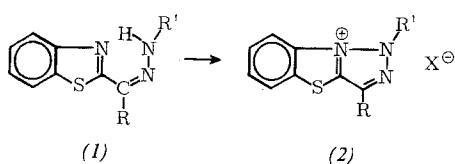


Synthese von 1,3-Diaryl-[1,2,3]triazolo[5,1-*b*]-benzthiazolium- und -benzimidazolium-Salzen sowie 1,3-Diphenyl-[1,2,3]triazolo[1,5-*a*]benzimidazol<sup>[1]</sup>

Von A. Messmer und A. Gelléri<sup>[\*]</sup>

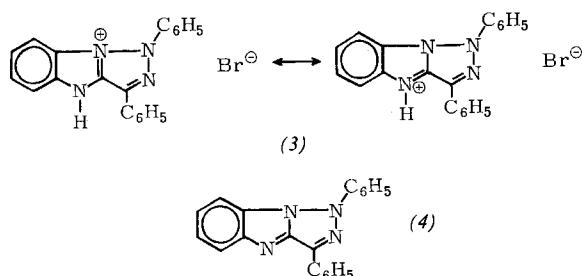
Bisher wurden lediglich mit Sechsringen kondensierte Triazolum-<sup>[2,3]</sup> und Tetrazonium<sup>[4]</sup>-Salze beschrieben. Wir fanden, daß Benzthiazol-2-yl-phenylketon-phenylhydrazone<sup>[5]</sup> (*1a*), R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch 4 mol N-Bromsuccinimid in Essigester bei Raumtemperatur in das 1,3-Diphenyl-[1,2,3]triazolo[5,1-*b*]benzthiazolium-bromid, (*2a*) mit X=Br, umgewandelt wird. Aus der Lösung fällt zunächst quantitativ ein gelber kristalliner Komplex (Fp = 152 °C) aus, der (*2a*), X=Br, und N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:1 enthält. Aus diesem Komplex wird (*2a*), X=Br, durch Lösen in Aceton/Methanol (5:1 v/v) und Fällen mit Äther in Form weißer Kristalle (Fp = 167 °C) isoliert, die in das vorzüglich kristallisierende Tetrafluoroborat und Perchlorat übergeführt werden. Analog wurden die Derivate (*2b*) bis (*2d*) erhalten.



| R   | R'                            | (2)   |           | X <sup>⊖</sup> = BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup> |
|-----|-------------------------------|---|-----------|---|
|     |                               | Fp (°C)   | Ausb. (%) |   |
| (a) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | 193       | 69  |
| (b) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | m-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 204       | 58  |
| (c) | Benzthiazol-2-yl              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | 230       | 54  |
| (d) | Benzthiazol-2-yl              | p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 207       | 54  |

Die Struktur ist mit der Elementaranalyse und mit dem IR-Spektrum (keine NH-Bande) vereinbar. Mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erhält man in alkalischer Lösung aus (*2*) die Hydrazone (*1*) zurück. Im Falle von Benzoxazol-2-yl-phenylketon-phenylhydrazone, (*1a*) mit O statt S, Fp = 166 °C, findet weder unter den oben genannten, noch unter energischeren Bedingungen (40–50 °C) eine Cyclodehydrierung statt; das Ausgangsmaterial wird in etwa 70-proz. Ausbeute zurückgewonnen.

Das Benzimidazol-2-yl-phenylketon-phenylhydrazone<sup>[6]</sup>, (*1a*) mit NH statt S, wird aber wieder – und zwar bemerkenswert glatt – cyclodehydriert. Unter den genannten Bedingungen fällt 1,3-Diphenyl-[1,2,3]triazolo[5,1-*b*]benzimidazolium-bromid (*3*), Fp = 195 °C [BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>-Salz; Fp = 190 °C] in 72-proz. Ausbeute bei Einwirkung von einem Äquivalent N-Bromsuccinimid unmittelbar aus. Verbindung (*3*) kann nicht nur als ein zu (*2*) analoges Triazolium-Salz betrachtet werden, sondern auch als Hydrobromid (*3'*). So reagiert (*3*) mit wäßrigem Pyridin zu der weißen kristallinen freien Base 1,3-Diphenyl-[1,2,3]triazolo[1,5-*a*]benzimidazol (*4*) in 88-proz. Ausbeute, Fp = 148 °C.



