

Substituentenkonstanten des Pyrazol-, 1,2,3-Triazol-, Benzotriazol- und Naphthotriazol-Restes

Volker Sachweh und Heinz Langhals*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

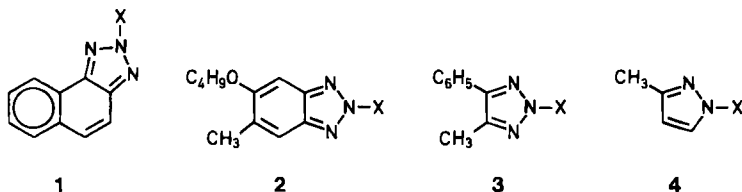
Eingegangen am 8. November 1985

Die Synthese von Benzoesäuren mit den im Titel genannten Resten in *m*- bzw. *p*-Position (15, 13, 11, 9) sowie ihrer Ethyl- und Methylester wird beschrieben. Über deren alkalische Verseifung in Ethanol/Wasser und Methylcellosolve/Wasser werden die Substituentenkonstanten σ_p und σ_m der Reste bestimmt. Sie deuten auf eine induktive Elektronenakceptor- und mesomere Elektronendonator-Wirkung dieser für die Farbstoff-Chemie wichtigen Substituenten hin.

Substituent Constants of the Pyrazol, 1,2,3-Triazol, Benzotriazol, and Naphthotriazol Group

The synthesis of benzoic acids with the title substituents in *p*- and *m*-position (15, 13, 11, 9) and their ethyl and methyl esters is described. The σ_p and σ_m values of the substituents obtained by alkaline hydrolysis of the esters in ethanol/water and methylcellosolve/water demonstrate an inductive electron withdrawing and a mesomer electron donating effect of these groups which are important for dye chemistry.

Die heterocyclischen Reste 1–4 finden als Substituenten in Fluoreszenzfarbstoffen, so z. B. in optischen Aufhellern, Verwendung¹⁾ und nehmen dort die Position von Donator-Gruppen ein. Um die Donator-Wirkung dieser Reste quantitativ zu erfassen, sind in einer vorangegangenen Arbeit²⁾ ihre Hammett-Substituentenkonstanten über die alkalische Verseifung der entsprechend in Position 4 substituierten Phthalimide bestimmt worden, mit dem Ergebnis, daß sich diese Reste im elektronischen Grundzustand etwa wie der Substituent Chlor verhalten.



Experimentell wurde gefunden, daß die Hydrolyse der Phthalimide unter den Reaktionsbedingungen am besten durch die σ_p -Substituentenkonstanten beschrieben wird. Da letztendlich aber nicht geklärt ist, inwieweit dabei ein Anteil von σ_m berücksichtigt werden muß (vgl. auch Lit³⁾), wird hier über die Bestimmung der Substituentenkonstanten unter Verwendung der entsprechend substituierten Benzoesäuren berichtet.

Es werden dadurch nicht nur eindeutig definierte Substituentenkonstanten erhalten, sondern die σ_m - und σ_p -Werte liefern darüber hinaus noch Informationen über induktive und mesomere Wirkungen der Reste 1–4.

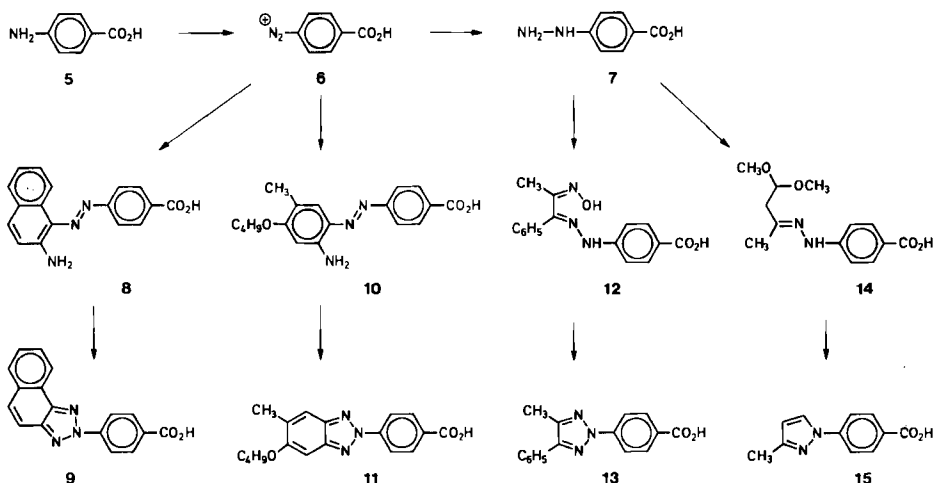
Ergebnisse und Diskussion

Die Dissoziationskonstanten der mit den Resten 1–4 substituierten Benzoesäuren sind kein gutes Maß für deren Substituentenkonstanten, da die Carbonsäuren z. T. als Zwitterionen vorliegen können, wodurch nicht geklärt ist, auf welches Teilchen der experimentell bestimmte pK_a -Wert zu beziehen ist. Außerdem ist bei den genannten Resten der Einfluß der Solvation nur schwer zu erfassen. Günstiger ist es daher, die Substituentenkonstanten über die alkalische Verseifung der entsprechenden Benzoesäureester zu bestimmen, deren Geschwindigkeitskonstanten als Lineare-Freie-Enthalpiebeziehung in guter linearer Korrelation mit den pK_a -Werten der Benzoesäuren stehen. Der in seinem Absolutwert große ρ -Wert der Reaktion von ca. -2^4) gestattet dabei eine präzise Bestimmung der Substituentenkonstanten.

Ausgangsmaterial für die Darstellung der genannten Benzoesäuren sind die Benzoesäureester mit den Resten 1–4 in *m*- und *p*-Position. Ihre Darstellung, die analog zu den entsprechend substituierten Phthalimiden²⁾ erfolgt, wird hier für die *p*-Derivate beschrieben – die in *m*-Stellung substituierten Benzoesäuren werden auf analogem Wege erhalten.

Zur Darstellung der Naphthotriazolyl-substituierten Benzoesäure 9, siehe Schema 1, wird aus 4-Aminobenzoesäure (5) das Diazoniumsalz 6 hergestellt und mit Tobiasssäure (2-Amino-1-naphthalinsulfonsäure, der Umgang mit dem stark cancerogenen β -Naphthylamin wird damit vermieden) zum Azofarbstoff 8 gekuppelt. Die Oxidation mit Kupfer(II)-sulfat in Pyridin liefert schließlich die Benzoesäure 9.

Schema 1



Die Benzoesäure **11** mit dem *p*-Benzotriazolyl-Substituenten wird durch Azokupplung mit 4-Amino-2-butoxytoluol und anschließende Oxidation dargestellt.

Wird das Diazoniumsalz mit Sulfit reduziert, so entsteht 4-Hydrazinobenzoesäure (**7**), die das Ausgangsmaterial für die anderen Heterocyklen ist. Ihre Kondensation mit dem Monoxim von 1-Phenyl-1,2-propandion führt zum Oximhydrazon **12** und dessen Wasserabspaltung schließlich zur Triazolyl-substituierten Benzoesäure **13**.

Kondensation von **7** mit 3-Oxobutyraldehyd-dimethylacetal und nachfolgende Cyclisierung liefert die mit dem Pyrazolyl-Rest substituierte Benzoesäure **15**.

