

Über β -(1,2,3-Triazolyl-4)-acroleine. I

Darstellung von β -(1-Aryl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleinen durch doppelte Pyridinringspaltung

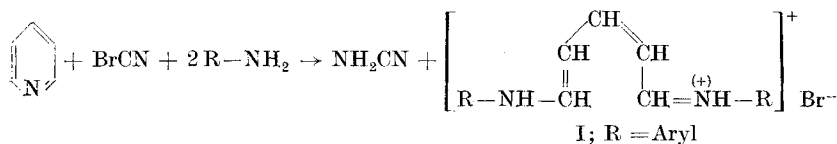
Von W. KÖNIG †, M. COENEN †, W. LORENZ¹⁾, F. BAHR²⁾ und A. BASSL³⁾

Inhaltsübersicht

Durch Einwirkung von Bromcyanlösung und primären aromatischen Aminen auf 3-Acetylamino-pyridin entstehen 2-Acetylamino-1,5-diarylamino-pentamethiniumsalze, die leicht der Wärmespaltung unterliegen und dabei in das eingesetzte Amin und N-Aryl-3-acetylamino-pyridiniumsalze übergehen. Nach saurer Verseifung der Acetylgruppe reagieren letztere mit Nitrit unter den üblichen Diazotierungsbedingungen leicht zu β -(1-Aryl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleinen. Der Mechanismus der letzten Reaktionsstufe wird dargelegt, und es werden Konstitutionsbeweise für die Endprodukte erbracht.

1. Die ZINCKE-KÖNIGSche Pyridinringspaltung

Vor 60 Jahren entdeckten TH. ZINCKE⁴⁾ und W. KÖNIG⁵⁾ unabhängig voneinander die Spaltbarkeit des Pyridinringes. Diese Reaktion, zu deren Auslösung ZINCKE 2,4-Dinitrochlorbenzol und KÖNIG Bromcyan verwendeten, führt in Gegenwart von primären aromatischen Aminen gemäß folgendem Reaktionsschema zu symmetrischen Pentamethinfarbstoffen



Die Umsetzung verläuft, wie oben mit BrCN formuliert, bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen der Ausgangsstoffe mit guten Ausbeuten, vorausgesetzt, daß aromatische Amine hinreichender Basizität eingesetzt werden.

¹⁾ Dissertation TH Dresden 1938.

²⁾ Diplomarbeit TH Dresden 1952; Dissertation TH Dresden 1957.

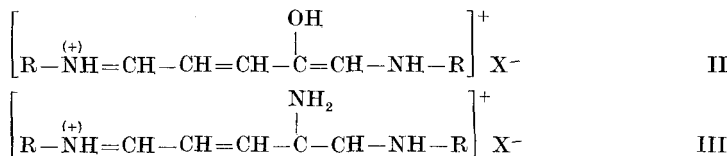
³⁾ Diplomarbeit TH Dresden 1960.

⁴⁾ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. **330**, 361; **333**, 296 (1904); **338**, 107; **339**, 193 (1905); Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3824 (1905).

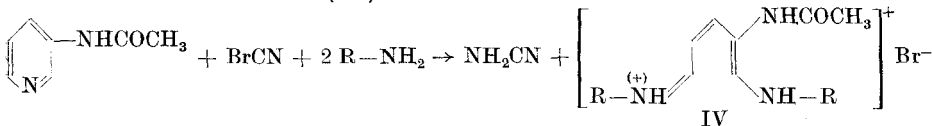
⁵⁾ W. KÖNIG, J. prakt. Chem. (2) **69**, 105; (2) **70**, 19 (1904).

Bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion sei auf eine neuere Arbeit von A. F. WOMPE und N. F. TURITZYNA⁶⁾ verwiesen.

Die vorliegenden Untersuchungen verfolgten ursprünglich das Ziel, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe in der Reihe der Polymethinfarbstoffe aufzuklären, und zwar speziell am Beispiel der beiden folgenden Farbstofftypen:



wobei Farbstoffe des Typs II seit langem bekannt sind⁷⁾. Nicht beschrieben wurden dagegen bisher Verbindungen des Typs III, welche gemäß obigen Schemas aus 3-Aminopyridin, BrCN und primären aromatischen Aminen darstellbar sein sollten. Da jedoch 3-Aminopyridin nicht nur als spaltbare Komponente, sondern gleichzeitig auch als primäres aromatisches Amin in die Reaktion eingehen kann, erhält man auf diesem Wege kein einheitliches Reaktionsprodukt. Um die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe zu unterbinden, geht man daher am besten von 3-Acetylaminopyridin aus. Dieses setzt sich, wie Pyridin selbst, analog dem oben gegebenen Schema um unter Bildung der in 2-Stellung der Methinkette durch eine Acetylaminogruppe substituierten Farbstoffe (IV).



Im Rahmen unserer Arbeiten wurden Farbstoffe der Formel IV mit folgenden Resten R dargestellt: Phenyl, p-Bromphenyl, p-Methoxyphenyl, p-Äthoxyphenyl, p-Dimethylaminophenyl, p-Tolyl, p- und m-Nitrophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, rac. und opt. aktives p-Toluolsulfinylphenyl.

In ihrer Lichtabsorption unterscheiden sich die hier dargestellten Farbstoffe nur wenig von den entsprechenden, in der Methinkette nicht substituierten Verbindungen, im Gegensatz zu den sogenannten Furfurolfarbstoffen (II), deren Absorptionsmaxima deutlich bathochrom verschoben sind⁸⁾. In Lösung neigen die vorliegenden Pentamethinfarbstoffe zur Hydrolyse unter Bildung der Anhydrobasen, begleitet von einem hypsochromen Effekt.

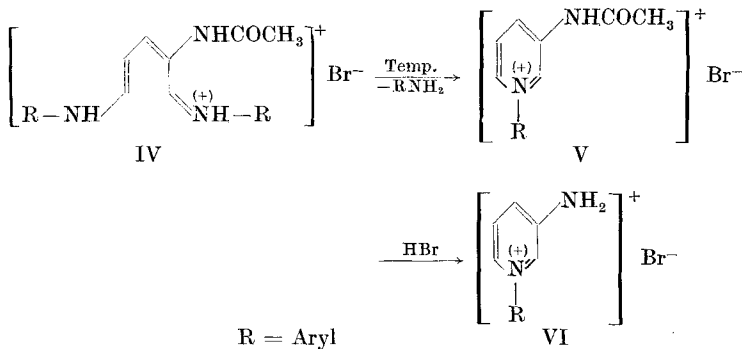
⁶⁾ A. F. WOMPE u. N. F. TURITZYNA, C. 1959, 5427; Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 1017–20 (1957).

