

228. Rudolf Hüttel: Über einige Aldehyde der Pyrazol- und der 1.2.3-Triazol-Reihe.

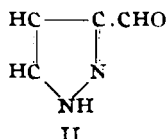
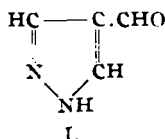
[Aus d. Chem. Universitätslaborat., München.]

(Eingegangen am 20. August 1941.)

Der von L. Claisen¹⁾ im Jahre 1898 erstmals dargestellte Propargylaldehyd $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CHO}$ ermöglichte ihm die Synthese einiger Heterocyclen. Er erhielt z. B. Pyrazol, Phenylpyrazol und Isoxazol bei Einwirkung von Propargylaldehyd-diäthylacetal auf Hydrazin, Phenylhydrazin bzw. Hydroxylamin²⁾. Bei der Reaktion von Phenylpropargylaldehyd mit Hydroxylamin konnte man als Zwischenprodukt das Oxim fassen, das erst durch einen Tropfen Alkali zum α -Phenyl-isoxazol isomerisiert wird. Daraus kann man wohl mit Recht schließen, daß in allen oben genannten Fällen zuerst die Aldehydgruppe reagiert und dann Anlagerung an die Dreifachbindung eintritt.

Von Interesse war es nun, solche Stoffe auf den Propargylaldehyd einwirken zu lassen, die nur die Acetylenbindung angreifen, die Aldehydgruppe aber unversehrt lassen. Bei geeigneter Auswahl sollte man so zu Aldehyden von Heterocyclen kommen, die bis jetzt zum größten Teil noch unbekannt sind. In der Tat reagieren aliphatische Diazoverbindungen, Stickstoffwasserstoffsäure und Arylazide, deren Umsetzungen mit Acetylen schon lange bekannt sind, auch mit dessen Aldehyd in dem gewünschten Sinne.

Eine ätherische Diazomethanolösung wird beim Zutropfen zu in Äther gelöstem Propargylaldehyd ohne Stickstoffentwicklung sofort entfärbt. Das in 84-proz. Ausbeute entstehende, teilweise sofort krystallinisch ausfallende Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2$. Da es Aldehydeigenschaften besitzt, kommen von den ziemlich zahlreichen denkbaren Formulierungen nur zwei in engere Wahl:



K. v. Auwers und O. Ungemach³⁾ haben festgestellt, daß die Anlagerung von aliphatischen Diazoverbindungen an Acetylen-carbonsäureester vom Typus $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{R}'$ unter Pyrazolbildung so verläuft, daß das eine der Stickstoffatome an das α -Kohlenstoffatom tritt, wenn $\text{R} = \text{Alkyl}$ ist, daß dagegen, wenn $\text{R} = \text{Phenyl}$ ist, ein Gemisch beider Isomeren entsteht. Die naheliegende Vermutung, daß die Aldehydgruppe einen ähnlich richtenden Einfluß ausübe wie die Estergruppe, hat sich bestätigt. Bei der Oxydation des Additionsprodukts mit Silberhydroxyd wird ausschließlich die schon lange bekannte Pyrazol-carbonsäure-(3 oder 5) vom Schmp. 210—211°⁴⁾ erhalten, wodurch dessen Konstitution im Sinne der Formel II als Pyrazol-aldehyd-(3 oder 5) bewiesen ist.

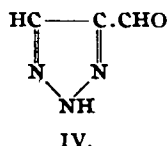
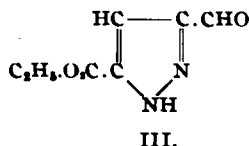
¹⁾ B. **31**, 1021 [1898].

²⁾ B. **36**, 3664 [1903].

³⁾ B. **66**, 1205 [1933].

⁴⁾ E. Buchner u. A. Papendieck, A. **273**, 237 [1893] finden den Schmp. 208° bis 210°; L. Knorr, A. **279**, 231 [1894], gibt 210—214° an.