Die Methyl- bzw. Ethylester der Benzoesäuren werden durch deren Umsetzung mit Methanol bzw. Ethanol und Schwefelsäure dargestellt.

Zur Bestimmung der Substituentenkonstanten werden die Ester alkalisch unter Verwendung von NaOH verseift und die Kinetik der Reaktionen UV/VIS-spektroskopisch unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung verfolgt. Ein Medium mit optimalen Lösungs-Eigenschaften ist dabei Methylcellosolve (Ethylenglycolmonomethylether)/Wasser. Wie die Verseifung der Benzoesäureester mit den Resten *p*-NO₂, *p*-Cl, *p*-H, *p*-CH₃, *p*-OCH₃ und *p*-NH₂ zeigt, ist in diesem Medium die Hammett-Beziehung nicht sehr gut erfüllt (s. Tab. 1). Es ist daher zusätzlich noch die Verseifung der Ester in 80proz. Ethanol/Wasser untersucht worden. Die Ethylester der Benzoesäuren mit den heterocyclischen Resten, insbesondere mit dem Naphthotriazolylrest, sind in diesem Medium nicht mehr gut löslich. Sein σ_p -Wert ist daher über die Verseifung des Methylesters bestimmt worden.

Tab. 1. Hammett-Beziehungen für die alkalische Verseifung von *p*-substituierten Benzoesäureestern bei 25°C

Ester	Solvens	ρ	$r^a)$	$n^b)$
Ethylester	85proz. Ethanol	2.37	0.9982	4
Methylester	85proz. Ethanol	2.38	0.9925	6
Ethylester	84proz. Methylcellosolve	2.65	0.9914	4
Methylester	84proz. Methylcellosolve	2.50	0.9735	6

^{a)} Korrelationskoeffizient. — ^{b)} Anzahl der Meßpunkte, siehe auch Tab. 2.

Die aus der alkalischen Verseifung der Ethylester in 85proz.Ethanol/Wasser erhaltenen Substituentenkonstanten (s. Tab. 2) werden durch die Verseifung der Methylester in diesem Medium bzw. durch die Verseifungsreaktionen in 84proz. Methylcellosolve/Wasser im wesentlichen bestätigt.

Für den Naphthotriazol-Rest **1** wird ein σ_p -Wert von 0.111 und ein σ_m -Wert von 0.320 gefunden (s. Tab. 2). Dies bestätigt den in anderem Zusammenhang²⁾ gefundenen starken induktiven Elektronenzug des Restes, der die mesomere Donor-Funktion überkompensieren kann. Der Rest **1** verhält sich damit ähnlich wie der Substituent Fluor. Die mesomere Donor-Funktion des Restes ermöglicht, ihn als Donor-Gruppe in Fluoreszenzfarbstoffen einzusetzen, obwohl er insgesamt elektronenziehend wirkt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Verseifungsreaktionen substituierter Benzoesäureester und Substituentenkonstanten der Reste 1–4 (25°C)

Rest	Ester	Solvens	$k_{\text{NaOH}}^{\text{a)}$	$k_{\text{exp.}}^{\text{b)}$	$k_2^{\text{c)}$	$\tau^{\text{d)}$	$n^{\text{e)}$	σ
p-NO ₂	Ethyl-	85% Ethanol	0.015	1830	0.122	0.9991	13	(0.778) ^{f)}
	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.016	2270	0.138	0.9991	14	
	Methyl-	85% Ethanol	0.016	1720	0.109	0.9991	15	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.016	1560	$9.53 \cdot 10^{-2}$	0.9993	14	
p-Cl	Methyl-	85% Ethanol	0.162	775	$4.78 \cdot 10^{-3}$	0.9995	12	(0.230) ^{f)}
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.082	277	$3.39 \cdot 10^{-3}$	0.9991	17	
p-H	Ethyl-	85% Ethanol	0.140	174	$1.24 \cdot 10^{-3}$	0.9997	15	(0.000) ^{f)}
	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.164	72.8	$4.44 \cdot 10^{-4}$	0.9996	17	
	Methyl-	85% Ethanol	0.151	126	$8.32 \cdot 10^{-4}$	0.9996	15	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.164	39.1	$2.38 \cdot 10^{-4}$	0.9998	14	
p-CH ₃	Methyl-	85% Ethanol	0.146	44.2	$3.03 \cdot 10^{-4}$	0.9998	16	(-0.170) ^{f)}
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.164	86.4	$5.27 \cdot 10^{-4}$	0.9996	17	
p-CH ₃ O	Ethyl-	85% Ethanol	0.144	45.2	$3.14 \cdot 10^{-4}$	0.9991	19	(-0.268) ^{f)}
	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.164	27.4	$1.67 \cdot 10^{-4}$	0.9984	18	
	Methyl-	85% Ethanol	0.145	36.2	$2.50 \cdot 10^{-4}$	0.9992	16	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.164	49.3	$3.01 \cdot 10^{-4}$	0.9981	17	
p-NH ₂	Ethyl-	85% Ethanol	0.153	7.88	$5.15 \cdot 10^{-5}$	0.9996	13	(-0.660) ^{f)}
	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.164	3.81	$2.32 \cdot 10^{-5}$	0.9972	15	
	Methyl-	85% Ethanol	0.166	7.75	$4.67 \cdot 10^{-5}$	0.9995	14	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.164	29.9	$1.83 \cdot 10^{-5}$	0.9985	17	
p-1	Ethyl-	85% Ethanol	0.069	194	$2.82 \cdot 10^{-3}$	0.9995	10	0.111
	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.082	399	$4.88 \cdot 10^{-3}$	0.9995	16	
	Methyl-	85% Ethanol	0.071	300	$4.22 \cdot 10^{-3}$	0.9986	11	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.082	466	$5.69 \cdot 10^{-3}$	0.9997	13	
m-1	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.082	252	$3.08 \cdot 10^{-3}$	0.9991	15	0.320
	Methyl-	85% Ethanol	0.067	475	$7.09 \cdot 10^{-3}$	0.9996	10	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.082	294	$3.59 \cdot 10^{-3}$	0.9991	14	
p-2	Ethyl-	85% Ethanol	0.069	418	$6.06 \cdot 10^{-3}$	0.9985	10	0.252
	Ethyl-	84% Methylcellosolve	0.082	392	$4.80 \cdot 10^{-3}$	0.9990	14	
	Methyl-	85% Ethanol	0.067	481	$7.18 \cdot 10^{-3}$	0.9976	11	
	Methyl-	84% Methylcellosolve	0.082	495	$6.05 \cdot 10^{-3}$	0.9995	16	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Rest	Ester	Solvens	$k^a)$ NaOH	$k^b)$ exp.	$k^c)$ k_2	$r^d)$	$n^e)$	σ
m-2	Ethyl-	85% Ethanol	0.068	224	$3.29 \cdot 10^{-3}$	0.9981	9	0.137
	Ethyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	392	$4.81 \cdot 10^{-3}$	0.9990	16	
	Methyl-	85% Ethanol	0.066	270	$4.10 \cdot 10^{-3}$	0.9976	11	
	Methyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	394	$6.96 \cdot 10^{-3}$	0.9994	15	
p-3	Ethyl-	85% Ethanol	0.071	293	$4.13 \cdot 10^{-3}$	0.9981	7	0.181
	Ethyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	188	$2.30 \cdot 10^{-3}$	0.9989	15	
	Methyl-	85% Ethanol	0.070	158	$2.25 \cdot 10^{-3}$	0.9986	10	
	Methyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	225	$2.76 \cdot 10^{-3}$	0.9995	16	
m-3	Ethyl-	85% Ethanol	0.069	164	$2.37 \cdot 10^{-3}$	0.9992	9	0.080
	Ethyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	176	$2.15 \cdot 10^{-3}$	0.9990	16	
	Methyl-	85% Ethanol	0.067	284	$4.24 \cdot 10^{-3}$	0.9995	7	
	Methyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	178	$2.18 \cdot 10^{-3}$	0.9986	12	
p-4	Ethyl-	85% Ethanol	0.071	171	$2.41 \cdot 10^{-3}$	0.9985	10	0.083
	Ethyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	110	$1.35 \cdot 10^{-3}$	0.9998	16	
	Methyl-	85% Ethanol	0.073	136	$1.87 \cdot 10^{-3}$	0.9998	11	
	Methyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	986	$1.21 \cdot 10^{-3}$	0.9998	15	
m-4	Ethyl-	85% Ethanol	0.071	262	$3.70 \cdot 10^{-3}$	0.9984	9	0.161
	Ethyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	341	$4.17 \cdot 10^{-3}$	0.9994	9	
	Methyl-	85% Ethanol	0.072	147	$2.04 \cdot 10^{-4}$	0.9985	14	
	Methyl-	84% Methyl- cellosolve	0.082	118	$1.44 \cdot 10^{-3}$	0.9999	10	

