

## Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen im Osotriazolringsystem

VON GÜNTER HENSEKE UND IRENE SCHMEISKY<sup>1)</sup>

### Inhaltsübersicht

Die radikalische Bromierung von 4-Methyl-2-phenyl- und 4,5-Dimethyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol liefert Monobrommethylverbindungen. Weitere Bromeinwirkung führt zur Substitution des Phenylkerns, die unter polaren Bedingungen ausschließlich erfolgt. Es werden Umsetzungen mit Brommethyltriazolen beschrieben.

---

In früheren Arbeiten haben wir über die Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen im Chinoxalin<sup>2)</sup> und Pteridin<sup>3)</sup> berichtet. Wie bei diesen Heterocyclen bewirken auch im  $\nu$ -Triazol die Azastickstoffatome eine Verringerung der Elektronendichte an den Ringkohlenstoffatomen, die teilweise durch den Elektronenschub der NR-Gruppe kompensiert wird. Je geringer die Elektromendonatorwirkung der NR-Gruppe ist, desto reaktionsfähiger sollten die Wasserstoffatome der an C=N-Doppelbindungen haftenden Methylgruppen sein.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten jedoch, daß im Osotriazol unter den für heterocyclische Stickstoff-6-ringe erprobten polaren Bedingungen keine Bromierung der Methylgruppen stattfindet. Das weist auf den dominierenden Einfluß der (—NR—)-Gruppierung gegenüber den (—N=)-Bindungen hin.

Wir haben 4,5-Dimethyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol (Iad) und 4-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol (IIad) nach verschiedenen Methoden bromiert. In der Pteridinreihe wurde mit Erfolg Eisessig als Lösungsmittel bei Bromierungen der Methylgruppen verwendet<sup>3)</sup>. Unter den gleichen Bedingungen sowie auch bei Zusatz von Na-acetat unter UV-Einstrahlung liefert Iad jedoch das von G. PONZIO<sup>4)</sup> beschriebene 2-(p-Bromphenyl)-4,5-dimethyl-

<sup>1)</sup> Vgl. I. SCHMEISKY, Dissertation, Bergakademie Freiberg 1964.

<sup>2)</sup> G. HENSEKE u. K.-J. BÄHNER, Chem. Ber. **91**, 1605 (1958).

<sup>3)</sup> G. HENSEKE u. J. MÜLLER, ebenda **93**, 2668 (1960).

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. **29**, I, 277 (1899).

2H-1, 2, 3-triazol (Ibd). Ist die p-Stellung im Phenylrest durch eine Nitrogruppe besetzt, so findet in Eisessig keine Bromierung statt.

Erst bei Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels wird das Brom in die Seitenkette gelenkt. In  $\text{CCl}_4$  entsteht unter UV-Einstrahlung aus Iad das 4-Brommethyl-5-methyl-2-phenyl-2H-1, 2, 3-triazol (Iae) und aus dem 2-(p-Nitrophenyl)-Derivat<sup>4)</sup> Icd das 4-Brommethyl-5-methyl-2-(p-nitrophenyl)-2H-1, 2, 3-triazol (Ice). Beide Verbindungen konnten auf diesem Wege nicht analysenrein erhalten werden. Bei Iae trat verschiedentlich Ibd als Nebenprodukt auf. Die Bildung der Brommethyl-triazole beweisen die weiteren Umsetzungsprodukte.

Einheitlich und mit besseren Ausbeuten an Iae verläuft die Bromierung mit N-Brom-succinimid (NBS) in Gegenwart von Dibenzoylperoxid und UV-Licht. Ohne Radikalbildner bleibt die eingesetzte Substanz unverändert.

Durch nochmalige Einwirkung von NBS auf Iae wie auch bei der Bromierung mit Brom in  $\text{CCl}_4$  unter UV-Einstrahlung entsteht das 4-Brommethyl-5-methyl-2-(p-bromphenyl)-2H-1, 2, 3-triazol (Ibe). Die Verbindung bildet sich ebenfalls aus Iad bei der Umsetzung mit 2 Mol der angeführten Bromierungsmittel. Überraschenderweise wird unter diesen radikalischen Bedingungen das zweite Bromatom nicht in die Methylgruppe eingeführt, sondern es erfolgt Substitution des Phenylkerns.

Andererseits ist Ibe auch aus Ibd erhältlich — sowohl durch Bromierung mit NBS als auch mit Brom unter UV-Licht.