⁷⁾ J. STENHOUSE, Liebigs Ann. Chem. 156, 197 (1870); W. DIECKMANN u. L. BECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 4122 (1905); W. KÖNIG, J. prakt. Chem. (2) 72, 555 (1905).

⁸⁾ W. LORENZ, Dissertation TH Dresden 1938.

2. Spaltung der Pentamethinfarbstoffe

Die durch Pyridinringspaltung unter Verwendung primärer aromatischer Amine erhaltenen Pentamethinfarbstoffe sind sehr thermolabil. Sie werden beim Erhitzen für sich allein oder in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, gespalten, wobei N-Arylpyridiniumsalze und das zur Farbstoffbildung eingesetzte Amin entstehen⁹⁾. Somit besitzt man ein einfaches Verfahren, obige Pentamethinfarbstoffe, entsprechend folgendem Schema, in N-Aryl-3-acetylaminopyridiniumsalze (V) umzuwandeln:



Die Spaltung der untersuchten Farbstoffe (IV) verläuft wesentlich leichter als die der unsubstituierten Pentamethinfarbstoffe und ist häufig schon nach wenigen Minuten währendem Kochen der wäßrigen Suspension beendet. Analog dazu ist die thermische Empfindlichkeit der Furfurolfarbstoffe (II) bekannt¹⁰⁾. Wegen der hier dargelegten Spaltungsreaktion muß man in den meisten Fällen auf eine Reinigung der Farbstoffe vom Typ (IV) durch Umkristallisieren verzichten. Dies ist jedoch nicht von Nachteil, da die Produkte infolge ihrer geringen Löslichkeit bereits in hoher Reinheit anfallen.

Die nach dieser Reaktion leicht zugänglichen N-Aryl-3-acetylaminopyridiniumsalze werden in Form farbloser, derber Kristalle erhalten. Die Bromide sind in Wasser und Äthanol leicht löslich. Nach dem Umfällen aus letzterem mittels Äther enthalten sie häufig Kristallalkoholgebunden. Auf direktem Wege sind nach der ZINCKESchen Methode nur solche N-Aryl-3-acetylaminopyridiniumsalze zu gewinnen, deren Arylrest in starkem Maße mit elektrophilen Substituenten besetzt ist, wie die aus 3-Acetylaminopyridin und 2,4-Dinitrochlorbenzol erhaltliche Verbindung.

⁹⁾ W. KÖNIG, J. prakt. Chem. (2) **70**, 31 (1904).

¹⁰⁾ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. **339**, 193 (1905); TH. ZINCKE u. G. MÜHLHAUSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3824 (1905); W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1650 (1905); W. KÖNIG, J. prakt. Chem. (2) **72**, 555 (1905).

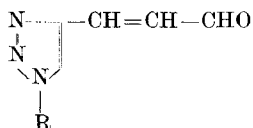
Durch Verseifung der Acetylgruppe gelangt man leicht zu N-Aryl-3-amino-pyridiniumsalzen (VI). Die Reaktion bietet experimentell keinerlei Schwierigkeiten und läßt sich leicht durch Kochen der wäßrigen Lösungen unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure bewerkstelligen. Für die nachfolgend beschriebene Umsetzung ist es jedoch erforderlich, das bei der Spaltung des Pentamethinfarbstoffs mitgebildete aromatische Amin vor der sauren Verseifung durch Ausäthern zu entfernen. Die Pyridiniumsalze vom Typ VI sind meist farblose, zum Teil schwach gelbliche Substanzen, die durchweg gut kristallisierende Pikrate und Perchlorate ergeben. Die Bromide sind in Wasser und Äthanol leicht löslich. Die N-Aryl-3-amino-pyridiniumsalze sowie die acetylierten Verbindungen fluoreszieren fast alle sowohl in Substanz als auch in wäßriger Lösung. So zeigt das N-Phenyl-3-acetylaminopyridiniumbromid im festen Zustand orangefarbene, in wäßriger Lösung himmelblaue Fluoreszenz.

Folgende Pyridiniumsalze vom Typ V und VI mit den nachstehend aufgeführten Resten R wurden von uns hergestellt: Phenyl, p-Bromphenyl, p-Methoxyphenyl, p-Tolyl, m-Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 1- und 2-Naphthyl, sowie VI; R = p-Nitrophenyl.

3. Bildung der β -(1-Aryl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleine

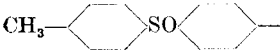
Die freie Aminogruppe in den N-Aryl-3-amino-pyridiniumsalzen besitzen offenbar eine sehr geringe Basizität, denn die Verbindungen sind nicht in der Lage, ein zweites Äquivalent Säure zu binden. Die interessanteste Reaktion dieser Verbindungsklasse ist jedoch ohne Zweifel im Verhalten gegenüber salpetriger Säure zu sehen. Ursprünglich war beabsichtigt, durch Diazotierung und Kupplung mit Aminen oder Phenolen zu neuen Azofarbstoffen zu gelangen. Bei der Einwirkung von Nitritlösung auf das N-Phenyl-3-amino-pyridiniumbromid in stark saurem Medium erhält man nun eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die mit R-Salz jedoch nur relativ geringe Farbstoffbildung erkennen läßt. Nach einiger Zeit, oft schon nach Zusatz von etwa der Hälfte der theoretisch erforderlichen Nitritmenge, scheidet sich aus der vermeintlichen Diazoniumsalzlösung ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab, wobei gleichzeitig die Gelbfärbung der Lösung zurückgeht und die Kupplungsfähigkeit fast restlos verschwindet. Die entstandene Verbindung ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, dagegen leicht löslich in den meisten organischen Solventien außer aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Sie enthält kein ionogen gebundenes Halogen mehr, zeigt dagegen typische Aldehydfunktionen. Aus den Analysenwerten errechnet man ihre Zusammensetzung zu $C_{11}H_9N_3O$, und wie weiter unten noch ausführlicher dargelegt werden soll,

erweist sich die neue Substanz als das β -(1-Phenyl-1, 2, 3-triazolyl-4)-acrolein (VII; R = Phenyl).