^{a)} Konzentration an NaOH in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Messung unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung. — ^{b)} Experimentelle Geschwindigkeitskonstante bei Messung nach pseudo-erster Ordnung in s^{-1} . — ^{c)} Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Verseifungsreaktion in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. — ^{d)} Korrelationskoeffizient bez. auf k_{exp} . — ^{e)} Anzahl der Wertepaare. — ^{f)} Referenzwerte für die Substituentenkonstanten aus Lit. ⁴⁾.

Die Reste 2 und 3 verhalten sich ähnlich wie der Rest 1. Bei ihnen ist aber der σ_p - größer als der σ_m -Wert. In der Literatur sind bereits Substituentenkonstanten eines Benzotriazolrests bestimmt worden⁵⁾, der aber im Gegensatz zu 2 nicht die Substituenten Methyl und Butoxy trägt. Sein σ_p - bzw. σ_m -Wert von 0.51 bzw. 0.49 weist auf einen wesentlich stärker ausgeprägten Elektronenzug als den von 2 hin. Damit sind in 2 die Substituenten Methyl und Butoxy wesentlich für die Donorwirkung.

Der Pyrazol-Rest 4 weist schließlich einen deutlich geringeren Elektronenzug als die Reste 1–3 auf.

Mit ihren Substituentenkonstanten sind die elektronischen Donor-Acceptor-Eigenschaften der Reste 1–4 für den elektronischen Grundzustand quantitativ

erfaßt, über ihre Eigenschaften im ersten elektronisch angeregten Zustand wird an anderer Stelle berichtet.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt sowie Herrn Dr. D. Hunkler für die Aufnahme der NMR-Spektren. Ein Teil der Benzoesäuren wurde im Rahmen einer Studienarbeit von Herrn A. Berger hergestellt.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: DMR 21 der Firma Zeiss. — ^1H -NMR-Spektren: WM 250 der Firma Bruker. — ^{13}C -NMR-Spektren: WP 80 der Firma Bruker; die Multiplizitäten beziehen sich auf das off-resonance-Spektrum. — IR-Spektren: PE 457 der Firma Perkin-Elmer. — Massenspektren: SM 1 B der Firma Varian. — Dünnschichtchromatographie: Polygram Sil G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel.

4-(2-Amino-1-naphthylidiazenyl)benzoesäure (**8**): 27.6 g (200 mmol) 4-Aminobenzoesäure (**5**) werden in einer Mischung von 44 ml konz. Salzsäure und 120 ml Wasser suspendiert. Bei 0–5°C wird innerhalb von 20 min eine Lösung von 13.8 g (200 mmol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser zugetropft. Die gelbliche Lösung kann dabei in eine Suspension übergehen, die dann innerhalb von 20 min bei 0°C zu einer Suspension aus 44.6 g (200 mmol) 2-Amino-1-naphthalinsulfonsäure (Tobiassäure), 300 ml Wasser und 8.0 g (0.12 mol) Kaliumhydroxid getropft wird. Anschließend wird auf 35°C aufgewärmt und noch 1/2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 80°C getrocknet (Rohausb. 57.5 g) und aus Ethanol extraktiv umkristallisiert⁶. Ausb. 54.0 g (93%), Schmp. 233°C, R_F (Ethanol) = 0.75. — ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.19 (d, J = 9 Hz; 1H, 3'-H), 7.34 (m; 1H, 6'-H), 7.56 (m; 1H, 7'-H), 7.77 (m; 2H, 5', 8'-H), 8.09 (mc; 4H, C_6H_4), 8.76 (d, J = 9.0 Hz; 1H, 4'-H), 7.0–10.0 (s, breit; 2H, NH_2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (291.3) Ber. C 70.09 H 4.49 N 14.42 Gef. C 70.09 H 4.20 N 14.29

3-(2-Amino-1-naphthylidiazenyl)benzoesäure: 27.6 g (200 mmol) 3-Aminobenzoesäure werden analog zu **8** diazotiert, mit Tobiassäure umgesetzt (Rohausb. 58.4 g) und aus Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 48.4 g (83%), Schmp. 207°C, R_F (Ethanol) = 0.75. — ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.20 (d, J = 9.0 Hz; 1H, 3'-H), 7.24–8.31 (m; 7H, Aromaten-H), 8.46 (t, $J_{2,4}$ = $J_{2,6}$ = 2 Hz; 1H, 2-H), 8.74 (d, J = 9.0 Hz; 1H, 4'-H), 8.80 (s, breit; 2H, NH_2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (291.3) Ber. C 70.09 H 4.49 N 14.42 Gef. C 70.32 H 4.78 N 14.13

4-(2-Amino-4-butoxy-5-methylphenyldiazenyl)benzoesäure-hydrochlorid (**10**·HCl): 28.0 g (200 mmol) 4-Aminobenzoesäure (**5**) werden analog zu **8** diazotiert. Überschüssiges Nitrit wird mit Thioharnstoff entfernt. Anschließend wird mit 43.2 g (140 mmol) 4-Amino-2-butoxytoluol-hydrochlorid umgesetzt und das Produkt aus Ethanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 60 g (92%) bordeauxrote Nadeln, Schmp. 198°C, R_F (CHCl_3) = 0.97. — ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.98 (t, J = 8.0 Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 1.49 (sext, J = 8.0 Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 1.78 (q, J = 8.0 Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.08 (s; 3H, 5'- CH_3), 3.89 (s, breit; 2H, NH_2), 3.98* (t, J = 6 Hz; 1H, CH_2O), 4.05* (t, J = 6 Hz; 1H, CH_2O), 6.24 (s; 1H, 6'-H), 7.70 (s; 1H, 3'-H), 8.0 (mc; 4H, C_6H_4). * Signalverdopplung durch *cisoid/transoid*-Rotamere (vgl. Lit.²⁾).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_3$ (363.8) Ber. C 59.42 H 6.09 N 11.55 Gef. C 59.72 H 6.04 N 11.23

3-(2-Amino-4-butoxy-5-methylphenyldiazenyl)benzoesäure-hydrochlorid: 28.0 g (200 mmol) 3-Aminobenzoesäure werden analog zu **10** diazotiert, mit 4-Amino-2-butoxytoluol-hydrochlorid umgesetzt und das Produkt aus Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb.

