

# Beiträge zur Kenntnis der Osotriazolbildung

Von GÜNTER HENSEKE und GERHARD MÜLLER<sup>1)</sup>

## Inhaltsübersicht

Es werden Bis-hydrazone des Methylglyoxals beschrieben, die in ihrem Molekül zwei verschiedenartige Hydrazinreste enthalten. Durch Umsetzung dieser „Mischosazone“ mit Kupfersulfat zu Osotriazolen wird der Einfluß der Hydrazongruppierungen auf den Verlauf dieser Reaktion untersucht.

---

Von H. EL KHADEM<sup>2)</sup> wurden erstmalig Mischosazone der Zucker mit Kupfersulfat zu Osotriazolen umgesetzt. Diese Untersuchungen zeigten, daß ein Wasserstoffatom an einem der  $\alpha$ -N-Atome der Hydrazinreste vorhanden sein muß. Osazone mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazingruppen, wie das D-Fructosemethylphenylosazon, reagieren mit Kupfersulfat in anderer Weise. Später wurden Mischosazone beschrieben<sup>3)</sup>, die neben Arylhydrazinresten auch aliphatische Hydrazinabkömmlinge im Molekül enthalten. Obwohl diese Osazone den von H. EL KHADEM geforderten Bedingungen entsprechen, findet mit Kupfersulfat keine Umsetzung zu Osotriazolen statt. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die gemischten Bis-hydrazone einfacher  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen auf ihr Verhalten bei der Einwirkung von Kupfersulfat zu untersuchen.

## I. Darstellung und Eigenschaften gemischter Bis-hydrazone des Methylglyoxals

Die strukturelle Verwandtschaft der gemischten Bis-hydrazone des Methylglyoxals mit den Mischosazonen der Zucker ließ die Abkömmlinge des Methylglyoxals als besonders geeignete Modellsubstanzen erscheinen, um einen Einblick in den Verlauf der Osotriazolbildung bei Anwesenheit zweier verschiedener Hydrazinreste zu erhalten.

---

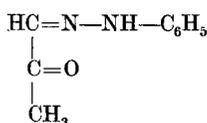
<sup>1)</sup> Vgl. GERHARD MÜLLER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1957.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] **1953**, 3452; zur Konstitution der Mischosazone vgl. Fußnote 6.

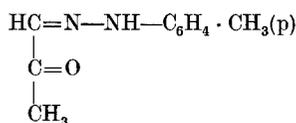
<sup>3)</sup> G. HENSEKE u. H.-J. BINTE, Chem. Ber. **88**, 1172 (1955); G. HENSEKE u. M. WINTER, Chem. Ber. **89**, 956 (1956).

In der Literatur sind bereits das Methylglyoxal-1-acetylphenylhydrazon-2-phenylhydrazon<sup>4)</sup> und das Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon<sup>5)</sup> beschrieben. Wir haben zur Darstellung weiterer gemischter Bis-hydrzone das Methylglyoxal-1-phenylhydrazon (I), das Methylglyoxal-1-[p-tolylhydrazon] (II) und das Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon (III) mit primären und asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen zu gemischten Bis-hydrzonen kondensiert.

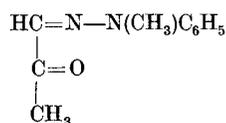
Interessant ist ein Vergleich des chemischen Verhaltens der Verbindungen I, II und III mit entsprechenden Osonhydrazonen. Die Erfahrungen in der Zuckerchemie lehren, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von asymmetrisch disubstituierten und primären Hydrazinen auf Zucker oder Osone der asymmetrisch disubstituierte Hydrazinrest stets mit der Aldehydgruppe kondensiert, während die primären Hydrazine die Ketogruppe besetzen. Mischosazone der Zucker, die einen asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest am C-Atom 2 der Zuckerkette tragen, sind deshalb bis heute nicht bekannt<sup>6)</sup>. Das auswählende Reaktionsvermögen der Aldehyd- und Ketogruppen wird besonders deutlich, wenn man auf Zuckerarylhydrazone, die einen primären Hydrazinrest im Molekül enthalten, disubstituierte Hydrazine einwirken läßt. Im Laufe der Reaktion wandert die primäre Arylhydrazinbase an die Ketogruppe, während das disubstituierte Hydrazin mit der Aldehydgruppe reagiert.