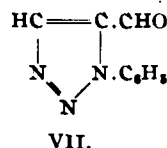
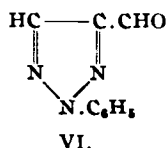
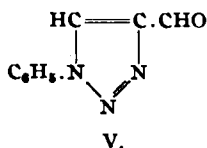
Auch Diazoessigester wird von Propargylaldehyd in ätherischer Lösung glatt angelagert. Da aus dem in 86-proz. Ausbeute sich bildenden Reaktionsprodukt durch Oxydation mit Salpetersäure die bekannte Pyrazol-dicarbon-säure-(3.5)⁶⁾ entsteht, kommt ihm die Konstitution eines 3-Carbäthoxy-pyrazol-aldehyds-(5) (III) zu.



Diese beiden Reaktionen sprechen dafür, daß man die erwähnte Auwersche Additionsregel bei R = H auch auf die Aldehyde ausdehnen kann.

Die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an den Acetylenaldehyd führt in völlig eindeutiger Reaktion und mit 90-proz. Ausbeute zu dem Aldehyd des 1.2.3-Triazols (IV).

Als Vertreter eines organischen Azides wurde Phenylazid mit Propargylaldehyd in Reaktion gebracht. Dem mit 75-proz. Ausbeute entstehenden Reaktionsprodukt können die folgenden Strukturformeln zukommen,



von denen die an sich unwahrscheinliche Formel VI ausscheidet, weil diese Verbindung bereits bekannt⁶⁾ und mit unserem Stoff nicht identisch ist. Da das neue Additionsprodukt durch Oxydation in die bekannte 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)⁷⁾ übergeht, ist für jenes die Konstitution V sicher-gestellt.

Die neuen Aldehyde sind — ähnlich wie der α -Pyrrolaldehyd⁸⁾, zu dem sie in naher formaler Beziehung stehen — feste, farb- und geruchlose Stoffe, die im Vakuum schon unterhalb ihres Schmelzpunktes flüchtig sind und keine Neigung zur Autoxydation zeigen. Ähnlich wie der Pyrrolaldehyd sind sie löslich in 2-n. Natronlauge, einzelne sogar schon in 2-n. Soda, und können daraus unverändert wiedergewonnen werden. Diese Erscheinung, die schon v. Pechmann⁶⁾ an dem von ihm synthetisierten Aldehyd VI beobachtet hat, ist wohl die interessanteste Eigenschaft dieser Verbindungen, die im sonstigen Verhalten nichts Außergewöhnliches bieten. Sie ist augen-fällig natürlich nur bei den in Wasser schwerlöslichen Aldehyden II, III und V feststellbar. Daß aber auch der wasserlösliche Triazolaldehyd IV in Alkali

⁶⁾ E. Buchner u. A. Papendieck, A. **278**, 248 [1893]; L. Knorr, A. **279**, 218 [1894].

⁷⁾ H. v. Pechmann, A. **262**, 294 [1891].

⁸⁾ O. Dimroth, B. **35**, 1036 [1902].

⁹⁾ E. Bamberger u. Djerdjian, B. **33**, 538 [1900].

unter Salzbildung in Lösung geht, erkennt man daran, daß er aus alkalischer, ja sogar sodaalkalischer Lösung mit Äther nicht wieder extrahiert werden kann.

Man muß für diese Erscheinung die Erklärung in der Aldehydgruppe suchen. Die allenfalls noch denkbare Erklärung, daß ein Wasserstoffatom an einem Stickstoffatom des heterocyclischen Kerns zur Salzbildung befähigt sei, wird durch das gleichartige Verhalten des Phenyl-triazolaldehyds V, dem solche H-Atome fehlen, ausgeschlossen. Demgemäß besitzt das 1-Phenyl-1.2.3-triazol keine sauren Eigenschaften, löst sich aber als Base in 2-n. Schwefelsäure auf.