57.5 g (87.5%) schwarze, glitzernde Nadeln, Schmp. 177°C, R_F (Ethanol) = 0.74. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.97 (t, J = 8.0 Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 1.49 (sext, J = 8.0 Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 1.76 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.1 (s; 3H, $5'\text{-CH}_3$), 3.89 (s, breit; 2H, NH_2), 3.98* (t, J = 6.6 Hz; 1H, CH_2O), 4.05* (t, J = 6.6 Hz; 1H, CH_2O), 6.52 (s; 1H, $6'\text{-H}$), 7.64 (m; 2H, $3'\text{-}$, 5-H), 7.94 (dt, $J_{4,5}$ = 8.25, $J_{2,4}$ = $J_{4,6}$ = 1.5 Hz; 1H, 4-H), 8.15 (dt, $J_{5,6}$ = 8.25, $J_{2,6}$ = $J_{4,6}$ = 1 Hz; 1H, 6-H), 8.36 (J = 1.5 Hz; 1H, 2-H). * Signalverdopplung durch *cisoid-transoid*-Rotamere.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_3$ (363.8) Ber. C 59.42 H 6.09 N 11.55 Gef. C 59.72 H 6.04 N 11.45

4-{2-[2-(Hydroxyimino)-1-phenylpropyliden]hydrazino}benzoesäure (12): 11.4 g (75.0 mmol) 4-Hydrazinobenzoessäure (7) und 12.2 g (75.0 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim werden in 400 ml Ethanol⁷⁾ und 200 ml Wasser suspendiert und 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert das Reaktionsprodukt aus der klaren, goldgelben Lösung aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 16.7 g (75%), Schmp. 242–243°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.22 (s; 3H, CH_3), 7.21–7.78 (m; 9H, C_6H_4 , C_6H_5), 8.22 (s; 1H, NH), 9.14 (s; 1H, =NOH), 13.0 (s, breit; 1H, CO_2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (297.3) Ber. C 64.64 H 5.09 N 14.13 Gef. C 64.12 H 4.89 N 13.98

3-{2-[2-(Hydroxyimino)-1-phenylpropyliden]hydrazino}benzoesäure: 11.4 g (75.0 mmol) 3-Hydrazinobenzoessäure⁸⁾ und 12.2 g (75.0 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim werden analog zu 12 umgesetzt. Ausb. 13.9 g (62%), Schmp. 213–215°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.22 (s; 3H, CH_3), 7.22–7.25 (m; 8H, C_6H_5 : 4-, 5-, 6-H), 7.82 (t, $J_{2,4}$ = $J_{2,6}$ = 2 Hz; 1H, 2-H), 8.30 (s; 1H, NH), 9.14 (s; 1H, =NOH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (297.3) Ber. C 64.64 H 5.09 N 14.13 Gef. C 64.22 H 4.92 N 14.03

4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)benzoesäure (9): 23.3 g (80.0 mmol) 8 und 12.8 g (80.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat werden in 90 ml Pyridin und 100 ml Wasser bei Siedetemp. gelöst. Es wird 4 h unter Rückfluß gekocht, wobei die intensiv rote Farbe allmählich verschwindet. Nach Abkühlung wird mit konz. Salzsäure auf pH 1–2 gebracht und das Reaktionsprodukt abfiltriert. Dieses wird in einer Mischung aus 100 ml 5proz. Natronlauge und 200 ml Aceton suspendiert (pH-Wert der Mischung 8–9), 30 min gerührt und dann abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 10 ml 5proz. Natronlauge und 100 ml Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure auf pH 5–6 gebracht, das ausgefallene Triazol wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und aus Ethanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 12.2 g (52.5%), Schmp. 263°C. — IR (KBr): 3440 (OH), 1680 (C=O), 1605 (C=C), 1435 (C–H), 1290 (CO), 960, 810, 740 cm^{-1} . — UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 339 (4.18) nm. — Fluoreszenz: 384 nm. — UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 343.5 (4.31) nm. — Fluoreszenz: 393.5 nm. — UV/VIS (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 332 (4.17) nm. — Fluoreszenz: 388 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.65–7.86 (m; 4H, Aromaten-H), 7.96 (dt, $J_{4,5'}$ = 6.3 Hz; 1H, $5'\text{-H}$), 8.23, 8.44 (mc; 4H, C_6H_4), 8.61 (d, $J_{4,5'}$ = 6.3 Hz; 1H, $4'\text{-H}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (289.3) Ber. C 70.53 H 3.81 N 14.52 Gef. C 70.37 H 3.70 N 14.32

3-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)benzoesäure: 23.3 g (80.0 mmol) 3-(2-Amino-1-naphthylthiadiazanyl)benzoesäure und 12.8 g (80.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat werden analog zu 9 umgesetzt. Ausb. 11.3 g (49%), Schmp. 240°C, R_F (Ethanol) = 0.80. — IR (KBr): 3440 (OH), 1690 (C=O), 1590 (C=C), 1490 (C–H), 1450 (C–H), 1300 (CO), 970, 820, 760, 740 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.11–7.84 (m; 4H, Aromaten-H), 7.96 (dt, $J_{4,5'}$ = 6.8 Hz; 1H, $5'\text{-H}$), 8.10 (d, $J_{4,5}$ = 7.2 Hz; 1H, 5-H), 8.57 (d, $J_{5,6}$ = 7.2 Hz; 1H, 6-H), 8.61 (d, $J_{4,5}$ = 6.8 Hz; 1H, 4-H), 8.64 (d, $J_{4,5'}$ = 6.8 Hz; 1H, $4'\text{-H}$), 8.98 (s; 1H, 2-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (289.3) Ber. C 70.53 H 3.81 N 14.52 Gef. C 70.05 H 3.39 N 14.10

4-(5-Butoxy-6-methyl-2H-benzotriazol-2-yl)benzoesäure (11): 29.1 g (80.0 mmol) **10** und 12.8 g (80.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat werden analog zu **9** umgesetzt. Ausb. 12.0 g (46%), Schmp. 223°C, R_F (CHCl_3) = 0.85. — UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 336 (4.35) nm. — Fluoreszenz: 402 nm. — UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 339 (4.61) nm. — Fluoreszenz: 415 nm. — UV/VIS (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 341 (4.29) nm. — Fluoreszenz: 390 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.02 (t, J = 7.2 Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 1.51–1.66 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 1.83–1.93 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.36 (s; 3H, CH_3), 4.10 (t; J = 6 Hz; 2H, CH_2O), 7.05 (s; 1H, 4'-H), 7.61 (s; 1H, 7'-H), 8.18, 8.34 (mc; 4H, C_6H_4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (325.3) Ber. C 66.87 H 5.26 N 13.00 Gef. C 66.46 H 5.56 N 12.92