Ähnlich wie die Bromierung des 4,5-Dimethyl-2-phenyl-triazols verläuft die des 4-Methyl-2-phenyl-triazols IIad. In Eisessig findet Substitution des Benzolringes zum 2-(p-Bromphenyl)-4-methyl-2H-1, 2, 3-triazol (IIbd)<sup>4)</sup> statt. Diese Verbindung entsteht ebenfalls als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Brom auf IIad in  $\text{CCl}_4$  unter UV-Einstrahlung. Eine Reaktion der Methylgruppe konnte nur in untergeordnetem Maße nachgewiesen werden.

Das 4-Brommethyl-2-phenyl-2H-1, 2, 3-triazol (IIae) ist analog zur Bromierung des Dimethyl-Derivates mit NBS erhältlich. Da die Verbindung bereits beschrieben ist<sup>5)</sup>, haben wir auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt für die folgenden Umsetzungen verwendet. Weitere Bromierung von IIae führt zum 4-Brommethyl-2-(p-bromphenyl)-2H-1, 2, 3-triazol (IIbe).

Die Brommethylverbindungen wurden in die Pyridiniumsalze überführt. Eine Zusammenstellung zeigt Tab. 1. Durch Umsetzung mit p-Nitroso-dimethylanilin entstehen daraus die Nitrone. Während das 5-Methyl-2-(p-nitrophenyl), das 2-Phenyl- und das 2-(p-Bromphenyl)-2H-1, 2, 3-triazol-aldehyd-(4)-[p-dimethylamino-phenyl-nitron] (Icg, IIag, IIbg) in Substanz erhalten wurden, gelang es nicht, die Nitrone der Pyridiniumsalze Iaf und Ibf aus der

<sup>5)</sup> J. COLLIER u. J. L. RIEBSOMER, J. Org. Chem. **26**, 1647 (1961).

Lösung zu isolieren. Die saure Spaltung zum 5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (Iah) und dessen 2-(p-Bromphenyl)-Derivat Ibh beweist jedoch, daß auch hier die Nitrone entstanden sind. Auf dem gleichen Wege

Tabelle 1

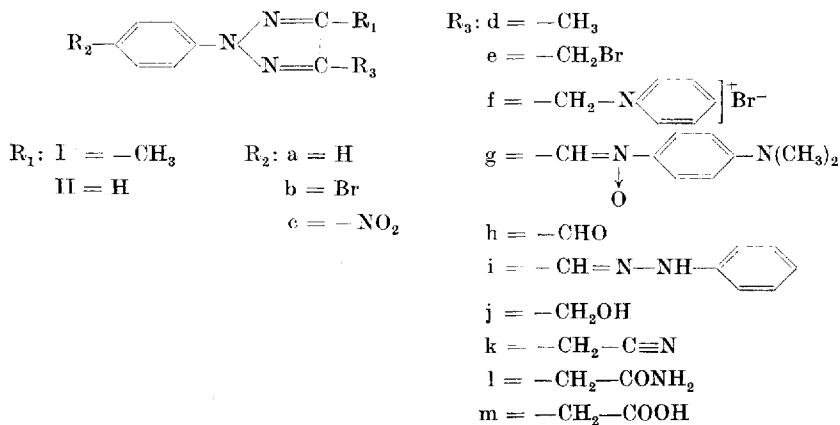
Brommethyl- verbindung	[2H-1,2,3-Triazolyl-(4)]-methyl- pyridiniumbromide
Iae	5-Methyl-2-phenyl- (Iaf)
Ibe	2-(p-Bromphenyl)-5-methyl- (Ibf)
Ice	5-Methyl-2-(p-nitrophenyl)- (Icf)
IIae	2-Phenyl- (IIaf*)
IIbe	2-(p-Bromphenyl)- (IIbf)

\*) Konnte nicht analysenrein erhalten werden und wurde als Rohprodukt weiter umgesetzt.

sind aus Icg und IIbg der 2-(p-Nitrophenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (Ich) und der 2-(p-Bromphenyl)-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (IIbh) erhältlich. Der 2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (IIah)<sup>6)</sup> ist bereits bekannt.

Zur näheren Charakterisierung haben wir die Aldehyde in die Phenylhydrazone überführt. Bei Ich wurde auf eine Isolierung des Aldehyds verzichtet und aus der Reaktionslösung sofort das orangegelbe Phenylhydrazone gefällt.

