

Orthoamide und Iminiumsalze, LXXXII [1]. Die Spaltung von Alkincarbonsäure-orthoamiden mit Trimethylsilylazid

Orthoamides and Iminium Salts LXXXII [1]. The Cleavage of Orthoamides of Alkynecarboxylic Acids by Trimethylsilyl Azide

Willi Kantlehner^{a,b}, Kai Edelmann^b und Wolfgang Frey^b

^a Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstr. 1, D-73430 Aalen, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Willi Kantlehner. Fax: +49(7361)5762250.

E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2012**, *67b*, 913–920 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0124

Received May 7, 2012

Herrn Professor Klaus Hafner zum 85. Geburtstag gewidmet

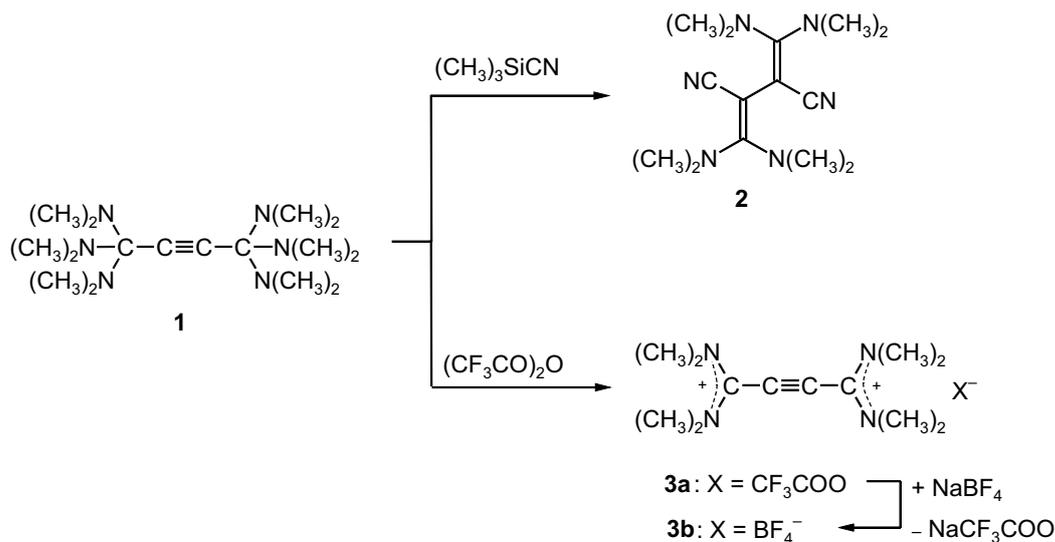
The cleavage of orthoamides of alkynecarboxylic acids **5** with trimethylsilyl azide affords 4-[bis(dimethylamino)methylene]-4*H*-1,2,3-triazoles **9**. By treatment of the bis-orthoamide of acetylenedicarboxylic acid **1** with trimethylsilyl azide and benzoyl azide, respectively, the 5-[bis(dimethylamino)methylene]-5*H*-1,2,3-triazole carboxamidinium salt **12a** is accessible. Iminium salts **10** and **14** can be prepared by methylation of the triazoles **9** and **12a** in 2-position of the triazole ring. The crystal structure of 5*H*-1,2,3-triazole-4-carboxamidinium tetraphenylborate **12b** is reported.

Key words: Orthoamides, Alkynecarboxylic Acids, Cleavage, Trimethylsilyl Azide, Ketene Aminals, 1,2,3-Triazole-4-carboxamidinium Salts, Crystal Structure Analysis

Einleitung

Über Spaltungsreaktionen von Orthoamid-Derivaten, die zu Iminiumsalzen führen, liegen nur wenige Untersuchungen vor. So haben Meerwein und Mitarbeiter [2] gezeigt, dass sich aus *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal bei der Einwirkung stabiler Carbeniumsalze wie Tritylhexachloroantimonat oder Diethoxycarbenium-tetrafluorborat *N,N*-Dimethyl-ethoxymethyleniminium-Salze bilden. Aus Tris-(*N*-alkylanilino)methanen und Alkylierungsmitteln wie Methyljodid, Ethylbromid [3, 4] oder Säurechloriden wie Acetylbromid oder Benzoylchlorid [3, 4] lassen sich *N,N*-Dialkyl-*N',N'*-diphenyl-formamidinium-Salze herstellen. Bei den genannten Umsetzungen wurden die Spaltungsreaktionen als Konstitutionsbeweis für das Vorliegen der entsprechenden Orthoamidfunktionen herangezogen. Präparative Bedeutung haben diese Iminiumsalz-Synthesen kaum, da die Iminiumsalze im Allgemeinen

