

Triazeniunsalze – eine neue Verbindungsklasse

Hanspeter Hansen¹⁾, Siegfried Hünig* und Ken-ichi Kishi²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

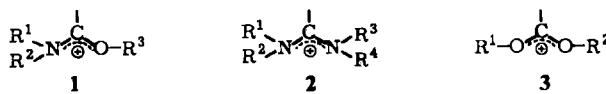
Eingegangen am 7. April 1978

Durch Alkyl- und/oder Arylreste trisubstituierte Triazene lassen sich, insbesonders intramolekular, zu Triazeniun-Ionen (Triazaallyl-Kationen) vom Typ **5** alkylieren, die als stabile Tetrafluoroborate, Perchlorate oder Iodide isoliert werden. Basen zersetzen die Salze, wobei aus dem cyclischen Typ **20** ($n = 2$) Triazoliumsalze entstehen. Die UV-Spektren der Triazeniunsalze zeigen starke Einflüsse von Substituenten und Geometrie. Als einfachste Azacyanine absorbieren sie 50–80 nm längerwellig als die entsprechenden Amidiniumsalze.

Triazinium Salts – A New Class of Compounds

Triazinium ions (azaallyl ions) of type **5** are obtained by alkylation, especially in an intramolecular reaction, of triazenes trisubstituted by alkyl and/or aryl groups. The cations **5** are isolated as stable tetrafluoroborates, perchlorates or iodides. The salts are decomposed by bases whereby the cyclic typ **20** ($n = 2$) forms triazolium salts. The UV spectra of **5** exhibit strong influences of substituents and geometry. Triazinium salts are the simplest azacyanines and they absorb at longer wave lengths (50–80 nm) than the corresponding amidinium salts.

1,3-Diheteroallyl-Kationen mit Stickstoff- und Sauerstoff- sowie zwei Stickstoffatomen gehören als protonierte oder peralkylierte Kationen von Imidoethern (**1**)³⁾ und Amidinen (**2**)⁴⁾ schon längst zum eisernen Bestand der organischen Chemie. Auch 1,3-Dioxaallyl-Kationen⁵⁾, die Carboxonium-Ionen **3**⁵⁾, sind schon seit Jahrzehnten bekannt. Dagegen wurden als erste Triheteroallyl-Kationen die Alkoxydiazienium-Ionen **4** erst kürzlich beschrieben⁶⁾.



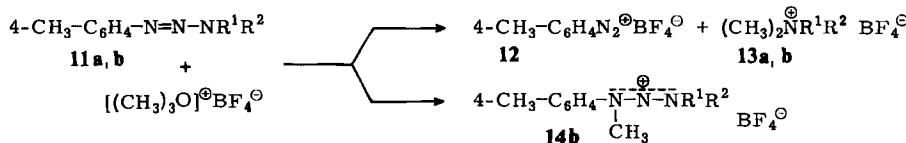
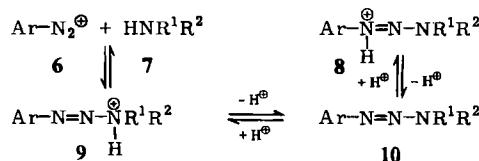
Nunmehr berichten wir über Triazaallyl-Kationen **5**, die zugleich die einfachsten Aza-Derivate vom Cyaninfarbstofftyp darstellen. Da ihnen die bekannten Triazene⁷⁾ zugrunde liegen, seien die Glieder dieser neuen Verbindungsklasse als Triazeniunsalze bezeichnet.

Alle Kationen vom Typ **1–5** verfügen über ein mesomeres 4- π -Elektronensystem; sie sind also iso- π -elektronisch zum Allyl-Anion.

Synthesen

1. Alkylierung von Triazenen

Bekanntlich sind am Stickstoff voll substituierte Triazene **10** mit wenigstens einem aromatischen Rest aus Diazoniumsalzen **6** und sekundären Aminen **7** bequem zugänglich. Über die Zwischenstufe **9** spalten Säuren **10** in die Komponenten **6** und **7** zurück⁷⁾. Ob dabei auch Protonierung zu dem mesomeriestabilisierten Triazinium-Ion **8** eintritt, bleibt wegen der raschen Gleichgewichtseinstellung offen. Dagegen könnte die Alkylierung von **10** durchaus zu dem **8** entsprechenden Kation **5** führen.

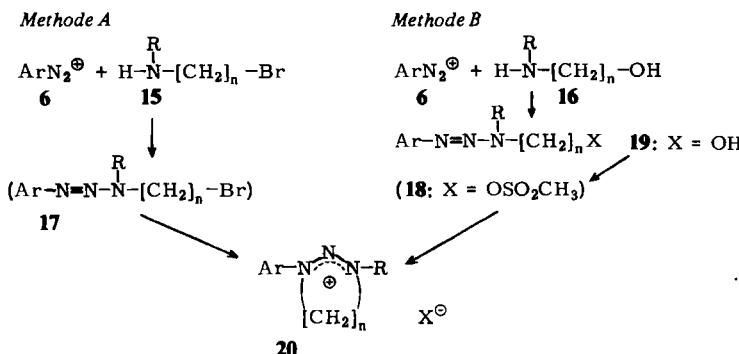


	a	b	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} 291 \text{ nm (3.32)}$
R^1	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	
R^2	$4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	

Die Triazene **11a, b** werden von Trimethyloxonium-fluoroborat in Methylenchlorid ohne Schwierigkeiten glatt methyliert. Aber im Falle von **11a** wird das Methylkation ausschließlich am Amin-N-Atom aufgenommen, wie die glatte Spaltung zu **12** und **13a** lehrt, die als Salzgemisch anfallen. Erst wenn das Amin-N-Atom durch zwei Isopropylgruppen abgeschirmt ist (**11b**), erfolgt die Methylierung teilweise im gewünschten Sinne zu **14b**. Allerdings muß man dafür durch geringen Basenzusatz die im Oxoniumsalz enthaltenen Säurespuren entfernen. Andernfalls verläuft die Rückspaltung zu **6** und **7** sowie die Alkylierung des sekundären Amins **7** viel rascher, so daß schließlich nur **12** und **13b** zu isolieren sind. Basenzusatz verhindert jedoch nicht die Bildung von **12** und **13a** aus **11a**, so daß in diesen Fällen tatsächlich die Alkylierung am Amin-Stickstoff von **11a** die Spaltung auslöst.

Diese bisher offenbar nicht beobachtete Alkylierung am N-1-Atom von **11** sollte sich durch einen gleichzeitigen intramolekularen Ringschluß zu einem Fünf- oder Sechsring wesentlich begünstigen lassen. Zu diesem Zweck wird nach Methode A ein sekundäres 2- oder 3-Bromalkylamin **15** mit einem Diazoniumsalz **6** gekuppelt. Trotz des relativ schwachen Nucleofugs Bromid isoliert man nicht das Triazen **17**, sondern das cyclische Triaziniumsalz **20**, allerdings in mäßigen Ausbeuten. Wesentlich zweckmäßiger ist es, nach Methode B zunächst aus den viel bequemer zugänglichen 2- oder 3-Hydroxyalkylaminen **16** die Triazene **19** darzustellen. Diese können – auch ohne Isolierung – mit Methansulfonsäurechlorid/Triethylamin⁸⁾ glatt in die Sulfonsäureester **18** verwandelt werden, die sogleich in brauchbaren Ausbeuten den Ring zum Triaziniumsalz **20** schließen.

Nach beiden Methoden wird zur Isolierung in **20** das Anion gegen Perchlorat ausgetauscht.

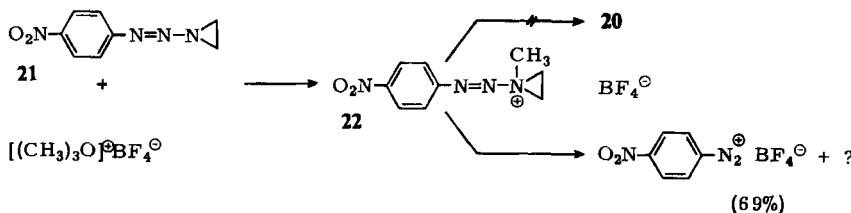


Die Triazenumsalze **20** sind farblose, luftstabile und lagerfähige Salze, die sich in protischen und einigen aprotisch dipolaren Solventien unzersetzt lösen, sofern Basen ausgeschlossen sind (s. u.). Daß es sich bei diesen Verbindungen um Abkömmlinge des Dihydro-1,2,3-triazolins bzw. Tetrahydro-1,2,3-triazins handelt, kann zunächst außer Betracht bleiben.

