

Über β -(1, 2, 3-Triazolyl-4)-acroleine. III¹⁾

Carbonyl–Methylen-Kondensationen mit β -(1-Aryl/Alkyl-1, 2, 3-triazolyl-4)-acroleinen

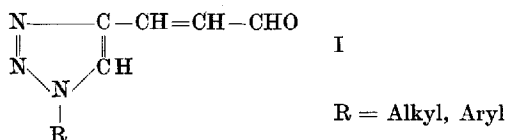
Darstellung von 1, 2, 3-Triazolo-Polymethinen

Von W. KÖNIG †, M. COENEN †, F. BAHR, A. BASSL²⁾ und B. MAY²⁾

Inhaltsübersicht

Durch Kondensation von β -(1-Aryl)- und β -(1-Alkyl-1, 2, 3-triazolyl-4)-acroleinen mit einer Anzahl von methylenaktiven Verbindungen entstehen Polymethine der 1, 2, 3-Triazolreihe. Diese teils neutralen, teils kationischen Farbstoffe absorbieren in relativ niedrigen Wellenbereichen des sichtbaren Spektrums. Es wurden wesentlich kleinere „Vinylensprünge“ als bei den echten Cyaninfarbstoffen gefunden. Damit offenbaren die hergestellten Polymethine ein polyenartiges Lichtabsorptionsverhalten, hervorgerufen durch den wenig basischen, jedoch ausgesprochen aromatischen Charakter der 1, 2, 3-Triazolringes.

Wie wir früher zeigen konnten¹⁾, ist es möglich, durch Ringspaltung von bestimmten Derivaten des Pyridins eine neuartige Synthese des 1, 2, 3-Triazolringes zu verwirklichen. Man erhält auf diesem Wege in 1-Stellung durch Alkyl- bzw. Arylgruppen substituierte 1, 2, 3-Triazolylacroleine folgender Struktur:



Diese Triazolderivate lassen sich mit Verbindungen, die aktive Methylen-
gruppen tragen, nach Art der KNOEVENAGEL-Kondensation³⁾ zur Umset-

¹⁾ 1. Mitteilung: J. prakt. Chem. (4) **30**, 96 (1965); 2. Mitteilung: J. prakt. Chem. (4) **33**, 54 (1966).

²⁾ Aus den Diplomarbeiten, TH Dresden 1960.

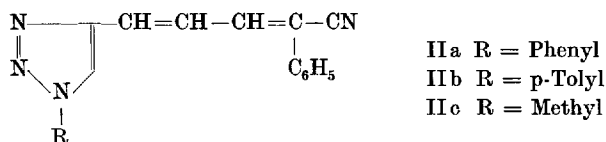
³⁾ Zum Mechanismus der Carbonyl–Methylen-Kondensation siehe HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV/2 (1955), S. 1; Bd. VIII (1952), S. 442, 450, 563, 618; vgl. auch H. BECKER, „Einführung in die Elektronentheorie chemischer Reaktionen“ Berlin 1961, S. 217ff.

zung bringen. Die hierbei entstehenden Polymethinfarbstoffe vom Neutrocyanin- bzw. Ionocyanin-Typ⁴⁾ werden im folgenden bezüglich Darstellung und Eigenschaften (einschließlich Lichtabsorption) beschrieben. Für Vergleichszwecke wurden auch einige Kondensationen mit den entsprechenden nächst niedervinylogem 1,2,3-Triazol-4-aldehyden durchgeführt.

Kondensation mit Benzyleyanid

Die Umsetzung der Triazolylacroleine I mit Benzyleyanid gelingt in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat. Die dargestellten Verbindungen sind kristallin und schwach gelblich gefärbt.