Vorstufen bei der Synthese von Orthoamiden sind. Die Verhältnisse kehren sich jedoch um, wenn die üblichen Synthesemethoden für Iminiumsalze versagen, die Orthoamide aber auf anderem Wege einfach zugänglich sind, wie dies z. B. bei Propinamidiniumsalzen und Orthoamiden von Alkincarbonsäuren der Fall ist. Während Orthoamide von Alkincarbonsäuren einfach erhältlich sind, z. B. aus Alkalimetallacetylenen und *N,N',N''*-peralkylierten Guanidiniumsalzen [5–11] sowie aus Tetrakis(dimethylamino)methan [5] bzw. Tris(dimethylamino)ethoxymethan [9] und Alkinen, lassen sich die entsprechenden Propinimidiniumsalze nicht nach Standardverfahren (z. B. aus 1-Alkoxy-propiniminium-Salzen und Aminen) darstellen [11]. Die Spaltung von Orthoamiden von Alkincarbonsäuren mit Benzoylchlorid [11–13] oder Triethylsilyltriflat [11] liefert Propinamidiniumsalze zumeist mit guten Ausbeuten. Alkincarbonsäureorthoamide können aber auch mit elementaren Halogenen gespalten wer-



Schema 1. Spaltungsreaktionen am Acetylendicarbonsäure-bis(orthoamid) **1**.

den. So sind z. B. 3-Dimethylamino-2-iod-prop-2-en-amidinium-iodide aus den entsprechenden Orthoamiden und Iod zugänglich [14]. Aus Brom und 1,1,4-Tris(dimethylamino)phenylprop-2-in erhält man *N,N,N',N'*-Tetramethyl-phenylpropinamidinium-bromid [15].

Die Spaltung von Tris(dimethylamino)alkoxymethanen mit Acylcyaniden [16] oder CO_2 [18] liefert *N,N',N''*-peralkylierte Guanidiniumsalze, die als Phasentransferkatalysatoren [17] bzw. als ionische Flüssigkeiten [18] genutzt werden können.

Orthoamid-Derivate, wie Aminalester [19] oder Tris(dialkylamino)alkane [20], Tris(*N*-alkylarylamino)methane [3, 4] und Tris(acylamino)methane [21] lassen sich mit wasserfreien und wässrigen Säuren (HCl [19], HCl/KI [3, 4], Schwefelsäure [21], HBF_4 [3, 4]) in Amidiniumsalze überführen. Wie beispielhaft gezeigt wurde, reagieren Orthoamid-Derivate der Alkincarbonsäuren offenbar selbst mit sehr schwachen Säuren wie Chloroform zu vinylogenen Guanidiniumsalzen [13]. Die Spaltung von Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure mit Blausäure [22–24] oder Acylcyaniden [25] liefert Bis(dialkylamino)acetonitrile. Unerwartet verläuft die Umsetzung des Bis-orthoamid-Derivats der Acetylendicarbonsäure (**1**) mit Trimethylsilylcyanid, die zum Bis-ketenaminal **2** führt [12]. Nachdem eine Reihe von Versuchen fehlgeschlagen waren [12], aus **1** durch Orthoamidspaltung u. a. mit Benzoylchlorid

und Trimethylchlorsilan Bis(amidinium)salze der Acetylendicarbonsäure zu gewinnen, konnten kürzlich durch Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid auf **1** und nachfolgende Umsetzung mit Natriumtetrafluorborat die gesuchten Bis(amidinium)salze **3** erhalten werden [26] (Schema 1).

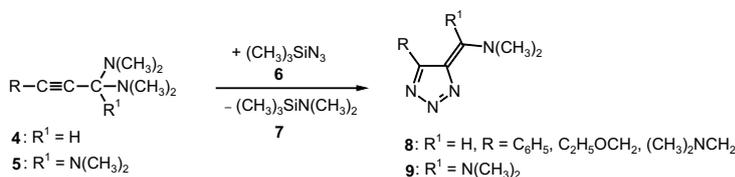
Vor diesem Hintergrund stellte sich die Frage, wie Orthoamid-Derivate von Alkincarbonsäuren, und insbesondere die Verbindung **1** mit Trimethylsilylazid reagieren.

Ergebnisse und Diskussion

Eng verwandt mit Alkincarbonsäure-orthoamiden **5** sind Propionaldehydaminale **4**, die mit Trimethylsilylazid (**6**) unter Abspaltung des silylierten Amins **7** zu 4-Dimethylaminomethylen-4*H*-1,2,3-triazolen **8** reagieren [27]. In Analogie dazu sollten aus den Orthoamiden **5** und dem Azid **6** die 1,2,3-Triazole **9** entstehen (Schema 2).

Tatsächlich reagieren die Orthoamide **5** spontan mit **6** in guten bis sehr guten Ausbeuten (84–97%) zu den erwarteten Ketenaminalen **9**. Die unerwartet hohen Schmelzpunkte (z. B. schmilzt **9b** bei 231–232 °C) deuten darauf hin, dass die Verbindungen hohen Betain-Charakter haben, der durch die Donorstärke der Bis(dimethylamino)methylen-Gruppierung bewirkt wird und zu einer Aromatisierung des Triazolsystems führt. Die Bindungsverhältnisse in

5, 9 [R ¹ = N(CH ₃) ₂]	a	b	c	d
R	H	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂
Ausb. [%]	96	97	84	88
Schmp. [°C]	202–204	231–232	263–265	167–169



Schema 2. 4-[Bis(dimethylamino)methylen]-1,2,3-triazol-Derivate **9** aus Orthoamiden von Alkincarbonsäuren **5** und Trimethylsilylazid (**6**).