Durch Hydrolyse der Brommethyl-triazole Iae und Ibe entstehen das 5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-carbinol (Iaj) und dessen 2-(p-Bromphenyl)-Verbindung Ibj. Die Umsetzung von Iae und Ibe mit KCN führt zum 2-Phenyl- bzw. 2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-acetonitril (Iak, Ibk). Dabei bilden sich durch partielle Verseifung die



<sup>6)</sup> A. JONAS u. H. v. PECHMANN, Liebigs Ann. Chem. **262**, 277 (1891).

Acetamide Ia1 und Ib1 als Nebenprodukte. Die vollständige Verseifung liefert die 5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-essigsäure (Iam) und deren 2-(p-Bromphenyl)-Derivat Ib<sub>m</sub>. Analoge Umsetzungen mit IIae sind von J. COLLIER und J. L. RIEBSOMER<sup>5)</sup> bereits durchgeführt worden.

### Beschreibung der Versuche

#### 2-(p-Bromphenyl)-4,5-dimethyl-2H-1,2,3-triazol (Ibd)<sup>4)</sup>

a) Zu 6,9 g (0,04 Mol) 4,5-Dimethyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol (Iad) in 60 ml Eisessig werden bei 120° in 6 Stunden 6,4 g (0,04 Mol) Brom in 20 ml Eisessig zugetropft. Es kristallisieren 6,9 g Ibd (69% d. Th.) aus.

b) 1,7 g (0,01 Mol) Iad und 5 g wasserfreies gepulvertes Natriumacetat in 20 ml Eisessig werden bei 70° unter UV-Einstrahlung in 10 Minuten mit 3,2 g (0,02 Mol) Brom in 10 ml Eisessig versetzt. Die Temperatur wird 30 Minuten auf 90–95° gehalten und die Reaktionslösung anschließend in Wasser eingegossen. Ausbeute: 2,0 g (81% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 155–157°.

#### 4-Brommethyl-5-methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol (Iae)

a) 1,7 g (0,01 Mol) Iad (in 50 ml CCl<sub>4</sub>) werden unter Rühren in der Siedehitze unter UV-Einstrahlung innerhalb 7 Stunden mit 1,6 g (0,01 Mol) Brom in 20 ml CCl<sub>4</sub> versetzt. Nach Reinigung mit Sodalösung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die ölige Flüssigkeit kristallisiert im Kühlschrank. Ausbeute: 1,7 g (68% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus 70-proz. Methanol Stäbchen vom Schmp. 56–72°. Das große Schmelzpunktintervall weist auf die Uneinheitlichkeit des Produktes hin.

Teilweise entstand Ibd als Nebenprodukt, das infolge seiner geringen Löslichkeit in CCl<sub>4</sub> beim Abkühlen auskristallisierte.

b) In einem Quarzglas Kolben werden 0,87 g (0,005 Mol) Iad, 0,89 g (0,005 Mol) NBS und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 60 ml trockenem CCl<sub>4</sub> unter lebhaftem Rühren und UV-Bestrahlung 1½ Stunden erhitzt. Nach Abtrennung des Succinimids wäscht man mit Wasser, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand erstarrt im Kühlschrank. Ausbeute: 0,1 g (79% d. Th.). Aus 80-proz. Äthanol unter Zusatz von A-Kohle farblose Balken vom Schmp. 71–72°.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>3</sub> (252,1)      ber.: C 47,64; H 4,00; Br 31,70; N 16,67;  
gef.: C 47,86; H 4,08; Br 32,02; N 16,58.

#### 4-Brommethyl-5-methyl-2-(p-nitrophenyl)-2H-1,2,3-triazol (Iae)

1,1 g (0,005 Mol) 4,5-Dimethyl-2-(p-nitrophenyl)-2H-1,2,3-triazol (Icd)<sup>4)</sup> werden in 70 ml CCl<sub>4</sub> innerhalb 6 Stunden wie bei Iae (a) mit 3,2 g (0,02 Mol) Brom versetzt. Ausbeute: 1 g (68% d. Th.), Schmp. 147–160°.

#### 4-Brommethyl-2-(p-bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (Ibe)

a) 0,87 g (0,005 Mol) Iad in 35 ml CCl<sub>4</sub> werden wie bei Iae (a) beschrieben innerhalb 8 Stunden mit 4 g (0,0125 Mol) Brom in 20 ml CCl<sub>4</sub> bromiert. Ausbeute: 0,85 g (50% d. Th.).