Tab. 1. Nach Methode A und B dargestellte Triazenum-perchlorate **20** mit ihren UV-Daten in Methanol

	Ar	R	n	Ausbeute (%) A	Ausbeute (%) B	MeOH λ_{max} (nm)	log ε
20a	C ₆ H ₅	CH ₃	2	50	60	326	4.05
20b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	2	38	64	335	4.05
20c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	2	27	64	349	4.09
20d	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	2	23	59	335	4.27
20e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	—	50	385	4.24
20f	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	—	52	392	4.37
20g	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3	13	45	342	4.17
20h	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2	—	27	392	4.37
20i	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	—	47	397	4.34
20j	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3	14	40	348	4.20
20k	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2	—	48	411	4.30
20l	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	3	—	13	360	4.17
20m	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2	—	40	422	4.39
20n	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	—	80	400	4.45
20o	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3	33	89	355	4.29
20p	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2	—	31	392	4.37

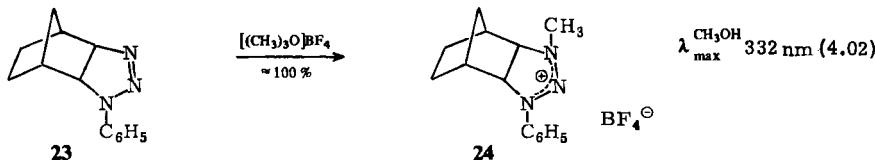
Der glatte Ringschluß zu den Triazenumsalzen **20**, n = 2, ließ den Einsatz der mit Ethylenimin erzeugten Triazene **21** sinnvoll erscheinen. Wenn hier, wie im Falle von **11**, die Alkylierung am Amin-N-Atom einsetzt, könnte sich das intermediäre Kation **22** zum Triazenum-Ion **20** umlagern. Die konkurrierende Spaltung von **22** verläuft jedoch viel rascher und es wird – in Analogie zu **11** – 4-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat isoliert. Das Schicksal des Ethyleniminrestes wurde nicht verfolgt (Polymerisation?).



2. Alkylierung von 1,2,3-Triazolinen

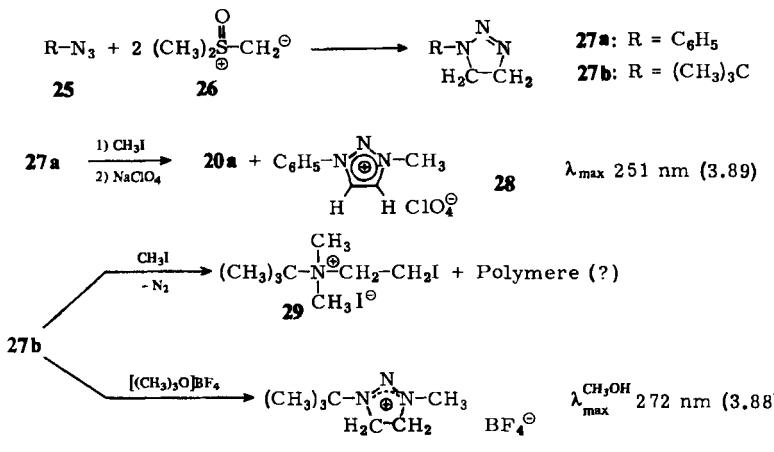
Die beschriebenen Triaziniumsalze mit $n = 2$, z. B. **20a**, lassen sich auch als 1,3-disubstituierte 1,2,3-Triazoline auffassen. Daher sollte der Verbindungstyp **20** auch durch Alkylierung von 1-substituierten 1,2,3-Triazolinen entstehen, die auf zwei Wegen zugänglich sind.

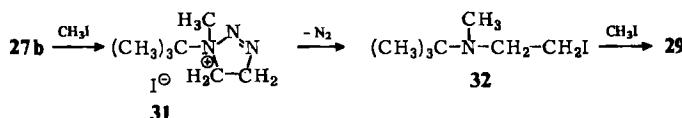
So wird **23**, als 1,3-dipolares Cycloadditionsprodukt aus Norbornen und Phenylazid lange bekannt⁹⁾, mit Trimethyloxoniumsalz glatt zum Triaziniumsalz **24** methyliert, allerdings auch hier nur unter Ausschluß von Säurespuren.



In 4,5-Stellung unsubstituierte, aber in 1-Stellung arylierte oder alkylierte 1,2,3-Triazoline **27** sind aus Aziden **25** und Dimethylsulfoxid-methyliid **26** dargestellt worden¹⁰⁾.

Als günstiges Beispiel bot sich **27a**¹⁰⁾ an, da dessen Methylierung zu dem aus Triazenen zugänglichen Salz **20a** führen sollte. Die Reaktion verläuft jedoch unübersichtlich. Mit Trimethyloxonium-fluoroborat konnten bisher nur Polymere isoliert werden. Methyliodid alkyliert zum gewünschten **20a**, jedoch zeigt das mit Natriumperchlorat in 9 proz. Ausbeute isolierte Salz im NMR-Spektrum eine Beimengung des Triazoliumsalzes **28** an, das sich durch die Protonensignale des Heterocyclus zu erkennen gibt. Die Ursache dieser sonst durch Basen ausgelösten Dehydrierung (s. u.) zu **28** ist nicht bekannt.





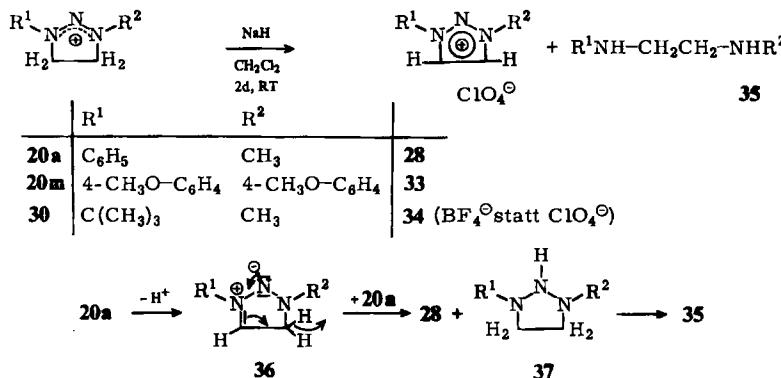
Triazoline vom Typ 27 sollten grundsätzlich die Darstellung rein aliphatisch substituierter Triazenumbersalze erlauben, sofern der 1-Alkylrest genügend groß ist und protonenkatalysierte Zersetzung (Stickstoffentwicklung) vermieden wird.

Das in Anlehnung an die Literatur¹⁰⁾ aus *tert*-Butylazid dargestellte **27b** reagiert mit Methyliodid nicht in der erwarteten Weise. Bisher konnte nur das quartäre Ammonium-iodid **29** isoliert werden, das vermutlich über die Zwischenstufen **31** und **32** entstanden ist. Dagegen methyliert Trimethyloxonium-fluoroborat das Triazen **27b** glatt zu **30** als bisher einfachsten Vertreter der Triazenum-Ionen **5**.

Reaktionen der Triaziniumsalze

Reaktion mit Basen

Wie schon angedeutet, verschwindet die typische Absorptionsbande der Triazenumsalze in protischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Basen. Bisher liegen noch keine Produktstudien vor. Aber auch beim Verrühren der Triazenumsalzlösungen von **20a**, **20m** und **30** in Methylenechlorid mit einer Natriumhydridsuspension tritt Reaktion ein, wobei in guten Ausbeuten die Triazoliumsalze **28**, **33** und **34** entstehen. Im Falle von **20a** wurde außerdem das Diamin **35** isoliert. Es handelt sich also um eine Disproportionierungsreaktion, die vermutlich bei **20m** und **30** entsprechend abläuft, wobei dem Reduktionsprodukt ein Stickstoffatom verlorengegangen ist.



In Analogie zur sehr leichten Deprotonierung der Alkoxydiazoniumsalze⁶⁾ und ihrer Fähigkeit als Hydridacceptor zu wirken^{6d)}, darf man annehmen, daß aus 20a zunächst das Zwitterion 36 entsteht. Dieses überträgt vermutlich ein Hydridion auf weiteres 20a zum unbekannten 37, das vielleicht noch weiter reduziert wird oder spätestens bei der Aufarbeitung mit Wasser sein zentrales N-Atom verliert (formal als HNO_2^{2-} , $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) und schließlich in 35 übergeht.

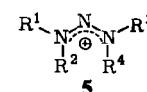
Auch mit Diethylamin entsteht aus **20a** in Methylchlorid **28**, wobei das Reduktionsprodukt nicht isoliert wurde. Diese Basenempfindlichkeit der Triazeniunsalze erschwert ihre Darstellung aus Triazenen, da, wie gezeigt, deren Protonenempfindlichkeit den Ausschluß von Säurespuren verlangt.