Eine Enolisierung der Aldehydgruppe zum Alkalisalz einer Oxymethylenverbindung, die bei den drei ersten der dargestellten Aldehyde ohne weiteres formulierbar und für den α -Pyrrolaldehyd von A. Angeli⁹⁾ bereits früher diskutiert worden ist, kann für den Phenyl-triazolaldehyd nicht angenommen werden, weil hier eine entsprechende Verteilung der Doppelbindungen wegen der Substitution an einem Stickstoffatom unmöglich geworden ist. Da auch die üblichen Enolreaktionen der vier Aldehyde kein klares Bild geben, soll die Frage nach der Struktur der in den alkalischen Lösungen vorliegenden Verbindungen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Der Pyrazolaldehyd II und der Triazolaldehyd IV sind auch bei längerer Einwirkung von 2-n. Natronlauge beständig und können quantitativ unverändert wiedergewonnen werden. Die Verbindung III ist bei kurzer Verweilzeit in der alkalischen Lösung ebenfalls ohne Veränderung wieder zu erhalten. Bei längerer Einwirkung tritt Verseifung der Estergruppe ein, und man erhält die Pyrazol-aldehyd-(3)-carbonsäure-(5). Eine Ausnahmestellung zeigt auch hier wieder der Phenyl-triazolaldehyd V. Er kann nur bei sofortigem Neutralisieren der alkalischen Lösung unverändert wiedergewonnen werden. Nach 10—20 Min. stabilisiert sich sein offenbar stark „gespanntes“ Alkalisalz durch Disproportionierung zu der bereits erwähnten 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) und dem 1-Phenyl-4-oxymethyl-1.2.3-triazol, einer bisher noch unbekanntem Verbindung. — Ein entsprechendes Verhalten des Aldehyds VI hat schon v. Pechmann⁶⁾ festgestellt. Doch verdient festgehalten zu werden, daß obiges Carbinol sich in Alkali als unlöslich erwies, während v. Pechmann für das von ihm erhaltene 2-Phenyl-4 (bzw. 5)-oxymethyl-1.2.3-triazol Alkali-löslichkeit angibt.

Die C—C-Doppelbindung zeigt gegen Diazoverbindungen bekanntlich ein ähnliches Anlagerungsvermögen wie die Acetylenbindung, und es wäre in diesem Zusammenhang von Interesse gewesen, ähnliche Reaktionen auch auf das Acrolein auszudehnen. Tatsächlich nimmt das Acrolein Diazomethan in sofortiger Reaktion unter Entfärbung ohne Stickstoffentwicklung auf. Wenn man unter Eiskühlung arbeitet, fällt dabei ein farbloser, flockiger, manchmal auch teilweise krystalliner Niederschlag aus. Da dieser Stoff, sobald er auf Zimmertemperatur gebracht wird und auch bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien, sofort unter Gelb- und Rotfärbung verändert wird, ist eine Isolierung in analysenreinem Zustand nicht möglich. Wahrscheinlich tritt Polymerisation ein. — Die naheliegende Vermutung, daß es sich bei diesem Stoff um einen Pyrazolinaldehyd handle¹⁰⁾ (was mit dem labilen Verhalten übereinstimmen würde), konnte noch nicht bewiesen werden. Oxydationsversuche, die zur Pyrazolcarbonsäure oder zum Pyrazolaldehyd führen sollten, hatten kein Ergebnis. Nach Zusatz von Carbonylreagenzien bleibt die Verfärbung der Reaktionslösung aus, wenn man sie auf Zimmertemperatur bringt. Es gelang aber auch hier noch nicht, ein krystallisiertes Reaktionsprodukt zu fassen.

⁹⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [5] 23, II, 94 [1914].

¹⁰⁾ Z. B. addiert Benzalacetophenon Diazomethan zu 4-Phenyl-5-benzoyl-pyrazolin (L. I. Smith u. Pings, Journ. org. Chemistry 2, 23 [1937].

Der Propargylaldehyd wurde mir in liebenswürdigem Entgegenkommen von Hrn. Direktor Dr. W. Reppe, Ludwigshafen a. Rh., dem ich dafür sehr danke, zur Verfügung gestellt. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften verdanke ich Mittel aus der Koenigs-Bayer-Stiftung.

