

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

119. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: R. TEMME

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND


VCH
Verlagsgesellschaft

1986
HEFT 5

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. — Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. R. Temme, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85 78 38 30.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er der VCH Verlagsgesellschaft das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm — oder mit irgendeinem anderen Verfahren — oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 940. — DM, Einzelheft 105. — DM zuzüglich Versandkosten. In diesen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Verlag und Anzeigenabteilung: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.
Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

For the USA and Canada: Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 478.00 including postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCHPUB; Phone (305) 428-5566. — Printed in the Federal Republic of Germany.

U. S. Postmaster: Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.

INHALT VON HEFT 5

119. Jahrgang 1986

PHYSIKALISCHE CHEMIE

- Leitch* Johannes und *Sprintschnik* Gerhard: Verläuft die thermische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Cycloheptatrien, 7H-Benzocyclohepten und 7H-Benzocyclohepten-7,7-dicarbonitril nach $[4\pi + 2\pi]$ oder $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$? .. 1640

ANORGANISCHE CHEMIE

- Wiberg* Nils und *Wagner* Gerhard: Auf dem Wege zu einem stabilen Silaethen >Si=C< : Sterisch überladene Trisilylmethane $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (X, Y = H, Hal, Li) 1455
- Wiberg* Nils und *Wagner* Gerhard: Zur Kenntnis des stabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$ 1467
- Fischer* Helmut, *Zeuner* Siegfried, *Ackermann* Klaus und *Schmid* Johann: Synthese von benzyldenverbrückten Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexen durch Thermolyse terminaler Benzyldenpentacarbonylwolfram-Komplexe 1546
- Fuchs* Manfred, *Kuchen* Wilhelm und *Peters* Wilfried: Thiophosphinsäure-organylamidato-Komplexe $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{Ni}$, planar-tetraedrische Chelate mit Metall-Stickstoff-Schwefel-Chromophoren 1569
- Alt* Helmut G., *Baumgärtner* Reinhard und *Brune* Hans Albert: Über die Konfigurations- und Substituenten-Abhängigkeit der Pt—Cl-Valenzschwingungsfrequenzen und der ^{31}P -NMR-Parameter in substituierten *cis*- und *trans*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen 1694
- Nagel* Ulrich und *Kinzel* Elke: Enantioselektive katalytische Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure mit einem Rhodium-Phosphankomplex in wäßriger Lösung .. 1731
- Jutzi* Peter und *Dickbreder* Reiner: Metallkomplexe mit verbrückten permethylierten Cyclopentadienylliganden 1750

ORGANISCHE CHEMIE

- Gotthardt* Hans und *Blum* Joachim: Synthesen von 2,6,7-Triazabicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,8-dionen und 4(3H)-Pyrimidinonen durch 1,4-Dipolare Cycloadditionen von Pyrimidinium-4-olaten an Nitrile 1445
- Weyerstahl* Peter, *Marschall-Weyerstahl* Helga und *Hülskämper* Ludwig: Reaktivität von 1-Cyclopropen-1-carbonsäurelactonen in Abhängigkeit von der Ringspannung 1477
- Flamm-ter Meer* Manuela A., *Beckhaus* Hans-Dieter, *Peters* Karl, *Schnering* von Hans-Georg, *Fritz* Hans und *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXVIII: Trennung, Strukturanalyse und Thermolyse eines stabilen Rotamerenpaares; P-(R*,R*)- und M-(R*,R*)-D,L-3,4-Di-1-adamantyl-2,2,5,5-tetramethylhexan 1492