I



II



III

Das Verhalten einfacher Dicarbonylverbindungen ist in einigen Punkten ähnlich. Bereits H. P. DEN OTTER<sup>7)</sup> konnte zeigen, daß bei der Einwirkung eines Gemisches primärer und asymmetrisch disubstituierter Hydrazine auf Methylglyoxal der asymmetrisch disubstituierte Hydrazinrest von der Aldehydgruppe gebunden wird. Läßt man dagegen auf die Monohydrzone I und II asymmetrisch disubstituierte Hydrazinreste einwirken, so findet unter den angewandten Bedingungen eine relativ langsame Kondensation<sup>8)</sup> mit der Ketogruppe ohne Austausch statt.

4) F. R. JAPP u. F. KLINGEMANN, Liebigs Ann. Chem. **247**, 200 (1888).

5) AUDEN, Dissertation Univ. Tübingen 1897, S. 24; vgl. BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. XV, S. 157.

6) G. HENSEKE u. M. BAUTZE, Chem. Ber. **88**, 62 (1955).

7) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 427 (1938).

8) J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2170 (1908).

Man erhält gemischte Bis-hydrazone, die den asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest an der Ketogruppe tragen und damit dem in der Zuckerchemie unbekanntem „Osazontyp B“ entsprechen. Über die wichtigsten Eigenschaften der auf diesem Wege dargestellten Bis-hydrazone unterrichtet Tab. 1.

Wesentlich schneller reagieren allerdings primäre aromatische, heterocyclische<sup>9)10)</sup> und aliphatische<sup>10)</sup> Hydrazine mit den Verbindungen I, II und III (vgl. Tab. 2 und 3). Das gilt besonders für das o-Nitro-phenylhydrazin und o-Brom-p-tolylhydrazin, die mit den Verbindungen I und II spontan zu den gemischten Bis-hydrazonen reagieren. Von den in Tab. 2 genannten Bis-hydrazonen zeichnet sich das Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[o-nitro-phenylhydrazon] (IV h) durch seine intensive violettrote Farbe aus, die auf Chelatbeziehungen entsprechend Formel VII zurückzuführen ist.

Alle bisher beschriebenen Bis-hydrazone unterscheiden sich durch die Hydrazongruppierungen.

Wir haben deshalb noch andere  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen eingesetzt, zumal durch die Untersuchungen von G. HENSEKE und H. DALIBOR<sup>11)</sup> einige gemischte Bis-hydrazone des Benzils (VIII em, VIII eo) zugänglich geworden sind. Als Abkömmling des Phenylglyoxals konnte schließlich das Phenylglyoxal-bis-p-tolylhydrazon (IX) dargestellt werden.

## II. Darstellung der Osotriazole

Bei den Bis-phenylhydrazonen einfacher  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen erfolgt unter der Einwirkung von Kupfersulfat die Abspaltung von Arylamin zum Osotriazol statistisch aus beiden Hydrazinresten<sup>12)</sup>. Mischosazone, die einen asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest enthalten, können dagegen nur unter Abspaltung eines sekundären Amins<sup>2)</sup> zum Osotriazol reagieren.

Erhitzt man in Analogie zu der Arbeitsweise von J. L. RIEBSOMER und D. A. STAUFFER<sup>13)</sup> die in Isopropanol oder Dioxan gelösten Bis-hydrazone IV b, IV c und IV d mit einer wäßrigen Kupfersulfatlösung, so erhält man erwartungsgemäß das ölige 2-Phenyl-5-methyl-1, 2, 3-tri-

<sup>9)</sup> H. BEYER, H. HÖHN u. W. LÄSSIG, Chem. Ber. **85**, 1122 (1952); H. BEYER, G. HENSEKE u. W. LIEBENOW, Chem. Ber. **86**, 10 (1953).

<sup>10)</sup> G. HENSEKE u. U. KRÜGER, Chem. Ber. **88**, 1642 (1955).

<sup>11)</sup> Chem. Ber. **88**, 521 (1955); vgl. H. DALIBOR, Diplomarb. Univ. Greifswald.

<sup>12)</sup> F. WEYGAND, H. GRIESEBACH, K. O. KIRCHNER u. M. HASELHORST, Chem. Ber. **88**, 487 (1955).

<sup>13)</sup> J. org. Chemistry **16**, 1643 (1951).