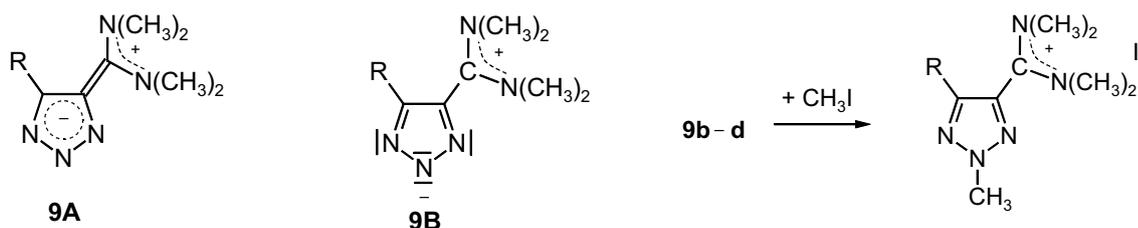


Abbildung 1. Grenzstrukturen von 4-[Bis(dimethylamino)methylen]-1,2,3-triazol-Derivaten **9**.

10a: R = C₆H₅
10b: R = *p*-Cl-C₆H₄
10c: R = CH₃OCH₂

den Verbindungen **9** dürften am zutreffendsten durch die Formel **9A** beschrieben werden, die eine Reihe dipolarer Grenzstrukturen wie z. B. **9B** zusammenfasst (Abb. 1).

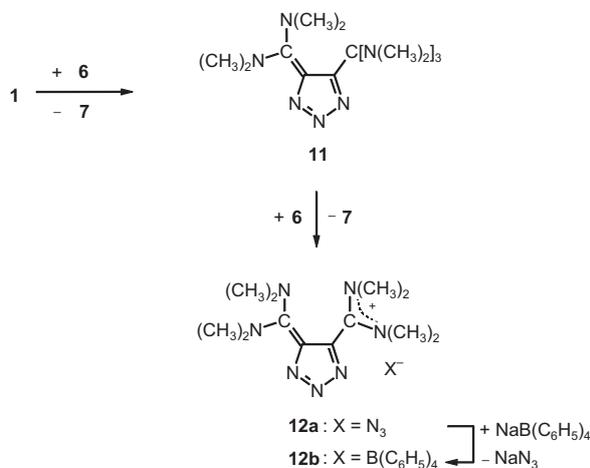
Sind dipolare Grenzstrukturen zur Beschreibung der Elektronenverteilung in den Triazolen **9** bedeutsam, so sollten sich letztere leicht alkylieren lassen. Erwartungsgemäß sind aus den Triazolen **9b-d** und Methyljodid die 1,2,3-Triazol-4-carboxamidinium-iodide **10a-c** erhältlich (Schema 3).

Bei der Umsetzung des Bis-orthoamids **1** mit **6** gelang es nicht, das Produkt auf der Ketenaminalstufe **11** zu halten. Offenbar reagiert die Orthoamid-Gruppe von **11** mit dem Azid **6** schneller als mit der von **1**, so dass als Reaktionsprodukt das Azid **12a** als farbloser Feststoff erhalten wird (Schema 4).

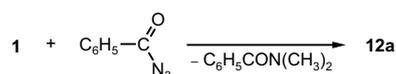
Wie schon erwähnt, verläuft die Umsetzung von **1** mit Benzoylchlorid uneinheitlich [12]. Dagegen liefert die Einwirkung von Benzoylazid auf **1** das Azid **12a** (Schema 5).

Von dem Salz **12a** konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden. Es wurde deshalb in das Tetraphenylborat **12b**·CH₃CN übergeführt, das aus Acetonitril mit einer äquimolaren Menge Acetonitril auskristallisierte und eine korrekte Ele-

Schema 3. 2-Methyl-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-iodide **10** aus Ketenaminalen **9** und Methyljodid.



Schema 4. Spaltung des Bis-orthoamids **1** mit Trimethylsilylazid (**6**).



Schema 5. Spaltung des Bis-orthoamids **1** mit Benzoylazid.

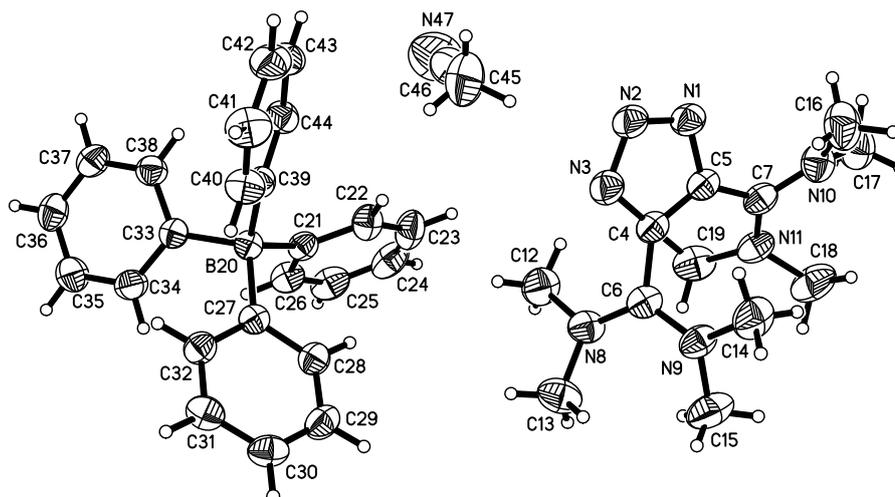


Abbildung 2. Kristallstruktur des 1,2,3-Triazol-4-carboxamidinium-tetraphenylborats in **12b**·CH₃CN. Die Methylgruppen der Dimethylamino-Einheit sind fehlgeordnet.