3-(5-Butoxy-6-methyl-2H-benzotriazol-2-yl)benzoesäure: 29.1 g (80.0 mmol) 3-(2-Amino-4-butoxy-5-methylphenyldiazenyl)benzoesäure und 12.8 g (80.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat werden analog zu **9** umgesetzt. Ausb. 11.7 g (45%), Schmp. 177°C, R_F (Ethanol) = 0.73. — IR (KBr): 3600–3300 (OH), 2960–2870 (C–H), 2540, 2650, 1690 (C=O), 1590 (C=C), 1470 (C–H), 1420 (C–H), 1285, 1190, 960, 760 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.02 (t, J = 6.4 Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 1.50–1.66 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 1.90–1.93 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.36 (s; 3H, CH_3), 4.08 (t, J = 6 Hz; 2H, CH_2O), 7.06 (s; 1H, 4'-H), 7.61 (s; 1H, 7'-H), 7.63 (s; 1H, 5-H), 8.05 (d; $J_{4,5}$ = 7.2 Hz; 1H, 4-H), 8.44 (d; $J_{5,6}$ = 8 Hz; 1H, 6-H), 8.89 (s; 1H, 2-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (325.3) Ber. C 66.87 H 5.26 N 13.00 Gef. C 66.39 H 5.53 N 12.89

4-(4-Methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)benzoesäure (13): 5.94 g (20.0 mmol) **12** und 5.4 g (67 mmol) Natriumacetat werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 100 ml Acetanhydrid und 5.4 ml (94 mmol) Essigsäure suspendiert und 50 h unter Rückfluß gekocht (dunkle, klare Lösung). Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung vorsichtig unter Rühren mit 100 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Der dabei ausgefallene schmutzigweiße Niederschlag wird nach vollständigem Abkühlen der Lösung abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (32%) gelbliche Nadeln, Schmp. 233–234°C, R_F (Ethanol) = 0.72. — IR (KBr): 3600–3300, 1685, 1610, 1280 cm^{-1} . — UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 308 (3.89) nm. — Fluoreszenz: 357.2 nm. — UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 309 (4.21) nm. — Fluoreszenz: 363 nm. — UV/VIS (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 314 (4.49) nm. — Fluoreszenz: 359 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.60 (s; 3H, CH_3), 7.39–7.54 (m; 3H, 3', 4', 5'-H), 7.81 (dt, $J_{2,3'}$ = 8.4, $J_{5,6'}$ = 1.2 Hz; 2H, 2', 6'-H), 8.15 (s, 4H, C_6H_4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.04 Gef. C 68.56 H 4.42 N 15.10

3-(4-Methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)benzoesäure: 5.94 g (20.0 mmol) 3-{2-[2-(Hydroxyimino)-1-phenylpropyliden]hydrazino}benzoesäure und 5.4 g (67 mmol) Natriumacetat werden analog zu **13** umgesetzt. Ausb. 2.33 g (42%) gelbliche Nadeln, Schmp. 195°C, R_F (Ethanol) = 0.77. — IR (KBr): 3600–3300, 1680, 1590 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.59 (s; 3H, CH_3), 7.20–7.61 (m; 4H, 3', 4', 5', 5-H), 7.80 (dt, $J_{2,3'}$ = 8, $J_{2,4'}$ = 1.2 Hz; 2H, 2', 6'-H), 8.00 (dt, $J_{4,5}$ = 8, $J_{4,6}$ = $J_{4,2}$ = 1.2 Hz; 1H, 4-H), 8.26 (dq, $J_{4,6}$ = 1.2 Hz; 1H, 6-H), 8.73 (t, $J_{2,4}$ = $J_{2,6}$ = 1 Hz; 1H, 2-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.04 Gef. C 68.99 H 4.89 N 14.89

4-(3-Methyl-1H-pyrazol-1-yl)benzoesäure (15): 15.2 g (100 mmol) 4-Hydrazinobenzoesäure (**7**)⁹ werden mit 13.2 g (100 mmol) 3-Oxobutyrinaldehyd-dimethylacetal in 800 ml Benzonitril 6 h unter N_2 bei 115°C gerührt. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Dieses wird abfiltriert, mit wenig Benzonitril gewaschen und aus 60proz. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 17.5 g (87%) feine, gelbe Nadeln, Schmp. 247–248°C, R_F (Ethanol) = 0.72. — IR (KBr): 3600–3300, 1690, 1605, 1290 cm^{-1} . — UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 284 (4.22) nm. — Fluoreszenz: 334 nm. — UV/VIS (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 289 (4.41) nm. —

Fluoreszenz: 333 nm. — UV/VIS (Toluol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 294.5 (4.71) nm. — Fluoreszenz: 354.5 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.36 (s; 3H, CH_3), 6.30 (d, $J_{4',5'} = 2.8$ Hz; 1H, 4'-H), 7.75, 8.07 (mc; 4H, C_6H_4), 8.00 (d, $J_{4',5'} = 2.8$ Hz; 1H, 5'-H), 13 (s, breit; 1H, CO_2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 65.34 H 4.98 N 13.85 Gef. C 65.81 H 4.57 N 13.71

Tab. 3. Ausbeuten und analytische Daten der Benzoesäureester mit den Resten 1–4 in *p*- und *m*-Position

Nr.	...benzoesäure-...	Ausb. %	Schmp. °C	$R_F^a)$	Summen- formel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
1	4-(2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>d</i>]- triazol-2-yl)... ...-ethylester	93	161	0.97	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (317.4)	Ber. 71.92 Gef. 71.83	4.79 4.54	13.24 13.15
2	...-methylester	95	180	0.95	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (303.3)	Ber. 71.28 Gef. 70.97	4.29 4.14	13.86 13.54
3	3-(2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>d</i>]- triazol-2-yl)... ...-ethylester	90	149	0.97	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (317.4)	Ber. 71.92 Gef. 71.89	4.79 4.52	13.24 13.04
4	...-methylester	92	151	0.96	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (303.3)	Ber. 71.28 Gef. 70.90	4.29 3.96	13.86 13.84
5	4-(5-Butoxy-6-methyl- 2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)... ...-ethylester	82	126	0.47	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (353.5)	Ber. 66.86 Gef. 66.84	6.74 6.44	12.31 12.21
6	...-methylester	80	150	0.44	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (339.4)	Ber. 66.26 Gef. 66.39	6.44 6.15	12.88 12.52
7	3-(5-Butoxy-6-methyl- 2 <i>H</i> -benzotriazol-2-yl)... ...-ethylester	76	112	0.83	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (353.5)	Ber. 66.86 Gef. 67.09	6.74 6.44	12.31 12.02
8	...-methylester	78	110	0.89	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (339.4)	Ber. 66.26 Gef. 66.55	6.44 6.15	12.88 12.43
9	4-(4-Methyl-5-phenyl- 2 <i>H</i> -1,2,3-triazol-2-yl)... ...-ethylester	88	90–91	0.96	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (307.3)	Ber. 70.35 Gef. 70.20	5.53 5.13	13.68 13.57
10	...-methylester	93	125	0.94	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (293.3)	Ber. 69.62 Gef. 69.31	5.16 4.96	14.33 13.98
11	3-(4-Methyl-5-phenyl- 2 <i>H</i> -1,2,3-triazol-2-yl)... ...-ethylester	88	68–69	0.96	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (307.3)	Ber. 70.35 Gef. 70.18	5.53 5.58	13.68 13.68
12	...-methylester	86	94	0.94	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (293.3)	Ber. 69.62 Gef. 69.44	5.16 5.11	14.33 14.17
13	4-(3-Methyl-1 <i>H</i> -pyr- azol-1-yl)... ...-ethylester	91	84–85	0.90	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (230.3)	Ber. 67.82 Gef. 67.52	6.08 6.08	12.17 12.22
14	...-methylester	90	67	0.89	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (216.3)	Ber. 66.67 Gef. 66.41	5.56 5.50	12.96 13.02
15	3-(3-Methyl-1 <i>H</i> -pyr- azol-1-yl)... ...-ethylester	92	53	0.92	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (230.3)	Ber. 67.82 Gef. 67.48	6.08 6.02	12.17 12.21
16	...-methylester	92	77–78	0.90	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (216.3)	Ber. 66.67 Gef. 66.51	5.56 5.46	12.96 12.76

^{a)} Kieselgel/Ethanol.