Tabelle 1  
1-Arylhydrazon-2-[N-ary(alkyl)-phenylhydrazone) des Methylglyoxals

Verbindung	Schmp. °C	Kristallform	Ausbeute in % d. Th.	Formel Mol-Gew.	C	H	N
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon (IV a) <sup>b</sup>	122	gelbe Stäbchen aus Alkohol	86	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> (266,3)	ber. 72,15 gef. 71,97	6,81 6,74	21,04 20,87
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-äthylphenylhydrazon (IV b)	84	gelbe Stäbchen aus 50proz. Alkohol	60	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (280,4)	ber. 72,82 gef. 72,79	7,19 7,29	19,99 19,90
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-diphenylhydrazon (IV c)	164	gelbe Nadeln aus Alkohol	88	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (328,4)	ber. 76,80 gef. 76,75	6,14 6,03	17,06 17,25
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-benzylphenylhydrazon (IV d)	160	bläugelbe Tafeln aus Alkohol	61	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> (342,4)	ber. 77,16 gef. 77,33	6,48 6,21	16,36 16,26
Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]diphenylhydrazon (V a)	97	gelbe Nadeln aus 80proz. Alkohol	60	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (280,4)	ber. 72,83 gef. 72,76	7,19 6,98	19,99 20,26
Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]diphenylhydrazon (V b)	100	gelbe Stäbchen bzw. Quader aus verd. Methanol	61	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> (294,4)	ber. 73,43 gef. 73,32	7,53 7,75	
Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]diphenylhydrazon (V c)	179	gelbe Nadeln aus viel Alkohol	98	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> (342,2)	ber. 77,16 gef. 77,50	6,48 6,32	
Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]benzylphenylhydrazon (V d)	152	gelbe Nadeln aus Alkohol	60	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (356,5)	ber. 77,49 gef. 77,63	6,79 6,88	

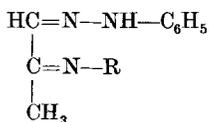
Tabelle 2  
Methylglyoxal-bis-hydrazone mit verschiedenartigen primären Hydrazinresten

Verbindung	Schmp. °C	Kristallform	Ausbeute in % d. Th.	Formel Mol.-Gew.	Analysenwerte
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[o-nitro-phenylhydrazon] (IVh)	178	violettrote Nadeln aus Pyridin/Wasser	80	$C_{15}H_{15}N_5O_2$ (297,3)	ber. C 60,59 H 5,09 N 23,56 gef. C 60,89 H 5,06 N 23,85
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[o-brom-p-tolylhydrazon] (IVi)	151	blaßgelbe Nadelchen aus Äthanol	71	$C_{16}H_{17}N_4Br$ (345,3)	ber. C 55,66 H 4,96 Br 23,15 gef. C 55,68 H 4,84 Br 23,61
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon (IVk)	181	gelbe Nadelchen aus 50proz. Äthanol	95	$C_{10}H_{12}N_3S$ (235,2)	ber. S 13,61 N 29,78 gef. S 13,73 N 29,94
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')-hydrazon] (IVl)	178—179	silbern glänzende Blättchen aus Pyridin/Wasser	96	$C_{18}H_{17}N_3S$ (335,4)	ber. S 9,54 N 20,88 gef. S 9,43 N 20,53
Methylglyoxal-1-[p-tolylhydrazon]-2-thiosemicarbazon (V k)	176	gelbe Stäbchen aus Methanol	99	$C_{11}H_{15}N_3S$ (249,3)	ber. S 12,84 N 28,09 gef. S 12,78 N 28,24
Methylglyoxal-1-[p-tolylhydrazon]-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')-hydrazon] (VI)	218—219	silbergraue Blättchen Pyridin/Methanol	90	$C_{19}H_{19}N_3S$ (349,4)	ber. S 9,16 N 20,04 gef. S 9,25 N 20,12

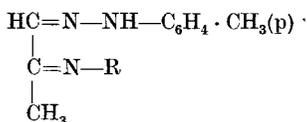
Tabelle 3  
Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-arylhydrazone