Beschreibung der Versuche.

Propargylaldehyd.

Da die Angaben Claisens über die Eigenschaften des Aldehyds sehr kurz sind, werden im folgenden die darüber hinausgehenden Beobachtungen angegeben.

Der Siedepunkt, nach Claisen 59—61°¹⁾, liegt bei dem neuen Präparat bei 53.5—55°/720 mm. Da Claisen berichtet, daß die Abtrennung des Acetylenaldehyds von dem ihn begleitenden Alkohol schwierig sei²⁾ (so daß zu fast allen Umsetzungen entweder ein wasser- und alkoholhaltiges Destillat¹¹⁾ oder das unverseifte Diäthylacetal¹²⁾ verwendet wurde), ist m. E. dem letztgenannten Wert der Vorzug zu geben.

Der Propargylaldehyd löst sich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln. Nur in den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol und Toluol ist er nicht klar löslich. Es empfiehlt sich daher nicht, Umsetzungen in Benzol vorzunehmen. Beispielsweise lieferte die Kondensation mit Stickstoffwasserstoffsäure, die anfänglich in Benzol unter sonst gleichen Bedingungen 35 % Ausbeute ergab, in Äther 90 %. Der frisch destillierte, farblose Acetylenaldehyd färbt sich beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur ziemlich rasch gelb und wird bei längerem Aufbewahren unter teilweiser Polymerisation dunkelbraun. Auch in wäßr. Lösung findet langsame Polymerisation statt, wobei ein unlösliches braunes Pulver ausfällt. Beim Kochen einer wäßr. Lösung am Rückflußkühler tritt schon nach 10 Min. eine braune, flockige Abscheidung ein, und nach 2 Stdn. ist der Aldehydgeruch kaum mehr wahrzunehmen. Durch Säuren wird die Polymerisation erheblich beschleunigt, ebenso durch schwache Alkalien (NH₃, Na₂CO₃). Während Natronlauge in wäßr. Lösung bekanntlich Acetylen und Natriumformiat liefert¹⁾, läßt sich in Acetonlösung das Dinatriumsalz eines Trimeren des Acetylenaldehyds fassen:

Zu 1 g Propargylaldehyd in 15 ccm Aceton tropft man unter Eiskühlung im Verlauf von 30 Min. eine Lösung von 250 mg NaOH in 7 ccm H₂O + 7 ccm Aceton. Die Lösung darf nur hellbraun werden. Wenn die Temperatur zu hoch ist, färbt sie sich dunkelbraun, und dann bleibt die Abscheidung des Natriumsalzes meistens aus. Wenn der Versuch gelingt, entsteht sofort ein Krystallisat, von dem bald abgesaugt wird. Das Filtrat wird allmählich fast schwarz und scheidet im Verlauf von Tagen bis Wochen unter langsamer Aufhellung weitere krystalline, farblose Niederschläge ab. Die beste Rohausbeute eines derartigen Ansatzes betrug 470 mg.

Bei allen Krystallfraktionen handelt es sich um den gleichen Stoff, der in charakteristischen rautenförmigen Blättchen krystallisiert. Wenn man Cyclohexanon statt Aceton als Lösungsmittel verwendet, erhält man das gleiche Salz. Bei Anwendung von Kaliumhydroxyd bildet sich in entsprechender Ausbeute das Kaliumsalz, das in regelmäßigen Sechsecken krystallisiert.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich und können zur Reinigung durch Alkoholzusatz umgefällt werden.

¹¹⁾ Peltz Dissertat. Kiel 1902 (D 8).

¹²⁾ Vergl. ⁸⁾ u. Ruder, Dissertat. Kiel 1904, u. Streitwolf, Dissertat. Kiel 1904.