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **12b**·CH₃CN^a.

Formel	C ₃₆ H ₄₄ BN ₇ · CH ₃ CN
<i>M_r</i>	626,65
Kristallgröße [mm ³]	0,85 × 0,5 × 0,35
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	13,977(3)
<i>b</i> [Å]	12,414(2)
<i>c</i> [Å]	20,983(4)
β [°]	106,261(17)
<i>V</i> [Å ³]	3495,3(12)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1,19
Strahlung; λ [Å]	Mo <i>K</i> α ; 0,71073
μ (Mo <i>K</i> α) [mm ⁻¹]	0,1
<i>F</i> (000) [e]	1344
<i>hkl</i> -Bereich	+16, +14, \pm 24
$((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}}$ [Å ⁻¹]	0,5946
Gemessene Reflexe	6377
Unabhängige Reflexe	6109
Verfeinerte Parameter	434
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Reflexe)	0,0558/0,1228
Extinktionskoeffizient	0,0294
GoF (<i>F</i> ²)	1,041
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), e Å ⁻³	0,214/−0,182

^a CCDC 877669 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

mentaranalyse lieferte. Bei längerem Erhitzen auf 80 °C im Ölpumpenvakuum verliert das Acetonitrilsolvat von **12b** das Acetonitril vollständig, und man erhält analysenreines **12b**. Das Acetonitril-

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **12b**·CH₃CN.

Bindungen	Bindungslängen
N1–N2	1,323(2)
N1–C5	1,352(2)
N2–N3	1,348(2)
N3–C4	1,340(2)
C4–C5	1,397(2)
C4–C6	1,469(2)
C5–C7	1,456(2)
C6–N8	1,325(2)
C6–N9	1,329(2)
C7–N10	1,330(2)
C7–N11	1,338(2)

solvat von **12b** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert, deren Ergebnis in Abbildung 2 wiedergegeben ist. Tabelle 1 enthält die Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung. Ausgewählte Strukturparameter finden sich in den Tabellen 2 und 3.

Im Kation **13** der Salze **12** dürften die Ladungen symmetrisch verteilt sein und sich durch Formel **13A** wiedergeben lassen, die eine Reihe weiterer polarer Grenzstrukturen wie **13B** subsumiert (Abb. 3).

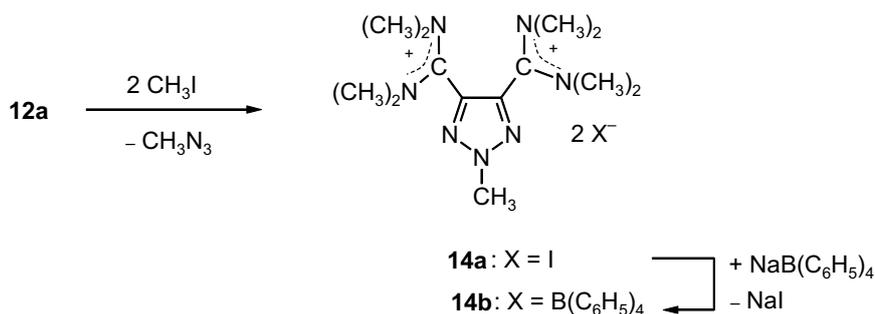
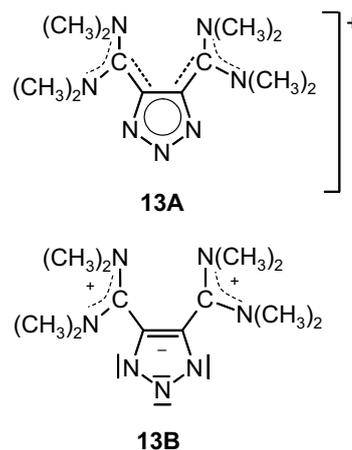
Gestützt wird diese Auffassung durch die praktisch übereinstimmenden Bindungslängen zwischen C-4 und C-6 bzw. C-5 und C-7. Auch die ¹³C-NMR Spektren sprechen für diese Vorstellung, denn die Werte der chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C-4 und C-5 bzw. C-6 und C-7 sind für die Verbindungen **12a**, **b** jeweils identisch.

Tabelle 3. Bindungs- und Diederwinkel [°] im 1,2,3-Triazol-carboxamidinium-Salz **12b**-CH₃CN.