UV-Spektren der Triazeniunsalze

1. Einfluß von Substituenten und Ringgröße

Der charakteristische Chromophor, das Triazaallyl- oder Triazinium-Kation des allgemeinen Typs **5** erzeugt bei allen untersuchten Verbindungen ein einfaches langwelliges Absorptionsmaximum, das erheblich von den Substituenten und der Größe eines etwa vorhandenen Ringes abhängt. Tab. 2 vermittelt die wesentlichen Effekte. Die geringste Verfälschung durch Substituenteneffekte sollte **30** aufweisen, so daß dem Grundchromophor ein Absorptionsmaximum von 260–270 nm zukommen sollte. Der bathochromie Effekt schon einer Arylgruppe beträgt beim Übergang von **30** zu **20b** bereits 63 nm. Umso erstaunlicher erscheint es auf den ersten Blick, daß ein Aufschneiden des Fünfringes, also der Wechsel von **20b** zu **14b**, das Absorptionsmaximum wieder um 44 nm nach kürzeren Wellen verschiebt. Nach Modellen liegt jedoch das Molekül stark verdrillt vor, so daß die Planarität des π -Systems gestört ist. Dem entspricht die gegenüber **20b** verbreiterte Absorptionsbande mit geringerer molarer Extinktion. Wie wichtig die starre und weitgehend planare Anordnung des Triaziniumchromophors ist, zeigt ein Vergleich von **20i** mit **20j**: Allein die Aufweitung vom Fünf- zum Sechsring verschiebt das Absorptionsmaximum um 49 nm hypsochrom. Dieser Effekt ist weitgehend vom *p*-Substituenten unabhängig, wie ein Blick auf Tab. 1 lehrt. Dennoch ist laut Tab. 3 der Einfluß von *p*-Substituenten auf den Triaziniumchromophor sehr erheblich.

Tab. 2. Absorptionsmaxima von Triazinium-Kationen **5** in Methanol. Einfluß von Substituenten und Ringgröße



	R ¹	R ²	R ⁴	R ³	λ_{\max} (nm)	(log ε)
30	(CH ₃) ₃ C	—[CH ₂] ₂ —		CH ₃	272	(3.87)
20b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	—[CH ₂] ₂ —		CH ₃	335	(4.05)
14b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃		CH(CH ₃) ₂	291	(3.32)
20i	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	—[CH ₂] ₂ —		4-CH ₃ -C ₆ H ₄	397	(4.34)
20j	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	—[CH ₂] ₃ —		4-CH ₃ -C ₆ H ₄	348	(4.20)

Tab. 3. Einfluß von *p*-Substituenten R auf das Absorptionsmaximum von Triazeniunsalzen in Methanol

4-R-Ar-N [⊕] -Ar-R-(4)	R	H	CH ₃	OCH ₃	NO ₂	
		λ_{\max} (nm)	385	397	422	392

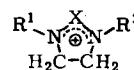
Man erkennt deutlich den starken bathochromen Effekt eines induktiven oder mesomeren Donatorsubstituenten. Die von der Nitrogruppe zu erwartende hypsochrome Wirkung wird wohl durch die Vergrößerung des π -Systems überkompensiert. Auch in Sechsringe eingebaute und/oder unsymmetrisch substituierte Triazinium-Ionen zeigen entsprechende Substituenteneffekte (Tab. 1).

2. Triazeniunsalze als einfachste Azacyanine

Bekanntlich gelten die Amidiniumsalze **2**¹¹⁾ als Stammsubstanz der Cyaninfarbstoffe¹²⁾. Die Triazeniunsalze **5** sind folglich als einfachste Azacyanine zu bezeichnen. Für diese

sollten bereits die bekannten Farbregeln gelten, nach denen der Ersatz der zentralen Methingruppe durch Stickstoff bei $4n + 1$ Methingruppen zwischen den beiden endständigen Heteroatomen eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums hervorruft¹²⁾. Diese beträgt im sichtbaren Bereich etwa 100 nm. Wie Tab. 4 lehrt, zeigen Triazenumsalze qualitativ den gleichen Effekt. Allerdings spielt die Natur von R^1 und R^2 eine wichtige Rolle. An dem bathochromen Effekt von etwa 80 nm haben die aromatischen Reste offenbar erheblichen Anteil (20e und 20i), während mit aliphatischen Resten (30) nur etwa 50 nm erreicht werden. Das Vergleichspaar 40/20a ist wegen der zweifellos nicht voll symmetrischen Ladungsverteilung nur schwer zu beurteilen.

Tab. 4. Längstwellige Absorptionsmaxima (nm) vergleichbarer Amidinium- und Triazenum-
ionen in Methanol



R^1	R^2	$X = \text{CH}$	$X = \text{N}$	$\Delta\lambda_{\max}$
C_6H_5	C_6H_5	(38) 312	(20e) 385	73
$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	(39) 319	(20i) 399	80
C_6H_5	CH_3	(40) 272	(20a) 326	54
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	(41) 220	(30) 272	52

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 und EM-360. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 G. — UV-Spektren: Beckmann DB-GT. — Schmelzpunkte: Heiztischmikroskop nach Kofler.

A. Darstellung von Triazenen 19 (Tab. 5)

1-Aryl-3-(ω -hydroxyalkyl)triazen (19), dargestellt in Anlehnung an Lit.¹³⁾, vgl. auch Lit.¹⁴⁾.

3-(2-Hydroxyethyl)-3-methyl-1-phenyltriazen (19a): Die aus 9.30 g (100 mmol) Anilin bereitete wässrige Lösung von Benzoldiazonium-chlorid wird unterhalb von 10°C zu einer eisgekühlten Lösung von 8.26 g (110 mmol) 2-(Methylamino)-ethanol in 100 ml 20 proz. Natriumcarbonatlösung getropft, 30 min bei 0°C gerührt und mit Benzol extrahiert. Der über Kaliumcarbonat getrocknete Benzolextrakt wird nach Verdampfen des Solvens destilliert. 8.70 g (50%) 19a als hellgelbes Öl vom Sdp. 135–137°C/0.5 Torr.

3-(2-Hydroxyethyl)-3-methyl-1-(4-methylphenyl)triazen (19b): Wie vorstehend aus 10.70 g (100 mmol) *p*-Toluidin und 8.26 g (110 mmol) 2-(Methylamino)ethanol. 11.04 g (57%) 19b als orangefarbene Flüssigkeit vom Sdp. 132–134°C/0.06 Torr.

3-(2-Hydroxyethyl)-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyltriazen (19c): Wie vorstehend aus 9.23 g (75.0 mmol) *p*-Anisidin und 6.20 g (83.0 mmol) 2-(Methylamino)ethanol. 10.7 g (68%) orangefarbene Flüssigkeit vom Sdp. 160–165°C/0.8 Torr.

3-(2-Hydroxyethyl)-3-methyl-1-(4-nitrophenyl)triazen (19d): Die diazotierte salzaure Lösung von 13.8 g (100 mmol) 4-Nitranilin wird bei etwa 5°C langsam in eine eisgekühlte Lösung von 9.00 g (120 mmol) 2-(Methylamino)ethanol in 85 ml 16 proz. Natronlauge getropft. Nach 30 min Rühren wird mit Methylenechlorid ausgeschüttelt und der über Natriumcarbonat getrocknete Extrakt i. Vak. abgedampft. Der braune Rückstand liefert aus Benzol/Petrolether (2x) 4.35 g (19%) **19d** als gelbe Blättchen vom Schmp. 85–87°C.

3-(2-Hydroxyethyl)-1-(4-methylphenyl)-3-phenyltriazen (19h): Unter Eiskühlung wird die diazotierte Lösung von 8.03 g (75.0 mmol) *p*-Toluidin mit 10.3 g (75 mmol) *N*-(2-Hydroxyethyl)-anilin, gelöst in 7.0 ml konz. Salzsäure, vermischt und dann langsam unter kräftigem Rühren mit 120 ml 12 proz. Natronlauge versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird nach 30 min abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus n-Hexan (2x) 2.35 g (14%) **19h** als gelbe Nadeln vom Schmp. 75–76°C.

3-(2-Hydroxyethyl)-1,3-bis-(4-methylphenyl)triazen (19i): Wie **19h** aus je 50 mmol *p*-Toluidin und *N*-(2-Hydroxyethyl)-*p*-toluidin¹⁵⁾. 11.8 g (88%) orangefarbene Pulver, aus Hexan 7.53 g (56%) orange Nadeln vom Schmp. 77–78°C.

3-(2-Hydroxyethyl)-3-(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazen (19n): Wie **19h** aus je 50 mmol *p*-Nitranilin und *N*-(2-Hydroxyethyl)-*p*-toluidin. Aus Benzol/Hexan (2x) 9.88 g (66%) braune Blättchen vom Schmp. 132–134°C.