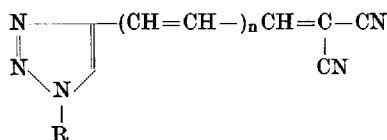
Übersicht 1:



Kondensation mit Malodinitril

Erhitzen der Komponenten in Eisessig in Gegenwart von Piperidin als Katalysator führt zu folgenden Verbindungen:

Übersicht 2:



	R	n	λ_{max} [nm]	log ϵ
IIIa	Phenyl	1	345	4,5
IIIb	p-Tolyl	1	—	—
IIIc	Phenyl	0	310	4,4

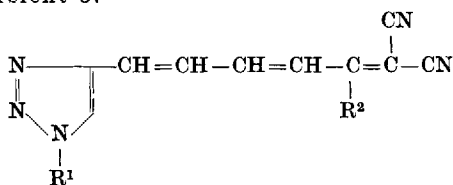
Die Kondensationsprodukte sind schwach gelbliche bis farblose Substanzen.

⁴⁾ Allgemeine Literatur über Cyaninfarbstoffe siehe a) M. COENEN, *Wiss. Zeitschr. TH Dresden* **9**, 1127 (1959/60); b) ULLMANN'S Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 14, S. 310—337 (1963); c) F. M. HAMER, „The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 18. The Cyanine Dyes and Related Compounds“, New York 1963; d) S. DÄHNE, *Z. Chemie* **5**, 441 (1965); *Angew. Chem.* **78**, 1029 (1966).

Kondensation mit Derivaten des Malodinitrils

Die Reaktion läßt sich am besten in Eisessig in Gegenwart katalytischer Mengen Piperidin durchführen, wobei die folgenden Triazolneutrocyanine in Form orangefarbener Kristalle erhalten werden.

Übersicht 3:

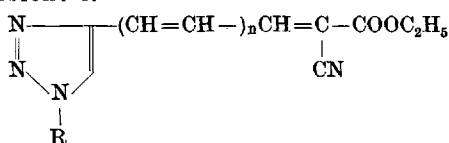


	R ¹	R ²	λ _{max} [nm]	log ε
IV a	Phenyl	H	378	4,7
IV b	Phenyl	Phenyl	—	—
IV c	Phenyl	β-Naphthyl	—	—

Kondensation mit Cyanessigsäureäthylester

Die Verbindungen Va und Vc werden aus den Komponenten in Eisessig/Piperidinacetat, die übrigen Kondensationsprodukte in Alkohol mit Natriumäthylat gewonnen. Sofern in diesen Verbindungen n = 0 ist, handelt es sich um farblose, bei n = 1 um hellgelbe kristalline Stoffe.

Übersicht 4:



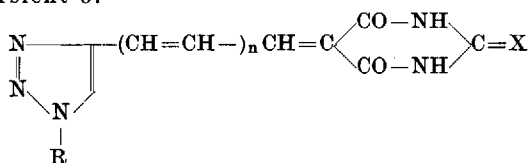
	R	n	λ _{max} [nm]	log ε
Va	Phenyl	1	338	4,6
Vb	2,4-Dinitro-phenyl	1	332	4,6
Vc	Phenyl	0	—	—
Vd	Methyl	1	332	4,45
Ve	Methyl	0	297	4,26

Kondensation mit Barbitursäure und Thiobarbitursäure

Die Umsetzung erfolgt ohne Katalysator oder Kondensationsmittel, indem man die alkoholische Lösung der Reaktionskomponenten zum Sieden

erhitzt. Die auf diese Weise entstehenden Produkte sind meist amorphe, gelbe oder orangefarbene, schwerlösliche Pulver, die unter Zersetzung schmelzen.