| | |
|---|------|
| <i>Kirmse Wolfgang, Hellwig Georg und Chiem van Pham: Desaminierungsreaktionen, 42: Addition von Diazocyclopropanen an Carbonylverbindungen</i> | 1511 |
| <i>Kaupp Gerd und Ringer Ernst: Multifunktionelle Photoaddition von Stilben an Cofeinderivate und Benzothiazole</i> | 1525 |
| <i>Weinges Klaus, Klein Jürgen, Sipos Wolfgang, Günther Peter, Huber-Patz Ursula, Rodewald Hans, Deuter Jürgen und Irngartinger Hermann: Kondensierte Ringsysteme, XVII: Propellane mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur — Kristall- und Molekülstruktur von 1',8':3,5-Naphtho[5.2.2]propella-3,8,10-trien</i> | 1540 |
| <i>Würthwein Ernst-Ulrich und Kupfer Rainer: Synthese und Eigenschaften von 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium-Salzen</i> | 1557 |
| <i>Tückmantel Werner, Oshima Koichiro und Nozaki Hitosi: 1,4-Addition von Triorganozinkaten und Silyldiorganozinkaten an α,β-ungesättigte Ketone</i> | 1581 |
| <i>Burkard Ulrike und Effenberger Franz: Racemisierungsfreie Substitution von 2-(Sulfonyloxy)carbonsäureestern mit Sauerstoff- und Schwefelnucleophilen</i> | 1594 |
| <i>Martin Hans-Dieter, Müller Monika, Mayer Bernhard, Haddad Hatim, Steigel Alois, Distefano Guisepppe und Modelli Alberto: Intramolekulare Wechselwirkungen und behinderte Rotation in Tropinon-urethanen: Eine kombinierte PE-, ET- und DNMR-spektroskopische Untersuchung</i> | 1613 |
| <i>Sachweh Volker und Langhals Heinz: Substituentenkonstanten des Pyrazol-, 1,2,3-Triazol-, Benzotriazol- und Naphthotriazol-Restes</i> | 1627 |
| <i>Leitich Johannes und Sprintschnik Gerhard: Verläuft die thermische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Cycloheptatrien, 7H-Benzocyclohepten und 7H-Benzocyclohepten-7,7-dicarbonitril nach $[4\pi + 2\pi]$ oder $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$?</i> | 1640 |
| <i>Föhlisch Baldur, Gehrlach Eberhard, Stezowski John J., Kollat Petra, Martin Eveline und Gottstein Wolfgang: Stereoselektive Bildung von Halbacetalen des cis-2,3-Dimethylcyclopropanons aus 2-Halogen-3-pentanonen. $[4 + 3]$-Cycloadditionen an konjugierte Dien-Systeme</i> | 1661 |
| <i>Bunte Reinhard, Gundermann Karl-Dietrich, Leitich Johannes, Polansky Oskar E. und Zander Maximilian: Synthese und intramolekulare Charge-Transfer(TICT)-Fluoreszenz von 8,8'-Bi-naphtho[1,2,3,4-def]chrysenyl</i> | 1683 |
| <i>Stetter Hermann, Hillboll Gerd und Skobel Stephan: Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXVIII: Einige Folgereaktionen α,β-ungesättigter 1,4-Diketone</i> | 1689 |
| <i>Zertani Rudolf und Meier Herbert: Photochemie des 1,3-Distyrylbenzols. — Ein neuer Weg zu syn-[2.2](1,3)Cyclophanen</i> | 1704 |
| <i>Meier Herbert, Zertani Rudolf, Noller Klaus, Oelkrug Dieter und Krabichler Gert: Fluoreszenz-Untersuchungen an styrylsubstituierten Benzolen</i> | 1716 |
| <i>Picotin Gérard und Miginiac Philippe: Reaktion von Trialkylorthoformaten mit den Aluminium-Derivaten einiger α-ungesättigter Bromide. Darstellung von β-ungesättigten Acetalen</i> | 1725 |
| <i>Dormagen Walter und Breitmaier Eberhard: McMurry-Reaktion der 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine</i> | 1734 |

| | |
|--|------|
| <i>Ullrich</i> Friedrich-Wilhelm, <i>Rotscheidt</i> Klaus und <i>Breitmaier</i> Eberhard: Oxopropenylierung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit 3-(Trimethylsilyloxy)acroleinen .. | 1737 |
| <i>Ried</i> Walter und <i>Jacobi</i> Markus A.: Synthese neuer 1 λ^6 , 2,6-Thiadiazine durch Kondensationsreaktion mit S,S-Dialkylschwefeldiimiden | 1745 |