VII

Die von uns dargestellten Vertreter der neuen Verbindungsklasse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

R	Habitus	Fp.
Phenyl	zarte, weiße Nadeln	132–133°
p-Bromphenyl	farblose, glänzende breite Nadeln	181–182°
p-Methoxyphenyl	schwach bräunliche Nadeln	196,5°
p-Tolyl	farblose Nadeln	136–138°
p-Nitrophenyl	lange, farblose Nadeln	178–179°
m-Nitrophenyl	lange, farblose Nadeln	180,5°
2, 4-Dinitrophenyl	bräunlich gelbe Nadeln	229–230°
1-Naphthyl	farblose, lange Nadeln	160–162°
2-Naphthyl	gelbe Nadeln	194,5–196°
	warzenförmige Kristalle	142–143°
	schwach bräunliche Nadeln	128–130°
	farblose Nadeln	181–183°
	farblose Kristalle	198–199°
racem.		
opt. aktiv.	breite, glänzende Nadeln	228–229°

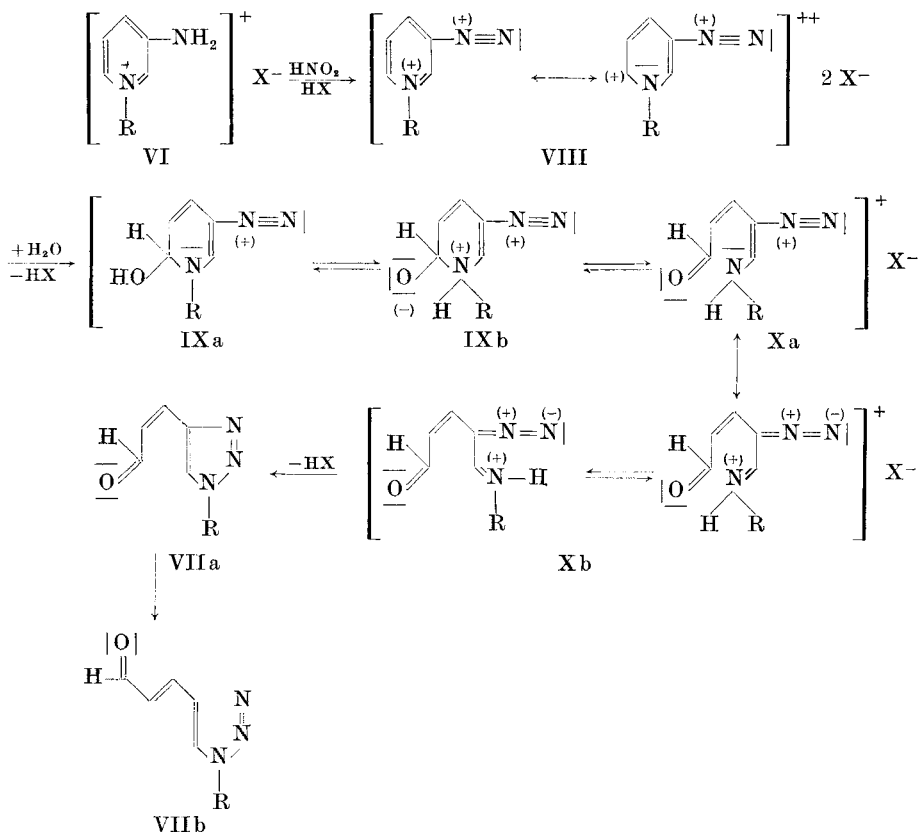
Für die Darstellung der Triazolverbindungen ist es nicht notwendig, die zuvor genannten Zwischenstufen (Pyridiniumsalze) zu isolieren. Es ist vielmehr möglich, ausgehend vom jeweiligen Pentamethinfarbstoff, in einem Zuge Farbstoffspaltung, Verseifung und Diazotierung in wäßriger Lösung vorzunehmen. Auf diese Weise läuft die dreistufige Reaktionsfolge allgemein mit über 70 Prozent Ausbeute ab.

4. Mechanismus der Bildung

Die Bildung der β -(1-Aryl-1, 2, 3-triazolyl-4)-acroleine wird durch das nachstehende Formelschema veranschaulicht.

Die Reaktion verläuft offenbar über die Stufe eines instabilen Diazoniumsalzes (VIII), wie die vorübergehende Kupplungsfähigkeit beweist. Infolge der gegenüber dem Kohlenstoff größeren Elektronegativität des Stickstoffs und des Elektronensogs der Diazoniumgruppe erfolgt eine Positivierung des C-6-Atoms im Pyridinring, so daß sich dort ein Hydroxylion anlagern kann. Die Berechtigung für die Annahme eines derartigen Reaktionsverlaufes trotz

des stark sauren Mediums ergibt sich aus der Tatsache, daß im Falle der N-Alkyl-pyridiniumreihe eine Aufspaltung des Ringes nur in acetatgepufferter Lösung erfolgt, wie in einer späteren Veröffentlichung ausführlicher dargelegt werden soll. Die Spaltung des Pyridinringes führt zu einer Verbind-



ung vom Typ der ZINCKE-Aldehyde, womit die Gelbfärbung der Reaktionslösung erklärt wird. Das System stabilisiert sich schließlich unter Bildung des energiearmen Triazolringes, indem dem Kupplungsbestreben der Diazoniumgruppe nachgegeben wird.

5. Isomerieerscheinungen der β -(1-Aryl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleine

Das β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein (**VII**; R = Phenyl) fällt bei seiner Darstellung zunächst in Form sehr feiner Nadeln vom Fp. 132–133° an, die sich leicht in Äthanol lösen. Durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung oder rascher beim Erhitzen in 50proz. Essigsäure erfolgt eine

irreversible Umwandlung in die schwerer lösliche Form vom Fp. 181–182°, die sich schon in ihrer Kristallform von der ersteren deutlich unterscheidet. Beide Substanzen besitzen die gleiche Zusammensetzung und ergeben identische Derivate. Spektroskopische Messungen stützen die Annahme einer cis-trans-Isomerie infolge der ungesättigten Seitenkette. Demnach bildet sich zunächst die cis-Verbindung (VIIa), die sterisch gewissermaßen noch den aufgespaltenen Pyridinring erkennen läßt. Durch wiederholtes Umkristallisieren kann diese in die stabile trans-Form (VIIb) übergehen. In Übereinstimmung mit den bei Stilben und Zimtsäure¹¹⁾ gefundenen Verhältnissen zeigt das cis- β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein bei gleicher Wellenlänge eine geringere Extinktion des Hauptabsorptionsmaximums als die trans-Form.

cis-Form	Fp. 132–133°	287 nm	log ϵ 4,20,
trans-Form	Fp. 181–182°	287 nm	log ϵ 4,40.