Übersicht 5:

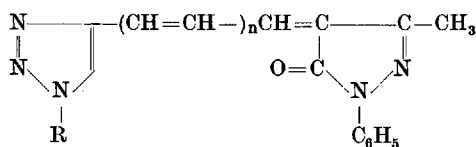


	R	X	n	λ_{\max} [nm]	log ϵ
VIa	Methyl	O	1	367	4,46
VIb	Äthyl	O	1	—	—
VIc	Benzyl	O	1	—	—
VI d	Phenyl	O	0	338	4,4
VIe	Phenyl	O	1	376	4,58
VI f	Methyl	S	1	350	3,95
VI g	Äthyl	S	1	—	—
VI h	Benzyl	S	1	—	—
VI i	Phenyl	S	1	—	—
VI k	p-Tolyl	S	1	—	—

Kondensation mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)

Die Reaktion zwischen den Triazolylaldehyden und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) ist sowohl in alkoholischer Lösung als auch in Eisessig möglich, wobei man teils mit, teils ohne Piperidin arbeitet. Schließlich gelingt die Kondensation auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten.

Übersicht 6:



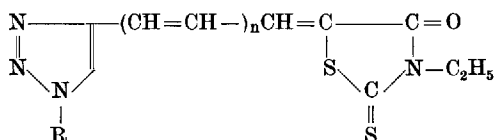
			λ_{\max} [nm]	log ϵ	λ_{\max} [nm]	log ϵ
VII a	Methyl	1	440	3,32	354	4,60
VII b	Äthyl	1	—	—	—	—
VII c	Benzyl	1	—	—	—	—
VII d	Methyl	0	400	3,02	316	4,41
VII e	Phenyl	1	—	—	—	—

Die Verbindung VII d ist gelb, die übrigen Substanzen sind rot gefärbt und kristallin.

Kondensation mit N-Äthylrhodanin

Die Kondensation mit N-Äthylrhodanin erfolgt in Acetanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat unter Erhitzen. Man erhält gelbe, kristalline Kondensationsprodukte.

Übersicht 7:

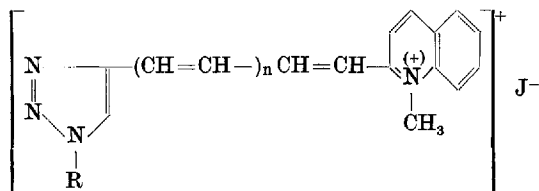


	R	n	λ_{max} [nm]	log ϵ	λ_{max} [nm]	log ϵ
VIIIa	Methyl	1	392	4,74	291	4,26
VIIIb	Äthyl	1	—	—	—	—
VIIIc	Benzyl	1	—	—	—	—
VIII d	Methyl	0	372	4,61	268	3,98
VIII e	Phenyl	1	394	4,7	292	4,3
VIII f	p-Tolyl	1	—	—	—	—
VIII g	α -Naphthyl	1	—	—	—	—
VIII h	β -Naphthyl	1	397	4,8	290	4,4
VIII i	2, 4-Dinitro- phenyl	1	394	4,7	291	4,3
VIII k	Phenyl	0	376	4,6	274	4,1

Kondensation mit N-Methylchinaldiniumjodid

Die Reaktion tritt ein beim Erhitzen der Komponenten in Eisessig in Gegenwart von Piperidin als Katalysator. Je nach Länge der Polymethinkette sind die gebildeten Ionocyanine gelb bis rot gefärbt.

Übersicht 8:

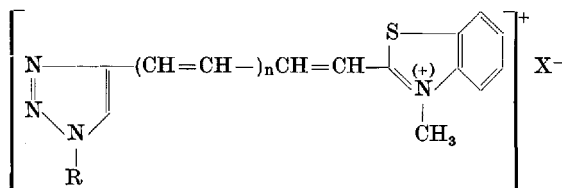


	R	n	λ_{\max} [nm]	log ϵ
IX a	Methyl	1	413	4,48
IX b	Äthyl	1	—	—
IX c	Benzyl	1	413	4,61
IX d	Methyl	0	379	4,48
IX e	Phenyl	0	(370)	—
IX f	Phenyl	1	395	4,4
IX g	p-Tolyl	1	—	—

Kondensation mit 2,3-Dimethylbenzthiazoliumjodid bzw. 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin

Die entsprechenden Polymethinfarbstoffe der Benzthiazolreihe wurden durch Kondensation in Eisessig in Gegenwart katalytischer Mengen Piperidin erhalten und die Kondensationsprodukte teils als Jodide, teils als Perchlorate isoliert. Je nach Kettenlänge sind es gelbe oder rote, kristalline Farbstoffe.