Daneben entsteht 0,1 g (8% d. Th.) Ibd, das aus der Reaktionslösung beim Abkühlen auskristallisiert.

b) 2,52 g (0,01 Mol) Iae werden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  mit 1,6 g (0,01 Mol) Brom in 15 ml  $\text{CCl}_4$  bromiert. Ausbeute: 2,5 g (76% d. Th.).

c) 1,73 g (0,01 Mol) Iad werden mit 3,56 g (0,02 Mol) NBS und etwas Dibenzoylperoxid versetzt und 6 Stunden unter Rühren und UV-Einstrahlung erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Iae (b). Ausbeute: 1,15 g (35% d. Th.).

d) 1,26 g (0,005 Mol) Iae in 45 ml  $\text{CCl}_4$  werden mit 0,89 g (0,005 Mol) NBS unter Zusatz von Dibenzoylperoxid bromiert. Ausbeute: 1,15 g (69% d. Th.).

e) 1,26 g (0,005 Mol) Ibd werden mit 0,89 g (0,005 Mol) NBS und Dibenzoylperoxid umgesetzt. Ausbeute: 0,53 g (32% d. Th.).

Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol in Gegenwart von A-Kohle Stäbchen vom Schmp. 110–111°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3$  (331,0) ber.: C 36,28; H 2,74; Br 48,28; N 12,69;  
gef.: C 36,16; H 2,66; Br 48,07; N 12,63.

#### 2-(p-Bromphenyl)-4-methyl-2H-1,2,3-triazol (IIbd)<sup>4</sup>

a) 15,9 g (0,1 Mol) IIad werden in 50 ml Eisessig in der Siedehitze innerhalb von 9 Stunden tropfenweise mit 16 g (0,1 Mol) Brom in 20 ml Eisessig versetzt. Nach dem Einengen im Vakuum erstarrt der Destillationsrückstand beim Kühlen. Ausbeute: 7,2 g (30% d. Th.).

b) 7,95 g (0,05 Mol) IIad werden in 90 ml  $\text{CCl}_4$  in der Siedehitze unter UV-Bestrahlung in 10 Stunden mit 16 g (0,1 Mol) Brom in 40 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt. Ausbeute: 5,8 g (48% d. Th.). Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge die Brommethylverbindung IIae.

Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 65°.

#### 4-Brommethyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol (IIae)<sup>5</sup>

1,59 g (0,01 Mol) IIad in 20 ml  $\text{CCl}_4$  werden mit 1,78 g (0,01 Mol) NBS und einer Spatel Spitze Dibenzoylperoxid versetzt und  $7\frac{1}{2}$  Stunden unter Rühren und UV-Bestrahlung unter Rückfluß erhitzt. Nach Reinigung mit Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende rote Öl weiter umgesetzt.

#### 4-Brommethyl-2-(p-bromphenyl)-2H-1,2,3-triazol (IIbe)

2,38 g (0,01 Mol) IIbd in 50 ml  $\text{CCl}_4$  werden mit 6,4 g (0,04 Mol) Brom in 15 ml  $\text{CCl}_4$  unter UV-Einstrahlung 8 Stunden bromiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie schon beschrieben. Ausbeute: 2,3 g (73% d. Th.). Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 107 bis 109°.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_3$  (317,0) ber.: C 34,10; H 2,23; Br 50,42; N 13,26;  
gef.: C 34,09; H 2,19; Br 50,09; N 13,13.

#### [5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)]-methyl-pyridiniumbromid (Iaf)

2,52 g (0,01 Mol) Iae in 40 ml absolutem Pyridin werden 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Das Pyridiniumsalz fällt bei Zusatz von absolutem Äther aus. Aus wenig absolutem Pyridin bzw. Umfällen aus absolutem Alkohol/Äther schwach gelbliche Balken vom Schmp. 175–177° (Zers.). Ausbeute: 2,5 g (76% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Br}$  (331,2) ber.: C 54,39; H 4,57; Br 24,13; N 16,91;  
gef.: C 54,26; H 4,54; Br 24,06; N 17,10.

**[2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)]-methyl-pyridinium-bromid (Ibf)**

3,31 g (0,01 Mol) Ibe in 20 ml absolutem Pyridin werden 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab. Aus dem Filtrat kann weiteres Ibf mit absolutem Äther ausgefällt werden. Ausbeute: 3,5 g (85% d. Th.). Aus absolutem Pyridin schwach gelbe Spieße vom Schmp. 222–225°.