Das Auftreten zweier isomerer Formen wurde bei fast allen hier dargestellten Triazolylacroleinen beobachtet. Die instabile Form zeigt meist keinen scharfen Schmelzpunkt, bedingt durch die teilweise Umwandlung in die trans-Form beim Erhitzen.

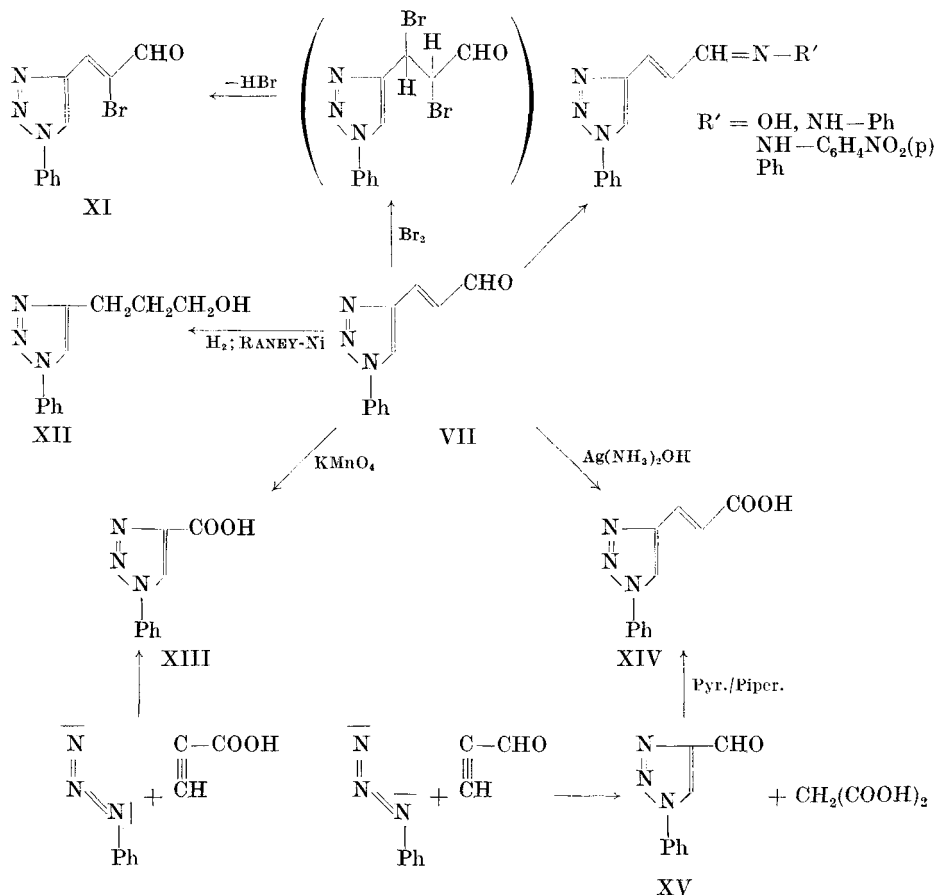
6. Strukturbeweis

Mit den folgenden Ausführungen soll der Strukturbeweis für die von uns gewonnenen β -(1-Aryl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleine erbracht werden. Auf die Aldehydfunktion wurde bereits oben hingewiesen. Es sei hier lediglich noch erwähnt, daß die Grundverbindung in bekannter Weise ein Phenyl- und Nitrophenylhydrazon, Oxim, Azin und Anil ergibt. Über weitere Kondensationsreaktionen an der Carbonylgruppe soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Die Doppelbindung der Seitenkette addiert leicht Brom, wobei allerdings nicht das Dibromaddukt, sondern nur die daraus durch HBr-Abspaltung entstandene Monobromverbindung (XI) erhalten wurde. Hydrierung in Gegenwart von RANEY-Nickel liefert das 1-Phenyl-4-(γ -hydroxypropyl)-1,2,3-triazol (XII). Die Einwirkung einer sauren Permanganatlösung führt unter oxydativer Aufspaltung der Seitenkette zur 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (XIII), die von O. DIMROTH¹²⁾ aus Phenylazid und Propargylsäure schon früher dargestellt wurde. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte erweisen sich auf Grund der Mischschmelzpunkte als identisch. Ammoniakalische Silbernitratlösung oxydiert dagegen nur die Aldehydgruppe unter Erhalt der ungesättigten Seitenkette. Die so gewonnene β -(1-Phenyl-1,2,3-triazol-4)-acrylsäure (XIV) konnte ebenfalls

¹¹⁾ A. SMAKULA u. A. WASSERMANN, Z. phys. Chem. (A) **155**, 353 (1931).

¹²⁾ O. DIMROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1036 (1902).

auf einem zweiten Wege dargestellt werden. Der aus Phenylazid und Propargylaldehyd-diäthylacetal zugängliche 1-Phenyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) (XV)¹³⁾¹⁴⁾ reagiert in Pyridin-Piperidin mit Malonsäure nach Art der DOEB-



nerschen Reaktion (einer Abwandlung der KNOEVENAGEL-Synthese)¹⁵⁾, wobei unter CO_2 -Entwicklung die gleiche Verbindung (XIV) entsteht. Die beiden Präparate erweisen sich an Hand der Mischschmelzpunkte und IR-Spektren als identisch.

Schließlich sei erwähnt, daß O. DIMROTH¹⁶⁾ durch Behandlung der 1-Phenyl-1,2,3-triazolcarbonsäure-(4) (XIII) mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ in den Phenyl-

¹³⁾ R. HÜTTEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1686 (1941).

¹⁴⁾ J. C. SHEEHAN u. C. R. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1209 (1951).