Die Strukturen der Verbindungen (*3*) und (*4*) sind durch Elementaranalyse und IR-Spektren gesichert. Das Ausgangsmaterial, (*1a*) mit NH statt S, zeigt bei 3400 cm<sup>-1</sup> und 3300 cm<sup>-1</sup> scharfe NH-Banden, Verbindung (*3*) bei 2600 cm<sup>-1</sup> eine intensive breite, für die <sup>15</sup>NH-Gruppe charakteristische Bande, Verbindung (*4*) jedoch keine NH-Bande. Auffallende Eigenschaft des neuen Ringsystems (*4*) ist die starke bläuliche Fluoreszenz der Lösungen.

Eingegangen am 23. Januar 1967 [Z 429]

[\*] Dr. A. Messmer und Dipl.-Chem. A. Gelléri  
Zentralforschungsinstitut für Chemie  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften  
Budapest (Ungarn)

[1] 3. Mittgl. über neue heteroaromatische Azoliumsalze;  
2. Mittgl.: [3].

[2] R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, 858 (1953).

[3] A. Messmer u. O. Szimán, Angew. Chem. 77, 1077 (1965);  
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1074 (1965).

[4] A. Messmer u. A. Gelléri, Angew. Chem. 77, 171 (1965);  
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 154 (1965).

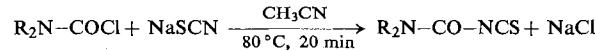
[5] V. M. Zuborovskij, Ž. obšč. Chim. 21, 2199 (1951); Chem.  
Abstr. 46, 8097f (1952).

[6] L. Bystricky u. M. Przeworsky, Ber. dtsch. chem. Ges. 45,  
3499 (1915).

Über Carbamoyl-isothiocyanate

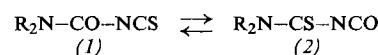
Von J. Goerdeler und D. Wobig<sup>[\*]</sup>

Nach dem Schema



erhielten wir Verbindungen des Typs (*1*), meist als schwer zu reinigende Öle (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Allyl, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 1-Pyrrolidinyl, Piperidino, Morpholino), im Sonderfall kristallin (R = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; Fp = 101–102 °C).

Die meisten Carbamoyl-isothiocyanate (*1*) stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Thiocarbamoyl-isocyanaten (*2*)<sup>[1]</sup>, wie sich aus den IR-Spektren und chemischen Reaktionen schließen läßt.



In Toluol bei 20 °C überwiegt sehr stark das Isothiocyanat (*1*) (IR-Bande bei 1975–1985 cm<sup>-1</sup>); der Isocyanat-Anteil (IR-Bande bei 2220 cm<sup>-1</sup>) ist erst bei Verwendung größerer Schichtdicken (0,1 mm) nachzuweisen, nimmt aber bei einer Temperaturerhöhung auf 40 bis 50 °C deutlich und reversibel zu.

Die chemischen Reaktionen werden von diesem Dualismus bestimmt. So führt eine schnelle Einwirkung eines H<sub>2</sub>O-Überschusses zu Derivaten (R<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub>) des Isothiocyanats, eine langsame (Stehen an der Luft) zu Derivaten (R<sub>2</sub>N-CS-NH<sub>2</sub>) des Isocyanats. Schiffssche Basen reagieren nur mit (*2*) (Cycloaddition zu 2-Amino-1,3-thiadiazin-4-onen). Bei den meisten anderen Umsetzungen – Addition von Benzylamin, Anilin und p-Nitranilin zu Carbamoyl-thioharnstoffen; von Acetylaceton-imin zu Derivaten des β-Amino-thiicrotonsäureamids; 1,2-Cycloaddition von Diazomethan zu 1,2,3-Thiadiazolen; 1,4-Cycloaddition von Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden) und von tert. Butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, p-Methoxyphenyl-isonitril zu Derivaten des 1,3-Oxazol-4-thions – tritt praktisch nur das Isothiocyanat (*1*) in Erscheinung.

Bei längerem Stehen bei Raumtemperatur reagieren einige unverdünnte Verbindungen (*1*) ⇌ (*2*) zu farblosen, kri-