Verbindung	Schmp. °C	Kristallform	Ausbeute in % d. Th.	Formel Mol-Gew.	Analysenwerte			
					C	H	N	
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-phenylhydrazon (VIe) <sup>4)</sup>	152	gelbe Nadeln aus Äthanol	98					
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-[p-tolyldiazon] (VI f)	137	gelbe Blättchen aus Äthanol	84	$C_{17}H_{20}N_4$ (280,2)	ber. 72,82 gef. 72,93	7,19 7,00	19,99 20,13	
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-[p-nitro-phenyl- hydrazon] (VI g)	211	rote Nadeln aus 60proz. Äthanol	96	$C_{16}H_{17}N_5O_2$ (311,2)	ber. 61,72 gef. 61,47	5,50 5,49	22,50 22,68	
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-[o-nitro-phenylhydr- azon (VI h)	201	violettrote Nadeln aus Pyridin	99	$C_{16}H_{17}N_4O_2$ (311,2)	ber. 61,72 gef. 61,69	5,50 5,33	22,50 22,26	
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-[o-brom-p-tolyl- hydrazon] (VI i)	139	gelbe Nadelchen aus Methanol	83	$C_{17}H_{19}N_4Br$ (359,1)	ber. 56,83 gef. 57,11	5,33 5,21		Br 22,25 Br 22,23
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-thiosemicarbazon (VI k)	200	blaugelbe Stäbchen aus viel Methanol	99	$C_{11}H_{16}N_6S$ (249,2)	ber. 53,00 gef. 52,98	6,07 5,97	28,10 28,09	
Methylglyoxal-1-methylphenyl- hydrazon-2-[4'-phenyl-thiazolyl- (2')-hydrazon] (VI l)	185	silbergraue Blättchen aus Pyridin/Metha- nol	91	$C_{19}H_{19}N_6S$ (349,3)	ber. gef.		20,05 19,97	S 9,16 S 9,10

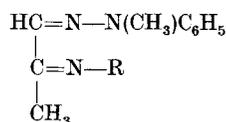
azol (X adf)<sup>14</sup>). In gleicher Weise bilden die gemischten Bis-hydrazone des Methylglyoxals Va, Vb, Vd und VI f das bisher nicht bekannte 2-p-Tolyl-5-methyl-1,2,3-triazol (X bdf). Diese Verbindung stellt ein stark lichtbrechendes, gelbes Öl dar, das unter langsamer Zersetzung bei 266–267° siedet und einen eigentümlichen aminartigen Geruch aufweist. Ein öliges strukturisomeres o-Tolylderivat wurde bereits früher



IV



V



VI

beschrieben<sup>15</sup>). Aus dem in o-Stellung substituierten Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[o-brom-p-tolylhydrazon] (IV i) konnte nur das Osotriazol X adf erhalten werden, obwohl auch die Verbindung X bdf entstehen könnte. Ein bromsubstituiertes Osotriazol war nicht zu erwarten, da nach den Erfahrungen von H. EL KHADEM und Mitarb.<sup>16</sup>) unter den angewandten Bedingungen eine Eliminierung des Halogens eintritt. Die bevorzugte Abspaltung des kernsubstituierten Arylamins läßt sich durch den –E-Effekt des o-ständigen Bromatoms und der p-ständigen Methylgruppe deuten. Der hierdurch auftretende Elektronenschub wirkt auf das  $\alpha$ -Stickstoffatom negativierend, so daß dieses leicht ein Proton aufnehmen kann. Aus Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-(nitrophenylhydrazon] (IV h) konnte kein Osotriazol erhalten werden, da der + E-Effekt der Nitrogruppe einer Abspaltung von o-Nitranilin entgegenwirkt und eine Eliminierung von Anilin durch die Chelatbeziehung entsprechend Formel VII verhindert wird<sup>17</sup>). Dagegen gelingt die Osotriazolbildung zu dem bereits beschriebenen<sup>13</sup>)<sup>18</sup>) X cdf aus dem Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[p-nitro-phenylhydrazon] (VI g) ohne Schwierigkeiten.

Bei den Bis-hydrazone des Benzils und Phenylglyoxals ist das Gelingen der Osotriazolreaktion in noch stärkerem Maße vom verwendeten

<sup>14</sup>) H. v. PECHMANN, A. JONAS u. O. BALTZER, Liebigs Ann. Chem. **262**, 265 (1891); vgl. A. JONAS, Dissertation Univ. Erlangen 1891; G. PONZIO, Gazz. chim. ital. **29**, 285 (1899).

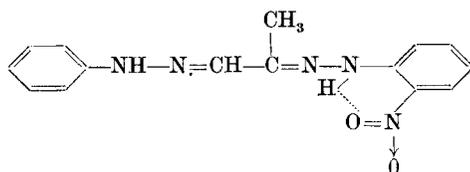
<sup>15</sup>) F. D. CHATTAWAY, F. L. GARTON u. G. D. PARKES, J. chem. Soc. [London] **125**, 1988 (1924).

<sup>16</sup>) H. EL KHADEM, ZAKI M. EL-SHAFEI u. M. H. MESHREKI, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2957.