3-(2-Hydroxyethyl)-1,3-diphenyltriazen (19e); 3-(2-Hydroxyethyl)-3-(4-methylphenyl)-1-phenyltriazen (19f); 3-(2-Hydroxyethyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-methylphenyl)triazen (19k) und 3-(2-Hydroxyethyl)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)triazen (19m): wurden aus den entsprechenden Aminen mit etwa 90% Rohausbeute dargestellt. Wegen erheblicher Schwierigkeiten bei der Reinigung wurden die Rohprodukte eingesetzt.

3-(3-Hydroxypropyl)-3-(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)triazen (19o): Eine eisgekühlte Lösung von 3.45 g (25 mmol) diazotiertem *p*-Nitranilin wird mit 4.13 g (25.0 mmol) *N*-(3-Hydroxypropyl)-*p*-toluidin¹⁶⁾, gelöst in 2.2 ml konz. Salzsäure, vermischt und langsam mit 5.8 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird mit Benzol extrahiert. Der über Natriumcarbonat getrocknete Extrakt wird i. Vak. abgedampft und der schwarzbraune Rückstand zweimal aus Benzol/Petrolether umkristallisiert. 3.35 g (43%) braunes Kristallpulver vom Schmp. 83–85°C.

3-(3-Hydroxypropyl)-3-(4-methylphenyl)-1-phenyltriazen (19g); 3-(3-Hydroxypropyl)-1,3-bis-(4-methylphenyl)triazen (19j) und 3-(3-Hydroxypropyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1-(4-methylphenyl)triazen (19l): wurden wie **19o** aus den entsprechenden Aminen mit etwa 90% Rohausbeute erhalten. Wegen großer Schwierigkeiten bei der Reinigung wurden die Rohprodukte in die weiteren Reaktionen eingesetzt.

3-(2-Hydroxyethyl)-1,3-bis(4-nitrophenyl)triazen (19p): Die Lösung von 1.10 g (8.00 mmol) *p*-Nitranilin in 3.2 ml konz. Salzsäure und 15 ml DMF wird auf 10 g Eis gegossen und unter Eiskühlung sofort mit 0.61 g (8.80 mmol) Natriumnitrit in 4 ml Wasser versetzt. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, werden 1.46 g (8.00 mmol) *N*-(2-Hydroxyethyl)-*p*-nitranilin¹⁷⁾, gelöst in 0.8 ml konz. Salzsäure und 15 ml DMF, zugesetzt. Nach 30 min wird eine Lösung von 2.3 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser zugetropft und das Gemisch nach 60 min Rühren auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird mit Wasser und Ethanol gewaschen. 0.55 g (21%) braunes Pulver vom Schmp. 214–217°C. Aus DMF/Benzol 0.40 g (15%) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 215–217°C (Zers.).

Tab. 5. Elementaranalysen und spektroskopische Daten der 1-Aryl-3-(ω -hydroxyalkyl)triazenen 19

	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N	NMR-Spektrum (Solvans), δ(ppm)	IR-Spektrum (Solvans), cm ⁻¹	
				(Solvans), δ(ppm)	(Solvans), cm ⁻¹
19a	C ₉ H ₁₃ N ₃ O (179.2)	Ber. 60.31 7.31 23.45 Gef. 60.31 7.09 23.55	(CDCl ₃) 3.36 (s; 4 H, CH ₃ u. OH), 3.89 (s; 4 H, -CH ₂ CH ₂ -), 7.22–7.62 (m; 5 H, Aromaten-H)	(Film): 3350 (OH), 2920 (CH ₂ CH ₃), 1585, 759, 689 (Arom.), 1185 (–N=N–N ₃), 1066 (OH)	
19b	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O (193.3)	Ber. 62.15 7.82 21.74 Gef. 62.35 8.14 22.12	(CDCl ₃) 2.28 (s; 3 H, Aromaten-CH ₃), 3.23 (s; 3 H, N-CH ₃), 3.58 (s; 1 H, OH), 3.76 (s; 4 H, -CH ₂ CH ₂ -), 7.12 (d, J = 8.2 Hz; 2 H, Aromaten-H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz; 2 H, Aromaten-H)	(Film): 3360 (OH), 2910 (–CH ₂ -), 1495, 816 (Arom.), 1181 (–N=N–N ₃), 1069 (OH)	
19c	C ₁₀ H ₁₅ N ₄ O ₂ (209.3)	Ber. 57.40 7.23 20.08 Gef. 57.37 7.47 20.22	(CDCl ₃) 3.27 (s; 1 H, OH), 3.43 (s; 3 H, N-CH ₃), 3.87–3.91 (d; 7 H, OCH ₃ u. -CH ₂ CH ₂ -), 6.97 (d, J = 9.6 Hz; 2 H, Aromaten-H), 7.51 (d, J = 9.6 Hz; 2 H, Aromaten-H)	(Film): 3370 (OH), 2923 (–CH ₂ -), 1660, 1497, 832 (Arom.), 1240, 1030 (OCH ₃), 1175 (–N=N–N ₃), 1072 (OH)	
19d	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ (224.2)	Ber. 48.21 5.39 24.99 Gef. 47.88 5.09 24.74	[D ₆]DMSO, DMSO als 2.62, 3.42 (s; 3 H, CH ₃), 3.74–4.14 (m; 4 H, -CH ₂ CH ₂ -), 5.01 (t, J = 5.0 Hz; 1 H, OH), 7.58 (d, J = 9.0 Hz; 2 H, Aromaten-H), 8.28 (d, J = 9.0 Hz; 2 H, Aromaten-H)	(KBr): 3520 (OH), 2908 (–CH ₂ -), 1580, 1500, 855 (Arom.), 1340 (NO ₂), 1190 (–N=N–N ₃)	
19h	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O (255.3)	Ber. 70.55 6.71 16.46 Gef. 70.75 7.20 16.32	(CDCl ₃) 2.46 (s; 3 H, CH ₃), 3.36 (mc; 1 H, OH), 4.07 (mc; 2 H, CH ₂ CH ₂ OH), 4.54 (mc; 2 H, N-CH ₂ CH ₂ -), 7.25–7.72 (m; 9 H, Aromaten-H)	(KBr): 3280 (OH), 1580, 1495, 820, 746 (Arom.), 1159 (–N=N–N ₃)	
19i	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O (269.4)	Ber. 71.35 7.11 15.60 Gef. 71.84 7.54 15.78	(CDCl ₃) 2.38 (s; 6 H, CH ₃), 3.49 (mc; 1 H, OH), 4.00 (mc; 2 H, CH ₂ CH ₂ OH), 4.48 (mc; 2 H, N-CH ₂ CH ₂ -), 7.23–7.67 (m; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 3320 (OH), 2910 (–CH ₂ -), 1607, 1508, 816 (Arom.), 1160 (–N=N–N ₃), 1067 (OH)	
19n	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₃ (300.3)	Ber. 59.99 5.37 18.65 Gef. 60.26 5.81 18.92	(CDCl ₃) 2.45 (s; 3 H, CH ₃), 2.82 (t, J = 5.4 Hz; 1 H, OH), 4.09 (q, J = 5.4 Hz; 2 H, CH ₂ CH ₂ OH), 4.60 (t, J = 5.4 Hz; 2 H, N-CH ₂ CH ₂), 7.43–7.52 (d; 4 H, Aro- maten-H), 7.77 (d, J = 9.6 Hz; 2 H, Aro- maten-H), 8.47 (d, J = 9.6 Hz; 2 H, Aro- maten-H)	(KBr): 3340 (OH), 1580, 1500 (Arom.), 1320 (NO ₂), 1149 (–N=N–N ₃)	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum (Solvans), δ(ppm)		IR-Spektrum (Solvans), cm ⁻¹		
	C	H	N	(CDCl ₃)	(KBr): 3340 (OH), 1330 (NO ₂), 1155 (-N=N-N ₂)			
19 o C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ (314,3)	Ber. 61,14 5,77 17,82 Gef. 61,30 5,84 17,88	2,48 (s; 3 H, CH ₃), 3,17 (mc; 1 H, OH), 3,68 (mc; 2 H, CH ₂ CH ₂ OH), 4,57 (mc; 2 H, N-CH ₂ CH ₂), 7,36 ~ 7,43 (d; 4 H, Aroma- ten-H), 7,68 (d, J = 8,8 Hz; 2 H, Aroma- ten-H), 8,30 (d, J = 8 Hz; 2 H, Aromaten-H)	(KBr): 3340 (OH), 1330 (NO ₂), 1155 (-N=N-N ₂)					
19 p C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₃ (331,3)	Ber. 50,75 3,96 21,11 Gef. 50,65 4,17 21,32	[¹ D ₆]DMSO, DMSO als 2,62) 3,87 (mc; 2 H, CH ₂ CH ₂ OH), 4,59 (mc; 2 H, N-CH ₂ CH ₂), 5,15 (t, J = 5,3 Hz; 1 H, OH), 7,79 – 8,48 (m; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 3500 (OH), 1600, 1585, 1520, 860 (Arom.), 1330 (NO ₂), 1140 (–N=N-N ₂)					