Übersicht 9:

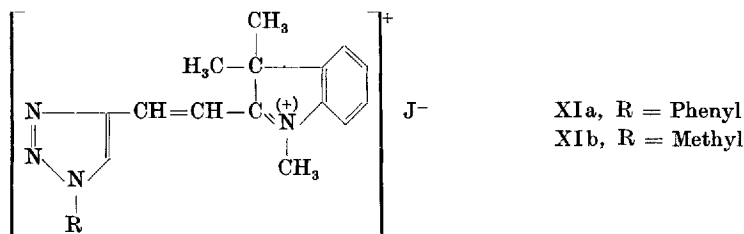


	R	n	X	λ_{\max} [nm]	log ϵ
X a	Phenyl	0	J	372	4,5
X b	Methyl	0	ClO ₄	359	4,42
X c	Methyl	1	ClO ₄	390	4,52
X d	Phenyl	1	J	401	4,6
X e	p-Tolyl	1	J	—	—

Kondensation mit 1,2,3,3-Tetramethylindoleniumjodid

Die Isolierung der Kondensationsprodukte aus den Triazolylacroleinen I und 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumjodid in Substanz war nicht möglich. Es wurden nur gefärbte Lösungen erhalten. Lediglich mit zwei der nächst niedervinylogenen 1,2,3-Triazol-4-aldehyde konnten kristalline Verbindungen gefaßt werden.

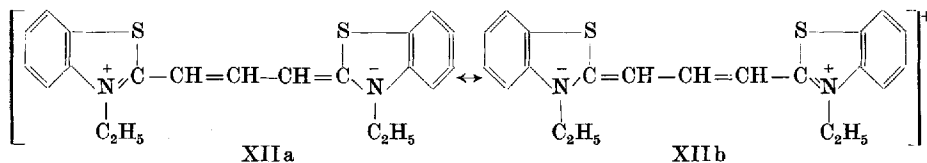
Übersicht 10:



Lichtabsorption und Konstitution

Es ist bekannt, daß die Lichtabsorption von Polymethinfarbstoffen wesentlich von der Länge der Polymethinkette beeinflusst wird und daß bei den symmetrischen Polymethinen (Ionocyaninen) die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei Verlängerung dieser Kette um eine Vinylengruppe jeweils um etwa 100 nm bathochrom, d. h. nach längeren Wellen hin verschoben wird^{4) 5)}. Dieser Betrag, der sogenannte Vinylensprung, bleibt beim Übergang von einem Glied der Reihe zum nächsten konstant und ist somit von der Kettenlänge unabhängig. Mit Hilfe des Elektronengasmodells von H. KUHN⁵⁾ ließ sich diese zunächst nur empirisch gefundene Regel auch theoretisch gut bestätigen. Gleichfalls einen Vinylensprung von rund 100 nm findet man bei Neutrocyaninen der Fischerbasenreihe mit stark polaren, d. h. elektronenabgebenden Endgruppen einerseits und elektronensaugenden andererseits^{4a) 6)}.

Mit Hilfe der Mesomerielehre lassen sich die hier gefundenen Zusammenhänge dahingehend interpretieren, daß z. B. im symmetrisch gebauten



Farbstoffkation XII die beiden Grenzformen XIIa und XIIb völlig gleichwertig und damit infolge der symmetrischen Verteilung des π -Elektronensystems über die Kette energetisch sehr begünstigt, was wiederum hohe Farbtiefe sowie einen konstanten und großen Vinylensprung begründet.