CONTENTS OF No. 5

PHYSICAL CHEMISTRY

| | |
|---|------|
| <i>Leitich</i> Johannes und <i>Sprintschnik</i> Gerhard: Thermal Cycloaddition of Maleic Anhydride to Cycloheptatriene, 7 <i>H</i> -Benzocycloheptene, and 7 <i>H</i> -Benzocycloheptene-7,7-dicarbonitrile. [4 π + 2 π] or [2 π + 2 π + 2 π]Cycloaddition? | 1640 |
|---|------|

INORGANIC CHEMISTRY

| | |
|--|------|
| <i>Wiberg</i> Nils und <i>Wagner</i> Gerhard: On the Way to a Stable Silaethene >Si=C< : Sterically Overloaded Trisilylmethanes $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (X, Y = H, Hal, Li) | 1455 |
| <i>Wiberg</i> Nils und <i>Wagner</i> Gerhard: On the Stable Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$ | 1467 |
| <i>Fischer</i> Helmut, <i>Zeuner</i> Siegfried, <i>Ackermann</i> Klaus, and <i>Schmid</i> Johann: Synthesis of Benzyldiene-bridged Bis(pentacarbonyltungsten) Complexes by Thermolysis of Terminal Benzyldienepentacarbonyltungsten Complexes | 1546 |
| <i>Fuchs</i> Manfred, <i>Kuchen</i> Wilhelm, and <i>Peters</i> Wilfried: Phosphinothioic Organylamidato Complexes $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{Ni}$, Planar-Tetrahedral Chelates with Metal-Nitrogen-Sulfur Chromophores | 1569 |
| <i>Alt</i> Helmut G., <i>Baumgärtner</i> Reinhard, and <i>Brune</i> Hans Albert: On the Configurational and Substituent Dependence of the Pt-Cl Stretching Frequencies and of the ^{31}P NMR Parameters in Substituted <i>cis</i> - and <i>trans</i> -Dichlorobis(triphenylphosphane)platinum(II) Compounds | 1694 |
| <i>Nagel</i> Ulrich and <i>Kinzel</i> Elke: Enantioselective Catalytic Hydrogenation of α -(Acetyl amino)cinnamic Acid with a Rhodium Phosphane Complex in Aqueous Solution | 1731 |
| <i>Jutzi</i> Peter and <i>Dickbreder</i> Reiner: Metal Complexes with Bridged Permethylated Cyclopentadienyl Ligands | 1750 |

ORGANIC CHEMISTRY

| | |
|--|------|
| <i>Gotthardt</i> Hans and <i>Blum</i> Joachim: Syntheses of 2,6,7-Triazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene-5,8-diones and 4(3 <i>H</i>)-Pyrimidinones via 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of Pyrimidinium-4-olates to Nitriles | 1445 |
| <i>Weyerstahl</i> Peter, <i>Marschall-Weyerstahl</i> Helga, and <i>Hülskämper</i> Ludwig: Reactivity of 1-Cyclopropene-1-carboxylic Acid Lactones Depending on the Ring Strain | 1477 |
| <i>Flamm-ter Meer</i> Manuela A., <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, <i>Peters</i> Karl, <i>Schnering</i> von Hans-Georg, <i>Fritz</i> Hans, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, | |