$C_{15}H_{14}BrN_4$ ]Br (410,1) ber.: C 43,93; H 3,44; Br 38,97; N 13,66;  
gef.: C 43,82; H 3,31; Br 39,03; N 13,61.

**[5-Methyl-2-(p-nitrophenyl)-2H-1,2,3-triazolyl-(4)]-methyl-pyridinium-bromid (Icf)**

0,99 g (0,0025 Mol) Ice werden in 10 ml absolutem Pyridin einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Dunkelfärbung der Lösung fällt Icf aus. Ausbeute: 0,9 g (71% d. Th.). Aus absolutem Pyridin und wenig Methanol gelbliche Stäbchen vom Schmp. 238°.

$C_{15}H_{14}N_5O_2$ ]Br (376,2) ber.: C 47,89; H 3,75; Br 21,24; N 18,61;  
gef.: C 47,88; H 3,68; Br 21,24; N 18,71.

**[2-Phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)]-methyl-pyridiniumbromid (IIaf)**

Das aus 0,01 Mol IIad erhaltene IIae wird mit 8 ml absolutem Pyridin 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Mit absolutem Äther lassen sich 0,45 g (14% d. Th. bezogen auf IIad) IIaf ausfällen. Schmp. 125–132°.

**[2-(p-Bromphenyl)-2H-1,2,3-triazolyl-(4)]-methyl-pyridiniumbromid (IIbf)**

1,59 g (0,005 Mol) IIbe werden in 50 ml absolutem Pyridin 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es kristallisieren 1,3 g (65% d. Th.) IIbf aus, die aus absolutem Pyridin beige-farbene Stäbchen vom Schmp. 223–225° bilden.

$C_{14}H_{12}BrN_4$ ]Br (396,1) ber.: C 42,45; H 3,05; Br 40,35; N 14,14;  
gef.: C 42,21; H 2,81; Br 40,26; N 14,36.

**5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (Iah)**

1,66 g (0,005 Mol) Iaf in 25 ml Methanol werden in der Wärme mit 0,75 g (0,005 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin und 0,69 g (0,005 Mol)  $K_2CO_3$  in 10 ml Wasser versetzt und etwa 2 Stunden erwärmt. Die Nitronlösung wird mit 30 ml 5 n  $H_2SO_4$  durchgeschüttelt und mit Wasser versetzt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag abscheidet. Das Filtrat äthert man wiederholt aus. Ausbeute: 0,8 g (80% d. Th.). Aus 50proz. Äthanol und A-Kohle schwach rosa glänzende durchsichtige Täfelchen vom Schmp. 97°.

$C_{10}H_9N_3O$  (187,2) ber.: C 64,16; H 4,85; N 22,45;  
gef.: C 64,23; H 4,66; N 22,49.

Phenylhydrazon: Aus 50proz. Äthanol gelborangefarbene Stäbchen vom Schmp. 133 bis 135°.

$C_{16}H_{15}N_5$  (277,3) ber.: C 69,29; H 5,45; N 25,26;  
gef.: C 69,22; H 5,37; N 25,08.

**2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (Ibh)**

4,1 g (0,01 Mol) Ibf und 1,5 g (0,01 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin in 40 ml Methanol werden in der Siedehitze mit 1,4 g (0,01 Mol)  $K_2CO_3$  in 15 ml Wasser versetzt und 4 Stunden erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten abgetrennt und die Lösung angesäuert und geschüttelt. Der Aldehyd gibt sich durch seinen süßlichen Geruch zu erkennen. Man extrahiert mit Äther und reinigt die Extrakte mit Wasser. Nach Abdestillation des Äthers verbleiben 3,1 g braunschwarzer Rückstand, aus dem der Aldehyd mit heißem Benzin herausgelöst wird. Nach Entfernung des Benzins bleibt ein zähes Öl zurück, das bei Zusatz von Schwefelsäure und Wasser unter Rotfärbung Kristalle ausbildet. Aus 50proz. Äthanol und A-Kohle farblose Nadeln vom Schmp.  $145^\circ$ .

$C_{10}H_8BrN_3O$  (266,1) ber.: C 45,14; H 3,03; Br 30,03; N 15,79;  
gef.: C 44,59; H 2,76; Br 29,71; N 15,65.