Werden dagegen unsymmetrische Ionocyanine oder Neutrocyanine mit weniger stark polaren Endgruppen untersucht, so findet man — neben einem mehr oder weniger großen hypsochromen Effekt bei gleicher Kettenlänge —

⁵⁾ H. KUHN, *Chimia* 4, 203 (1950).

⁶⁾ M. COENEN u. M. PESTEMER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 57, 785 (1953).

einen kleineren Vinylensprung als oben angegeben; die Abstände der Absorptionsmaxima werden außerdem mit zunehmender Kettenlänge immer geringer, und der Vinylensprung erreicht schließlich bei den Polyenkohlenwasserstoffen Minimalwerte einer konvergierenden Reihe. Auch diese Fakten lassen sich durch die KUHNSche Theorie quantitativ wiedergeben. Bei unsymmetrischen Ionocyaninen ist der hypsochrome Effekt um so größer und der Vinylensprung um so geringer, je mehr sich die an dem Aufbau des Ionocyanins beteiligten beiden endständigen Ringsysteme in ihrer Basizität unterscheiden. Den gleichen Einfluß übt auch die Verringerung der Basizität des am Bau eines Neutrocyanins beteiligten Ringsystems aus.

Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit das Lichtabsorptionsverhalten der synthetisierten Triazolopolymethine diesen kurz skizzierten Leitsätzen Rechnung trägt. Infolge der geringen Basizität⁷⁾ und des ausgesprochen aromatischen Charakters des 1,2,3-Triazols⁸⁾ konnte man bei diesen Polymethinen ein polyenartiges Verhalten erwarten.

An den Anfang der Betrachtungen seien die vom Malodinitril abgeleiteten „Malocyanine“ gestellt, da von diesen drei Vertreter einer vinylogenen Reihe hergestellt und spektroskopisch untersucht wurden und somit die besten Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Farbstoffreihen bestehen. Es handelt sich um die Verbindungen IIIc, IIIa und IVa.

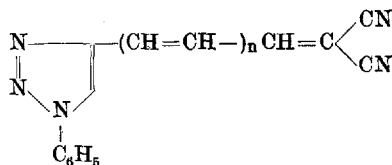


Tabelle 1

	n	λ_{\max} [nm]	log ϵ	$\Delta\lambda$ [nm]
IIIc	0	310	4,4	35
IIIa	1	345	4,5	33
IVa	2	378	4,7	

Wie schon auf Grund der geringen Farbtiefe der Substanzen zu erwarten war, beobachtet man einen recht kleinen Vinylensprung, der außerdem Konvergenz erkennen läßt. Zieht man die Malocyanine der Chinolin-, Benzthiazol-⁹⁾ oder Indoleninreihe⁸⁾ zum Vergleich heran, so werden die Unter-

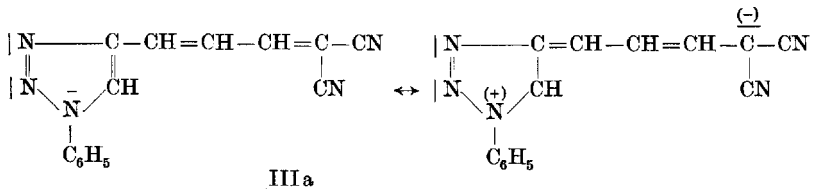
⁷⁾ $pK_a = 1,17$; D. D. PERRIN, J. chem. Soc. **1965**, 5595.

⁸⁾ Vgl. "Chemistry of Carbon Compounds", Vol. IV, Part A. S. 443. Edited by E. H. RODD, Elsevier Publ. Comp. 1957.