3.721, 3.681 mg Sbst. (100° im Vak., Abnahme 13.4, 13.3 %): 6.610, 6.485 mg CO₂, 1.051, 0.953 mg H₂O. — 2.852, 3.399 mg Sbst.: 1.786, 2.141 mg Na₂SO₄.

C₉H₆O₄Na₂ (224.1). Ber. C 48.23, H 2.68, Na 20.52.
Gef. „ 48.48, 48.08, „ 3.16, 2.90, „ 20.28, 20.40.

Das Salz gibt eine violettrote Eisenchloridreaktion und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

Mit Schwefelsäure zerlegt und erschöpfend mit Äther extrahiert, erhält man die zugrunde liegende Verbindung C₉H₆O₄. Sie kann bei vorsichtigem Arbeiten aus Aceton umkrystallisiert werden (prismatische Nadeln) und schmilzt bei 141° (Braunfärbung ab 135°). Löslich in Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther und in Chloroform. Reduziert Tollens' Reagens und gibt eine violettrote Eisenchloridreaktion. Mit Tetranitromethan wird keine Gelbfärbung beobachtet.

3.615 mg Sbst.: 7.990 mg CO₂, 1.440 mg H₂O.
C₉H₆O₄ (180.2). Ber. C 60.00, H 4.48. Gef. C 60.31, H 4.46.

Die Trimerisation verläuft also unter gleichzeitiger Addition von 1 Mol. Wasser.

1) Propargylaldehyd und Diazomethan: Pyrazol-aldehyd-(3 oder 5) (II).

Zu einer Lösung von 1 g Propargylaldehyd in 10 ccm Äther fügt man unter Eiskühlung äther. Diazomethan-Lösung in kleinen Anteilen, bis die Gelbfärbung bestehen bleibt. Man gießt dann von den an den Gefäßwänden abgeschiedenen Krystallen ab und dunstet den Äther ab, wodurch eine 2. Fraktion gewonnen wird. Ausbeute an Rohkrystallisat 1.49 g (84% d. Th.). Zur Reinigung kann man die Verbindung aus heißem Wasser umkrystallisieren, schneller kommt man aber durch Sublimation im Vak. (bei 120°) zum Ziel.

Der reine Pyrazolaldehyd schmilzt bei 149—150° und krystallisiert in länglichen, dünnen, oft gefiederten oder gekreuzten farblosen Lamellen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, 2-n. Schwefelsäure, kaltem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol; gut löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. Löslich in 2-n. Natronlauge, aus der er auch nach 4-stdg. Einwirkung bei Zimmertemperatur durch Abstumpfen mit Schwefelsäure unverändert wieder ausgefällt werden kann. Gibt mit Fuchsin-schwefliger Säure Rotfärbung und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Eisenchloridreaktion negativ. Brom wird in Eisessig nur langsam aufgenommen, wobei ein farbloser, krystallisierter, bromhaltiger Stoff ausfällt, der nicht untersucht wurde. Die heiße wäbr. Lösung des Pyrazolaldehyds reagiert gegen Lackmus neutral.

4.118 mg Sbst. (sublimiert): 7.590 mg CO₂, 1.492 mg H₂O. — 3.485 mg Sbst.: 0.902 ccm N₂ (21°, 722 mm).

C₄H₄ON₂ (96.1). Ber. C 50.00, H 4.20, N 29.16. Gef. C 50.30, H 4.05, N 28.55.

Pyrazolcarbonsäure: 180 mg Pyrazolaldehyd werden in einigen Kubikzentimetern Alkohol heiß gelöst und mit 700 mg Silbernitrat, in Wasser gelöst, versetzt. Dann tropft man langsam 17 ccm n/2-Natronlauge zu, wobei sofort Silberausscheidung eintritt. Nach 4 Stdn. wird zentrifugiert, die klare Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und im Perforator mit Äther extrahiert. Man erhält 170 mg farblose Substanz, die aus Wasser

krystallisiert wird. Nach Abtrennung von etwas schwererlöslichem, unverändertem Pyrazolaldehyd erhält man die bekannte, in Prismen krystallisierende Pyrazolcarbonsäure-(3 oder 5) vom Schmp. 210—211° (Zers.).

