

## 122. Konrad Henkel und Friedrich Weygand: Synthese von Pyrazol- und Triazoldialdehyden.

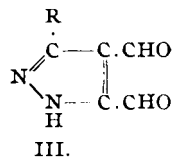
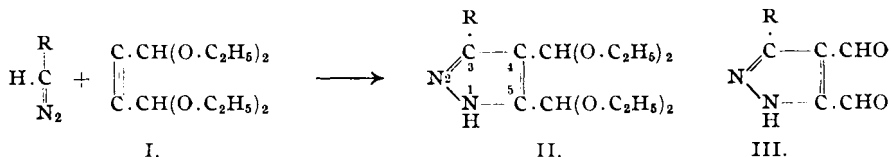
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 22. Juni 1943.)

Nach F. Weygand<sup>1)</sup> kondensiert sich *o*-Phthalaldehyd mit Glyoxal bei Anwesenheit von Cyan-Ionen in schwach alkalischem Medium unter gleichzeitiger Dehydrierung durch Luftsauerstoff zum Isonaphthazarin. Um prüfen zu können, ob auch heterocyclische *o*-Dialdehyde sich mit Glyoxal zu Dioxychinonen kondensieren lassen<sup>2)</sup>, mußten erst solche Aldehyde hergestellt werden, die u. W. noch nicht beschrieben sind.

Am aussichtsreichsten erschien die Synthese von Pyrazol- und 1.2.3-Triazol-*o*-dialdehyden. Allgemein kann man Pyrazole und Triazole herstellen<sup>3)</sup>, indem man an Acetylen Diazomethan, Stickstoffwasserstoffsäure und deren Derivate anlagert. An Stelle von Acetylen lassen sich die gleichen Reaktionen auch mit Acetylendicarbonsäureestern, Propargylaldehyd, Phenylpropionssäure, Diacetylen u. a. substituierten Acetylenen durchführen. Wir haben das von A. Wohl<sup>4)</sup> erstmals dargestellte Acetyldialdehyd-bis-diäthylacetal (I), dessen Ausbeute wir beträchtlich erhöhen konnten, einerseits an Diazomethan und Diazoessigester, andererseits an Phenyl-, Benzyl-, *n*-Hexyl- und *n*-Dodecyl-azid addiert und in guten Ausbeuten die *o*-Dialdehyd-bis-diäthylacetale der entsprechenden Pyrazole und Triazole erhalten. Die Hydrolyse zu den *o*-Dialdehyden gelang leicht mit verd. Säuren.

### A) Pyrazol-*o*-dialdehyde.

Die Addition von Acetyldialdehyd-bis-diäthylacetal (I) an Diazomethan (R=H) oder Diazoessigester (R=CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erfolgt nach:



Da I symmetrisch ist, besteht über die Konstitution von II kein Zweifel. Die erhaltenen Verbindungen können als Pyrazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (II, R=H) bzw. als 3-Carbäthoxy-pyrazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (II, R=CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) oder auch, da nach den Untersuchungen von L. Knorr<sup>5)</sup> sowie von E. Buchner und C. v. d. Heide<sup>6)</sup> bei Pyrazolen mit freiem Imidwasserstoff die 3- und 5-Stellungen gleichwertig sind (fließende Doppelbindungen), als Pyrazol-dialdehyd-(3.4)-bis-diäthylacetal (II, R=H) bzw. als 5-Carbäthoxy-pyrazol-dialdehyd-(3.4)-bis-diäthylacetal (II, R=CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> B. **75**, 625 [1942].

<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Arbeit: B. **76**, 818 [1943].

<sup>3)</sup> H. v. Pechmann, B. **31**, 2950 [1898]; Michael, Luehn u. Higbee, Amer. chem. Journ. **20**, 377 [1898]; O. Dimroth, B. **35**, 1029 [1902]; O. Dimroth u. G. Feister, B. **43**, 2219 [1910]; R. Hüttel, B. **74**, 1680 [1941]; R. Kuhn u. K. Henkel, A. **549**, 279 [1941] u. a.

<sup>4)</sup> B. **45**, 339 [1912].

<sup>5)</sup> A. **279**, 188 [1894].

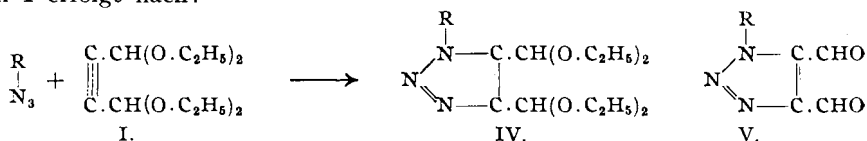
<sup>6)</sup> B. **35**, 31 [1902].