Bindungen	Winkel	
N2–N1–C5	107,2	
N1–N2–N3	111,3	
C4–N3–N2	106,6	
N3–C4–C5	107,9	
N3–C4–C6	121,0	
C5–C4–C6	131,0	
N1–C5–C4	107,0	
N1–C5–C7	121,1	
C4–C5–C7	131,9	
N8–C6–N9	122,7	
N8–C6–C4	119,0	
N9–C6–C4	118,2	
N10–C7–N11	119,6	
N10–C7–C5	120,0	
N11–C7–C5	120,4	
Ebene 1	Ebene 2	Diederwinkel
N1–N2–N3–C4–C5	C6–N8–N9	55,0(1)
N1–N2–N3–C4–C5	C7–N10–N11	34,8(2)

Die Grenzformel **13B** für das Kation in **12a** liefert den Hinweis, dass die Methylierung von **12a** in 2-Stellung des Triazolrings erfolgen sollte. Wird **12a** mit Methyljodid im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 zur Reaktion gebracht, so konkurriert das stark nucleophile Azid-Ion mit dem Triazolstickstoff um das Alkylierungsmittel, und man erhält ein Produktgemisch.

Setzt man **12a** mit 2 Äquivalenten Methyljodid um, so erhält man einheitlich das Diiodid **14a** (Schema 6), das allerdings keine zufriedenstellende Elementaranalyse lieferte. Die elementaranalytische Charakterisierung erfolgte daher über das Tetraphenylborat **14b**, das in üblicher Weise aus **14a** und Natriumtetraphenylborat zugänglich ist.

Schema 6. N-Methylierung des Triazol-carboxamidinium-azids **12a**.Abbildung 3. Grenzstrukturen des 5-[Bis(dimethylamino)methylen]-5H-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-ions **13**.

Schlussfolgerung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Spaltung von Orthoamiden von Alkincarbonsäuren **5** mit Trimethylsilylazid (**6**) 4-[Bis(dimethylamino)methylen]-1,2,3-triazole **9** liefert. Überraschenderweise reagiert das Acetylendicarbonsäure-bis(orthoamid) **1** sowohl mit Trimethylsilylazid als auch mit Benzoylazid einheitlich zum *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-[bis(dimethylamino)methylen]-5H-1,2,3-triazol-carboxamidinium-azid **12a**. Durch die Methylierung der Triazolderivate **9** und **12a** sind neuartige 1,2,3-Triazol-carboxamidiniumsalze **10** bzw. -bis-carboxamidiniumsalze **14** zugänglich, die als Ausgangssubstanzen für Orthoamid-Derivate der 1,2,3-Triazolcarbonsäure bzw. -dicarbonsäure sowie als Heterocyclenbausteine dienen können.

Experimenteller Teil

Vorbemerkung: Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 250 MHz, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei 62,9 MHz mit einem Bruker AC250 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Orthoamide **5a–d** mit Trimethylsilylazid (**6**)

Zu einer Lösung von Trimethylsilylazid (**6**) in 20 mL trockenem THF wird das Orthoamid **5** in 30 mL THF unter Eiskühlung getropft und anschließend noch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und umkristallisiert.

Umsetzung des Orthoamids **5a** mit Trimethylsilylazid

Es wurden 0,58 g (5 mmol) Trimethylsilylazid mit 0,85 g (5 mmol) **5a** umgesetzt. Ausb.: 0,80 g (96%) 4-Bis(dimethylamino)methylen-4*H*-1,2,3-triazol (**9a**); farbloser Feststoff mit Schmp. 202–204 °C (Zers., Acetonitril). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650, 1600, 1540 (C=C, C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 3,24 (s, 12H, NMe₂), 7,92 (s, 1H, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 43,37 (NMe₂), 131,44 (C-4), 138,14 (C-5), 165,88 [=C(NMe₂)₂]. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 167 (39) [M]⁺, 139 (22), 124 (33), 109 (15), 96 (100), 85 (85), 67 (22), 56 (76), 42 (76), 28 (99). – HRMS (EI, 70 eV): m/z = 167,11705 (ber. 167,11708 für C₇H₁₃N₅, [M]⁺). – C₇H₁₃N₅ (167,12): ber. C 50,28, H 7,84, N 41,88; gef. C 49,67, H 7,81, N 41,84.

Umsetzung des Orthoamids **5b** mit Trimethylsilylazid

Es wurden 0,58 g (5 mmol) Trimethylsilylazid mit 1,23 g (5 mmol) **5b** umgesetzt. Ausb.: 1,15 g (97%) 4-Bis(dimethylamino)methylen-5-phenyl-4*H*-1,2,3-triazol (**9b**); farbloser Feststoff mit Schmp. 231 °C (Zers., Acetonitril). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600, 1540, 1505 (C=C, C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 2,83, 3,25 (je s, 6H, NMe₂), 7,26–7,47 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 42,88 (NMe₂), 126,97, 127,76, 128,79 (Ph), 128,79 (C-4), 133,15 (Ph), 149,84 (C-5), 167,02 [=C(NMe₂)₂]. – C₁₃H₁₇N₅ (243,31): ber. C 64,17, H 7,04, N 28,78; gef. C 64,04, H 7,09, N 28,94.