| | |
|--|------|
| XXVIII: Separation, Structure Analysis, and Thermolysis of a Pair of Stable Rotamers; P-(R*,R*)- and M-(R*,R*)-D,L-3,4-Di-1-adamantyl-2,2,5,5-tetramethylhexane | 1492 |
| <i>Kirmse</i> Wolfgang, <i>Hellwig</i> Georg, and <i>Chiem van Pham</i> : Deamination Reactions, 42: Addition of Diazocyclopropanes to Carbonyl Compounds | 1511 |
| <i>Kaupp</i> Gerd and <i>Ringer</i> Ernst: Multifunctional Photoadditions of Stilbene to Derivatives of Caffeine and Benzothiazole | 1525 |
| <i>Weinges</i> Klaus, <i>Klein</i> Jürgen, <i>Sipos</i> Wolfgang, <i>Günther</i> Peter, <i>Huber-Patz</i> Ursula, <i>Rodewald</i> Hans, <i>Deuter</i> Jürgen, and <i>Irngartinger</i> Hermann: Condensed Ring Systems, XVII: Propellanes with Benzene-Dewar-Benzene Structure — Crystal and Molecular Structure of 1',8':3,5-Naphtho[5.2.2]propella-3,8,10-triene | 1540 |
| <i>Würthwein</i> Ernst-Ulrich and <i>Kupfer</i> Rainer: Syntheses and Properties of 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium Salts | 1557 |
| <i>Tückmantel</i> Werner, <i>Oshima</i> Koichiro, and <i>Nozaki</i> Hitosi: 1,4-Addition of Triorganozinicates and Silyldiorganozinicates to α,β -Unsaturated Ketones | 1581 |
| <i>Burkard</i> Ulrike and <i>Effenberger</i> Franz: Substitution of 2-(Sulfonyloxy)carboxylates with Oxygen and Sulfur Nucleophiles without Racemization | 1594 |
| <i>Martin</i> Hans-Dieter, <i>Müller</i> Monika, <i>Mayer</i> Bernhard, <i>Haddad</i> Hatim, <i>Steigel</i> Alois, <i>Distefano</i> Guiseppe, and <i>Modelli</i> Alberto: Intramolecular Interactions and Hindered Rotation in Tropinone Urethanes: A Combined PE-, ET- and DNMR Spectroscopic Study | 1613 |
| <i>Sachweh</i> Volker and <i>Langhals</i> Heinz: Substituent Constants of the Pyrazole, 1,2,3-Triazole, Benzotriazole, and Naphthotriazole Group | 1627 |
| <i>Leitich</i> Johannes and <i>Sprintschnik</i> Gerhard: Thermal Cycloaddition of Maleic Anhydride to Cycloheptatriene, 7 <i>H</i> -Benzocycloheptene, and 7 <i>H</i> -Benzocycloheptene-7,7-dicarbonitrile. [$4\pi + 2\pi$] or [$2\pi + 2\pi + 2\pi$] Cycloaddition? | 1640 |
| <i>Föhlisch</i> Baldur, <i>Gehrlach</i> Eberhard, <i>Stezowski</i> John J., <i>Kollat</i> Petra, <i>Martin</i> Eveline, and <i>Gottstein</i> Wolfgang: Stereoselective Formation of <i>cis</i> -2,3-Dimethylcyclopropanone Hemiacetals from 2-Halo-3-pentanones. [$4 + 3$] Cycloadditions with Conjugated Diene Systems | 1661 |
| <i>Bunte</i> Reinhard, <i>Gundermann</i> Karl-Dietrich, <i>Leitich</i> Johannes, <i>Polansky</i> Oskar E., and <i>Zander</i> Maximilian: Synthesis and Twisted Intramolecular Charge Transfer(TICT)-Fluorescence of 8,8'-Bi-naphtho[1,2,3,4- <i>def</i>]chrysenyl | 1683 |
| <i>Stetter</i> Hermann, <i>Hillboll</i> Gerd, and <i>Skobel</i> Stephan: Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXVIII: Some Consecutive Reactions of α,β -Unsaturated 1,4-Diketones | 1689 |
| <i>Zertani</i> Rudolf and <i>Meier</i> Herbert: Photochemistry of 1,3-Distyrylbenzene. — A New Route to <i>syn</i> -[2.2](1,3)Cyclophanes | 1704 |
| <i>Meier</i> Herbert, <i>Zertani</i> Rudolf, <i>Noller</i> Klaus, <i>Oelkrug</i> Dieter, and <i>Krabichler</i> Gert: Investigations on the Fluorescence of Styryl-substituted Benzenes | 1716 |
| <i>Picotin</i> Gérard and <i>Miginiac</i> Philippe: Reaction of Trialkyl Orthoformates with the Aluminium Derivatives of Some α -Unsaturated Bromides. Preparation of β -Unsaturated Acetals | 1725 |