1.405 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrocknet, wobei geringe Sublimation beobachtet wurde): 0.326 ccm N₂ (21°, 724 mm).

C₄H₄O₂N₂ (112.1). Ber. N 25.00. Gef. N 25.66.

2) Propargylaldehyd und Diazoessigester: Pyrazol-aldehyd-(3)-carbonsäure-(5)-ester (III).

0.9 g Acetylenaldehyd werden in Äther mit 1.9 g Diazoessigester versetzt, wobei keine sichtbare Reaktion eintritt. Nach einigen Stunden erscheinen kleine farblose Krystallkörnchen an den Gefäßwänden. Wenn nach 3 Tagen der Geruch des Aldehyds verschwunden ist, wird aufgearbeitet. Es haben sich dann 0.74 g (Schmp. 134°) abgeschieden; beim Abdampfen des Äthers werden weitere 1.67 g (Schmp. 128° unsharp) erhalten. Ausb. insgesamt 2.41 g (86% d. Th.).

Die reine Verbindung, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Vak.-Sublimation (bei 130°) erhält, schmilzt bei 135° und krystallisiert in farblosen Prismen. Sie ist schwerlöslich in Wasser, aber löslich in 2-n. Natronlauge oder 2-n. Soda und kann daraus durch sofortiges Abstumpfen mit Schwefelsäure unverändert wiedergewonnen werden. Schwerlöslich in Benzol und Chloroform, auch in Alkohol nur wenig löslich. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt die Farbreaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure. Gibt keine Eisenchloridreaktion und nimmt Brom (in Eisessig) nicht auf. Die heiße wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

3.533 mg Sbst. (sublimiert): 6.505 mg CO₂, 1.487 mg H₂O. — 4.010 mg Sbst.: 0.600 ccm N₂ (21°, 720 mm).

C₇H₆O₃N₂ (168.1). Ber. C 50.00, H 4.79, N 16.66. Gef. C 50.24, H 4.71, N 16.46.

Pyrazol-aldehyd-(3)-carbonsäure-(5): Durch 4-stdg. Einwirkung von 2-n. Natronlauge bei Raumtemperatur auf den Aldehydester wurde lediglich die Estergruppe verseift. Beim Ansäuern fiel die Aldehydsäure nahezu quantitativ aus. Sie wurde durch Umlösen aus Wasser im Extraktor gereinigt und schmolz dann bei 245° (Zers., Braunfärbung und Sintern ab etwa 230°). Sehr kleine, zu Drusen vereinigte Nadelchen, die in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig schwer löslich sind. Reduziert Tollens Reagens.

3.984 mg Sbst. (100° im Vak., geringe Sublimation): 6.254 mg CO₂, 1.033 mg H₂O. — 3.290 mg Sbst.: 0.588 ccm N₂ (22°, 723 mm).

C₇H₆O₃N₂ (140.1). Ber. C 42.86, H 2.88, N 20.00. Gef. C 42.84, H 2.91, N 19.67.

Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5): 500 mg Aldehydester werden mit 8 ccm Salpetersäure (1:1) 3 Min. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert die Dicarbonsäure in Nadeln aus. Sie kann durch Umkrystallisieren auf den Schmp. 289° (Zers.) gebracht werden. Durch Extraktion der annähernd neutralisierten Mutterlauge mit Äther im Perforator kann man die Ausbeute fast quantitativ gestalten.

3.470 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrocknet, wobei sie 1H₂O verliert und wenig sublimiert): 0.557 ccm N₂ (21°, 722 mm).

C₇H₄O₄N₂ (156.1). Ber. N 17.94. Gef. N 17.71.

3) Propargylaldehyd und Stickstoffwasserstoffsäure: 1.2.3-Triazolaldehyd-(4 oder 5) (IV).