Umsetzung des Orthoamids **5c** mit Trimethylsilylazid

Es wurden 0,58 g (5 mmol) Trimethylsilylazid mit 1,40 g (5 mmol) **5c** umgesetzt. Ausb.: 1,17 g (84%) 4-Bis(dimethylamino)methylen-5-(*p*-chlorphenyl)-4*H*-1,2,3-triazol (**9c**); farbloser Feststoff mit Schmp. 263–265 °C (Zers., Acetonitril). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600, 1540, 1505 (C=C, C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 2,86, 3,29 (je s, 6H, NMe₂), 7,43–7,44 (je d, J = 8,4 Hz, 2H, *p*-Cl-Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 43,40

(NMe₂), 128,57 (*p*-Cl-Ph), 129,06 (C-4), 129,35, 132,98, 133,87 (*p*-Cl-Ph), 148,86 (C-5), 167,26 [=C(NMe₂)₂]. – C₁₃H₁₆N₅Cl (277,76): ber. C 56,22, H 5,81, N 25,21, Cl 12,76; gef. C 56,06, H 5,83, N 25,43, Cl 12,55.

Umsetzung des Orthoamids **5d** mit Trimethylsilylazid

Es wurden 0,58 g (5 mmol) Trimethylsilylazid mit 1,07 g (5 mmol) **5d** umgesetzt. Ausb.: 0,93 g (88%) 4-Bis(dimethylamino)methylen-5-methoxymethyl-4*H*-1,2,3-triazol (**9d**); farbloser Feststoff mit Schmp. 167–169 °C (Zers., EE-Acetonitril 1 : 1). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600, 1550 (C=C, C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 3,06–3,31 (bs, 12H, NMe₂), 3,35 (s, 3H, OCH₃), 4,67 (s, 2H, CH₂O). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 42,94 (NMe₂), 58,48 (OCH₃), 68,11 (CH₂O), 129,65 (C-4), 146,13 (C-5), 167,41 [=C(NMe₂)₂]. – C₉H₁₇N₅O (211,27): ber. C 51,17, H 8,11, N 33,15; gef. C 51,09, H 8,01, N 33,12.

Allgemeine Vorschrift zur Methylierung der 4-Bis(dimethylamino)methylen-4*H*-1,2,3-triazole **9**

Zu einer Suspension des 4*H*-1,2,3-Triazols **9** in 20 mL Acetonitril wird eine Lösung von Methyljodid in 10 mL Acetonitril bei Raumtemp. getropft. Anschließend wird 20 h unter Rückfluss erhitzt, alle flüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Sicherheitshinweis: Methyljodid ist eine leichtflüchtige, hautpenetrierende Flüssigkeit. Als starkes Methylierungsmittel hat es sich im Tierversuch als karzinogen erwiesen. Mit der Verbindung darf nur in einem gut ziehenden Abzug gearbeitet werden. Dabei sind Schutzbrille und spezielle Schutzhandschuhe zu tragen.

Umsetzung von 4*H*-1,2,3-Triazol **9b** mit Methyljodid

Es wurden 1,58 g (6,5 mmol) **9b** mit 0,92 g (6,5 mmol) Methyljodid umgesetzt. Ausb.: 1,40 g (56%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-2-methyl-5-phenyl-1,2,3-triazol-4-carboxaminium-iodid (**10a**); wird als farbloser Feststoff mit Schmp. 261–263 °C erhalten. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1630(C=N)⁺, 1550, 1510 (C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]DMSO, TMS): δ = 2,82, 3,41 (je s, 6H, NMe₂), 4,38 (s, 3H, NMe), 7,59–7,64 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₆]DMSO, TMS): δ = 36,27 (NMe), 43,05 (NMe₂), 126,86, 129,49, 130,06, 131,82 (Ph), 132,89 (C-4), 148,55 (C-5), 159,48 [C⁺(NMe₂)₂]. – C₁₄H₂₀IN₅ (385,25): ber. C 43,65, H 5,23, I 32,94, N 18,18; gef. C 43,55, H 5,16, I 33,18, N 18,11.

Umsetzung von 4H-1,2,3-Triazol 9c mit Methylidiod

Es wurden 1,05 g (3,78 mmol) **9c** mit 0,54 g (3,78 mmol) Methylidiod umgesetzt. Ausb.: 1,25 g (79%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-(*p*-chlorphenyl)-2-methyl-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-iodid (**10b**); farbloser Feststoff mit Schmp. 233 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1625$ (C=N)⁺, 1565, 1545, 1505 (C=N, N=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 2,98, 3,66$ (je s, 6H, NMe₂), 4,39 (s, 3H, NMe), 7,56, 7,78 (je d, *J* = 8,4 Hz, 2H, *p*-Cl-Ph). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 37,05$ (NMe), 43,45, 44,16 (je NMe₂), 129,08, 130,13, 130,63, 131,82 (*p*-Cl-Ph), 133,26 (C-4), 136,46 (*p*-Cl-Ph), 149,03 (C-5), 160,53 [C⁺(NMe₂)₂]. – C₁₄H₁₉ClIN₅ (419,69): ber. C 40,06, H 4,56, Cl 8,45, I 30,24N 16,69; gef. C 40,05, H 4,56, Cl 8,41, I 30,35, N 16,72.