¹⁵⁾ O. DOEBNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2140 (1900); vgl. A. J. VOGEL, Practical org. Chemistry, 3. Aufl., S. 490. Longmans London 1959.

¹⁶⁾ O. DIMROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1046 (1902).

kern eine Nitrogruppe einführen konnte, doch war die genaue Lage derselben seinerzeit nicht bestimmt worden. Das gleiche Nitrierungsprodukt entsteht nun durch Oxydation des β -(1-p-Nitrophenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleins mittels KMnO_4 , während die m-Nitroverbindung abweichende Eigenschaften zeigt.

Experimenteller Teil

Pentamethinfarbstoffe aus 3-Acetylamino-pyridin

1-Anilino-2-acetyl-amino-pentadien-1,3-al-(5)-anil-hydrobromid (IVa; R = Phenyl). 13,6 g (0,1 Mol) 3-Acetyl-amino-pyridin und 18,6 g (0,2 Mol) Anilin werden zusammen in 100 ml Äthanol gelöst. Unter Rühren läßt man allmählich 50 ml einer ätherischen 2N-BrCN-Lösung zutropfen. Die Lösung färbt sich intensiv rot, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Farbstoffs. Den erhaltenen Kristallbrei läßt man noch einige Stunden stehen und saugt dann scharf ab. Man wäscht die Verbindung mehrmals mit Aceton und zuletzt mit Äther. Sie wird durch Auskochen mit Aceton analysenrein erhalten und läßt sich nur unter großen Verlusten umkristallisieren.

Violettrote Nadeln. Fp. 156,5–158°.

Ausbeute: 26 g (67% d. Th.) λ_{max} 500 nm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}$ (386,3) ber.: Br 20,69 N 10,88
gef.: Br 20,66 N 10,88

Nach dem gleichen Verfahren wurden die folgenden Farbstoffe dargestellt:

1-(p-Toluidino)-2-acetyl-amino-pentadien-1,3-al-(5)-p-tolylimid-hydrobromid (IVb; R = p-Tolyl). 21,4 g p-Toluidin, 13,6 g 3-Acetyl-amino-pyridin in 200 ml Äthanol und 50 ml 2N-BrCN-Lösung ergeben 23 g (56% d. Th.) Farbstoff.

Hellrote Nadeln. Fp. 135° (Zers.) λ_{max} 502 nm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}$ (414,3) ber.: N 10,14
gef.: N 10,25

1-(p-Anisidino)-2-acetyl-amino-pentadien-1,3-al-(5)-(p-methoxyanil)-hydrobromid (IVc; R = p-Methoxyphenyl). 3,5 g 3-Acetyl-amino-pyridin, 6,2 g p-Anisidin in 50 ml Äthanol und 13 ml 2N-BrCN-Lösung lieferten 2 g (18% d. Th.) rote, stark verfilzte Nadeln vom Fp. 143–144° (Zers.). λ_{max} 510 nm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}_3$ (446,3) ber.: N 9,42
gef.: N 9,36

1-(p-Phenetidino)-2-acetyl-amino-pentadien-1,3-al-(5)-(p-äthoxyanil)-hydrobromid (IVd; R = p-Äthoxyphenyl). Der Farbstoff entsteht in geringer Ausbeute in Form bläulichroter, stark verfilzter Nadeln vom Fp. 143° (Zers.). λ_{max} 509 nm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrN}_3\text{O}_3$ (490,4) ber.: Br 16,30 N 8,57
gef.: Br 16,17 N 8,49

1-(p-Bromanilino)-2-acetyl-amino-pentadien-1,3-al-(5)-(p-bromanil)-hydrobromid (IVe; R = p-Bromphenyl). Dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 83% d. Th. Fp. 237,5–238,5°. λ_{max} 503 nm.

1-(p-Nitranilino)-2-acetyl-amino-pentadien-1,3-al-(5)-(p-nitroanil)-hydrobromid (IVf; R = p-Nitrophenyl). Rotviolette Nadelchen vom Fp. 135° (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrN}_5\text{O}_5$ (476,3) ber.: Br 16,78
gef.: Br 17,04

1-(*m*-Nitranilino)-2-acetylamino-pentadien-1,3-al-(5)-(*m*-nitroanil)-hydrobromid (IVg; R = *m*-Nitrophenyl). 6,8 g 3-Acetylamino-pyridin, 13,8 g *m*-Nitranilin in 130 ml Äthanol und 25 ml 2N-BrCN-Lösung ergaben 19 g (80% d. Th.) rotbraune Kristalle vom Fp. 128–130° (Zers.). λ_{\max} 498 nm.

$C_{19}H_{18}BrN_5O_5$ (476,3) ber.: Br 16,78 N 14,71
gef.: Br 16,51 N 14,73

1-(1-Naphthylamino)-2-acetylamino-pentadien-1,3-al-(5)-(1-naphthylimid)-hydrobromid (IVh; R = 1-Naphthyl). 3,5 g 3-Acetylamino-pyridin, 7 g 1-Naphthylamin und 13 ml 2N-BrCN-Lösung ergeben 10 g (70% d. Th.) rotviolette Kristalle vom Fp. 144–149° (Zers.). λ_{\max} 485 nm.



$C_{27}H_{24}BrN_3O \cdot 0,5 C_2H_5OH$ (509,4) ber.: Br 15,69 N 8,25
gef.: Br 15,13 N 8,32

1-(2-Naphthylamino)-2-acetylamino-pentadien-1,3-al-(5)-(2-naphthylimid)-hydrobromid (IVi; R = 2-Naphthyl). 10,2 g 3-Acetylamino-pyridin, 21,5 g 2-Naphthylamin in 400 ml Äthanol und 43 ml 2N-BrCN-Lösung lieferten 23,6 g (65% d. Th.) dunkelrotes Pulver vom Fp. 145° (Zers.). λ_{\max} 520 nm.