Tab. 6. Nach Methode B dargestellte Triazenum-perchlorate 20

R	Ar	n	Ausbeute (%) roh	Schmp. (umkrist.)	Beschaffenheit		Ansatz Faktor f Triazene	
					umkrist.			
20 a	CH ₃	C ₆ H ₅	2	64	60 ^a	127 – 128 °C	30	19 a
20 b	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	77	64 ^a	133 – 134 °C	25	19 b
20 c	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2	89	64 ^a	138,5 – 139,5 °C	25	19 c
20 d	CH ₃	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2	61	59 ^b	216 – 217 °C	5	19 d
20 e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	65	50 ^b	246 – 250 °C (Zers.)	33	19 e
20 f	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2	65	52 ^b	200 – 202 °C	7	19 f
20 g	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	3	51	45 ^b	136 – 138 °C	10	19 g
20 h ^c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	33	27 ^b	200 – 202 °C	15	19 h
20 i	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	72	47 ^b	208 – 210 °C	15	19 i
20 j	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3	47	40 ^b	182 – 184 °C	10	19 j
20 k	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	57	48 ^a	196 – 198 °C	10	19 k
20 l	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3	26	13 ^a	166 – 168 °C	5	19 l
20 m	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2	50	40	230 – 232 °C	5	19 m
20 n	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2	86	80	263 °C (Zers.)	10	19 n
20 o	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	3	92	89	228 °C	5	19 o
20 p	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2	40	31 ^d	184 – 186 °C (Zers.)	1	19 p

^{a)} Aus Ethanol. – ^{b)} Aus Acetonitril/Ether. – ^{c)} Identisch mit 20 f (IR, NMR, Elementaranalyse). – ^{d)} Aus Nitromethan/Ether.

B. Darstellung von Triazenumsalzen durch Ringschluß

Allgemeine Methode A zur Darstellung der Triazenumsalze 20 aus 6 + 15

A₁ (20a–d): In 40 ml auf 0°C gekühltem Acetonitril werden 2.25 g (10.0 mmol) (2-Bromethyl)-methylammonium-fluoroborat und 10 mmol Aryldiazonium-fluoroborat¹⁹⁾ gelöst und unter Rühren langsam mit 5.2 mmol Silbercarbonat versetzt. Nach 1 h wird filtriert, mit Acetonitril nachgewaschen, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. ¹H-NMR- und IR-Spektren (außer Anionenbereich) stimmen mit den nach Methode B dargestellten Salzen überein (vgl. Tab. 1 und 7).

	Schmp. °C	Summenformel	Molmasse	Ber. N	Gef. N
20a	107–108	C ₉ H ₁₂ N ₃ BF ₄	(249.0)	16.87	17.03
20b	110	C ₁₀ H ₁₄ N ₃ BF ₄	(263.0)	15.97	15.93
20c	118–120 (Z.)	C ₁₀ H ₁₄ N ₃ OBF ₄	(279.0)	15.06	15.34
20d	194–197 (Z.)	C ₉ H ₁₁ N ₄ O ₂ BF ₄	(294.0)	19.05	18.96

A₂ (20g, 20j, 20o): Die aus 5.0 mmol aromatischem Amin gewonnene, saure wäßrige Diaziumsalzlösung (6) wird mit 5.0 mmol *N*-(ω -Bromalkyl)arylamino-hydrobromid (15 · HBr) in 30 ml Wasser versetzt, anschließend mit konz. Natriumacetatlösung auf pH ≈ 6 gebracht und 2 h gerührt. Falls kein Niederschlag ausfällt, wird die trübe Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Anschließend wird dreimal mit Methylenechlorid ausgeschüttelt und der Extrakt i. Vak. eingedampft. Der in wenig Ethanol gelöste Rückstand wird mit konz. wäßr. Natriumperchloratlösung versetzt und der ausgefallene Niederschlag nach Abfiltrieren und Trocknen aus Acetonitril/Ether, nötigenfalls unter Verwendung von Aktivkohle, vorsichtig umgefällt. Die Produkte stimmen nach Schmp. und spektroskopischen Daten mit denen nach Methode B voll überein (vgl. Tab. 1, 6 und 7).

Allgemeine Methode B zur Darstellung der Triazenumsalze 20 aus 6 + 19: Zur Lösung von 1.00 xf mmol Triazen 19 und 1.10 xf mmol Triethylamin in 1 xf ml wasserfreiem Methylenchlorid bei –15 bis –10°C werden möglichst rasch 1.10 xf mmol Methansulfochlorid in 0.7 xf ml Methylenchlorid zugetropft, ohne daß +5°C überschritten wird. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Benzol gewaschen und anschließend in wenig Ethanol oder Ethanol/Wasser gelöst. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird mit konz. wäßr. Natriumperchloratlösung versetzt, das ausfallende Rohprodukt abfiltriert und dieses umkristallisiert (vgl. Tab. 1, 6 und 7).

C. Alkylierung von Triazenen

1. Alkylierung von 3-Methyl-1,3-bis(4-methylphenyl)triazen (11a): Zu 0.89 g (6.00 mmol) Trimethyloxonium-fluoroborat in 25 ml Dichlormethan werden 1.20 g (5.00 mmol) 11a in 15 ml Dichlormethan unter Eiskühlung zugetropft. Nach 45 min Rühren wird der entstandene farblose Niederschlag (0.68 g) abfiltriert und mit wenig Solvens gewaschen. Diethylether fällt aus dem Filtrat weitere 0.47 g. Die Gesamtmenge (1.15 g) enthält laut ¹H-NMR-Analyse 0.61 g (99%) 4-Methylbenzoldiazonium-fluoroborat (12) und 0.54 g (74%) *N,N,N*-Trimethyl-*p*-toluidinium-fluoroborat (13a) (Vergleich mit authent. Präparaten). Auch wenn die Reaktion in Gegenwart einer Natriumhydridsuspension durchgeführt wird, ändert sich das Ergebnis nicht.

2. Alkylierung von 3,3-Diisopropyl-1-(4-methylphenyl)triazen (11b): Die eisgekühlte Lösung von 0.22 g (1.50 mmol) Trimethyloxonium-fluoroborat und 0.036 g Natriumhydridsuspension in Mineralöl (80 proz.) in 20 ml Dichlormethan wird nach 30 min Rühren tropfenweise mit 0.22 g (1.00 mmol) 11b in 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach weiteren 30 min wird das Solvens nach

Tab. 7. Elementaranalysen und spektroskopische Daten der Triaziniumsalze **14b**, **20a – p**,

Verbindung		Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
3,3-Diisopropyl-1-methyl-1-(4-methyl-phenyl)triazenium-perchlorat	14b	$[\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (333.8)	Ber. 50.37 7.25 12.59 Gef. 50.27 7.31 12.50
1-Methyl-3-phenyl-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20a	$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (261.7)	Ber. 40.94 4.69 16.15 Gef. 41.31 4.62 16.06
1-Methyl-3-(4-methylphenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20b	$[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (275.7)	Ber. 43.56 5.11 15.24 Gef. 43.54 5.07 15.19
1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20c	$[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}]\text{ClO}_4$ (291.7)	Ber. 41.08 4.97 14.55 Gef. 41.14 4.84 14.41
1-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20d	$[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2]\text{ClO}_4$ (306.7)	Ber. 35.25 3.62 18.27 Gef. 34.93 3.93 18.16
1,3-Diphenyl-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20e	$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (323.7)	Ber. 51.90 4.47 13.25 Gef. 51.94 4.36 12.98
1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20f	$[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (337.8)	Ber. 53.33 4.78 12.44 Gef. 53.42 5.08 12.57
1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro- <i>v</i> -triazinium-perchlorat	20g	$[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (351.8)	Ber. 54.63 5.16 11.94 Gef. 54.67 5.20 11.80
1,3-Bis(4-methylphenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20i	$[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (351.8)	Ber. 54.63 5.16 11.94 Gef. 54.55 5.01 11.96
1,3-Bis(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro- <i>v</i> -triazinium-perchlorat	20j	$[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (365.8)	Ber. 55.82 5.51 11.49 Gef. 55.49 5.50 11.39
1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-methylphenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20k	$[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}]\text{ClO}_4$ (367.8)	Ber. 52.25 4.93 11.42 Gef. 52.19 4.86 11.46
1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro- <i>v</i> -triazinium-perchlorat	20l	$[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}]\text{ClO}_4$ (381.8)	Ber. 53.48 5.28 11.00 Gef. 53.34 5.26 10.98
1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20m	$[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2]\text{ClO}_4$ (383.8)	Ber. 50.07 4.73 10.95 Gef. 50.06 4.78 10.82
1-(4-Methylphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20n	$[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2]\text{ClO}_4$ (382.8)	Ber. 47.07 3.95 14.65 Gef. 46.98 4.16 14.64
1-(4-Methylphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-3,4,5,6-tetrahydro- <i>v</i> -triazinium-perchlorat	20o	$[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2]\text{ClO}_4$ (396.8)	Ber. 48.43 4.31 14.12 Gef. 48.39 4.48 14.13
1,3-Bis(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazolinium-perchlorat	20p	$[\text{C}_{14}\text{N}_{12}\text{N}_5\text{O}_4]\text{ClO}_4$ (413.7)	Ber. 40.64 2.92 16.93 Gef. 40.54 3.05 16.71
3-Methyl-5-phenyl-3,4,5-triazatricyclo-[5.2.1.0 ^{2,6}]decenium-tetrafluoroborat	24	$[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3]\text{BF}_4$ (315.1)	Ber. 53.35 5.76 13.33 Gef. 53.15 5.82 13.14