Umsetzung von 4H-1,2,3-Triazol 9d mit Methylidiod

Es wurden 0,81 g (3,83 mmol) **9d** mit 0,54 g (3,83 mmol) Methylidiod umgesetzt. Ausb.: 1,22 g (90%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-methoxymethyl-2-methyl-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-iodid (**10e**); farbloser Feststoff mit Schmp. 156–158 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1625$ (C=N)⁺, 1550 (C=N, N=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 2,79, 2,83$ (je s, 3H, NMe₂), 3,25 (s, 6H, NMe₂), 3,36 (s, 3H, OCH₃), 4,19 (s, 3H, NMe), 4,49 (s, 2H, CH₂O). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 35,05$ (NMe), 41,52, 41,74 (je NMe₂), 57,32 (OCH₃), 63,29 (CH₂O), 132,57 (C-4), 145,38 (C-5), 158,33 [C⁺(NMe₂)₂]. – C₁₀H₂₉IN₅O (353,20): ber. C 34,01, H 5,71, I 35,93, N 19,83; gef. C 34,19, H 5,76, I 36,16, N 19,81.

Umsetzung des Bis-orthoamids 1 mit Trimethylsilylazid

Zu einer Lösung von 2,30 g (20 mmol) Trimethylsilylazid (**6**) in 40 mL THF wird eine Lösung von 3,12 g (10 mmol) **1** in 40 mL THF unter Eiskühlung getropft und anschließend 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb.: 2,80 g (91%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-[bis(dimethylamino)methylen]-5*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-azid (**12a**); farbloser Feststoff mit Schmp. 231 °C (Zers.).

Umsetzung des Bis-orthoamids 1 mit Benzoylazid

In 10 mL THF werden 1,41 g (10 mmol) Benzoylchlorid und 1,95 g (30 mmol) Natriumazid 20 h bei Raumtemp. gerührt. Die festen Bestandteile werden abfiltriert, zum Filtrat werden 1,56 g (5 mmol) **1** in 50 mL THF unter Eiskühlung getropft und anschließend 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb.: 1,10 g (71%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-[bis(dimethylamino)methylen]-5*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-azid (**12a**) wird als

farbloser Feststoff mit Schmp. 231 °C (Zers.) erhalten. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1990$ (N₃⁻), 1600 (C=N)⁺, 1560, 1530 (C=N, N=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 2,97, 3,56$ (je s, 12H, NMe₂). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 42,47$ (NMe₂), 135,60 (C-4, C-5), 161,21 [=C(NMe₂)₂, C⁺(NMe₂)₂]. – C₁₂H₂₄N₁₀ (308,29): ber. C 46,74, H 7,84, N 45,42; gef. C 46,39, H 8,07, N 45,15.

Umwandlung von 12a in 12b durch Anionenaustausch

Zu einer Lösung von 0,93 g (3,00 mmol) **12a** in 10 mL siedendem Acetonitril wird eine Lösung aus 1,03 g (3,00 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL siedendem Acetonitril gegeben. Nach 5 Min. wird die heiße Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb.: 1,75 g (93%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-[bis(dimethylamino)methylen]-5*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-tetraphenylborat (**12b**·CH₃CN); farbloser Feststoff mit Schmp. 276 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2220$ (CN), 1605, 1595 (C=N)⁺, 1570, 1555, 1520 (C=N, N=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 2,01$ (s, 3H, CH₃CN), 2,97, 3,21 (je s, 12H, NMe₂), 6,77–6,82 (m, 4H, Ph), 6,91–6,97 (m, 8H, Ph), 7,20 (s, 8H, Ph). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 1,03$ (CH₃CN), 42,52 (NMe₂), 117,97 (CH₂CN), 121,48, 125,27, 135,46 (Ph), 136,85 (C-4, C-5), 161,35 [=C(NMe₂)₂, C⁺(NMe₂)₂], 163,29 (q, *J*_{C,B} = 49,3 Hz, Ph). – C₃₈H₄₇BN₈ (626,65): ber. C 72,83, H 7,56, N 17,88; gef. C 72,94, H 7,52, N 17,84.

Durch Trocknen der Kristalle bei 80 °C/0,001 Torr wird das enthaltene Acetonitril entfernt. Ausb.: 1,64 g (93%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-5-[bis(dimethylamino)methylen]-5*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamidinium-tetraphenylborat (**12b**); farbloser Feststoff mit Schmp. 281 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1605, 1595$ (C=N)⁺, 1570, 1555, 1520 (C=N, N=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 2,97, 3,21$ (je s, 12H, NMe₂), 6,77–6,82 (m, 4H, Ph), 6,91–6,97 (m, 8H, Ph), 7,20 (s, 8H, Ph). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, TMS): $\delta = 42,52$ (NMe₂), 121,48, 125,27, 135,46 (Ph), 136,85 (C-4, C-5), 161,35 [=C(NMe₂)₂, C⁺(NMe₂)₂], 163,29 (q, *J*_{C,B} = 49,3 Hz, Ph). – C₃₆H₄₄BN₇ (585,60): ber. C 73,84, H 7,57, N 16,74; gef. C 73,59, H 7,48, N 16,61.