3-(3-Methyl-1H-pyrazol-1-yl)benzoesäure: 15.2 g (100 mmol) 3-Hydrazinobenzoesäure werden mit 13.2 g (100 mmol) 3-Oxobutyaldehyd-dimethylacetal analog zu **15** umgesetzt. Ausb. 17 g (85%) gelbe Nadeln, Schmp. 205°C, R_F (Ethanol) = 0.77. — IR (KBr): 3600–3300, 3100, 1700, 1590, 1270 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /[D_6]DMSO): δ = 2.36 (s; 3H, CH_3), 6.28 (d, $J_{4,5} = 2.8$ Hz; 1H, 4'-H), 7.52 (t, $J_{5,6} = J_{4,5} = 8$ Hz; 1H, 5-H), 7.90 (dt, $J_{3,6} = 8$, $J_{4,6} = J_{2,6} = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.98 (d, $J_{4,5} = 2.8$ Hz; 1H, 5'-H), 8.29 (t, $J_{2,4} = J_{2,6} = 2$ Hz; 1H, 2-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 65.34 H 4.98 N 13.85 Gef. C 65.15 H 4.68 N 13.76

Darstellung der Benzoesäure-ethyl- und -methylester: 10 mmol der entsprechenden Benzoesäure und 10 mmol konz. Schwefelsäure werden in 100 ml absol. Ethanol bzw. 100 ml

Tab. 4. Spektroskopische Daten der Benzoesäureester mit den Resten 1–4 in Position *p* und *m* (Die Nummern entsprechen denen in Tab. 3)

Nr.	IR (CCl_4) ^{a)} [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ -Werte	MS (70 eV) <i>m/z</i>
1	3060 (C–H), 2960 (C–H), 1730 (C=O), 1610 (C=C), 1440, 1280	1.43 (t, $J = 7.2$ Hz; 3H, CH_3), 4.41 (q, $J = 7.2$ Hz; 2H, CH_2), 7.84 (d, $J_{4,5} = 7.5$ Hz; 1H, 5'-H), 8.19, 8.40 (mc; 4H, C_6H_4), 8.59 (d, $J_{4,5} = 7.5$ Hz; 1H, 4'-H)	317 (100%, M^+), 289 (25, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 272 (58), 244 (8), 63 (10)
2	3060 (C–H), 2960 (C–H), 1730 (C=O), 1610 (C=C), 1425, 1280	3.96 (s; 3H, CH_3), 7.87 (d, $J_{4,5} = 7.6$ Hz; 1H, 5'-H), 8.22 (dt, $J_{2,3} = 8.0$ Hz; 2H, 3-, 5-H), 8.44 (dt, $J_{2,3} = 8.0$ Hz; 2H, 2-, 6-H), 8.63 (dd, $J_{4,5} = 7.6$ Hz; 1H, 4'-H)	303 (100%, M^+), 272 (51, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 244 (6), 218 (8), 63 (10)
3	3060 (C–H), 2990 (C–H), 1730 (C=O), 1590 (C=C), 1450, 1260	1.46 (t, $J = 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 4.47 (q, $J = 6.4$ Hz; 2H, CH_2), 7.58–7.77 (m; 5H, Aromaten-H), 7.86 (d, $J_{4,5} = 8$ Hz; 1H, 5'-H), 8.09 (dt, $J_{4,5} = J_{5,6} = 8.0$ Hz; 1H, 5-H), 8.53 (dt, $J_{5,6} = 8.0$ Hz; 1H, 6-H), 8.63 (d, $J_{4,5} = 8$ Hz; 1H, 4-H), 8.99 (t, $J_{2,4} = J_{2,6} = 2$ Hz; 1H, 2-H)	317 (100%, M^+), 289 (21, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 272 (21), 244 (10), 63 (9)
4	3060 (C–H), 2960 (C–H), 1735 (C=O), 1590 (C=C), 1450, 1265	4.00 (s; 3H, OCH_3), 7.57–7.77 (m; 5H, Aromaten-H), 7.86 (d, $J_{4,5} = 8$ Hz; 1H, 5'-H), 8.07 (dt, $J_{4,5} = J_{5,6} = 8.0$ Hz; 1H, 5-H), 8.54 (dq, $J_{5,6} = 8.0$ Hz; 1H, 6-H), 8.63 (d, $J_{4,5} = 7.2$ Hz; 1H, 4-H), 8.98 (t, $J_{2,4} = J_{2,6} = 2$ Hz; 1H, 2-H)	303 (100%, M^+), 272 (18, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 244 (10), 63 (7)
5	3080 (C–H), 2980 (C–H), 1725 (C=O), 1280, 960	1.01 (t, $J = 7.2$ Hz; 3H, $\text{OC}_2\text{H}_5\text{CH}_3$), 1.43 (t, $J = 7.2$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.50–1.64 (m; 2H, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2$), 1.79–1.92 (m; 2H, OCH_2CH_2), 2.36 (s; 3H, 6'- CH_3), 4.06 (t, $J = 6$ Hz; 2H, $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 4.41 (q, $J = 6$ Hz; 2H, OCH_2CH_3), 7.03 (s; 1H, 4'-H), 7.60 (s; 1H, 7'-H), 8.19, 8.35 (mc; 4H, C_6H_4)	353 (46%, M^+), 297 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 252 (37), 41 (11)