24 und 30 sowie der Triazoliumsalze 28, 33, 34 und der Imidazoliniumsalze 38–41

¹ H-NMR-Spektrum δ (ppm) in CF ₃ CO ₂ H gegen (CH ₃) ₃ Si[CH ₂] ₃ SO ₃ Na	IR-Spektrum (Solvans) (cm ⁻¹)	UV-Spektrum in Methanol, λ_{max} (nm (log ε))
0.84 (d, $J = 6.6$ Hz; 6 H, CH(CH ₃) ₂), 1.17 (d, $J = 6.6$ Hz; 6 H, CH(CH ₃) ₂), 2.12 (s; 3 H, Phenyl-CH ₃), 3.67 (s; 3 H, N–CH ₃), 4.08 (mc; 2 H, 2 CH(CH ₃) ₂), 6.84 und 7.14 (d; $J = 9$ Hz; 4 H, Aromaten-H)	(KBr): 1309 (N–N–N), 1081 (ClO ₄ [⊖])	213 (3.53), 254 (3.57), 291 (3.32)
3.91 (s; 3 H, CH ₃), 4.77 (m; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.56 (s; 5 H, Aromaten-H)	(KBr): 1260 (N–N–N), 1085 (ClO ₄ [⊖])	235 (3.78), 242 (3.69), 326 (4.05)
2.38 (s; 3 H, C–CH ₃), 3.87 (s; 3 H, N–CH ₃), 4.69–4.78 (m; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.37 (s; 4 H, Aromaten-H)	(KBr): 1261 (N–N–N), 1089 (ClO ₄ [⊖])	240 (3.74), 247 (3.65), 335 (4.05)
3.88 (s; 3 H, CH ₃), 3.98 (s; 3 H, OCH ₃), 4.67–4.81 (m; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.12 und 7.53 (d, $J = 10$ Hz; 4 H, Aromaten-H)	(KBr): 1251 (N–N–N), 1175 (OCH ₃), 1084 (ClO ₄ [⊖])	224 (3.84), 244 (3.76), 349 (4.09)
4.04 (s; 3 H, CH ₃), 4.91 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.74 und 8.48 (d, $J = 9.6$ Hz; 4 H, Aromaten-H)	(KBr): 1256 (N–N–N), 1083 (ClO ₄ [⊖])	335 (4.27)
5.12 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.60 (s; 10 H, Aromaten-H)	(KBr): 1278 (N–N–N), 1097 (ClO ₄ [⊖])	234 (3.98), 245 (3.94), 384 (4.24)
2.44 (s; 3 H, CH ₃), 5.10 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.48–7.63 (t; 9 H, Aromaten-H)	(KBr): 1273 (N–N–N), 1095 (ClO ₄ [⊖])	243 (4.10), 248 (4.07), 392 (4.37)
2.43 (s; 3 H, CH ₃), 2.44 (mc; 2 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 4.45 (t, $J = 6$ Hz; 4 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 7.29–7.67 (m; 9 H, Aromaten-H)	(KBr): 1319, 1302 (N–N–N), 1090 (ClO ₄ [⊖])	240 (3.86), 342 (4.17)
2.45 (s; 6 H, CH ₃), 5.07 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.31 und 7.66 (d, $J = 10$ Hz; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 1285 (N–N–N), 1083 (ClO ₄ [⊖])	246 (4.09), 254 (4.08), 397 (4.34)
1.42 (s; 6 H, 2 CH ₃), 2.59 (quint, $J = 6$ Hz; 2 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 4.42 (t, $J = 6$ Hz; 4 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 7.37 und 7.55 (d, $J = 10$ Hz; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 1319, 1302 (N–N–N), 1091 (ClO ₄ [⊖])	248 (3.79), 348 (4.20)
2.43 (s; 3 H, C–CH ₃), 4.00 (s; 3 H, OCH ₃), 5.06 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.10–7.73 (m; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 1254 (N–N–N), 1085 (ClO ₄ [⊖])	250 (3.97), 255 (3.94), 411 (4.30)
2.42 (s; 3 H, C–CH ₃), 2.58 (mc; 2 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 3.99 (s; 3 H, O–CH ₃), 4.42 (t, $J = 6$ Hz; 4 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 7.06–7.68 (m; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 1307, 1295 (N–N–N), 1082 (ClO ₄ [⊖])	225 (3.05), 360 (4.17)
4.01 (s; 6 H, OCH ₃), 5.07 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.19 und 7.65 (d, $J = 9$ Hz; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 1254 (N–N–N), 1080 (ClO ₄ [⊖])	233 (3.99), 252 (3.99), 422 (4.39)
2.46 (s; 3 H, CH ₃), 5.22 (s; 4 H, –CH ₂ CH ₂ –), 7.37–8.62 (m; 8 H, Aromaten-H)	(KBr): 1283 (N–N–N), 1080 (ClO ₄ [⊖])	400 (4.45)
2.45 (s; 3 H, CH ₃), 2.72 (mc; 2 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 4.56 (t; $J = 5.7$ Hz; 4 H, –CH ₂ CH ₂ CH ₂ –), 7.38 und 7.62 (d, $J = 8$ Hz; 4 H, Aromaten-H), 7.93 und 8.50 (d, $J = 9$ Hz; 4 H, Aromaten-H)	(KBr): 1311, 1299 (N–N–N), 1088 (ClO ₄ [⊖])	355 (4.29)
–	(KBr): 1275 (N–N–N), 1087 (ClO ₄ [⊖])	392 (4.37)
0.86–1.62 (m; 6 H, 3 CH ₂), 2.53 (bs; 2 H, 2 CH–CH ₂), 3.25 (s; 3 H, N–CH ₃), 4.25 und 4.70 (AB-System, $J = 10$ Hz; 2 H, 2-H, 6-H), 7.02 (s; 5 H, Aromaten-H)	(KBr): 1251 (N–N–N), 1052 (BF ₄ [⊖])	332 (4.02)

Tab. 7 (Fortsetzung)

Verbindung		Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
			C	H	N
1-Methyl-3-phenyl-1,2,3-triazolium-perchlorat	28	$[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (259.6)	Ber. 41.63	3.88	16.18
			Gef. 41.36	3.81	16.30
1- <i>tert</i> -Butyl-3-methyl-1,2,3-triazolinium-perchlorat	30	$[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (229.0)	Ber. 36.71	7.04	18.35
			Gef. 36.72	6.73	18.43
1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazolium-perchlorat	33	$[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2]\text{ClO}_4$ (381.8)	Ber. 50.34	4.22	11.00
			Gef. 50.34	4.40	10.82
1- <i>tert</i> -Butyl-3-methyl-1,2,3-triazolium-tetrafluoroborat	34	$[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3]\text{BF}_4$ (229.0)	Ber. 36.71	7.04	18.35
			Gef. 36.72	6.73	18.43
1,3-Diphenylimidazolinium-chlorid ¹⁸⁾	38		—	—	—
1,3-Bis(4-methylphenyl)imidazolinium-chlorid	39	$[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2]\text{Cl}$ (286.8)	Ber. 71.19	6.68	9.77
			Gef. 70.84	6.81	9.88
1-Methyl-3-phenylimidazolinium-iodid	40	$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2]\text{I}$ (288.1)	Ber. 41.69	4.55	9.72
			Gef. 41.61	4.58	9.83
1- <i>tert</i> -Butyl-3-methylimidazolinium-perchlorat	41	$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2]\text{ClO}_4$ (240.7)	Ber. 39.92	7.12	11.64
			Gef. 39.35	6.84	11.31

Filtration i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende braune Öl wird nach Kristallisation mit wenig Dichlormethan versetzt und das abgeschiedene **12** abfiltriert. Das mit Wasser ausgeschüttelte und über Natriumsulfat getrocknete Solvens scheidet auf Etherzusatz 10 mg (3%) 3,3-Diisopropyl-1-methyl-1-(4-methylphenyl)triazenium-fluoroborat (**14b**) in farblosen Nadelchen vom Schmp. 96–98°C ab.