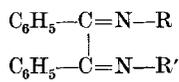
<sup>17</sup>) G. ZEMPLEN, L. MESTER, A. MESSMER u. A. MAJOR, Acta chim. Sci. Hung. **7**, 455 (1955); vgl. auch G. HENSEKE u. M. WINTER, Chem. Ber. **93**, 45 (1960).

<sup>18</sup>) G. PONZIO, Gazz. chim. ital. **29**, 285 (1899).

Lösungsmittel abhängig. Als brauchbar hat sich in den meisten Fällen das Dioxan erwiesen. Es besitzt auch während des Zutropfens der Kupfersulfatlösung ein genügend hohes Lösungsvermögen. Auf diesem Wege gelingt die Darstellung des 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazols (X aeg) aus

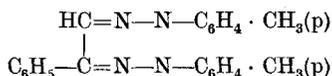


VII



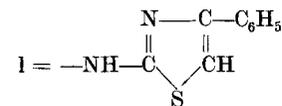
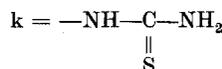
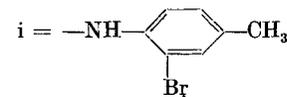
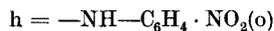
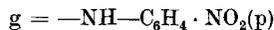
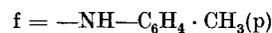
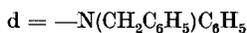
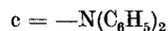
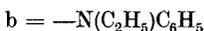
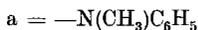
VIII

Benzil-phenylhydrazon-methylphenylhydrazon (VIII em) und Benzil-phenylhydrazon-diphenylhydrazon (VIII eo). Wesentlich langsamer reagiert das in Dioxan gelöste Phenylglyoxal-bis-[p-tolylhydrazon] (IX) zum bisher nicht beschriebenen 2-p-Tolyl-5-phenyl-1,2,3-triazol (X bdg).

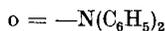
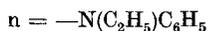
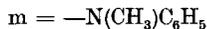


IX

R=a-l



R'=m-p



Unter gleichen Bedingungen wird aus dem Benzil-phenylhydrazon-benzylphenylhydrazon (VIII ep) kein Osotriazol erhalten. Als Ursache hierfür können sterische Effekte in Erwägung gezogen werden, wie sie durch



Nadeln kristallisierender „Thiazolblau-Farbstoff“ isoliert<sup>23)</sup>, dem auf Grund einer eindeutigen Synthese aus 1,4-Diphenyl-2,3-dibrom-butan-dion-(1,4) und Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-thiosemicarbazon (VI k) die Konstitution XII zukommt. Darüber wird später berichtet.

### Beschreibung der Versuche

#### Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon (IV a)

1,62 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-phenylhydrazon (I) werden in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 1,2 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> (0,03 Mol) Eisessig 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Im Kühlschrank kristallisieren 2,3 g der Substanz analyserein.

#### Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-äthylphenylhydrazon (IV b)

1,62 g (0,01 Mol) I werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 1,5 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Äthylphenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach mehreren Tagen kristallisieren 1,7 g.

#### Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-diphenylhydrazon (IV c)

1,62 g (0,01 Mol) I werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 1,9 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Diphenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Kristallisation beginnt bereits nach 1 Stunde. Ausbeute 2,9 g.

#### Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-benzylphenylhydrazon (IV d)

3,2 g (0,02 Mol) I werden in 40 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 4 g (0,02 Mol)  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin und 3,6 cm<sup>3</sup> (0,06 Mol) Eisessig 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Im Kühlschrank scheidet sich das Reaktionsprodukt als zähes Harz ab, das unter eiskaltem Methanol bis zur Kristallisation geknetet wird. Ausbeute 4,3 g.

#### Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-methylphenylhydrazon (Va)

1,76 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon] (II) werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 2 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> (0,03 Mol) Eisessig 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Kristallisation beginnt nach 3 Stunden und wird durch Kühlung vervollständigt. Ausbeute 1,9 g.

#### Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-äthylphenylhydrazon (V b)

3,52 g (0,02 Mol) II werden in 40 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 3 g (0,02 Mol)  $\alpha$ -Äthylphenylhydrazin und 3,6 cm<sup>3</sup> (0,06 Mol) Eisessig 5 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man engt im Vakuum ein und läßt den Rückstand mehrere Tage bei -3° stehen. Der feste Bodenkörper erstarrt unter Äther kristallin. Ausbeute 3,6 g.

