

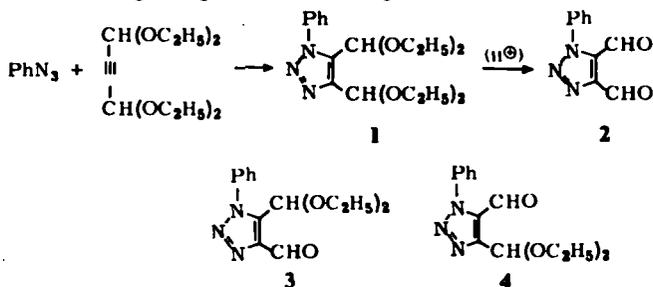
## Notiz über die Darstellung des 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbaldehyds

Werner Winter und Eugen Müller\*

Chemisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 11. Oktober 1973

Bei der „Diin-Reaktion“ mit heterocyclischen aromatischen *o*-Diketodiin-Verbindungen<sup>1,2)</sup> spielen heterocyclische aromatische *o*-Dialdehyde als Ausgangsverbindungen eine wichtige Rolle. In Fortführung der oben zitierten Arbeiten kommt als Ausgangsverbindung der von Weygand und Henkel<sup>3,4)</sup> beschriebene 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbaldehyd (**2**) in Betracht. Die Autoren schlugen folgenden Syntheseweg ein:



Nach den Angaben der Literatur liefert die Hydrolyse des Bis(diäthylacetals) **1** in Äthanol/1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1, 80°C) den *o*-Dialdehyd **2** in einer Ausbeute von 92%.

Bei wiederholter Nacharbeitung dieser Hydrolysevorschrift wurde jedoch ein öliges Produkt erhalten, obwohl die Autoren für den Dialdehyd **2** einen Schmp. von 107°C angeben.

Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung (Kieselgel, Benzol/10% Essigester) des öligen, nicht kristallisierbaren Hydrolyseprodukts zeigt die Anwesenheit von mindestens zwei Verbindungen, die in ihren *R<sub>F</sub>*-Werten den Verbindungen **1** und **2** (Darstellung siehe Arbeitsvorschrift) entsprechen.

Vergleicht man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) des Bisacetals **1** [ $\delta$  = 1.10 ppm (t, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.24 (t, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.20–4.0 (m, CH<sub>2</sub>), 5.84 (s, CH), 5.90 (s, CH), 7.25–7.75 (m, arom. H)] und des Dialdehyds **2** [ $\delta$  = 7.56 ppm (s, arom. H), 10.34 (s, CHO), 10.38 (s, CHO)] mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts nach Weygand [ $\delta$  = 1.0–1.4 ppm (m, CH<sub>3</sub>), 3.3–4.1 (m, CH<sub>2</sub>), 7.56 (s, arom. H), 10.16–10.38 (m, CHO)], so wird ersichtlich, daß keine vollständige Hydrolyse stattgefunden hat.

Da die Aldehydprotonen im Spektrum des Reaktionsprodukts als Multiplett erscheinen, muß ein Gemisch der Verbindungen **2**, **3** und **4** vorliegen.

Daß das Gleichgewicht der Hydrolyse **1** → **2** in Äthanol/1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht vollständig auf der Seite des Dialdehyds liegt, wird auch durch Erhitzen des Dialdehyds **2** in Äthanol/1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewiesen: Man erhält ein öliges Reaktionsprodukt, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nahezu identisch ist mit dem Spektrum des Bisacetal-Hydrolysegemisches nach Weygand.

<sup>1)</sup> E. Müller und W. Winter, Chem. Ber. **105**, 2523 (1972).

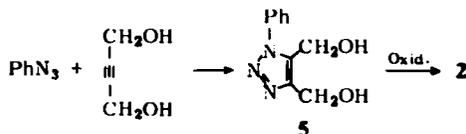
<sup>2)</sup> E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. **761**, 14 (1972).

<sup>3)</sup> K. Henkel und F. Weygand, Ber. Deut. Chem. Ges. **76**, 812 (1943).

<sup>4)</sup> O. Bayer, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. VII/1, S. 115, Thieme, Stuttgart 1954.