Methylierung von 12a

Zu 1,54 g (5 mmol) **12a** in 30 mL Acetonitril werden 1,42 g (10 mmol) Methylidiod in 10 mL Acetonitril getropft und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Ethylacetat und anschließend mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausb.: 2,27 g (85%) Bis(*N,N,N',N'*-tetramethyl)-2-methyl-1,2,3-triazol-4,5-bis(carboxamidinium)-diodid (**14a**); farbloser Feststoff mit Schmp. 300–301 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1620$ (C=N)⁺,

1560, 1530, (C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS): $\delta = 3,12, 3,51$ (je s, 12H, NMe_2), 4,45 (s, 3H, NMe). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS): $\delta = 43,08$ (NMe_2), 43,35 (NMe_2), 44,20 (NMe), 137,21 (C-4, C-5), 155,88 [$\text{C}^+(\text{NMe}_2)_2$]. – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{N}_7$ (535,21): ber. C 29,17, H 5,09, I 47,42, N 18,32; gef. C 30,04, H 5,16, I 46,77, N 18,86.

Umwandlung von **14a** in **14b** durch Anionenaustausch

Zu einer Lösung von 1,00 g (1,87 mmol) **14a** in 10 mL siedendem Acetonitril werden 1,28 g (3,74 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL siedendem Acetonitril gegeben. Nach 10 Min. wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser

aufgekocht und heiß filtriert. Der abfiltrierte Feststoff wird aus Ethylacetat-Acetonitril (1 : 1) umkristallisiert. Ausb.: 1,38 g (80 %) Bis(*N,N,N',N'*-tetramethyl)-2-methyl-1,2,3-triazol-4,5-bis(carboxamidinium)-bis(tetraphenylborat) (**14b**); farbloser Feststoff mit Schmp. 244 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1620$ (C=N) $^+$, 1570, 1550, 1525 (C=N, N=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS): $\delta = 2,79, 3,08$ (jeweils s, 12H, NMe_2), 4,26 (s, 3H, NMe), 6,81–6,87 (m, 8H, Ph), 6,97–7,03 (m, 16H, Ph), 7,29, 7,30 (jeweils s, 8H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, TMS): $\delta = 43,61, 43,81, 44,27$ (NMe_2), 44,92 (NMe), 122,77, 126,57, 126,60, 136,64 (Ph), 138,20 (C-4, C-5), 158,02 [$\text{C}^+(\text{NMe}_2)_2$], 164,70 (q, $J_{\text{C,B}} = 49,3$ Hz, Ph). – $\text{C}_{61}\text{H}_{67}\text{B}_2\text{N}_7$ (919,87): ber. C 79,65, H 7,35, N 10,66; gef. C 79,68, H 7,47, N 10,72.

- [1] Orthoamide LXXXI: W. Kantlehner, E. Haug, C. Bauer, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 907–912.
- [2] H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel, K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *635*, 1–21.
- [3] D. H. Clemens, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2588–2589.
- [4] D. H. Clemens, E. Y. Shropshire, W. D. Emmons, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3664–3670.
- [5] H. Weingarten, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *24*, 2767–2771.
- [6] W. Kantlehner, P. Speh, H. Lehmann, H.-J. Bräuner, E. Haug, W. W. Mergen, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 176–178.
- [7] W. Kantlehner, M. Hauber, M. Vettel, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *358*, 403–413.
- [8] W. Kantlehner, M. Vettel, H. Lehmann, R. Stieglitz, J. C. Ivanov, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 408–423.
- [9] W. Kantlehner, R. Kreß, J. Mezger, S. Ladendorf, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 227–230.
- [10] Review: W. Kantlehner in *Science of Synthesis (Houben-Weyl)*, (Ed.: A. de Meijere), Vol. 24, Thieme, Stuttgart, New York **2006**, p. 634.
- [11] W. Weingärtner, W. Kantlehner, G. Maas, *Synthesis* **2011**, 265–272.
- [12] W. Kantlehner, H. Lehmann, T. Stahl, W. Kaim, *Chem. Ztg.* **1991**, *115*, 183–186.
- [13] W. Kantlehner, H. Lehmann, R. Stieglitz, *Arkivoc* **2012**, 442–456.
- [14] W. Kantlehner, R. Stieglitz, R. Kreß, W. Frey, I. Tiritiris, *Synthesis*, im Druck.
- [15] R. Stieglitz, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **1993**.
- [16] W. Kantlehner, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 70–84.
- [17] W. Kantlehner, J. J. Kapassakalidis, P. Speh, H. J. Bräuner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 389–398.
- [18] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608–618.
- [19] H. Bredereck, F. Effenberger, T. Brendle, H. Muffler, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1885–1888.
- [20] C. F. Hobbs, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2885–2886.
- [21] A. V. Stavrovskaya, V. T. Protopopova, A. Skoldinov, *Zh. Org. Khim.* **1973**, *9*, 699–707; *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **1973**, *2*, 720–729.
- [22] H. Bredereck, G. Simchen, P. Horn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 523–524.
- [23] H. Bredereck, G. Simchen, P. Horn, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 210–221.
- [24] M. Seefelder, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2678–2685.
- [25] H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 924–931.
- [26] K. Drandarov, I. Tiritiris, O. Wassiljew, H.-U. Siehl, W. Kantlehner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 7224–7228.
- [27] M. Kiesel, E. Haug, W. Kantlehner, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 159–170.