$C_{27}H_{24}BrN_3O \cdot 0,5 C_2H_5OH$ (509,4) ber.: Br 15,69 N 8,25
gef.: Br 15,66 N 8,38

1-(*p*-Dimethylamino-anilino)-2-acetylamino-pentadien-1,3-al-(5)-(p-dimethylamino-anil)-hydrobromid (IVk; R = *p*-Dimethylaminophenyl). 13 g *p*-Amino-dimethylanilin werden in 80 ml Äthanol gelöst und 6,5 g 3-Acetylamino-pyridin sowie 25 ml 2N-BrCN-Lösung zugefügt. Man erhält 13 g (56% d. Th.) einer schwarzen Kristallmasse; nach dem Umkristallisieren aus Methanol dunkelgrüne Kristalle. Fp. bei raschem Erhitzen 145–148°, bei allmählichem Erhitzen 141–144°. λ_{\max} 546 nm.

$C_{23}H_{30}BrN_3O \cdot 0,5 CH_3OH$ (488,5) ber.: Br 16,36 N 14,34
gef.: Br 16,70 N 14,31

1-[*p*-(*p*-Toluolsulfinyl)-anilino]-2-acetylamino-pentadien-1,3-al-(5)-*p*-(*p*-toluolsulfinyl)-anil-hydrobromid, rac. (IVl; R = CH_3 --SO-, rac.). Darstellung aus 11,6 g rac. 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfoxyd¹⁷⁾, 3,4 g 3-Acetylamino-pyridin und 12,5 ml einer 2N-BrCN-Lösung; die beiden festen Stoffe werden in 100 ml Äthanol gelöst. Rotviolette Kristalle. Fp. oberhalb 125°.

Ausbeute: 13,6 g (82% d. Th.) λ_{\max} 503 nm.

$C_{33}H_{32}BrN_3O_3S_2 \cdot C_2H_5OH$ (708,7) ber.: Br 11,28 N 5,93
gef.: Br 11,57 N 6,20

1-[*p*-(*p*-Toluolsulfinyl)-anilino]-2-acetylamino-pentadien-1,3-al-(5)-*p*-(*p*-toluolsulfinyl)-anil-hydrobromid, opt. akt. Die Darstellung erfolgt analog dem racemischen Produkt, jedoch unter Verwendung von optisch aktivem 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfoxyd¹⁷⁾. Dunkelrote Kristalle vom Fp. 132–136°.

$[\alpha]_D^{20} = +240^\circ$ (in Äthanol). $[M]_D^{20} = +1500^\circ$.

¹⁷⁾ P. W. B. HARRISON, J. KENYON u. H. PHILIPPS, C. 1926, II 2293; F. BAHR, Dissertation TH Dresden 1957; LIEWALD, Dissertation TH Dresden 1934.

3-Acetylamino- und 3-Amino-N-aryl-pyridiniumsalze

3-Acetylamino-N-phenyl-pyridinium-bromid (Va; R = Phenyl). Eine Suspension des Pentamethinfarbstoffes IVa in der 10fachen Menge Wasser wird bis zum Verschwinden des Farbstoffs gekocht, was je nach Größe des Ansatzes wenige Minuten bis zu einer halben Stunde dauert. Die gelbe Lösung schüttelt man nach dem Abkühlen dreimal mit Äther aus und dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein. Das Salz wird aus wenig Äthanol umkristallisiert.

Fast farblose, dünne Prismen vom Fp. 225,5—227°.

In Substanz orangegelbe, in wäßriger Lösung himmelblaue Fluoreszenz. Durch Hydroxylionen tritt Fluoreszenzlöschung ein.

$C_{13}H_{13}BrN_2O$ (293,2) ber.: Br 27,26 N 9,56
gef.: Br 27,18 N 9,66

3-Amino-N-phenyl-pyridinium-bromid (VIa; R = Phenyl). Zur Verseifung wurden 2,5 g obiger Verbindung (Va) in 15 ml Äthanol mit 1,5 g 48proz. HBr einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen kristallisierten auf Zusatz von Äther derbe Nadeln aus (89% d. Th.). Die Substanz kristallisiert mit 0,5 Mol Äthanol. Fp. 79 bis 80° (Zers.).

$C_{11}H_{11}BrN_2 \cdot 0,5C_2H_5OH$ (274,2) ber.: Br 29,15 N 10,22
gef.: Br 29,25 N 10,25

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich die folgenden Pyridiniumsalze gewinnen:

N-p-Tolyl-3-acetylamino-pyridinium-bromid (Vb; R = p-Tolyl). Der Farbstoff IVb erweist sich gegenüber siedendem Wasser als relativ beständig, so daß die Spaltung erst nach 4stündigem Sieden beendet ist. Ausbeute 86% d. Th.

Farblose Kristalle vom Fp. 236—238° (Zers.).

$C_{14}H_{15}BrN_2O$ (307,2) ber.: Br 26,01 N 9,12
gef.: Br 26,60 N 9,10

N-p-Tolyl-3-amino-pyridinium-bromid (VIb; R = p-Tolyl). 2,2 g des obigen Pyridiniumsalzes Vb wurden in 30 ml Äthanol mit 2 ml konz. Bromwasserstoffsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter VIa.

Schwach gelbliche Nadeln vom Fp. 72—73°.

N-(p-Methoxyphenyl)-3-acetylamino-pyridinium-bromid (Vc; R = p-Methoxyphenyl). Die Spaltung des Farbstoffes IVc ist bei kleinen Ansätzen nach einer halben Minute beendet. Ausbeute 85% d. Th.

Derbe glänzende Nadeln vom Fp. 235° (Zers.).

$C_{14}H_{15}BrN_2O_2$ (323,2) ber.: N 8,67
gef.: N 8,55

N-(p-Methoxyphenyl)-3-amino-pyridinium-bromid (VIc; R = p-Methoxyphenyl). 1 g obiger Substanz (Vc) in 15 ml Äthanol und 0,5 ml konz. Bromwasserstoffsäure wurden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Farblose Kristalle vom Fp. 215° (Zers.) (aus Äthanol). Ausbeute: 0,7 g (80% d. Th.).

$C_{12}H_{13}BrN_2O$ (281,2) ber.: N 9,96
gef.: N 9,98

N-(p-Äthoxyphenyl)-3-acetylamino-pyridinium-bromid (Vd; R = p-Äthoxyphenyl). Derbe Prismen vom Fp. 238° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{17}BrN_2O_2$ (331,2) ber.: N 8,31
gef.: N 8,30

Jodid: Derbe, gelbe Blättchen, Fp. 237,5°.

Pikrat: Gelbe Nadelchen, Fp. 158°.