⁹⁾ M. STRELL, Liebigs Ann. Chem. **587**, 195 (1954).

schiede zwischen diesen Triazolfarbstoffen und den echten Neutrocyaninen mit stark polar belasteten Endgruppen besonders augenfällig. Die dem Triazol-malocyanin IIIa analogen Neutrocyanine obiger Reihen mit gleichen Kettenlängen haben ihr Absorptionsmaximum bei 588 bzw. 545 und 526 nm; die Maxima sind also um rund 200 nm bathochrom verschoben. Hinzu kommt noch, daß hier der Vinylensprung rund 100 nm beträgt im Gegensatz zu den bei den Triazolfarbstoffen gefundenen Werten.

Die Lage der bei den Triazol-malocyaninen beobachteten Absorptionsmaxima zeigt bereits ganz deutlich, was bei der Untersuchung der anderen noch dargestellten Triazol-polymethine ebenfalls festgestellt wurde: Infolge des ausgeprägten aromatischen Charakters des 1,2,3-Triazolkernes, hervorgerufen durch die symmetrische Anordnung der drei Elektronenpaare zweiter Ordnung, stellt die Abgabe eines Elektrons in die Methinkette im Sinne der rechten mesomeren Grenzform von IIIa



einen starken Eingriff in das ausgeglichene, stark resonanzstabilisierte Ringsystem des 1,2,3-Triazols dar und ist nur mit relativ hohem Energieaufwand möglich. Die beiden mesomeren Formen von IIIa sind — im Gegensatz zu XIIa und XIIb — einander nicht gleichwertig. Die intramolekular ioniode Struktur ist energetisch sehr benachteiligt, woraus hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und verringerter Vinylensprung resultieren. Zum spektroskopischen Vergleich mit den Triazol-malocyaninen sind vielmehr solche Polymethine geeignet, die aus Vinylogen des Zimtaldehyds und Malodinitril bzw. Cyanessigsäureestern hergestellt werden, da der Triazolkern dem Benzolring viel ähnlicher ist als den basischen Ringsystemen des Chinolins, Benzthiazols oder Indolenins. Die vinylogen Cyanzimtsäureester haben folgende Absorptionsmaxima⁶⁾:

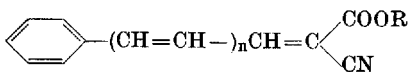


Tabelle 2

n	λ_{max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
0	305	
1	341	36
2	382	41
3	415	33

Beim Vergleich der Tab. 1 und 2 bemerkt man die gute Übereinstimmung. In gleicher Weise gilt das für die Verbindungen Va, Vd und Ve der Übersicht 4.

Auch die mit N-Äthylrhodanin erhaltenen Kondensationsprodukte (Übersicht 7) sind durch (jeweils zwei) relativ kurzwellig liegende Absorptionsmaxima sowie durch sehr niedrige Vinylensprünge gekennzeichnet. Letztere betragen bei den Hauptmaxima 20 nm (VIII d—VIII a) bzw. 18 nm (VIII k—VIII e). Damit stehen die Triazolrhodanin-Polymethine den von WIZINGER untersuchten vinylenhomologen Styryl-rhodaninen¹⁰⁾ wesentlich näher als den typischen Neutrocyaninen der Rhodanin-Reihe¹¹⁾.

Schließlich ergibt sich das gleiche Bild, d. h. relativ kurzwellige Absorptionsmaxima und niedrige Vinylensprünge, auch bei den Ionocyaninen der Triazolreihe. Vergleicht man IX d und IX a der Übersicht 8 miteinander, so verschiebt sich das Absorptionsmaximum pro Vinylengruppe nur um 34 nm nach längeren Wellen, während der Vinylensprung zwischen X a und X d (Übersicht 9) 29 nm und der zwischen X b und X c 31 nm beträgt. Beim Vergleich mit den entsprechenden Styrylfarbstoffen¹⁰⁾¹²⁾ wird wieder der wenige basische, dafür aber ausgesprochen aromatische Charakter des 1,2,3-Triazolringes bestätigt, da der bei typischen Ionocyaninen zu erwartende Vinylensprung von 100 nm hier bei weitem nicht erreicht wird.