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	IR (CCl ₄) ^{a)} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ-Werte	MS (70 eV) m/z
6	3080 (C-H), 2980 (C-H), 1730 (C=O), 1610 (C=C), 1440, 1280	1.02 (t, <i>J</i> = 6 Hz; 3H, OC ₃ H ₆ CH ₃), 1.49–1.63 (m; 2H, OC ₂ H ₄ CH ₂), 1.80–1.91 (m; 2H, OCH ₂ CH ₂), 2.35 (s; 3H, 6'-H), 3.95 (s; 3H, OCH ₃), 4.05 (t, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, OCH ₂), 7.00 (s; 1H, 4'-H), 7.58 (s; 1H, 7'-H), 8.17, 8.33 (mc; 4H, C ₆ H ₄)	339 (38%, M ⁺), 283 (100, M ⁺ - C ₄ H ₈), 252 (27), 41 (16)
7	3090 (C-H), 2980 (C-H), 1730 (C=O), 1590 (C=C), 1495, 1470, 1280, 970, 865	1.01 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz; 3H, OC ₃ H ₆ CH ₃), 1.44 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz; 3H, OCH ₂ CH ₃), 1.51–1.63 (m; 2H, OC ₂ H ₄ CH ₂), 1.81–1.91 (m; 2H, OCH ₂ CH ₂), 2.35 (s; 3H, 6'-CH ₃), 4.05 (t, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, OCH ₂ C ₃ H ₇), 4.45 (q, <i>J</i> = 6 Hz; 2H, OCH ₂ CH ₃), 7.04 (s; 1H, 4'-H), 7.56 (s; 1H, 7'-H), 7.60 (t, <i>J</i> _{4,5} = <i>J</i> _{5,6} = 8.0 Hz; 1H, 5-H), 8.07 (dt, <i>J</i> _{4,5} = 8.0 Hz; 1H, 4-H), 8.46 (dq, <i>J</i> _{5,6} = 8.0 Hz; 1H, 6-H), 8.93 (t, <i>J</i> _{2,4} = <i>J</i> _{2,6} = 2 Hz; 2-H)	353 (39%, M ⁺), 297 (100, M ⁺ - C ₄ H ₈), 252 (13), 41 (11)
8	3090 (C-H), 2980 (C-H), 1730 (C=O), 1590 (C=C), 1490, 1470, 1440, 1280, 965	1.01 (t, <i>J</i> = 6 Hz; 3H, OC ₃ H ₆ CH ₃), 1.44–1.64 (m; 2H, OC ₂ H ₄ CH ₂), 1.81–1.92 (m; 2H, OCH ₂ CH ₂), 2.35 (s; 3H, 6'-CH ₃), 3.99 (s; 3H, OCH ₃), 4.05 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz; 2H, OCH ₂), 7.05 (s; 1H, 4'-H), 7.57 (s; 1H, 7'-H), 7.61 (t, <i>J</i> _{4,5} = <i>J</i> _{5,6} = 8.0 Hz; 1H, 5-H), 8.06 (dt, <i>J</i> _{4,5} = 8.0 Hz; 1H, 4-H), 8.47 (dq, <i>J</i> _{5,6} = 8.0 Hz; 1H, 6-H), 8.94 (t, <i>J</i> _{2,4} = <i>J</i> _{2,6} = 2 Hz; 1H, 2-H)	339 (30%, M ⁺), 283 (100, M ⁺ - C ₄ H ₈), 252 (10), 41 (12)
9	3080 (C-H), 3000 (C-H), 1725 (C=O), 1610 (C=C), 1470, 1275	1.41 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 3H, CH ₂ CH ₃), 2.60 (s; 3H, CH ₃), 4.39 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, CH ₂), 7.80 (dd, <i>J</i> _{2,3'} = <i>J</i> _{5,6'} = 7.2 Hz, <i>J</i> _{2,4'} = 0.8 Hz; 2H, 2', 6'-H), 7.39–7.54 (m; 3H, 3'', 4'', 5''-H), 8.16 (s; 4H, C ₆ H ₄)	307 (100%, M ⁺), 279 (22, M ⁺ - C ₂ H ₄), 262 (60), 90 (15), 63 (14), 39 (8)
10	3000 (C-H), 2960 (C-H), 1730 (C=O), 1610 (C=C), 1440, 1280	2.65 (s; 3H, 4'-CH ₃), 3.94 (s; 3H, OCH ₃), 7.42–7.58 (m; 3H, 3'', 4'', 5''-H), 8.16 (s; 4H, C ₆ H ₄), 7.80 (dd, <i>J</i> _{2,3'} = <i>J</i> _{5,6'} = 6.4, <i>J</i> _{2,4'} = <i>J</i> _{4',6'} = 1.2 Hz; 2H, 2'', 6''-H)	293 (100%, M ⁺), 262 (47, M ⁺ - OCH ₃), 90 (11), 63 (10)

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	IR (CCl ₄) ^{a)} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ-Werte	MS (70 eV) m/z
11	3090 (C—H), 2995 (C—H), 1730 (C=O), 1590 (C=C), 1470, 1265, 970	1.43 (t, <i>J</i> = 7 Hz; 3H, CH ₂ CH ₃), 2.60 (s; 3H, CH ₃), 4.42 (q, <i>J</i> = 7 Hz; 2H, CH ₂), 7.38–7.57 (m; 4H, 3'-, 4'-, 5'-, 5-H), 7.81 (dd, <i>J</i> _{2,3'} = <i>J</i> _{5',6'} = 7.5, <i>J</i> _{2',4'} = <i>J</i> _{2',6'} = 1.2 Hz; 2H, 2'-, 6''-H), 8.00 (dt, <i>J</i> _{4,5} = 8.4 Hz; 1H, 4-H), 8.29 (dq, <i>J</i> _{5,6} = 8.4 Hz; 1H, 6-H), 8.74 (t, <i>J</i> _{2,4} = <i>J</i> _{2,6} = 1.6 Hz; 1H, 2-H)	307 (100%, M ⁺), 279 (12, M ⁺ - C ₂ H ₄), 262 (24), 131 (11), 90 (18), 63 (17), 39 (11)
12	3090 (C—H), 2960 (C—H), 1735 (C=O), 1590 (C=C), 1470, 1270	2.60 (s; 3H, 4'-CH ₃), 3.97 (s; 3H, OCH ₃), 7.21–7.60 (m; 4H, 3'-, 4'-, 5'-, 5-H), 7.82 (d, <i>J</i> _{2,3'} = <i>J</i> _{5',6'} = 6.4 Hz; 2H, 2'-, 6''-H), 8.00 (dt, <i>J</i> _{4,5} = 8, <i>J</i> _{4,6} = <i>J</i> _{2,4} = 1.6 Hz; 1H, 4-H), 8.30 (dq, <i>J</i> _{5,6} = 8.4 Hz; 1H, 6-H), 8.76 (t, <i>J</i> _{2,4} = <i>J</i> _{2,6} = 1.6 Hz; 1H, 2-H)	293 (100%, M ⁺), 262 (14, M ⁺ - OCH ₃), 131 (15), 90 (18), 63 (13), 39 (9)
13	3100–2870 (C—H), 1725 (C=O), 1600 (C=C), 1455, 1280, 960	1.39 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz; 3H, OCH ₂ CH ₃), 2.37 (s; 3H, 3'-CH ₃), 4.37 (q, <i>J</i> = 7.6 Hz; 2H, OCH ₂), 6.26 (d, <i>J</i> _{4,5'} = 2.4 Hz; 1H, 4'-H), 7.72, 8.10 (mc; 4H, C ₆ H ₄), 7.87 (d, <i>J</i> _{4,5'} = 2.4 Hz; 1H, 5'-H)	230 (76%, M ⁺), 202 (26, M ⁺ - C ₂ H ₄), 185 (100), 157 (12), 116 (11)
14	3080–2850 (C—H), 1730 (C=O), 1600 (C=C), 1440, 1280, 960	2.38 (s; 3H, 3'-CH ₃), 3.92 (s; 3H, OCH ₃), 6.29 (d, <i>J</i> _{4,5'} = 2 Hz; 1H, 4'-H), 7.73, 8.10 (mc; 4H, C ₆ H ₄), 7.88 (d, <i>J</i> _{4,5'} = 2 Hz; 1H, 5'-H)	216 (82%, M ⁺), 185 (100, M ⁺ - OCH ₃), 157 (11), 116 (8)
15	3100–2880 (C—H), 1725 (C=O), 1615 (C=C), 1590, 1445, 1405, 1310–1230, 870, 890	1.41 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz; 3H, OCH ₂ CH ₃), 2.37 (s; 3H, 3'-CH ₃), 4.39 (q, <i>J</i> = 6.4 Hz; 2H, OCH ₂), 6.26 (d, <i>J</i> _{4,5'} = 2.4 Hz; 1H, 4'-H), 7.51 (t, <i>J</i> _{4,5} = <i>J</i> _{5,6} = 7.2 Hz; 1H, 5-H), 7.87–7.93 (m; 3H, 4-, 5-, 6-H), 8.26 (t, <i>J</i> _{2,4} = <i>J</i> _{2,6} = 1.2 Hz; 1H, 2-H)	230 (100%, M ⁺), 202 (15, M ⁺ - C ₂ H ₄), 185 (50), 157 (29), 116 (8)
16	3080–2850 (C—H), 1725 (C=O), 1610 (C=C), 1440, 1400, 1320–1220	2.39 (s; 3H, 3'-CH ₃), 3.93 (s; 3H, OCH ₃), 6.29 (d, <i>J</i> _{4,5'} = 2 Hz; 1H, 4'-H), 7.52 (t, <i>J</i> _{4,5} = <i>J</i> _{5,6} = 7.7 Hz; 1H, 5-H), 7.87–7.93 (m; 3H, 4-, 5-, 6-H), 8.28 (t, <i>J</i> _{2,4} = <i>J</i> _{2,6} = 1.2 Hz; 1H, 2-H)	216 (79%, M ⁺), 185 (100, M ⁺ - OCH ₃), 157 (11), 116 (7)