<sup>23)</sup> H. BEYER, C. F. KRÖGER, G. BERG, CH. BISCHOFF u. M. ZANDER, Chem. Ber. **89**, 2230 (1956).

**Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-diphenylhydrazon (V c)**

1,76 g (0,01 Mol) II werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 1,84 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Diphenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> (0,03 Mol) Eisessig 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Kristallisation setzt sofort ein. Ausbeute 3,35 g.

**Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-benzylphenylhydrazon (V d)**

1,76 g (0,01 Mol) II werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 2 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisieren 2,4 g des Bis-hydrazons.

**Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[o-nitro-phenylhydrazon] (IV h)**

1,62 g (0,01 Mol) I und 1,53 g (0,01 Mol) o-Nitrophenylhydrazin werden in je 20 cm<sup>3</sup> Äthanol heiß gelöst, zusammengegossen und mit 1,8 cm<sup>3</sup> (0,03 Mol) Eisessig angesäuert. Es kristallisieren 2,4 g des Bis-hydrazons.

**Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[o-brom-p-tolyldiazon] (IV i)**

1,62 g (0,01 Mol) I werden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 2 g (0,01 Mol) o-Brom-p-tolyldiazon und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Es wird einige Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die Kristallisation beginnt. Ausbeute 2,4 g.

**Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon (IV k)**

1,62 g (0,01 Mol) I werden in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol heiß gelöst und mit 1,3 g (0,01 Mol) Thiosemicarbazid-hydrochlorid und 1 cm<sup>3</sup> Eisessig in 20 cm<sup>3</sup> 80proz. Äthanol versetzt. Man erhitzt 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Im Kühlschrank kristallisieren 2,2 g.

**Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')-hydrazon] (IV l)**

Zu einer heißen Lösung von 2,35 g (0,01 Mol) IV k in 200 cm<sup>3</sup> Methanol gibt man 1,98 g (0,01 Mol)  $\omega$ -Bromacetophenon und erhitzt 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad. Bereits nach 1 Minute beginnt die Kristallisation. Ausbeute 3,2 g.

**Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-thiosemicarbazon (V k)**

Man gießt heiße Lösungen von 1,76 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon] (II) in 20 cm<sup>3</sup> Methanol und 1,27 g (0,01 Mol) Thiosemicarbazid-hydrochlorid und 1 cm<sup>3</sup> Eisessig in 30 cm<sup>3</sup> 60proz. Methanol zusammen und erhitzt das Gemisch 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Ausbeute 2,4 g.

**Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')-hydrazon (VI)**

Eine heiße Lösung von 2,5 g (0,01 Mol) V k in 200 cm<sup>3</sup> Methanol wird mit 1,98 g (0,01 Mol)  $\omega$ -Bromacetophenon versetzt und 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung des Bis-hydrazons setzt nach wenigen Minuten ein. Ausbeute 3,15 g.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-phenylhydrazon (VIe)**

1,76 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon (III) werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 1,1 g (0,01 Mol) Phenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Bis-hydrazon VI e scheidet sich bereits während der Reaktion analysenrein ab. Es ist mit dem von F. R. JAPP und F. KLINGEMANN<sup>4)</sup> beschriebenen Produkt identisch.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[p-tolyldiazon] (VI f)**

Man erhitzt 1,76 g (0,01 Mol) III in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol mit 1,22 g (0,01 Mol) p-Tolyldiazon und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad. Ausbeute 2,35 g.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[p-nitro-phenylhydrazon] (VI g)**

1,76 g (0,01 Mol) III werden in 25 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit einer Lösung von 1,53 g (0,01 Mol) p-Nitrophenylhydrazin und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig in 15 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das rote Bis-hydrazon kristallisiert bereits nach wenigen Minuten. Ausbeute 3 g.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[o-nitro-phenylhydrazon] (VI h)**

1,76 g (0,01 Mol) III in 20 cm<sup>3</sup> heißem Methanol werden mit einer Lösung von 1,5 g (0,01 Mol) o-Nitrophenylhydrazin in 20 cm<sup>3</sup> Methanol und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das violette Bis-hydrazon kristallisiert quantitativ aus.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[o-brom-p-tolyldiazon] (VI i)**

1,76 g (0,01 Mol) III in 20 cm<sup>3</sup> heißem Methanol werden mit einer heißen Lösung von 2 g (0,01 Mol) o-Brom-p-tolyldiazon in 10 cm<sup>3</sup> Methanol und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei 3 g des Bishydrazons kristallisieren.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-thiosemicarbazon (VI k)**

1,76 g (0,01 Mol) III werden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und dazu 1,28 g (0,01 Mol) Thiosemicarbazonhydrochlorid in 25 cm<sup>3</sup> 50proz. Methanol und 1 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben. Man erhitzt 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad und läßt über Nacht kristallisieren. Ausbeute 2,47 g.

**Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')-hydrazon] (VI l)**

Eine Lösung von 2,5 g (0,01 Mol) VI k in 200 cm<sup>3</sup> Methanol wird mit 1,98 g (0,01 Mol) o-Bromacetophenon 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Kristallisation von VI l beginnt rasch und wird über Nacht vollständig. Ausbeute 3,2 g.

**Phenylglyoxal-bis-[p-tolyldiazon] (IX)**

1,52 g (0,01 Mol) Phenylglyoxalhydrat werden in 30 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst, mit 2,5 g (0,02 Mol) p-Tolyldiazon und 1,8 cm<sup>3</sup> Eisessig in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt und 4 Stunden

auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man engt auf die Hälfte ein und läßt im Kühlschrank kristallisieren. Ausbeute 2 g (58% d. Th.). Aus Äthanol goldgelbe Nadeln vom Schmp. 131°.

$C_{22}H_{22}N_4$  (342,4) ber.: C 77,16; H 6,48; N 16,36;  
gef.: C 77,01; H 6,25; N 16,33.

### 2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol (X adf)

a) 2,8 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-äthylphenylhydrazon (VI b) werden in 150 cm<sup>3</sup> Isopropanol auf dem UR-Strahler zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 3 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 20 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Man hält 3 Stunden im gelinden Sieden und saugt nach dem Erkalten den kupferhaltigen Rückstand ab. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, der ölige Rückstand in Chloroform aufgenommen, zur Entfernung des Äthylanilins dreimal mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und schließlich mit viel Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird das Osotriazol durch Wasserdampfdestillation gereinigt und mit Äther ausgeschüttelt. Man trocknet mit Calciumchlorid und erhält nach dem Abdampfen des Äthers das Osotriazol als hellgelbes Öl von aminartigem Geruch. Ausbeute 1,05 g (66% d. Th.).

$C_9H_9N_3$  (159,2) ber.: C 67,90; H 5,70;  
gef.: C 68,03; H 6,03.

b) Aus Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-diphenylhydrazon (IV c) und aus Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-benzylphenylhydrazon (IV d) erhält man unter gleichen Bedingungen X adf in 62 bzw. 57proz. Ausbeute.

c) 3,5 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-(o-brom-p-tolyldiazon) (IV i) werden in 100 cm<sup>3</sup> Isopropanol auf dem UR-Strahler innerhalb von zwei Stunden mit einer Lösung von 5 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 30 cm<sup>3</sup> Wasser tropfenweise versetzt. Man erhitzt weitere 2 Stunden zum Sieden und arbeitet wie beschrieben auf. Ausbeute 45% der Theorie. Die Reaktion erfolgt leichter, wenn man der CuSO<sub>4</sub>-Lösung einige cm<sup>3</sup> 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zusetzt.

$C_9H_9N_3$  (159,9) ber.: C 67,90; H 5,70;  
gef.: C 67,73; H 6,03.

### 2-[p-Tolyl]-5-methyl-1.2.3-triazol (X bdf)

a) 2,8 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-methylphenylhydrazon (V a) werden in 150 cm<sup>3</sup> Dioxan auf dem UR-Strahler zum Sieden erhitzt und im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von 5 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 40 cm<sup>3</sup> Wasser zugetropft. Man hält das Reaktionsgemisch weitere 5 Stunden im Sieden und arbeitet wie beschrieben auf.

Das aminartig riechende Osotriazol wird als ein stark lichtbrechendes Öl erhalten, das bei 266–267° unter langsamer Zersetzung siedet. Ausbeute 1 g. (59% d. Th.).

$C_{10}H_{11}N_3$  (173,2) ber.: C 69,34; H 6,40;  
gef.: C 69,29; H 6,45.

b) 2,9 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-äthylphenylhydrazon (V b), in 150 cm<sup>3</sup> siedendem Isopropanol mit 3 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 30 cm<sup>3</sup> Wasser innerhalb 1 Stunde versetzt, ergaben nach 4stündiger Reaktionsdauer 1,62 g X bdf (90% d. Th.).

gef.: C 69,40; H 6,57.

c) 3,5 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-[p-tolyldiazon]-2-benzylphenylhydrazon (V d) werden in 150 cm<sup>3</sup> Dioxan mit 5 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 40 cm<sup>3</sup> Wasser innerhalb von 2 Stunden versetzt und das Reaktionsgemisch 10–12 Stunden zum Sieden erhitzt. Man gewinnt 1,43 g X bdf (82% d. Th.).