| | |
|---|------|
| <i>Dormagen</i> Walter and <i>Breitmaier</i> Eberhard: McMurry Reaction of 2-Alkyl-3-ethoxy-acroleins | 1734 |
| <i>Ullrich</i> Friedrich-Wilhelm, <i>Rotscheidt</i> Klaus, and <i>Breitmaier</i> Eberhard: Oxopropenylation of Alkylmagnesium Halides by 3-(Trimethylsilyloxy)acroleins | 1737 |
| <i>Riedl</i> Walter and <i>Jacobi</i> Markus A.: Synthesis of New 1 λ^6 ,2,6-Thiadiazines by Condensation with S,S-Dialkylsulfur Diimides | 1745 |

AUTORENREGISTER

| | | | |
|------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
| <i>Ackermann, K.</i> | 1546 | <i>Klein, J.</i> | 1540 |
| <i>Alt, H. G.</i> | 1694 | <i>Kollat, P.</i> | 1661 |
| <i>Baumgärtner, R.</i> | 1694 | <i>Krabichler, G.</i> | 1716 |
| <i>Beckhaus, H.-D.</i> | 1492 | <i>Kuchen, W.</i> | 1569 |
| <i>Blum, J.</i> | 1445 | <i>Kupfer, R.</i> | 1557 |
| <i>Breitmaier, E.</i> | 1734, 1737 | <i>Langhals, H.</i> | 1627 |
| <i>Brune, H. A.</i> | 1694 | <i>Leitich, J.</i> | 1640, 1683 |
| <i>Bunte, R.</i> | 1683 | <i>Marschall-Weyerstahl, H.</i> | 1477 |
| <i>Burkard, U.</i> | 1594 | <i>Martin, E.</i> | 1661 |
| <i>Chiem, van P.</i> | 1511 | <i>Martin, H.-D.</i> | 1613 |
| <i>Deuter, J.</i> | 1540 | <i>Mayer, B.</i> | 1613 |
| <i>Dickbreder, R.</i> | 1750 | <i>Meier, H.</i> | 1704, 1716 |
| <i>Distefano, G.</i> | 1613 | <i>Miginiac, P.</i> | 1725 |
| <i>Dormagen, W.</i> | 1734 | <i>Modelli, A.</i> | 1613 |
| <i>Effenberger, F.</i> | 1594 | <i>Müller, M.</i> | 1613 |
| <i>Fischer, H.</i> | 1546 | <i>Nagel, U.</i> | 1731 |
| <i>Flamm-ter Meer, M. A.</i> | 1492 | <i>Noller, K.</i> | 1716 |
| <i>Föhlisch, B.</i> | 1661 | <i>Nozaki, H.</i> | 1581 |
| <i>Fritz, H.</i> | 1492 | <i>Oelkrug, D.</i> | 1716 |
| <i>Fuchs, M.</i> | 1569 | <i>Oshima, K.</i> | 1581 |
| <i>Gehrlach, E.</i> | 1661 | <i>Peters, K.</i> | 1492 |
| <i>Gotthardt, H.</i> | 1445 | <i>Peters, W.</i> | 1569 |
| <i>Gottstein, W.</i> | 1661 | <i>Picotin, G.</i> | 1725 |
| <i>Günther, P.</i> | 1540 | <i>Polansky, O. E.</i> | 1683 |
| <i>Gundermann, K.-D.</i> | 1683 | <i>Ried, W.</i> | 1745 |
| <i>Haddad, H.</i> | 1613 | <i>Ringer, E.</i> | 1525 |
| <i>Hellwig, G.</i> | 1511 | <i>Rodewald, H.</i> | 1540 |
| <i>Hillboll, G.</i> | 1689 | <i>Rotscheidt, K.</i> | 1737 |
| <i>Huber-Patz, U.</i> | 1540 | <i>Rüchardt, C.</i> | 1492 |
| <i>Hülskämper, L.</i> | 1477 | <i>Sachweh, V.</i> | 1627 |
| <i>Irngartinger, H.</i> | 1540 | <i>Sipos, W.</i> | 1540 |
| <i>Jacobi, M. A.</i> | 1745 | <i>Skobel, S.</i> | 1689 |
| <i>Jutzi, P.</i> | 1750 | <i>Sprintschnik, G.</i> | 1640 |
| <i>Kaupp, G.</i> | 1525 | <i>Schmid, J.</i> | 1546 |
| <i>Kinzel, E.</i> | 1731 | <i>Schnering, von, H.-G.</i> | 1492 |
| <i>Kirmse, W.</i> | 1511 | <i>Steigel, A.</i> | 1613 |