3. *Alkylierung von 1-(4-Nitrophenylazo)aziridin (21)*²⁰⁾: Wie unter 1. werden 0.82 g (5.50 mmol) Trimethyloxoniumsalz und 0.96 g (5.00 mmol) **21** umgesetzt. Der ausfallende Niederschlag von 0.82 g (69%) besteht aus 4-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat (NMR, IR-Vergleich).

4. *Alkylierung von 3-Phenyl-3,4,5-triazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-en (23)*²¹⁾: Wie unter 2. werden 0.18 g (1.20 mmol) Trimethyloxoniumsalz, 0.036 g Natriumhydridsuspension und 0.21 g (1.00 mmol) **23** umgesetzt. Das quantitativ isolierte, einheitliche (NMR) Rohprodukt liefert beim Umsäubern aus Dichlormethan/Ether 0.25 g (79%) **24** als blaßgelbe, verfilzte Kristalle vom Schmp. 109–111°C. In Gegenwart von Ethyliisopropylamin verläuft die Reaktion ebenso, doch wird ein Teil der Hilfsbase zum Quartärsalz alkyliert. Auch in Gegenwart von Natriumhydrid entstehen Nebenprodukte. Mit Methyliodid als Alkylierungsmittel sind nur ≈10% **24** zu isolieren.

5. *Alkylierung von 1-Phenyl-4²-1,2,3-triazolin*¹⁰⁾ (**27a**)

a) 1.47 g (10.0 mmol) **27a** und 1.63 g (11.0 mmol) Trimethyloxoniumsalz, nach 1. oder 2. umgesetzt, liefern 1.9 g farbloses Pulver, das dem Reaktionsprodukt von *N*-Phenylethylenimin und Trimethyloxonium-fluoroborat entspricht (IR-Vergleich, wahrscheinlich Polymeres). Im Filtrat ist *N*-Phenylethylenimin nachweisbar (IR).

b) 0.24 g (1.60 mmol) **27a** und 0.70 g (4.90 mmol) Methyliodid werden in 10 ml Dichlormethan 10 d bei Raumtemp. gerührt. Der Rückstand der eingedampften Lösung liefert aus Dichlormethan/Ether 40 mg (9%) 1-Methyl-3-phenyl-1,2,3-triazolinium-iodid. NMR-Spektrum identisch mit **20a**, IR-Spektrum ebenfalls nach Austausch des Anions mit Natriumperchlorat in Acetonitril.

Tab. 7 (Fortsetzung)

¹ H-NMR-Spektrum δ(ppm) in CF ₃ CO ₂ H gegen (CH ₃) ₃ Si[CH ₂] ₃ SO ₃ Na	IR-Spektrum (Solvans) (cm ⁻¹)	UV-Spektrum in Methanol, λ _{max} (nm (log ε))
4.50 (s; 3 H, N—CH ₃), 7.67 (s; 5 H, Aromaten-H), 8.46 (d, J = 1 Hz, CH=CH), 8.65 (d, J = 1 Hz, CH=CH)	(KBr): 3155, 3140 (—C=C—), 1232 (N≡N≡N), 1085 (ClO ₄ [⊖])	251 (3.89)
1.50 (s; 9 H, C(CH ₃) ₃), 3.63 (s; 3 H, N—CH ₃), 4.35 (s; 4 H, —CH ₂ CH ₂ —)	(KBr): 1275 (N≡N≡N), 1050 (BF ₄ [⊖])	272 (3.88)
3.98 (s; 6 H, 2 O—CH ₃), 7.20 und 7.85 (d, J = 9 Hz; 8 H, Aromaten-H), 8.79 (s; 2 H, —CH=CH—)	(KBr): 3170, 3175 (CH=CH), 1264 (N≡N≡N), 1104 (ClO ₄ [⊖])	317 (4.24)
1.78 (s; 9 H, C(CH ₃) ₃), 4.73 (s; 3 H, N—CH ₃), 8.33 (s; 2 H, —CH=CH—)	(KBr): 3020, 2976, 700 und 690 (CH=CH), 1238 (od. 1220) (N≡N≡N), 1120—1020 (BF ₄ [⊖])	
9.05 (s; 1 H), 7.8—7.2 (m; 10 H), 4.76 (s; 4 H)	(KBr): 1610, 1585, 1490, 1295, 761	313 (4.12)
8.92 (s; 1 H), 7.34 (s; 8 H), 4.70 (s; 4 H), 2.41 (s; 6 H)	(KBr): 1613, 1600, 1510, 1300, 817	318 (4.19)
8.6 (s; 1 H), 7.6—7.0 (m; 5 H), 4.85—3.85 (m; 4 H), 3.45 (s; 3 H)	(KBr): 1600, 1510, 1300, 817	272 (4.10)
8.30 (s; 1 H), 3.95—3.50 (m; 4 H), 3.00 (s; 3 H), 1.35 (s; 9 H)	(KBr): 1560, 1480, 1385	220 (3.75)

6. *Alkylierung von 1-tert-Butyl-1²-1,2,3-triazolin (27b) (dargestellt in Analogie zu 27a¹⁰), Sdp. 35—40°C/0.2 Torr, 56% Ausb.).*

a) Wie bei 2. werden 0.32 g (2.50 mmol) 27b, 0.09 g 80 proz. Natriumhydridsuspension und 0.44 g (3.00 mmol) Trimethyloxonium-fluoroborat umgesetzt. Durch Verreiben des Rückstandes mit Ether erhält man 0.54 g (94%) gelbes Pulver vom Schmp. \approx 100°C. Aus Trifluoressigsäure/Ether 0.36 g (63%) 1-tert-Butyl-3-methyl-1,2,3-triazolinium-fluoroborat (30), farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 108—111°C. Ohne Base entsteht nur wenig unreines 30.

b) i) 0.32 g (2.50 mmol) 27b und 0.53 g (3.75 mmol) Methyliodid werden in 10 ml Dichlormethan 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert: 0.10 g (14%) tert-Butyl(2-iodethyl)dimethylammonium-iodid (29) vom Schmp. 175—177°C (Zers.). Laut DC liegen im Filtrat mindestens vier Komponenten vor, von denen eine laut NMR aus sehr wenig Triazoliniumsalz 30 besteht.

IR (KBr): 1470 (CH₃), 1179 cm⁻¹ (N[⊕]-Alkyl). — ¹H-NMR (CF₃CO₂H, TMS als äußerer Standard): δ = 1.17 (s; 9 H, C(CH₃)₃), 2.65 (s; 6 H, N[⊕](CH₃)₂), 3.24 (s; 4 H, —CH₂—CH₂—).

C₈H₁₉I₂N (383.1) Ber. C 25.08 H 5.00 N 3.67 Gef. C 24.89 H 5.05 N 3.71

ii) Reaktion nach i) wird wiederholt in Gegenwart von 0.11 g (3.75 mmol) 80 proz. Mineralölsuspension (mit Petrolether ausgewaschen) von Natriumhydrid. Das eingedampfte Filtrat hinterlässt einen klebrigen Rückstand. Durch Waschen mit Ether werden 0.13 g 27b zurückgewonnen (NMR-Vergleich, 59% Umsatz). Der kristalline Rückstand besteht laut DC (Aluminiumoxid sowie Cellulose, Benzol/Methanol 7:3) aus Triazoliniumsalz 30, Triazoliumsalz 34 und Ammoniumsalz 29 (jeweils als Iodide, Vergleich mit authentischem Material und NMR-Vergleich).

D. 1,2,3-Triazoliumsalze durch Basenreaktion von 1,2,3-Triazoliniumsalzen

1-Methyl-3-phenyl-1,2,3-triazolium-perchlorat (28): 0.262 g (1.00 mmol) **20a** und 45 mg (1.5 mmol) 80proz. Natriumhydridsuspension in Mineralöl (mit Petrolether gewaschen) werden in 100 ml Methylenchlorid unter Luftausschluß 3 d bei Raumtemp. gerührt. Das filtrierte und eingedampfte Reaktionsgemisch hinterläßt beim Waschen mit Ether 0.116 g (67%) reines **28** vom Schmp. 136–139°C.

