, das nach mehrmaliger Entwicklung zufriedenstellende Trennung ergab. Die Umkristallisation der reinen Schiffschen Basen erfolgte immer aus Methanol.

Übersicht der hergestellten Verbindungen der 1-Aminobenzotriazol-Reihe (Verbindungen der 2-Aminobenzotriazol-Reihe siehe Lit.<sup>1,3</sup>). 1-(Benzylidenamino)-benzotriazol (1) Fp: 112–113°; (Literatur: Fp: 111–112°<sup>2,2b</sup>); Nadeln; ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4$  (222,2). Ber: C, 70,25; H, 4,54; N, 25,21; Gef: C, 70,17; H, 4,56; N, 25,27%).

1-(Benzylidenamino)-5(6)-chlorbenzotriazol (2), Fp: 147°. ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{Cl}$  (256,7). Ber: C, 60,83; H, 3,54; N, 21,83; Cl, 13,81; Gef: C, 61,01; H, 3,74; N, 21,79; Cl, 13,97%). Zur Darstellung von 5(6)-Chlorbenzotriazol wurde 4-Chlor-2-nitroanilin mit  $\text{SnCl}_2$  zur Diaminoverbindung reduziert.<sup>24</sup> Diazotierung ergab dann 5(6)-Chlorbenzotriazol, das wie das unsubstituierte Benzotriazol weiterverarbeitet wurde.

1-(*o*-Chlorbenzylidenamino)-benzotriazol (3), Fp: 136°; filzige, weisse Nadeln. ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{Cl}$  (256,7) Ber: C, 60,83; H, 3,54; N, 21,83; Cl, 13,81; Gef: C, 61,05; H, 3,77; N, 21,61; Cl, 13,97%).

1-(*m*-Chlorbenzylidenamino)-benzotriazol (4), Fp: 143°; filzige, weisse Nadeln. ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{Cl}$  (256,7) Ber: C, 60,83; H, 3,54; N, 21,83; Cl, 13,81; Gef: C, 60,65; H, 3,56; N, 21,67; Cl, 14,10%).

1-(*p*-Chlorbenzylidenamino)-benzotriazol (5), Fp: 182°; weisse Nadeln. ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{Cl}$  (256,7) Ber: C, 60,83; H, 3,54; N, 21,83; Cl, 13,81; Gef: C, 60,95; H, 3,77; N, 21,94; Cl, 13,54%).

1-(*p*-Nitrobenzylidenamino)-benzotriazol (6), Fp: 234°; gelbe Kristalle. ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2$  (267,2) Ber: C, 58,42; H, 3,39; N, 26,21; O, 11,97; Gef: C, 58,16; H, 3,51; N, 26,47; O, 11,86%).

1-(*p*-Methoxybenzylidenamino)-benzotriazol (7), Fp: 133°; farblose Plättchen. ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$  (252,3) Ber: C, 66,65; H, 4,79; N, 22,21; O, 6,34; Gef: C, 66,43; H, 4,89; N, 22,18; O, 6,50%).

1-(1-*I*minomethylnaphthalin)-benzotriazol (8), 1-( $\alpha$ -Naphthyl-methylenamino)-benzotriazol, Fp: 140°; hellgelbe Nadeln. ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (272,3) Ber: C, 74,98; H, 4,44; N, 20,58; Gef: C, 74,73; H, 4,62; N, 20,47%).

1-(9-*I*minomethylanthracen)-benzotriazol (9), 1-(9-Anthracenyl-methylenamino)-benzotriazol, Fp: 171°; zitronengelbe Kristalle. ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4$  (322,4) Ber: C, 78,24; H, 4,38; N, 17,38; Gef: C, 77,74; H, 4,61; N, 17,43%).

1-(Benzylidenamino)-naphtho-[1,2-*d*]-triazol (10), Fp: 180°; hellgelbe Kristalle. Zuwenig Substanz für eine Analyse. Das erforderliche Naphthotriazol wurde durch Diazotierung von 1,2-Diaminonaphthalin hergestellt<sup>25</sup> und wie das Benzotriazol aminiert.

1-(Fluorenylidenamino)-benzotriazol (11), Fp: 165°; leuchtend gelbe Nadeln. ( $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (296,3) Ber: C, 77,01; H, 4,08; N, 18,91; Gef: C, 76,74; H, 4,17; N, 18,75%).