Zu einer Lösung von 1 g Propargylaldehyd in einigen Kubikzentimetern Äther fügt man 1.1 Mol. einer titrierten äther. Lösung von Stickstoffwasserstoff. Am nächsten Tag beginnt sich der Triazolaldehyd in großen, farblosen Krystalldrusen am Boden des Kolbens abzuschneiden. Nach einigen Tagen werden die ausgeschiedenen Krystalle und der krystalline Rückstand der eingedampften Ätherlösung vereinigt (1.61 g, entspr. 90% d. Th.) und durch Vakuum-Sublimation bei 130° gereinigt. Reinausb. 1.40 g (78% d. Th.).

Der Triazolaldehyd kann aus wenig heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden. Prismen vom Schmp. 141—142°. Er ist auch in kaltem Alkohol oder Wasser löslich, schwerlöslich dagegen in Chloroform oder Benzol. Seine wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Er gibt keine Eisenchloridreaktion, auch nicht, wenn man seine alkalische Lösung unter Eiskühlung neutralisiert. Brom wird (in Wasser) langsam aufgenommen, wobei ein krystalliner, farbloser, bromhaltiger Körper ausfällt. Dieser wurde nicht weiter untersucht. Der Triazolaldehyd gibt mit Tollens Reagens bzw. Fuchsinchwefliger Säure die normalen Aldehydreaktionen.

3.482 mg Sbst. (sublimiert): 4.766 mg CO₂, 1.004 mg H₂O. — 2.006 mg Sbst.: 0.808 ccm N₂ (23°, 711 mm).

C₃H₃ON₃ (97.1). Ber. C 37.12, H 3.11, N 43.29. Gef. C 37.35, H 2.94, N 43.46.

Verhalten gegen Natronlauge: Triazolaldehyd (400 mg) ist in 2-n. NaOH durch Reiben mit dem Glasstab schneller in Lösung zu bringen als in reinem Wasser. Nach 4-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde CO₂ eingeleitet und dann die sodaalk. Lösung 4 Stdn. mit Äther perforiert. Dabei wurde von dem Äther nichts aufgenommen. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure schieden sich nach einigem Stehenlassen 180 mg unveränderter Triazolaldehyd in Drusen vom Schmp. 140—141° ab, weitere 170 mg Ausgangsmaterial wurden durch Ätherperforation der Mutterlauge gewonnen. Nach Umkrystallisieren aus Wasser hatten beide Fraktionen den richtigen Schmp. 141—142°.

4) Propargylaldehyd und Phenylazid: 1-Phenyl-1.2.3-triazolaldehyd-(4) (V).

Zur Zeitersparnis empfiehlt es sich, die Kondensation bei etwas erhöhter Temperatur vorzunehmen. 0.5 g Acetylenaldehyd werden in Chloroform mit 1.1 g Phenylazid (1 Mol) 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand krystallisiert beim Erkalten. Nach Abpressen auf Ton zur Entfernung einer öligen Beimengung schmilzt die schon fast farblose Substanz bei 98°. Ausb. 75%. Zur weiteren Reinigung wird aus Benzol, u. U. unter Zusatz von Petroläther (80—90°), oder aus Wasser umkrystallisiert.

Die reine Verbindung wird so in langen Nadeln vom Schmp. 99—100° erhalten. Schwerlöslich in Wasser, verd. Schwefelsäure und in kaltem Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Petroläther. Löslich auch in 2-n. Natronlauge, aus der sie nur bei sofortigem Abstumpfen mit Säure unverändert wieder erhalten werden kann. Über die Veränderung bei länger dauernder Alkalieinwirkung s. u. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und rötet Fuchsinchweflige Säure. Die wäbr. Lösung reagiert neutral

und gibt keine Eisenchloridreaktion. Brom (in Eisessig) wird nicht aufgenommen.

4.505 mg Sbst. (sublimiert): 10.317 mg CO₂, 1.575 mg H₂O. — 3.662 mg Sbst.: 0.813 ccm N₂ (24°, 722 mm).