| | | | |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| <i>Stettler, H.</i> | 1689 | <i>Weyerstahl, P.</i> | 1477 |
| <i>Stezowski, J. J.</i> | 1661 | <i>Wiberg, N.</i> | 1455, 1467 |
| <i>Tückmantel, W.</i> | 1581 | <i>Würthwein, E.-U.</i> | 1557 |
| <i>Ullrich, F.-W.</i> | 1737 | <i>Zander, M.</i> | 1683 |
| <i>Wagner, G.</i> | 1455, 1467 | <i>Zertani, R.</i> | 1704, 1716 |
| <i>Weinges, K.</i> | 1540 | <i>Zeuner, S.</i> | 1546 |

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

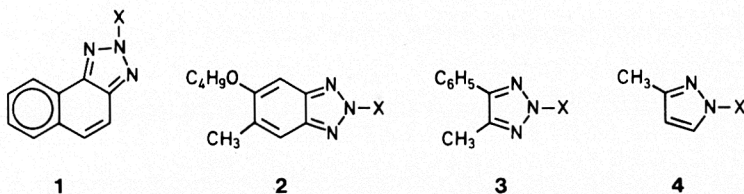
Eingegangen am 8. November 1985

Die Synthese von Benzoesäuren mit den im Titel genannten Resten in *m*- bzw. *p*-Position (15, 13, 11, 9) sowie ihrer Ethyl- und Methyl ester 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.