Phenylhydrazon: Aus Äthanol schwach gelbliche Stäbchen vom Schmp.  $195-196^\circ$ .

$C_{16}H_{14}BrN_5$  (356,2) ber.: C 53,95; H 3,96; Br 22,43; N 19,66;  
gef.: C 54,19; H 4,17; Br 22,53; N 19,29.

**2-(p-Nitrophenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4)-[p-dimethyl-amino-phenylnitron] (Icg)**

0,94 g (0,0025 Mol) Icf und 0,38 g (0,0025 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin in 15 ml Methanol werden in der Wärme mit 0,35 g (0,0025 Mol)  $K_2CO_3$  in 3 ml Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten scheidet sich Icg ab. Ausbeute: 0,75 g (69% d. Th.). Aus n-Propanol rote Stäbchen vom Schmp.  $188^\circ$  (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_6O_3$  (366,4) ber.: C 59,01; H 4,95; N 22,94;  
gef.: C 59,09; H 4,94; N 23,08.

**2-(p-Nitrophenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4)-phenylhydrazon (Ici)**

Icg wird in Äthanol suspendiert, angesäuert und mit Phenylhydrazin versetzt. Aus n-Propanol orangefarbene Stäbchen vom Schmp.  $209-210^\circ$ .

$C_{16}H_{14}N_6O_2$  (322,3) ber.: C 59,62; H 4,38; N 26,07;  
gef.: C 59,37; H 4,57; N 26,20.

**2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4)-[p-dimethylamino-phenylnitron] (IIag)**

0,32 g (0,001 Mol) IIaf und 0,15 g (0,001 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin in 4 ml Methanol werden in der Wärme mit 0,14 g (0,001 Mol)  $K_2CO_3$  in 1,5 ml Wasser versetzt. Ausbeute: 0,36 g (97% d. Th.). Aus n-Propanol gelbe Kristalle vom Schmp.  $163^\circ$ .

$C_{17}H_{17}N_3O$  (307,4) ber.: C 66,43; H 5,58; N 22,79;  
gef.: C 66,28; H 5,55; N 22,56.

**2-(p-Bromphenyl)-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4)-[p-dimethylamino-phenylnitron] (IIbg)**

1,32 g (0,0033 Mol) IIbf und 0,5 g (0,0033 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin in 15 ml Methanol werden in der Wärme mit 0,46 g (0,0033 Mol)  $K_2CO_3$  in 2 ml Wasser versetzt. Ausbeute: 1,1 g (85% d. Th.). Aus n-Propanol gelbe Nadeln vom Schmp.  $213-214^\circ$ .

$C_{17}H_{16}BrN_3O$  (386,3) ber.: C 52,86; H 4,18; Br 20,69; N 18,13;  
gef.: C 52,82; H 4,16; Br 20,75; N 18,16.

**2-(p-Bromphenyl)-2H-1,2,3-triazol-aldehyd-(4) (IIbh)**

Die saure Spaltung von IIbg zu IIbh wird wie schon beschrieben durchgeführt. Aus verdünntem Äthanol gelbe Balken vom Schmp. 107—108°.

$C_9H_6BrN_3O$  (252,1) ber.: C 42,88; H 2,40; Br 31,70; N 16,67;  
gef.: C 42,71; H 2,29; Br 31,39; N 16,81.

Phenylhydrazon: Aus Äthanol/Wasser hellgelbe Nadeln vom Schmp. 178—179°.

$C_{15}H_{12}BrN_5$  (342,2) ber.: C 52,65; H 3,54; Br 23,35; N 20,46;  
gef.: C 52,78; H 3,41; Br 23,32; N 20,51.

**2-Phenyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-carbinol (Iaj)**

1,26 g Iae in 15 ml Äthanol werden mit 0,6 g  $K_2CO_3$  in 5 ml Wasser versetzt und 9 Stunden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser kristallisiert Iaj im Kühlschrank aus. Durch Ausäthern der Lösung kann weiteres Iaj gewonnen werden. Ausbeute: 0,5 g (53% d. Th.). Aus verdünntem Äthanol farblose Spieße vom Schmp. 75—76°.

$C_{10}H_{11}N_3O$  (189,2) ber.: C 63,47; H 5,86; N 22,21;  
gef.: C 63,51; H 5,79; N 22,13.