Eine vollständige Hydrolyse des Bisacetals **1** zum Dialdehyd **2** gelingt nur dann, wenn man in einem inerten Lösungsmittel den bei der Reaktion gebildeten Äthylalkohol laufend aus dem Gleichgewicht entfernt. Dies wird in fast quantitativer Ausbeute mit einem siedenden Xylol/1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch erreicht.

Wegen der etwas aufwendigen Darstellung des Acetylendicarbaldehyd-bis(diäthylacetals)<sup>5,6)</sup> wurde noch ein anderer Syntheseweg eingeschlagen:



Mit Phenylazid und käuflichem 1,4-Butindiol erhält man 4,5-Bis(hydroxymethyl)-1-phenyl-1,2,3-triazol (**5**)<sup>7)</sup>. Die Oxidation mit Bleitetraacetat<sup>8)</sup>, Selendioxid<sup>9)</sup> und Chromsäureanhydrid<sup>10)</sup> liefert jedoch keinen Dialdehyd **2**. Lediglich mit akt. Mangandioxid<sup>11)</sup> in siedendem Benzol findet eine Oxidation der Hydroxymethylgruppen statt. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion zeigt allerdings, daß eine Hydroxymethylgruppe rasch oxidiert wird und die weitere Oxidation der anderen Hydroxymethylgruppe mit der Zerstörung des Triazolrings parallel läuft. Bei einer Reaktionsdauer von ein bis zwei Stunden können nur ca. 15% Dialdehyd isoliert werden.

### Experimenteller Teil

**1-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbaldehyd (2):** 1 g Triazol-bisacetal **1**<sup>3)</sup> wird in 60 ml Xylol, 2 ml 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 10 ml Wasser unter kräftigem Rühren in einer Destillationsapparatur mit graduierter Vorlage erhitzt. Bei etwa 92–96°C destilliert ein Xylol/Wasser-Gemisch über. Wenn alles Wasser überdestilliert ist und der Kolbeninhalt sich leicht gelb zu färben beginnt, läßt man die xylolische Lösung abkühlen, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält so 580 mg leicht gelblichen, kristallinen Dialdehyd **2** (Ausb. quantit.). Aus Ligroin (90–100°C) gewinnt man farblosen Dialdehyd. Ausb. 520 mg (90%), Schmp. 106–107°C (Lit.<sup>3)</sup> 107°C).

**4,5-Bis(hydroxymethyl)-1-phenyl-1,2,3-triazol<sup>7)</sup> (5):** 14.1 g (0.12 mol) Phenylazid und 8.6 g (0.1 mol) 1,4-Butindiol werden mit 10 ml Benzol 12 h auf 120°C unter Rückfluß erhitzt. Dann werden Benzol und Phenylazid mit Wasserdampf übergetrieben. Der kristalline Rückstand wird aus Wasser (unter Zusatz von Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 15.0 g (73%), Schmp. 161°C (Lit.<sup>7)</sup> 161–162°C).

**2 durch Oxidation von 5 mit akt. Mangandioxid<sup>11)</sup>:** 2.05 g **5** (0.01 mol) werden in 500 ml Benzol mit 100 g akt. Mangandioxid unter Rühren 1 h am Wasserabscheider erhitzt. Man filtriert heiß ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vakuum. Der kristalline Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 300 mg (15%).

<sup>5)</sup> A. Wohl und W. Bernreuther, Liebigs Ann. Chem. **481**, 10 (1930).

<sup>6)</sup> C. Schöpf und W. Arnold, Liebigs Ann. Chem. **558**, 116 (1947).

<sup>7)</sup> E. Mugnaini und P. Grünanger, Atti Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. Fis., Mat. Nat. **14**, 278 (1953).

<sup>8)</sup> R. E. Partch, Tetrahedron Lett. **1964**, 3071.

<sup>9)</sup> F. Weygand, K. G. Kinkel und D. Tietjen, Chem. Ber. **83**, 394 (1950).

<sup>10)</sup> J. R. Holum, J. Org. Chem. **26**, 4814 (1961).

<sup>11)</sup> J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, J. Chem. Soc. **1952**, 1094; J. M. Goldman, J. Org. Chem. **34**, 1979 (1969).