^{a)} Charakteristische Banden.

absol. Methanol unter Feuchtigkeitsausschluß 4 h unter Rückfluß gekocht. Die in *p*-Stellung substituierten Benzoesäureester kristallisieren beim Abkühlen auf 0°C direkt aus. Die Reaktionslösungen der übrigen Ester werden bei Raumtemp. mit Natriumhydrogencarbonat-

Lösung neutralisiert und die Ester dann durch Abkühlen der Lösung auf 0°C zur Kristallisation gebracht. Die Ester werden aus Alkohol umkristallisiert, mit Chloroform über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und dann wieder aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 3, spektroskopische Daten siehe Tab. 4.

Kinetische Messungen: Zur Bestimmung der Substituentenkonstanten wird die alkalische Verseifung der Benzoesäureester bei 25°C unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung untersucht. Die Abnahme der Ester-Konzentration wird UV-spektroskopisch in Quarzküvetten bei 1 cm Schichtdicke verfolgt. Um das Geschwindigkeitsgesetz der ersten Ordnung zu gewährleisten, ist der Überschuß an NaOH mindestens zehnfach. Die Verseifung wird über ca. 2.5 Halbwertszeiten verfolgt und als Unendlichwert die Extinktion nach Ablauf von mindestens 10 Halbwertszeiten verwendet.

CAS-Registry-Nummern

m-1(Et-Ester): 100514-14-5 / *m*-1(Me-Ester): 100514-15-6 / *m*-1(freie Säure): 100514-32-7 / *m*-2(Et-Ester): 100514-18-9 / *m*-2(Me-Ester): 100514-19-0 / *m*-2(freie Säure): 100514-34-9 / *m*-3(Et-Ester): 100514-22-5 / *m*-3(Me-Ester): 100514-23-6 / *m*-3(freie Säure): 100514-35-0 / *m*-4(Et-Ester): 100514-24-7 / *m*-4(Me-Ester): 100514-25-8 / *m*-4(freie Säure): 100514-36-1 / 5: 150-13-0 / 7: 619-67-0 / 8: 80468-91-3 / *m*-8: 100514-26-9 / 9: 51887-37-7 / 9(Et-Ester): 100514-12-3 / 9(Me-Ester): 100514-13-4 / 10 · HCl: 100514-28-1 / *m*-10 · HCl: 100514-29-2 / 11: 100514-33-8 / 11(Et-Ester): 100514-16-7 / 11(Me-Ester): 100514-17-18 / 12: 100514-30-5 / *m*-12: 100514-31-6 / 13: 27200-04-0 / 13(Et-Ester): 100514-20-3 / 13(Me-Ester): 100514-21-4 / 15: 72899-91-3 / 15(Et-Ester): 100570-86-3 / 15(Me-Ester): 72899-97-9 / *p*-O₂NC₆H₄CO₂Et: 99-77-4 / *p*-O₂NC₆H₄CO₂Me: 619-50-1 / *p*-ClC₆H₄CO₂Me: 1126-46-1 / PhCO₂Et: 93-89-0 / PhCO₂Me: 93-58-3 / *p*-MeC₆H₄CO₂Me: 99-75-2 / *p*-MeOC₆H₄CO₂Et: 94-30-4 / *p*-MeOC₆H₄CO₂Me: 121-98-2 / *p*-H₂NC₆H₄CO₂Et: 94-09-7 / *p*-H₂NC₆H₄CO₂Me: 619-45-4 / 3-H₂NC₆H₄CO₂H: 99-05-8 / 1,2,4-Me(BuO)H₂NC₆H₃ · HCl: 100514-27-0 / 3-HO₂CC₆H₄NHNH₂: 38235-71-1 / PhC(=NOH)C(O)Me: 119-51-7 / MeC(O)CH₂CH(OMe)₂: 5436-21-5 / Tobiansäure: 81-16-3

- ¹⁾ ^{1a)} R. Anliker und G. Müller in F. Coulston und F. Korte, Fluorescent Whitening Agents, 1. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1975. — ^{1b)} J. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules, 1. Aufl., Springer, Berlin 1980. — ^{1c)} H. Gold und H. Theidel in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 17, S. 459, Verlag Chemie, Weinheim 1979. — ^{1d)} R. Zweidler, Einführung in die Chemie der optischen Aufheller, J. R. Geigy AG, Basel 1968. — ^{1e)} J. R. Geigy AG (Erf. H. Häusermann), Franz. Pat. 1 320 597 (8. März 1963) [Chem. Abstr. 58, P 14144g (1963)]. — ^{1f)} Bayer AG (Erf. O. Neuner und A. Dorlars), D. A. S. 17794396 (19. März 1966) [Chem. Abstr. 82, P 32468t (1975)]. — ^{1g)} Bayer AG (Erf. H. Knupfer und C. W. Schellhammer), D. A. S. 2815956 (18. Okt. 1973) [Chem. Abstr. 92, P 94406m (1980)]. — ^{1h)} Bayer AG (Erf. W. D. Wirth, H. Knupfer und C. W. Schellhammer), D. O. S. 1803636 (17. Okt. 1968) [Chem. Abstr. 92, P 94406m (1980)].
- ²⁾ K. Fritzsche und H. Langhals, Chem. Ber. 117, 2275 (1984).
- ³⁾ ^{3a)} W. Flitsch, Chem. Ber. 94, 2495 (1961). — ^{3b)} R. Dabard und J. Tirouflet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 565. — ^{3c)} W. Flitsch, R. Heidhues, H. Peters, E. Gerstmann, V. Weissenborn, H.-D. Bartfeld, B. Mütter und K. Gurke, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, S. 11, Westdeutscher Verlag, Opladen 1972.
- ⁴⁾ H. H. Jaffe, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
- ⁵⁾ I. Cepciansky und H. Majer, Coll. Czech. Chem. Commun. 34, 72 (1969).
- ⁶⁾ H. Langhals, Chem. Ber. 118, 4641 (1985).
- ⁷⁾ Bayer AG (Erf. D. Neuner und A. Dorlars), D. A. S. 1794396 (19. März 1966) [Chem. Abstr. 82, P 32468t (1975)].
- ⁸⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 212, 336 (1882).
- ⁹⁾ S. Veibel und N. Hauge, Bull. Soc. Chim. Fr. 1938, 1507.

[261/85]