Man erhielt Pyrazoldialdehyd-bis-diäthylacetal als Öl vom Sdp.<sub>0.01</sub> 137<sup>0</sup> bis 138<sup>0</sup> und aus diesem den krystallisierten Pyrazol-dialdehyd-(4.5) vom Schmp. 203—205<sup>0</sup> (Zers.).

Diazoessigester reagiert mit I nicht so leicht wie Diazomethan. Das Reaktionsprodukt konnte nicht destilliert werden. Der aus dem Acetal hergestellte 3-Carbäthoxy-pyrazol-dialdehyd-(4.5) (II, R=CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) schmilzt bei 179<sup>0</sup>. Zum Beweis seiner Konstitution wurde er mit alkalischer Permanganatlösung zu Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)<sup>7)</sup> oxydiert.

### B) 1.2.3-Triazol-*o*-dialdehyde.

Die Addition von Phenyl-, Benzyl-, *n*-Hexyl-, und *n*-Dodecyl-azid<sup>8)</sup> an I erfolgt nach:



IV und V: R = Phenyl, Benzyl, *n*-Hexyl, *n*-Dodecyl.

Bei der Anlagerung von Aziden an Acetylen-Derivate ist nur die Bildung von 1.2.3-Triazolen beobachtet worden<sup>9)</sup>. Auch an I lagern sich Azide wie an die übrigen Acetylen-Derivate an. Dies konnten wir beweisen, indem wir den 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) mit Permanganat zu der schon von Michael, Luehn und Higbee<sup>3)</sup> dargestellten 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) oxydierten.

Die flüssigen Acetale sind so beständig, daß z. B. das *n*-Dodecyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal bei 0.01 mm (183<sup>0</sup>) ohne Zers. destilliert werden kann. Durch Spaltung mit verd. Säure wurden der 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5), der 1-Benzyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5), der 1-*n*-Hexyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) und der 1-*n*-Dodecyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) erhalten.

Leider gelang die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an I nicht, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß durch die Säure das Acetal gespalten wird, und der Acetylendialdehyd nicht beständig ist.

### C) Eigenschaften der Dialdehyde.

In der folgenden Tafel sind einige Löslichkeitseigenschaften und Aldehyd-Reaktionen der neuen heterocyclischen *o*-Dialdehyde angegeben. Zum Vergleich wurde der *o*-Phthalaldehyd mit aufgenommen.

Bemerkenswert ist die Löslichkeit der *o*-Dialdehyde in kalter 2-*n*. NaOH. Der 3-Carbäthoxy-pyrazol-aldehyd-(4.5) löst sich schon in kalter 2-*n*. Soda und in *n*-Bicarbonat. Die Löslichkeit von Pyrazol- und Triazol-monoaldehyd-

<sup>7)</sup> E. Buchner, B. **22**, 846 [1889].

<sup>8)</sup> Die Darstellung des bisher unbekanntem *n*-Hexyl- und *n*-Dodecylazids aus *n*-Hexylbromid bzw. *n*-Dodecyljodid erfolgte im wesentlichen nach P. A. Levene u. A. Rothen, Journ. biol. Chem. **115**, 415 [1936]. Durch Arbeiten im Schüttelbombenofen konnten die Ausbeuten z. Tl. erheblich gegenüber den dort angegebenen Beispielen verbessert werden. Auch zeigte es sich, daß zur Herstellung der Azide nicht nur die Alkyljodide, sondern auch die Alkylbromide geeignet sind.

hyden darin ist bereits von H. v. Pechmann<sup>9)</sup> und R. Hüttel<sup>9)</sup> beobachtet worden. Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten ist noch nicht gegeben worden. Hüttel hat darüber eine Untersuchung angekündigt.