**2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-carbinol (Ibj)**

6,62 g (0,02 Mol) Ibe in 60 ml Äthanol werden mit 3 g  $K_2CO_3$  in 15 ml Wasser versetzt und 18 Stunden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser kristallisiert Ibe im Kühlschrank aus. Ausbeute: 5,2 g (97% d. Th.). Aus verdünntem Äthanol mit A-Kohle Nadeln vom Schmp. 122—124°.

$C_{10}H_{10}BrN_3O$  (268,1) ber.: N 15,67; gef.: N 15,65.

**5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-acetonitril (Iak)**

Man gibt zu 2,52 g (0,01 Mol) Iae in 100 ml Methanol eine Lösung von 0,7 g (etwa 0,01 Mol) KCN in 25 ml Wasser, erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß und versetzt anschließend mit Wasser. Ausbeute: 1,2 g (60% d. Th.). Aus 50proz. Äthanol mit A-Kohle gelbliche Blättchen vom Schmp. 96°.

$C_{11}H_{10}N_4$  (198,2) ber.: C 66,65; H 5,09; N 28,27;  
gef.: C 66,23; H 4,96; N 28,27.

**2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-acetonitril (Ibk)**

3,31 g (0,01 Mol) Ibe in 110 ml Methanol werden mit 0,98 g (0,015 Mol) KCN in 20 ml Wasser versetzt und 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wird mit Wasser versetzt. Ausbeute: 1,8 g (65% d. Th.). Aus Äthanol mit A-Kohle farblose Nadeln vom Schmp. 186—188°.

$C_{11}H_9BrN_4$  (277,1) ber.: C 47,67; H 3,27; Br 28,83; N 20,22;  
gef.: C 47,62; H 3,60; Br 28,98; N 19,83.

**5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-acetamid (Ial)**

Aus dem wäßrigen Filtrat von Iak werden durch Ausäthern 0,6 g (28% d. Th.) Ial gewonnen. Das Säureamid bildet aus 50proz. Methanol gelbliche Spieße vom Schmp. 175 bis 177°.



$C_{11}H_{12}N_4O$  (216,2) ber.: C 61,09; H 5,59; N 25,91;  
gef.: C 60,92; H 5,34; N 25,86.

### 2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-acetamid (Ibl)

Aus dem Filtrat von Ibk kann Ibl durch Ausäthern gewonnen werden. Aus verdünntem Äthanol mit A-Kohle farblose Nadeln vom Schmp. 203–204°.

$C_{11}H_{11}BrN_4O$  (295,1) ber.: C 44,76; H 3,76; Br 27,17; N 18,98;  
gef.: C 45,10; H 3,62; Br 27,33; N 19,13.

### 5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-essigsäure (Iam)

a) 0,69 g (0,0025 Mol) Iak werden in 50 ml 2 n NaOH unter Zusatz von wenig Äthanol 6–7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung der Ausgangsverbindung wird die Lösung ausgeäthert. Nach dem Ansäuern wird Iam in Äther aufgenommen. Ausbeute: 0,69 g (91% d. Th.).

b) 0,43 g (0,002 Mol) Ial werden in 15 ml 2 n NaOH in der Hitze bis zur Beendigung der  $NH_3$ -Entwicklung verseift und wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute: 0,3 g (70% d. Th.). Aus 20proz. Methanol mit A-Kohle farblose Nadeln vom Schmp. 134–136°.

$C_{11}H_{11}N_3O_2$  (217,2) ber.: C 60,82; H 5,10; N 19,35;  
gef.: C 60,79; H 4,99; N 19,32.

### 2-(p-Bromphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazolyl-(4)-essigsäure (Ibm)

0,28 g (0,001 Mol) Ibk werden in 10 ml Äthanol und 30 ml 2 n NaOH 8 Stunden erhitzt bis kein  $NH_3$  mehr nachweisbar ist. Man säuert an, nimmt die Säure in Äther auf und wäscht die Extrakte mit Wasser. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand liefert aus verdünntem Äthanol mit A-Kohle gelbliche Blättchen vom Schmp. 188 bis 189°. Ausbeute: 0,14 g (47% d. Th.).

$C_{11}H_{10}BrN_3O_2$  (296,1) ber.: C 44,62; H 3,40; Br 26,98; N 14,19;  
gef.: C 44,91; H 3,38; Br 26,83; N 13,83.

Freiberg, Institut für Organische Chemie an der Bergakademie  
Freiberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1966.