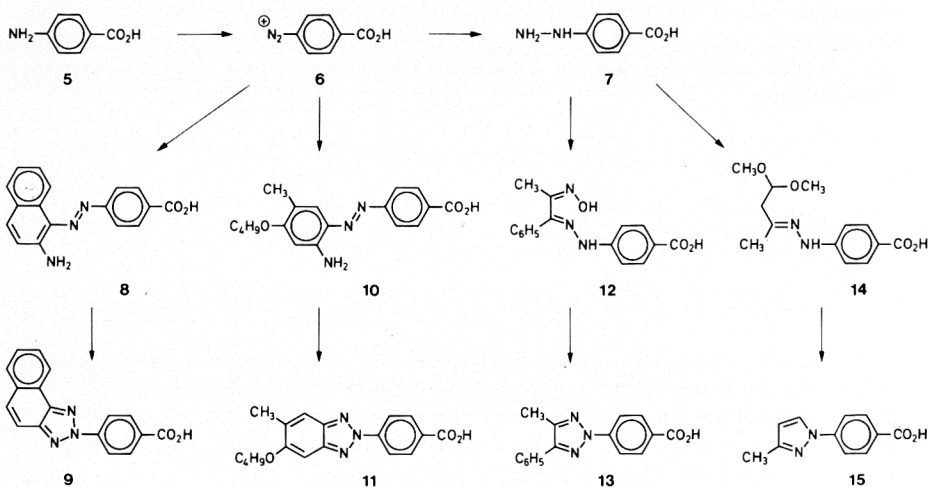
Ergebnisse und Diskussion

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 Tobiassäure (2-Amino-1-naphthalinsulfonsäure, der Umgang mit dem stark cancerogenen β -Naphthylamin wird damit vermieden) zum Azofarbstoff 8 gekupelt. 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 Sulfid reduziert, so entsteht 4-Hydrazinobenzoesäure (**7**), die das Ausgangsmaterial für die anderen Heterocyclen 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-Oxobutyaldehyd-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 | c ^{a)} NaOH | k ^{b)} exp. | k ₂ ^{c)} | r ^{d)} | n ^{e)} | σ |
|---------------------|---------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| p-NO ₂ | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.015 | 1830 | 0.122 | 0.9991 | 13 | (0.778) ^{f)} |
| | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.016 | 2270 | 0.138 | 0.9991 | 14 | |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.016 | 1720 | 0.109 | 0.9991 | 15 | (0.230) ^{f)} |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.016 | 1560 | 9.53·10 ⁻² | 0.9993 | 14 | |
| p-Cl | Methyl- | 85% Ethanol | 0.162 | 775 | 4.78·10 ⁻³ | 0.9995 | 12 | (0.000) ^{f)} |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 277 | 3.39·10 ⁻³ | 0.9991 | 17 | |
| p-H | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.140 | 174 | 1.24·10 ⁻³ | 0.9997 | 15 | (0.000) ^{f)} |
| | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 72.8 | 4.44·10 ⁻⁴ | 0.9996 | 17 | |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.151 | 126 | 8.32·10 ⁻⁴ | 0.9996 | 15 | (0.000) ^{f)} |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 39.1 | 2.38·10 ⁻⁴ | 0.9998 | 14 | |
| p-CH ₃ | Methyl- | 85% Ethanol | 0.146 | 44.2 | 3.03·10 ⁻⁴ | 0.9998 | 16 | (-0.170) ^{f)} |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 86.4 | 5.27·10 ⁻⁴ | 0.9996 | 17 | |
| p-CH ₃ O | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.144 | 45.2 | 3.14·10 ⁻⁴ | 0.9991 | 19 | (-0.268) ^{f)} |
| | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 27.4 | 1.67·10 ⁻⁴ | 0.9984 | 18 | |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.145 | 36.2 | 2.50·10 ⁻⁴ | 0.9992 | 16 | (-0.660) ^{f)} |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 49.3 | 3.01·10 ⁻⁴ | 0.9981 | 17 | |
| p-NH ₂ | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.153 | 7.88 | 5.15·10 ⁻⁵ | 0.9996 | 13 | (-0.660) ^{f)} |
| | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 3.81 | 2.32·10 ⁻⁵ | 0.9972 | 15 | |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.166 | 7.75 | 4.67·10 ⁻⁵ | 0.9995 | 14 | (-0.660) ^{f)} |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.164 | 29.9 | 1.83·10 ⁻⁵ | 0.9985 | 17 | |
| p-1 | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.069 | 194 | 2.82·10 ⁻³ | 0.9995 | 10 | 0.111 |
| | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 399 | 4.88·10 ⁻³ | 0.9995 | 16 | |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.071 | 300 | 4.22·10 ⁻³ | 0.9986 | 11 | 0.111 |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 466 | 5.69·10 ⁻³ | 0.9997 | 13 | |
| m-1 | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 252 | 3.08·10 ⁻³ | 0.9991 | 15 | 0.320 |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.067 | 475 | 7.09·10 ⁻³ | 0.9996 | 10 | |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 294 | 3.59·10 ⁻³ | 0.9991 | 14 | |
| p-2 | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.069 | 418 | 6.06·10 ⁻³ | 0.9985 | 10 | 0.252 |
| | Ethyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 392 | 4.80·10 ⁻³ | 0.9990 | 14 | |
| | Methyl- | 85% Ethanol | 0.067 | 481 | 7.18·10 ⁻³ | 0.9976 | 11 | 0.252 |
| | Methyl- | 84% Methyl- cellosolve | 0.082 | 495 | 6.05·10 ⁻³ | 0.9995 | 16 | |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| Rest | Ester | Solvens | $k_{\text{NaOH}}^{\text{a)}$ | $k_{\text{exp.}}^{\text{b)}$ | $k_2^{\text{c)}$ | $r^{\text{d)}$ | $n^{\text{e)}$ | σ |
|------|---------|----------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------|----------------|----------|
| m-2 | Ethyl- | 85% Ethanol | 0.068 | 224 | $3.29 \cdot 10^{-3}$ | 0.9981 | 9 | 0.137 |