	Schmp.	Lösl. in 2-n. NaOH	Lösl. in 2-n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fuchsin- schwef- lige Säure <sup>10)</sup>	Legal <sup>11)</sup>	Tollens <sup>12)</sup>	FeCl <sub>3</sub>	Ammo- niak + Essig- säure <sup>13)</sup>	Zim- mer- mann (Glyko- koll) <sup>14)</sup>
<i>o</i> -Phthalaldehyd . . . . .	52°	+	+	+	+	+	+	+	+
Pyrazol-dialdehyd (4.5) . . . . .	203—205°	+	+	+	**)	+	+	+	+
3-Carbäthoxy-py- razol-dialdehyd- (4.5) . . . . .	179°	+	*)	+	**)	+	+	+	+
1-Phenyl-1.2.3-tri- azol-dialdehyd- (4.5) . . . . .	107°	+	+	+	+	+	+	+	+
1-Benzyl-1.2.3-tri- azol-dialdehyd- (4.5) . . . . .	89°	+	+	+	+	+	+	+	+
1- <i>n</i> -Hexyl-1.2.3- triazol-dialde- hyd-(4.5) . . . . .	Sdp. <sub>101</sub> 104—106°	+	+	+	+	+	+	+	+
1- <i>n</i> -Dodecyl-1.2.3- triazol-dialde- hyd-(4.5) . . . . .	30—32.5°	+	+	+	+	+	+	+	+

\*) Auch löslich in *n*-Natriumbicarbonat.

\*\*) Schwach positiv.

Die heterocyclischen *o*-Dialdehyde zeigen im wesentlichen die gleichen Farbreaktionen wie der *o*-Phthalaldehyd. Die von Thiele und Winter beschriebene Farbreaktion auf *o*-Phthalaldehyd mit Ammoniak + Essigsäure (Violett-färbung) und die Reaktion des *o*-Phthalaldehyds mit Glykokoll (Zimmermann-Reaktion) wird aber von den heterocyclischen *o*-Dialdehyden nicht gegeben. Da über die Konstitution der farbigen Reaktionsprodukte zwischen *o*-Phthalaldehyd und Ammoniak bzw. Glykokoll nichts bekannt ist, vermögen wir nicht zu sagen, warum die heterocyclischen *o*-Dialdehyde diese Farbreaktionen nicht geben.

### Beschreibung der Versuche.

Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetal (I)<sup>4)</sup>: In eine aus 70 g Magnesium, 320 g Äthylbromid und 2 l absol. Äther unter Rühren hergestellte Grignard-Lösung wird 24 Stdn. ein gereinigter Acetylen-Strom

<sup>9)</sup> A. 262, 294 [1881].

<sup>10)</sup> Fuchsin-Schweflige Säure: H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittl. organ. Verbindungen, Berlin 1931, S. 448. <sup>11)</sup> Legalsche Probe, wie 9), S. 446.

<sup>12)</sup> Tollens' Reaktion, wie 9), S. 447. <sup>13)</sup> Thiele u. Winter, A. 311, 360 [1900].

<sup>14)</sup> Zimmermann, Ztschr. physiol. Chem. 189, 4 [1930].

geleitet. Die metallorganische Verbindung scheidet sich als dunkles Öl ab, welches nach dem Dekantieren des Äthers in eine Lösung von 450 g *o*-Ameisensäureester in 500 ccm Benzol gegossen wird. Beim Umrühren erstarrt alles zu einem körnigen weißen Brei, der sich leicht zerstoßen läßt. Unter Rückfluß und Rühren wird die Reaktionsmasse im Ölbad 5 Stdn. gekocht, wobei sich ein schwarzer Kuchen im Kolben festsetzt. Ohne Rühren wird dann weitere 48 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wird die feste Masse in kleine Stücke zerkleinert und, wie von A. Wohl angegeben, mit Ammoniumacetat zersetzt und aufgearbeitet. Ausb. 205 g (70% d. Th.). Schmilzt frisch destilliert bei 18—19°. Es empfiehlt sich, das Acetal möglichst bald weiter zu verarbeiten, auch wenn es mit Piperidin stabilisiert ist.

Pyrazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (II, R=H): 20.6 g I in 30 ccm Äther werden zu einer getrockneten Diazomethan-Lösung gegeben, die aus 22 g Nitrosomethylharnstoff hergestellt ist. Die Lösung wird bei 20° 8 Tage im Dunkeln aufbewahrt, dann eingedampft und das dunkelgelbe Öl destilliert. Nach einem Vorlauf von 2.4 g geht die Hauptmenge bei 134—139° (0.01 mm) über. Zur Analyse wurde nochmals destilliert. Sdp.<sub>0.01</sub> 137—138°. Klares, schwerflüssiges Öl, das auf der Zunge brennt. Ausb. 24.5 g (84% d. Th.).