N-(p-Bromphenyl)-3-acetylamino-pyridinium-bromid (Ve; R = p-Br-Phenyl). Farblose Prismen vom Fp. 288° (Zers.). Die feste Substanz fluoresziert orange-gelb.

$C_{13}H_{12}Br_2N_2O \cdot 2H_2O$ (408,1) ber.: Br 39,17
gef.: Br 39,06

Jodid: Derbe, zitronengelbe Prismen, Fp. 283–285° (Zers.).

N-p(-Bromphenyl)-3-amino-pyridinium-bromid (VIe; R = p-Bromphenyl). Farblose Prismen vom Fp. 235° (aus Wasser). Die Lösung fluoresziert blau.

$C_{11}H_{10}Br_2N_2 \cdot 2H_2O$ (366,0) ber.: Br 43,65 N 7,83
gef.: Br 43,42 N 7,88

N-(p-Nitrophenyl)-3-amino-pyridinium-perchlorat (VI f; R = p-Nitrophenyl). Der Farbstoff IV f unterliegt leicht der Wärmespaltung. Nach dem Ausäthern des p-Nitranilins wurde unter Verzicht der Isolierung der Acetylverbindung sofort verseift und durch Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat gewonnen.

Gelbliche Nadeln vom Fp. 171–173° (aus Wasser).

$C_{11}H_{10}ClN_3O_6$ (315,7) ber.: N 13,31
gef.: N 13,56

N-(m-Nitrophenyl)-3-acetylamino-pyridinium-bromid (Vg; R = m-Nitrophenyl). 18 g Farbstoff IV g in 500 ml Wasser werden durch einstündiges Kochen gespalten. Farblose, glänzende Kristalle vom Fp. 274–276° (Zers.). Ausbeute: 10 g (78% d. Th.).

$C_{13}H_{12}BrN_3O_3$ (338,2) ber.: Br 23,63 N 12,43
gef.: Br 23,72 N 12,78

N-(m-Nitrophenyl)-3-amino-pyridinium-bromid (VIg; R = m-Nitrophenyl). Hellgelbe, rhombische Blättchen; Fp. 266–268° (Zers.).

$C_{11}H_{10}BrN_3O_2$ (296,1) ber.: N 14,19
gef.: N 14,52

N-(1-Naphthyl)-3-acetylamino-pyridinium-bromid (Vh; R = 1-Naphthyl). Aus Farbstoff IV h durch 20 Minuten langes Kochen in einer Ausbeute von 79% d. Th. Farblose Kristalle vom Fp. 284–286° (Zers.).

$C_{17}H_{15}BrN_2O$ (343,2) ber.: N 8,16
gef.: N 8,03

N-(1-Naphthyl)-3-amino-pyridinium-bromid (VIh; R = 1-Naphthyl). 4 g des obigen Salzes Vh in 30 ml Äthanol und 2 ml konz. Bromwasserstoffsäure wurden 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen ließ sich das Salz durch Zugabe von Äther ausfällen.

Farblose Nadeln vom Fp. 233–235°.

Ausbeute: 2,0 g (57% d. Th.).

N-(2-Naphthyl)-3-acetyl-amino-pyridinium-bromid (Vi; R = 2-Naphthyl). Die Spaltung des Farbstoffes IVi erfolgt durch zweistündiges Kochen mit Wasser. Das Salz wird durch Umfällen aus Äthanol mittels Äther gereinigt. Ausbeute 95% d. Th.

Hellgelbe Blättchen vom Fp. 243—245°.

$C_{17}H_{15}BrN_2O$ (343,2) ber.: Br 23,29 N 8,16
gef.: Br 23,54 N 8,12

N-(2-Naphthyl)-3-amino-pyridinium-bromid (VIIi; R = 2-Naphthyl). 2,5 g obiger Verbindung Vi in 20 ml Äthanol und 1 ml konz. HBr durch 4stündiges Kochen unter Rückfluß verseift.

Ausbeute: 2,0 g (85% d. Th.). Fp. 101° (lufttrocken).

$C_{15}H_{13}BrN_2 \cdot 0,5C_2H_5OH$ (324,2) ber.: Br 24,65 N 8,64
gef.: Br 24,63 N 8,75

N-(2,4-Dinitrophenyl)-3-amino-pyridinium-chlorid¹⁸⁾ (VIk). 10 g 2,4-Dinitrochlorbenzol und 7,5 g 3-Acetylaminopyridin schmilzt man auf dem Wasserbad zusammen und erhitzt das Gemisch anschließend noch mäßig über freier Flamme. Die dunkelbraune Masse wird in Äthanol gelöst und durch Zugabe von Äther wieder gefällt. Man löst das Produkt erneut in Äthanol und kocht die Lösung unter Zusatz von 20 ml konz. Salzsäure 2 Stunden unter Rückfluß. Nach längerem Stehen kristallisiert das Pyridiniumsalz in gelben Prismen aus.

Ausbeute: 9,5 g (59% d. Th.). Fp. 238—240°.

$C_{11}H_9ClN_4O_4$ (296,7) ber.: Cl 11,95 N 18,89
gef.: Cl 11,88 N 18,61

β -(1-Aryl-1,2,3-triazolyl-4)-acroleine

β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein (VIIa; R = Phenyl). Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht erforderlich, die oben beschriebenen Pyridiniumsalze zu isolieren, vielmehr nimmt man die Operation, ausgehend vom Pentamethinfarbstoff, am besten in einem Zuge vor.

26 g (0,067 Mol) Pentamethinfarbstoff IVa wurden allmählich in 250 ml siedendes Wasser eingetragen, gleichzeitig wurde ein mäßiger Strom von Wasserdampf eingeleitet. Dadurch vermeidet man das lästige Schäumen, das besonders am Anfang auftritt, wenn man die gesamte Farbstoffmenge auf einmal im Wasser suspendiert. Die Spaltung ist wegen der auftretenden Anilindämpfe unter dem Abzug vorzunehmen. Nach etwa 15 Minuten währendem lebhaftem Sieden ist eine orangegelbe Lösung entstanden, die man nach dem Abkühlen dreimal mit 100 ml Äther zur Entfernung des gebildeten Anilins ausschüttelt. Aus der wäßrigen Lösung vertreibt man den noch gelösten Äther und versetzt sie mit 15 ml konz. Bromwasserstoffsäure. Die Verseifung erfolgt durch 2stündiges Kochen unter Rückfluß. Falls sich die Lösung dabei dunkel färbt, hellt man sie mit Aktivkohle wieder auf.