*Deuterierte Verbindungen.* Die monodeuterierten Benzaldehyde wurden nach bekannten Verfahren hergestellt ( $\alpha$ - $d_1$ -Benzaldehyd;<sup>26</sup> *o*- $d_1$ -Benzaldehyd<sup>27</sup>). 2,3,4,5,6-Pentadeuterobenzaldehyd wurde von der Firma Merck bezogen.

Der Deuterierungsgrad der Schiffschen Basen betrug (massenspektrometrisch bestimmt):

1-( $\alpha$ - $d_1$ -Benzylidenamino)-benzotriazol (1a) 92,5%  $d_1$  und 7,5%  $d_0$ .

1-(*o*- $d_1$ -Benzylidenamino)-benzotriazol (1b) 91,3%  $d_1$  und 8,7%  $d_0$ .

1-(2,3,4,5,6- $d_5$ -Benzylidenamino)-benzotriazol (1c) 96,1%  $d_5$  und 3,9%  $d_4$ .

#### LITERATURVERZEICHNIS

<sup>1</sup> Teil 4: U. Rapp, H. A. Staab und C. Wünsche, *Org. Mass Spectr.* **3**, 45 (1970)

<sup>2</sup> S. Meyerson, H. Hart und L. C. Leitch, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3419 (1968)

- <sup>3</sup> K. D. Berlin und R. D. Shupe, *Org. Mass Spectr.* **2**, 447 (1969)
- <sup>4</sup> *Catalog of Mass Spectral Data*, Thermodynamics Research Center, Texas A and M University, Nr. 61
- <sup>5</sup> R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, *Z. Naturforschung* **21a**, 604 (1966)
- <sup>6</sup> J. H. Bowie, B. K. Simons, P. F. Donaghue und R. K. M. R. Kallury, *Tetrahedron* **25**, 3969 (1969)
- <sup>7</sup> J. H. Bowie, P. F. Donaghue, H. J. Rodda und B. K. Simons, *Ibid.* **24**, 3965 (1968)
- <sup>8</sup> B. K. Simons, R. K. M. R. Kallury und J. H. Bowie, *Org. Mass Spectr.* **2**, 739 (1969)
- <sup>9</sup> J. A. Spohn und J. N. Damico, *Ibid.* **3**, 51 (1970)
- <sup>10</sup> D. Schumann, E. Frese und A. Schönberg, *Chem. Ber.* **102**, 3192 (1969)
- <sup>11</sup> S. Meyerson, *Org. Mass Spectr.* **3**, 119 (1970)
- <sup>12</sup> K. R. Jennings, *Chem. Commun.* 283 (1966)
- <sup>13</sup> U. Rapp, H. A. Staab und C. Wünsche, in Vorbereitung
- <sup>14</sup> U. Rapp, Dissertation Heidelberg (1970)
- <sup>15</sup> R. G. Cooks, I. Howe und D. H. Williams, *Org. Mass Spectr.* **2**, 137 (1969)
- <sup>16</sup> D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks, *J. Chem. Soc. B* 522 (1968)
- <sup>17</sup> D. H. Williams, S. W. Tam und R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2150 (1968)
- <sup>18</sup> S. Safe, *Chem. Commun.* 534 (1969)
- <sup>19</sup> J. G. Burr, J. M. Scarborough und R. H. Shudde, *J. Physic. Chem.* **64**, 1359 (1960)
- <sup>20</sup> P. Brown, *Org. Mass Spectr.* **2**, 1085 (1969)
- <sup>21</sup> H. Budzikiewicz, *Ibid.* **2**, 249 (1969)
- <sup>22</sup> <sup>a</sup> C. D. Campbell und C. W. Rees, *Chem. Commun.* 192 (1965);  
<sup>b</sup> dieselben, *J. Chem. Soc. C* 742 (1969);  
<sup>c</sup> C. W. Rees und R. C. Storr, *Ibid.* **C** 756 (1969)
- <sup>23</sup> nach Dr. Bashe, persönliche Mitteilung
- <sup>24</sup> F. Ullmann und F. Mauthner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 4026 (1903)
- <sup>25</sup> O. Diels, *Ibid.* **54**, 213 (1921)
- <sup>26</sup> D. J. Bennett, G. W. Kirby und V. A. Moss, *Chem. Commun.* 218 (1967)
- <sup>27</sup> S. Meyerson, P. N. Rylander, E. L. Eliel und J. D. McCollum, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2606 (1959)