$C_{13}H_{24}O_4N_2$  (272.3). Ber. C 57.33, H 8.88, N 10.29.  
Gef. „ 57.61, „ 9.02, „ 10.63.

Pyrazoldialdehyd-(4.5) (III, R=H): 11 g Pyrazoldialdehyd-bis-diäthylacetal werden mit 40 ccm 0.5-*n*.  $H_2SO_4$  10 Min. unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 2 Min. beginnen in dem Öl Krystalle aufzutreten, die sich schnell vermehren. Nach 2 Stdn. (Eisschrank) wird abgeseugt. Ausb. 7.2 g (98% d. Th.). Zur Analyse wird 2-mal aus Pyridin-Wasser (1:1) umkrystallisiert. Farblose, kurze, schmale Prismen vom Schmp. 203—205° (Berl, Zers. u. Braunfärbung).

$C_8H_{10}N_2O_2$  (124.0). Ber. C 48.39, H 3.23, N 22.38.  
Gef. „ 48.19, „ 3.34, „ 22.39.

3-Carbäthoxy-pyrazol-(4.5)-dialdehyd-bis-diäthylacetal (II, R=CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): 7 g I, 5 g Diazoessigester und 5 ccm absol. Alkohol wurden 24 Stdn. im Rohr auf 80° erwärmt. Dann wurde bei 12 mm auf dem Wasserbad abgedampft und das dunkelrote Öl bei 1 mm so destilliert, daß die Ölbad-Temp. 130° nicht überstieg. Der Vorlauf (Ausgangsmaterial) wog 3.6 g, der Rückstand 7.5 g (60% d. Th.). Eine andere Probe zersetzte sich bei der Destillation ohne überzugehen bei etwa 200° (Luftbadtemp.)/1 mm, unter Verharzung. Das rohe Acetal bildete kein Pikrat und kein Pikrolonat.

3-Carbäthoxy-pyrazol-(4.5)-dialdehyd (III, R=CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): 7.5 g des rohen Acetals werden in 5 ccm Alkohol gelöst, in 20 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen und 15 Min. auf dem Wasserbad unter öfterem Schütteln erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und 24 Stdn. im Eisschrank stengelassen, wobei 2.8 g (65% d. Th.) ausfallen. Zur Analyse wurde 2-mal aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 179—180° unter Braunfärbung u. Zers. (Berl).

$C_8H_8O_4N_2$  (196.14). Ber. C 48.98, H 4.11, N 14.28.  
Gef. „ 49.10, 48.92, „ 4.41, 4.37, „ 14.53.

Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5): 1 g 3-Carbäthoxy-pyrazol-dialdehyd-(4.5) wurde in einer Lösung von 1.2 g KOH in 40 ccm Wasser

suspendiert und tropfenweise mit 1.2 g  $\text{KMnO}_4$  in 40 ccm Wasser unter Rühren versetzt (Mangandioxyd-Abscheidung). Nach 30 Min. wurde erwärmt und filtriert, mit 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eben angesäuert und die wäbr. Lösung im Vak. bis zur Krystallisation des Kaliumsalzes der Tricarbonsäure eingedampft. Nach 12 Stdn. (Eisschrank) wurde filtriert und mit essigsaurer Bleiacetatlösung gefällt. Das Bleisalz wurde gut mit heißem Wasser gewaschen und in verd. Essigsäure mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Aus dem PbS-Filtrat krystallisierte nach vollständigem Eindampfen im Vak. die Pyrazoltricarbonsäure (400 mg) (Schmp. 213—215°) aus. Die Säure stimmt mit der von E. Buchner hergestellten in den Löslichkeitseigenschaften, der Bildung eines schwer löslichen Monokaliumsalzes und der Krystallisation mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (aus  $\text{H}_2\text{O}$ ) überein. Der Schmp. wird von Buchner zu 233° (Zers.) angegeben. Die Differenz im Zersetzungspunkt ( $\text{CO}_2$ -Abspaltung) hängt wahrscheinlich von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (236.1). Ber. C 30.50, H 3.41, N 11.86.  
Gef. „ 30.72, „ 3.43, „ 11.62.