| | Ethyl- | 84% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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% Methylcellosolve | 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 $k_{\text{exp.}}$. — 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-naphthyl diazenyl)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-naphthyl diazenyl)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-methylphenyl diazenyl)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-methylphenyl diazenyl)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; 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 1.49 (sext, J = 8.0 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 1.76 (m; 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.1 (s; 3 H, $5'\text{-CH}_3$), 3.89 (s, breit; 2 H, NH_2), 3.98* (t, J = 6.6 Hz; 1 H, CH_2O), 4.05* (t, J = 6.6 Hz; 1 H, CH_2O), 6.52 (s; 1 H, $6'\text{-H}$), 7.64 (m; 2 H, $3'\text{-}$, 5-H), 7.94 (dt, $J_{4,5}$ = 8.25, $J_{2,4}$ = $J_{4,6}$ = 1.5 Hz; 1 H, 4-H), 8.15 (dt, $J_{5,6}$ = 8.25, $J_{2,6}$ = $J_{4,6}$ = 1 Hz; 1 H, 6-H), 8.36 (J = 1.5 Hz; 1 H, 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-Hydrazinobenzoesäure (**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; 3 H, CH_3), 7.21–7.78 (m; 9 H, C_6H_4 , C_6H_5), 8.22 (s; 1 H, NH), 9.14 (s; 1 H, =NOH), 13.0 (s, breit; 1 H, 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-Hydrazinobenzoesäure⁸⁾ 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; 3 H, CH_3), 7.22–7.25 (m; 8 H, C_6H_5 ; 4- , 5- , 6-H), 7.82 (t, $J_{2,4}$ = $J_{2,6}$ = 2 Hz; 1 H, 2-H), 8.30 (s; 1 H, NH), 9.14 (s; 1 H, =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; 4 H, Aromaten-H), 7.96 (dt, $J_{4,5'}$ = 6.3 Hz; 1 H, $5'\text{-H}$), 8.23, 8.44 (mc; 4 H, C_6H_4), 8.61 (d, $J_{4,5'}$ = 6.3 Hz; 1 H, $4'\text{-H}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (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-naphthylidiazanyl)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; 4 H, Aromaten-H), 7.96 (dt, $J_{4,5'}$ = 6.8 Hz; 1 H, $5'\text{-H}$), 8.10 (d, $J_{4,5}$ = 7.2 Hz; 1 H, 5-H), 8.57 (d, $J_{5,6}$ = 7.2 Hz; 1 H, 6-H), 8.61 (d, $J_{4,5}$ = 6.8 Hz; 1 H, 4-H), 8.64 (d, $J_{4,5'}$ = 6.8 Hz; 1 H, $4'\text{-H}$), 8.98 (s; 1 H, 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, $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 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, $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 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-Oxobutyaldehyd-dimethylacetal in 800 ml Benzonnitril 6 h unter N_2 bei 115°C gerührt. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Dieses wird abfiltriert, mit wenig Benzonnitril 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): λ_{\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-(2H-Naphtho[1,2-d]- 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-(2H-Naphtho[1,2-d]- 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- 2H-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- 2H-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- 2H-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- 2H-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-1H-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-1H-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-Hydrazinobenzoessäure 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} . — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): 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, $J_{5,6} = 8$, $J_{4,6} = J_{2,6} = 2.0$ 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 / Tobiassäure: 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 Encyklopädie 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. 1 779 4396 (19. März 1966) [Chem. Abstr. 82, P 32468t (1975)]. — ^{1g)} Bayer AG (Erf. H. Knupfer und C. W. Schellhammer), D. A. S. 2 815 956 (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. 1 803 636 (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. 1 794 396 (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]