Die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete Etherlösung liefert nach dem Verdampfen ca. 50 mg (ca. 83%) *N*-Methyl-*N'*-phenylethylendiamin (**35**) als farblose Flüssigkeit (IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe).

IR (Film): 3380 (NH), 2955, 2845 (CH₃), 1600, 1500, 752 und 694 (Phenyl), 1319 und 1260 cm⁻¹ (C₆H₅ – NH). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 2.81 (s; 3H, N – CH₃), 3.36 (s; 4H, –CH₂CH₂ –), 3.83 (breit; 1.6 H, 2xNH), 6.37–7.13 (m; 5H, Aromaten-H).

Der gleiche Ansatz mit 110 mol-% Triethylamin als Base liefert nach 3 d ein Salzgemisch aus **20a**, **28** und Triethylamin-hydroperchlorat im Verhältnis 3:2:1. Nach 7 d beträgt das Verhältnis 1:1:1 (¹H-NMR-Vergleich).

1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3-triazolium-perchlorat (33): Wie vorstehend werden 192 mg (0.50 mmol) **20m** und 30 mg (1.0 mmol) 80proz. Natriumhydrid in 50 ml Methylenchlorid 3 d gerührt. Nach Filtration erhält man aus dem Niederschlag beim Umfallen aus Acetonitril/Ether 80 mg hellorange Nadelchen vom Schmp. 230–231°C. Das eingedampfte Filtrat hinterläßt einen ockerfarbenen Niederschlag, der aus Ethanol 20 mg hellorange Nadelchen vom Schmp. 234 bis 236°C liefert. Gesamtausb. 100 mg (79%). Aus Ethanol/Ether 80 mg **33** (63%) vom Schmp. 234–236°C.

1-tert-Butyl-3-methyl-1,2,3-triazolium-tetrafluoroborat (34): Wie vorstehend werden 0.32 g (2.50 mmol) **30** und 0.44 g (3.00 mmol) 80proz. Natriumhydrid in 25 ml Methylenchlorid 3 d gerührt. Das Filtrat des Reaktionsgemisches hinterläßt beim Abdampfen ein Öl, das beim Verreiben mit Ether 0.27 g (71%) **34** als fast farbloses Kristallpulver liefert (Schmp. ≈ 124°C). Aus Methylenchlorid/Ether farbloses Kristallpulver. 0.24 g (63%) **34** vom Schmp. 126–127°C.

1-Methyl-3-phenyl-2-imidazolinium-iodid (40): Technisches 1-Phenyl-2-imidazolin (Gehalt ca. 90%)²²⁾ wird kurz mit Ether gewaschen, rasch abgesaugt und i. Vak. getrocknet. 3.90 g (26.5 mmol) des so gereinigten Imidazolins werden in 10 ml Ethanol mit 4.00 g (28.5 mmol) Methyliodid über Nacht stehengelassen. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlags mit wenig Ethanol 3.45 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 139–140°C, nach Umkristallisation aus Ethanol Schmp. 140°C.

1,3-Diphenyl-2-imidazolinium-chlorid (38) wird nach Lit.¹⁸⁾ dargestellt.

1,3-Bis(4-methylphenyl)-2-imidazolinium-chlorid (39) wird in Analogie zu Lit.¹⁸⁾ dargestellt. Schmp. 283–285°C.

*1-tert-Butyl-3-methyl-2-imidazolinium-perchlorat (41)*¹¹⁾

a) *N*-tert-Butylethylendiamin: 45.0 g (0.17 mol) *N*-(2-Bromethyl)phthalimid²³⁾ werden mit 36.5 g (0.50 mol) *tert*-Butylamin in 125 ml Acetonitril 3 d zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens wird mit Wasser verdünnt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Das nach Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Einengen des Lösungsmittels erhaltene rohe *N*-[2-(*tert*-Butylamino)ethyl]phthalimid (20 g, 48%) wird mit 6.0 g 80proz. Hydrazinhydrat (0.1 mol) in 75 ml Ethanol nach Lit.²⁴⁾ gespalten. 4.5 g (48%) *N*-*tert*-Butylethylendiamin vom Sdp. 50–52°C/16 Torr, Lit.²⁵⁾ 149°C/760 Torr.

b) In Anlehnung an Lit.²⁶⁾ werden zu der auf 150°C erhitzen Mischung von 5.92 g (40.0 mmol) Triethylorthoformat und 2.40 g (40.0 mmol) Essigsäure 4.50 g (38.8 mmol) *N*-*tert*-Butylethyl-

diamin gegeben. Nach 2 h Erhitzen auf 140–150°C werden die flüchtigen Bestandteile bei 150°C abdestilliert, der Rückstand in einem Scheidetrichter mit Ether extrahiert und die Etherextrakte verworfen. Die wäßrige Phase wird mit festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und dreimal mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit 7.10 g (50.0 mmol) Methyliodid 2 h zum Rückfluß erhitzt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Ether gewaschen. Nach Austausch des Anions mit Natriumperchlorat in Ethanol/Wasser und Umkristallisation aus Ethanol 3.95 g (38%) 41 vom Schmp. 176–177°C.

Literatur

- 1) Erste, unveröffentlichte Versuche 1969.
- 2) Unveröffentlichte Versuche 1975–1977.
- 3) Vgl. A. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Robert Oppenheim, Berlin 1892, sowie Lit. 5).
- 4) H. v. Pechmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1779 (1897).
- 5) H. Meerwein, K. Bodenbender, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960); vgl. H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 6) ^{a)} S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Chem. Ber. **102**, 2093 (1969). — ^{b)} S. Hünig und H. Hansen, ebenda **102**, 2109 (1969). — ^{c)} S. Hünig, T. Eicher und H. Hansen, ebenda **102**, 2889 (1969). — ^{d)} S. Hünig, T. Eicher und P. Nikolaus, ebenda **102**, 3176 (1969). — ^{e)} S. Hünig und G. Büttner, ebenda **104**, 1088 (1971). — ^{f)} G. Büttner und S. Hünig, ebenda **104**, 1104 (1971). — ^{g)} S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer und L. Geldern, ebenda **104**, 1118 (1971). — ^{h)} S. Hünig, J. Cramer und H.-P. Hansen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 264.
- 7) Vgl. C. Süling, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/3, S. 695, Thieme-Verlag, Stuttgart 1965.
- 8) R. K. Crossland und K. L. Servis, J. Org. Chem. **35**, 3195 (1970).
- 9) K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 (1931); **501**, 1 (1933).
- 10) G. Gaudiano, C. Ticozzi, A. Umani-Rouchi und P. Bravos, Gazz. Chim. Ital. **97**, 1411 (1967).
- 11) Die Synthese des bisher unbekannten Imidazoliniumsalzes 41 verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. G. Wehner.
- 12) D. M. Sturmer, Syntheses and Properties of Cyanine and Related Dyes in Weißberger und Taylor, Special Topics in Heterocyclic Chemistry, S. 441, Wiley, New York 1977.
- 13) C. S. Rondestredt und J. Davis, J. Org. Chem. **22**, 200 (1967).
- 14) H. M. Leicester, Org. Synth., Coll. Vol. II, 239 (1943).
- 15) H. W. Heine, B. L. Kapur, J. L. Bove, R. W. Greiner, K. H. Klinger und C. Mitch, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2503 (1954).
- 16) F. B. Dains, R. A. Brewster, J. S. Blair und W. C. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2641 (1922).
- 17) Clairol Inc. (Erf. M. S. Bil und W. H. Brunner), Franz. Pat. 1.506.945 (1967) [Chem. Abstr. **70**, 116216 z (1969)].
- 18) M. May, T. B. Bardos, F. L. Barger, M. Landsford, J. M. Ravel, G. L. Sutherland und W. Shire, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3067 (1951).
- 19) Vgl. R. Pütter in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/3, S. 1, Thieme-Verlag, Stuttgart 1965.
- 20) H. W. Heine und D. A. Tomalia, J. Am. Chem. Soc. **84**, 993 (1962).
- 21) G. Komppa und S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **512**, 172 (1934).
- 22) W. Jentsch und M. Seefelder, Chem. Ber. **98**, 1342 (1965). Wir danken der BASF für die Überlassung des Produktes.
- 23) N. L. Drake und J. A. Garman, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2425 (1949).
- 24) H. R. Lug und R. H. F. Mauske, J. Chem. Soc. **1926**, 2348.
- 25) G. Gelbard und P. Rumpf, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 1161.
- 26) E. C. Taylor und W. A. Ehrhart, J. Org. Chem. **28**, 1108 (1963).

[149/78]