1-Phenyl-triazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (IV,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ): 20 g I, 11.9 g Phenylazid und 2 ccm Alkohol wurden im Rohr 28 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen war der Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Destillation ergab 28.8 g (82% d. Th.) eines hellgelben, schnell erstarrenden Öls vom Sdp.<sub>0,01</sub> 41°. 2-mal aus Benzin 50—75° umkrystallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmp. 59° (Berl.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_3$  (349.40). Ber. C 61.87, H 7.79, N 12.02  
Gef. „ 62.07, „ 7.78, „ 12.27.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) (V,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ): 18 g Phenyl-triazol-diacetal wurden mit einer Lösung von 30 ccm Alkohol und 30 ccm 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter öfterem Umschütteln 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde in 500 ccm Wasser gegossen, der Aldehyd ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sdp.<sub>0,01</sub> 122°. Zähes, hellgelbes Öl, das bald erstarrt. Ausb. 9.5 g (92% d. Th.). Zur Analyse wurde 2-mal aus Benzin (Sdp. 50—75°) umkrystallisiert. Schmp. 107° (Kofler). Der Aldehyd hinterläßt einen sehr brennenden Geschmack auf der Zunge.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  (201.15). Ber. C 59.70, H 3.51, N 20.88.  
Gef. „ 59.70, „ 3.81, „ 20.96.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5): Zu der Suspension von 0.25 g 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) in 20 ccm Wasser und 10 ccm gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wurden 0.25 g  $\text{KMnO}_4$  in 25 ccm Wasser gegeben und unter Rühren auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Mangandioxyd abfiltriert, das Filtrat vorsichtig angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb die Säure krystallisiert zurück. Sie wurde einmal aus 2-n. Salzsäure und einmal aus Äther + Petroläther umkrystallisiert. In kalter 2-n. Soda löste sie sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Schmp. 146—147° ( $\text{CO}_2$ -Entw.). Mischschmp. mit 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Schmp. 148—149°) 147—148°.

1-Benzyl-triazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (IV,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ): 16.4 g I, 10 ccm absol. Alkohol und 10.5 g Benzylazid werden im

Rohr 24 Stdn. auf 90° erhitzt. Die Destillation ergibt nach dem Vertreiben des Alkohols 22.5 g klares, zähes Öl, Sdp.<sub>0.15</sub> 166—167° (78% d. Th.). Das Acetal riecht ganz schwach nach Benzylchlorid, es gibt weder ein Pikrat noch ein Pikrylonat.

$C_{19}H_{29}O_4N_3$  (363.42). Ber. C 62.79, H 8.05, N 11.55.  
Gef. „ 62.97, „ 8.14, „ 11.71.

1-Benzyl-triazol-dialdehyd-(4.5) (V, R=CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 14 g Benzyl-triazolacetal in 30 ccm Alkohol und in 30 ccm 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. werden 20 Min. unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, danach mit 80 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wird im Kugelrohr destilliert (Sdp.<sub>0.01</sub> 120° Luftbad). Ausb. 7.9 g (95% d. Th.). Der Aldehyd erstarrt beim Reiben und wird aus Benzol (Sdp. 50—75°) umkristallisiert. Zu Rosetten vereinte Nadeln. Schmp. 89° (Kofler).

$C_{11}H_9O_2N_3$  (215.18). Ber. C 61.40, H 4.21, N 19.52.  
Gef. „ 61.91, „ 4.15, „ 19.73, 19.57 (Mikro-D.).

n-Hexylazid: 30 g Hexylbromid (Sdp.<sub>761</sub> 156—158°), 15 g Natriumazid<sup>15)</sup>, 150 ccm Methanol und 20 ccm Wasser wurden im Rohr unter Schütteln 6 Stdn. auf 90° erhitzt. Es wurde ausgeäthert, die äther. Schicht 3-mal mit Calciumchloridlösung gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> 24 Stdn. getrocknet. Sdp.<sub>758</sub> 156—157°, Ausb. 12 g (50% d. Th.), n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4325.

$C_6H_{13}N_3$  (127.1). Ber. C 56.65, H 10.31, N 33.04.  
Gef. „ 57.10, „ 10.47, „ 33.42.

1-n-Hexyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (IV, R=n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>): 7.5 g Hexylazid, 12 g I und 2 ccm Alkohol werden 43 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die Destillation ergab beim Sdp.<sub>0.08</sub> 145° ein farbloses Öl, Ausb. 18.8 g (90% d. Th.), n<sub>D</sub><sup>21</sup>: 1.4571.

$C_{18}H_{35}O_4N_3$  (357.46). Ber. C 60.48, H 9.87, N 11.75.  
Gef. „ 60.51, „ 9.72, „ 12.15 (Mikro-D.).