Gef.: C 69,40; H 6,44.

d) Zu 2,8 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[p-tolyldiazon] (VI f) in 150 cm<sup>3</sup> siedendem Dioxan gibt man innerhalb 1 Stunde 4 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 40 cm<sup>3</sup> Wasser und erhält nach 15stündiger Reaktionsdauer 1,54 g X bdf (89% d. Th.).

Gef.: C 69,49; H 6,49.

### 2-[p-Nitrophenyl]-5-methyl-1.2.3-triazol (X cdf)

3,1 g (0,01 Mol) Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[p-nitro-phenylhydrazon] (VI g) werden in 150 cm<sup>3</sup> Dioxan zum Sieden erhitzt und innerhalb von 2 Stunden mit 5 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 40 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach 8stündiger Reaktionsdauer trennt man vom kupferhaltigen Rückstand ab und engt das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne ein. Aus Methanol über Tierkohle gelbbraune Nadeln vom Schmp. 134–135°. Ausbeute 1,29 g (63% d. Th.). Das Auftreten von Nitrobenzol weist auf Nebenreaktionen hin.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (204,2) ber.: C 52,94; H 3,95;  
gef.: C 52,87; H 4,17.

### 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol (X aeg)

a) Eine siedende Lösung von 4,04 g (0,01 Mol) Benzil-phenylhydrazon-methylphenylhydrazon (VIII em) in 200 cm<sup>3</sup> Dioxan wird innerhalb von 2 Stunden mit 4 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 25 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und weitere 2 Stunden erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird vom kupferhaltigen Rückstand getrennt, das Filtrat auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt und die bräunlichen Kristalle des Osotriazols mit kaltem Äthanol gründlich gewaschen. Farblose Nadeln vom Schmp. 120–121°. Ausbeute 2,2 g (75% d. Th.).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (297,3) ber.: N 14,13; gef.: N 14,32.

b) 4,6 g (0,01 Mol) Benzil-phenylhydrazon-diphenylhydrazon (VIII eo) werden, wie unter a) beschrieben, zum Osotriazol X aeg umgesetzt. Ausbeute 2,4 g (76% d. Th.), Schmp. 120–121°.

Ber.: N 14,13; gef.: N 13,99.

### 2-[p-Tolyl]-5-phenyl-1.2.3-triazol (X bdg)

1,8 g (0,005 Mol) Phenylglyoxal-bis-[p-tolyldiazon] (IX) in 100 cm<sup>3</sup> siedendem Dioxan werden im Verlaufe 1 Stunde mit einer Lösung von 4 g CuSO<sub>4</sub> · aq in 40 cm<sup>3</sup> Wasser tropfenweise versetzt und 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum scheiden sich bräunliche Nadeln ab. Man kristallisiert aus Methanol über Tierkohle um. Schmp. 81°. Ausbeute 1,11 g (90% d. Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (235,3) ber.: C 76,57; H 5,57;  
gef.: C 76,74; H 5,36.

**4.4'-Diphenyl-2.2'-dioxo-1.3.3'-bithiazolinyliiden-(5.5')-bis-[methylglyoxal- $\omega,\omega'$ -methylphenylhydrazon-ketazin] (XII)**

1,2 g (0,004 Mol) Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')-hydrazon] (VI 1) werden in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad mit 10 g PbO<sub>2</sub> erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich tiefblau. Man saugt vom Bleischlamm ab, trocknet diesen und extrahiert im Soxhlet mit Chloroform.

Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand ebenfalls mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge (200 cm<sup>3</sup>) werden in 2000 cm<sup>3</sup> Methanol eingegossen. Dabei wird der Farbstoff ausgefällt. Nach mehrmaliger Reinigung erhält man tiefblaue Nadeln mit violetter Oberflächenglanz vom Schmp. oberhalb 220° (Zers.). Löslich in Essigester, Benzol und Chloroform mit leuchtend blauer Farbe.

Man erhält den Farbstoff aus VI 1 auch unter den Bedingungen der Osotriazolreaktion.

Freiberg (Sa.) Institut für organische Chemie an der Bergakademie Freiberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1962.