C₉H₇ON₃ (173.1). Ber. C 62.42, H 4.07, N 24.27. Gef. C 62.50, H 3.91, N 24.24.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4): 173 mg (1 M.M.) Aldehyd werden in einigen Kubikzentimeter Alkohol gelöst und mit 370 mg Silbernitrat in wenig Wasser versetzt, dann werden im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. 8.8 ccm *n*/2-NaOH zugetropft. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird vom ausgeschiedenen Silber abgesaugt, die alkalische Lösung 2-mal ausgeäthert (5 mg Neutralteil), dann angesäuert und mit Äther extrahiert. 170 mg Rohsäure vom Schmp. 147°. Sie wird durch Umkrystallisieren aus Methanol oder Wasser gereinigt bis zum konstanten Schmp. 150° (Dimroth⁷⁾ fand 151°). Nadeln, die — falls aus Methanol krystallisiert — im Vak. Lösungsmittel abgeben.

3.605 mg Sbst. (70° im Vak.): 7.590 mg CO₂, 1.200 mg H₂O.

C₉H₇O₂N₃ (189.2). Ber. C 57.14, H 3.73. Gef. C 57.45, H 3.72.

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt⁷⁾ wurde 1-Phenyl-1.2.3-triazol erhalten. Schmp. 55—56° (aus Wasser).

1-Phenyl-4-oxymethyl-1.2.3-triazol: 500 mg Phenyl-triazol-aldehyd wurden in 10 ccm 2-*n*. NaOH bis zur Lösung verrieben und dann 4 Stdn. stehengelassen. In der Zwischenzeit fiel ein Teil der Phenyl-triazol-carbonsäure als Natriumsalz aus. Da sich herausstellte, daß neben dem Salz auch ein Teil des in der Überschrift genannten Alkohols ausgefallen war, wurde die abfiltrierte Fällung aus sodaalkalischer Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert, dann angesäuert und nun die Säure ebenso gewonnen. In der gleichen Weise behandelte man die durch Einleiten von Kohlendioxyd sodaalkalisch gemachte Mutterlauge der ersten Fällung. Es wurden 230 mg Neutralteil und 240 mg Säure erhalten.

Der erhaltene Alkohol schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser konstant bei 110—111°. Flache Prismen, die in Alkohol oder Chloroform sehr leicht, in Äther oder Benzol wenig, in Petroläther, kaltem Wasser oder 2-*n*. Natronlauge schwer, in heißem Wasser gut löslich sind.

3.585 mg Sbst. (bei 70° im Vak. getrocknet, wobei geringe Sublimation beobachtet wurde): 8.128 mg CO₂, 1.628 mg H₂O. — 3.770 mg Sbst.: 0.846 ccm N₂ (25°, 716 mm).

C₉H₉ON₃ (175.2). Ber. C 61.70, H 5.18, N 23.99. Gef. C 61.87, H 5.25, N 24.21.

5) Acrolein und Diazomethan.

Zu 2 g in Äther gelöstem Acrolein gibt man unter guter Eiskühlung in Anteilen die ber. Menge äther. Diazomethan-Lösung. Es scheiden sich noch während des Zugabens farblose Flocken ab, die in Wasser, Alkohol und in Chloroform löslich sind. Diese Lösungen färben sich bei Zimmertemperatur rasch gelb, dann rot, und es beginnt sich nach etwa einem halben Tag ein gelber bis orangefarbener amorpher Niederschlag abzuscheiden. Dieser Stoff zeigt keinen Schmelzpunkt, löst sich in Natronlauge und reduziert Tollens Reagens, gibt aber keine Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure. Er wurde ohne weitere Reinigung analysiert.

4.142 mg Sbst.: 7.788 mg CO₂, 2.227 mg H₂O. — 3.630 mg Sbst.: 0.960 ccm N₂ (28°, 717 mm).

(C₄H₅ON₂)_n. Ber. C 48.96, H 6.16, N 28.56. Gef. C 51.31, H 6.02, N 28.29.

Wahrscheinlich handelt es sich um das Polymerisat eines Pyrazolinaldehyds.