1-n-Hexyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) (V, R=n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>): 15 g Hexyl-triazolacetal, 20 ccm Alkohol und 30 ccm 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden unter Rühren 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Es wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Sdp.<sub>0.1</sub> 104—106°. Ausb. 8 g (90% d. Th.). n<sub>D</sub><sup>19</sup>: 1.4960.

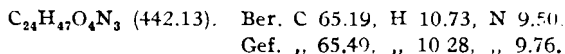
$C_{10}H_{15}O_2N_3$  (209.22). Ber. C 57.40, H 7.23. Gef. C 57.51, H 7.41.

n-Dodecylazid: 29 g n-Joddodecan (Sdp.<sub>3</sub> 107°), 6.5 g Natriumazid<sup>15)</sup>, 300 ccm Methanol und 50 ccm Wasser werden 8 Stdn. bei 90° im Bombenrohr geschüttelt. Nachdem der größte Teil des Alkohols im Vak. abgedampft ist, wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, 3-mal mit konz. CaCl<sub>2</sub>-Lösung gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> 25 Stdn. getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das bei einem Sdp.<sub>2</sub> 98° farblos übergeht. 17 g (80% d. Th.). n<sub>D</sub><sup>19</sup>: 1.4552.

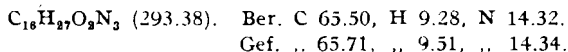
$C_{12}H_{25}N_3$  (211.32). Ber. C 68.20, H 11.93, N 19.87.  
Gef. „ 68.64, „ 11.63, „ 20.12.

<sup>15)</sup> M. S. Newman, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 733 [1935]. Käufliches Natriumazid setzt sich nicht mit Alkylhalogeniden um.

1-*n*-Dodecyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5)-bis-diäthylacetal (IV, R=*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>): 13 g I, 13 g Dodecylazid und 2 ccm Alkohol werden im Rohr 43 Stdn. auf 100° erhitzt. Es wurde destilliert. Sdp.<sub>0.01</sub> 184°. Farbloses, leicht bewegliches Öl, Ausb. 21 g (75% d. Th.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4591.



1-*n*-Dodecyl-1.2.3-triazol-dialdehyd-(4.5) (V, R=*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>): 11 g Dodecyl-triazolacetal, 10 ccm Alkohol und 40 ccm 1-*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden unter Rühren 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Waschen und Trocknen des äther. Auszugs wurde der Äther abgedampft und der Aldehyd destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 168°. Beim Stehen im Eisschrank erstarrte das zähe, farblose Öl. Aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 30—32.5°. Ausb. 7.2 g (98% d. Th.).

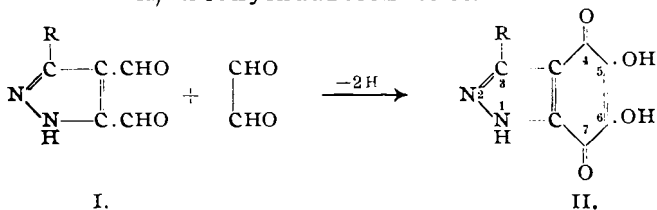


### 123. Friedrich Weygand und Konrad Henkel: Dioxindazol- und Dioxibenzotriazolchinone.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 22. Juni 1943.)

Wir haben geprüft, ob die heterocyclischen *o*-Dialdehyde der Pyrazol- und Triazolreihe<sup>1)</sup> sich mit Glyoxal in ähnlicher Weise wie *o*-Phthalaldehyd unter Dehydrierung zu Dioxychinonen kondensieren lassen<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß das ausnahmslos der Fall ist. Die Bedingungen, unter denen die Reaktion vor sich geht, sind die gleichen, wie sie für die Kondensation von *o*-Phthalaldehyd mit Glyoxal ermittelt worden sind: schwach alkalische Reaktion bei Gegenwart von Cyan-Ionen und Luftsauerstoff.

#### A) Dioxindazolchinone.



Als erster heterocyclischer *o*-Dialdehyd wurde der Pyrazol-dialdehyd-(4.5) (I, R=H) auf seine Kondensationsfähigkeit mit Glyoxal untersucht. Eine Lösung von Glyoxal-natriumbisulfid und etwas Kaliumcyanid in 2-*n*. Soda gab mit Pyrazoldialdehyd in Pyridin + Wasser nach der Aufarbeitung (s.

<sup>1)</sup> K. Henkel u. F. Weygand, B. **76**, 812 [1943].

<sup>2)</sup> F. Weygand, B. **75**, 625 [1942].