Die filtrierte Lösung wird auf 0° bis 5° gekühlt. Unter Rühren und Außenkühlung läßt man 20 ml einer 20proz. $NaNO_2$ -Lösung ($D = 1,15$; 0,067 Mol) zutropfen. Die ersten Tropfen färben die Lösung augenblicklich intensiv gelb, und alsbald scheidet sich in zunehmender Menge ein kristalliner Niederschlag ab. Nach Beendigung der Umsetzung läßt man zur Vervollständigung der Kristallisation mehrere Stunden im Eis stehen, saugt scharf ab und

¹⁸⁾ N. F. TURITZYNA u. A. F. WOMPE, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **74**, 509—512 (1950); C. **1951**, I 856.

wäscht mehrmals mit Wasser. Durch vorsichtiges Umkristallisieren des rohen Aldehyds aus Äthanol erhält man die cis-Form vom Fp. 132—133° als zarte, farblose Nadeln. Zur Umwandlung in die stabile trans-Form löst man ihn in der gerade ausreichenden Menge siedender, 70proz. Essigsäure und läßt nach kurzem Sieden langsam abkühlen. Der Aldehyd kristallisiert in farblosen, breiten Nadeln aus. Er ist leicht löslich in Aceton, heißem Äthanol und heißem Eisessig.

Fp. 181—182°; sublimiert bereits unterhalb des Schmelzpunktes. Ausbeute: 9,8 g (73% d. Th.).

$C_{11}H_9N_3O$ (199,2)	ber.: C 66,32 H 4,55 N 21,10
	gef.: C 66,40 H 4,58 N 21,16

Oxim: Farblose, glänzende Kristalle vom Fp. 223—224° (Zers.). Leicht löslich in Äthanol, löslich in heißem Wasser.

$C_{11}H_{10}N_3O$ (214,2)	ber.: N 26,16
	gef.: N 26,13

p-Nitrophenylhydrazon: Goldgelbe, glänzende Kristalle vom Fp. 264—267°. Schwer löslich in Äthanol, Dioxan und Eisessig, löslich in Pyridin.

$C_{17}H_{14}N_6O_2$ (334,3)	ber.: N 25,14
	gef.: N 25,27

Anil: Farblose glänzende Schuppen oder Nadeln vom Fp. 194—195,5°.

$C_{17}H_{14}N_4$ (274,1)	ber.: N 20,43
	gef.: N 20,68

Anilhydrobromid: Gelbe Kristalle, Fp. 167—169° (Zers.); leicht löslich in Äthanol.

$C_{17}H_{15}BrN_4$ (355,2)	ber.: N 15,77
	gef.: N 15,81

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Leuchtend rote Nadeln vom Fp. 284—285,5° (aus Dimethylformamid).

$C_{17}H_{13}N_7O_4$ (379,4)	ber.: C 53,83 H 3,45 N 25,85
	gef.: C 53,92 H 3,39 N 25,46

Azin: Gelbliches, amorphes Pulver vom Fp. 265°. Fast unlöslich in Wasser, Aceton, Eisessig, Dioxan und Pyridin.

$C_{22}H_{18}N_8$ (394,4)	ber.: N 28,41
	gef.: N 28,31

Phenylhydrazon: Fp. 199—200°.

β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein (VIIb; R = p-Tolyl). 23 g Farbstoff IVb werden durch 6stündiges Kochen in 500 ml Wasser gespalten, wobei das entstehende p-Toluidin durch Wasserdampfdestillation abgetrieben wird. Die Verseifung erfolgte durch 1½stündiges Kochen unter Zusatz von 20 ml konz. HBr. Diazotierung mit 17 ml 20proz. Nitritlösung. Nach dem Umkristallisieren aus 70proz. Essigsäure wurden 7,9 g (67% d. Th.) Aldehyd erhalten. Farblose Nadeln vom Fp. 180,5°.

$C_{12}H_{11}N_3O$ (213,2)	ber.: N 19,71
	gef.: N 19,92

β -(1-p-Methoxyphenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein (VIIc; R = p-Methoxyphenyl). 0,5 g VIc in 50 ml Wasser wurden unter Zusatz von 1 ml konz. HBr mit Nitrit-

1-(p-Nitrophenyl)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure. Die Verbindung wird in gleicher Weise durch Oxydation von VIII_f gewonnen. Schwach gelbliche Nadeln vom Fp. 202 bis 203°. Identisch mit der durch Nitrieren von XIII erhaltenen Nitroverbindung¹⁶).

$C_9H_6N_4O_4$ (234,2) ber.: N 23,93
gef.: N 23,78

β -1(-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrylsäure (XIV). A. Zu einer Lösung von 0,4 g VIIa in 400 ml heißem Wasser gibt man eine Mischung von 10 ml 5proz. $AgNO_3$ -Lösung, 2,5 ml 2N-NaOH und der zum Verschwinden der Braunfärbung nötigen Menge Ammoniak. Beim Vereinigen der Lösungen scheidet sich sofort Silber ab. Man läßt über Nacht stehen, dampft die Lösung zum Teil ein und filtriert noch heiß. Das Filtrat wird weiter eingengt und mit HCl angesäuert. Den Niederschlag kristallisiert man aus Eisessig. Farblose Blättchen vom Fp. 274–277° (Zers.).

Ausbeute: 0,18 g (42% d. Th.).

$C_{11}H_9N_3O_2$ (215,2) gef. Äquivalentgew. 208
ber.: C 61,39 H 4,21 N 19,53
gef.: C 61,55 H 4,33 N 19,59

B. Eine Mischung von 0,35 g 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd¹³¹⁴), 0,42 g Malonsäure, 1,7 ml Pyridin und 2 Tropfen Piperidin wird eine Stunde auf dem Wasserbad und dann noch 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen trägt man das Reaktionsgemisch in verdünnte Salzsäure (1:4) ein, wobei sich ein weißer Niederschlag abscheidet, den man aus Eisessig umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Fp. 273–278° (Zers.).

Ausbeute: 0,33 g (77% d. Th.).

Die beiden Produkte sind nach Aussage der IR-Spektren identisch.

Dresden, Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1964.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 204/65