Zusammenfassend muß man feststellen, daß die untersuchten Polymethine in ihrem Lichtabsorptionsverhalten Polyencharakter offenbaren, hervorgerufen durch die polyenartige Elektronenverteilung mit abwechselnder Einfach- und Doppelbindung im Molekül.

Experimenteller Teil

Kondensation mit Benzylecyanid

1-Phenyl-4-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäurenitril-(1) (II a)

1 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein wird in 180 ml absolutem Alkohol gelöst. Dazu gibt man 1 ml Benzylecyanid sowie eine Lösung von 0,1 g Natrium in 4 ml absolutem Alkohol. Die Mischung läßt man mehrere Stunden, am besten über Nacht stehen. Unter allmählicher Rotbraunfärbung scheiden sich blaßgelbe Nadeln ab. Man saugt ab und kristallisiert aus reichlich Alkohol um.

Schwach gelbliche Nadeln vom Fp. 183—184°.

Ausbeute: 0,4 g (30% d. Th.).

$C_{19}H_{14}N_4$ (298,3) ber.: C 76,50; H 4,73; N 18,78;
gef.: C 76,42; H 4,37; N 19,37.

¹⁰⁾ R. WIZINGER u. H. SONNTAG, *Helv. chim. Acta* **38**, 363 (1955).

¹¹⁾ L. G. S. BROOKER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5332 (1951).

¹²⁾ D. SUTHERLAND u. C. COMPTON, *J. org. Chem.* **17**, 1257 (1952).

In gleicher Weise wurden folgende Verbindungen erhalten:

1-Phenyl-4-(1-p-tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäure-nitril-(1) (IIb)

0,5 g β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein in 100 ml absolutem Alkohol werden mit 0,5 g Benzylcyanid und 0,05 g Natrium, gelöst in 2 ml absolutem Alkohol, versetzt.

Gelbe Nadeln vom Fp. 220–221°.

Ausbeute: 33% d. Th.

$C_{20}H_{16}N_4$ (312,4) ber.: C 76,90; H 5,16; N 17,94;
gef.: C 76,51; H 5,08; N 17,53.

1-Phenyl-4-(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäure-nitril-(1) (IIc)

0,4 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein in 30 ml absolutem Alkohol werden mit 0,35 g Benzylcyanid vermischt und 2 ml einer etwa 10proz. alkoholischen Natriumäthylat-lösung zugegeben.

Hellgelbe Kristalle, unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol; Fp. 206–207°.

Ausbeute 0,2 g (30% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_4$ (236,3) ber.: C 71,17; H 5,11; N 23,72;
gef.: C 70,63; H 5,11; N 23,31.

Kondensation mit Malodinitril

1-Cyan-4-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäure-nitril-(1) (IIIa)

1 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,4 g Malodinitril werden in 5 ml Eisessig unter Zusatz von drei Tropfen Piperidin 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der hellbraunen Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt in nadelförmigen Kristallen ab. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz analysenrein.

Farblose Kristalle vom Fp. 193–194°.

Ausbeute 0,18 g (15% d. Th.).

$C_{14}H_9N_5$ (247,3) ber.: C 68,03; H 3,67; N 29,33;
gef.: C 68,31; H 3,81; N 28,39.

In gleicher Weise wurden die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

1-Cyan-4-(1-p-tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäure-nitril-(1) (IIIb)

2,2 g β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 1,4 g Malodinitril kocht man 1 Stunde in 10 ml Eisessig bei Gegenwart von 5 Tropfen Piperidin. Umkristallisiert aus Dioxan|Wasser.

Gelbe Nadeln vom Fp. 187–189°.

Ausbeute 0,37 g (15% d. Th.).

$C_{16}H_{11}N_5$ (261,3) ber.: C 68,95; H 4,24; N 26,80;
gef.: C 69,09; H 4,51; N 27,25.

2-Cyan-3-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrylnitril (IIIc)

0,7 g 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd¹³⁾ werden mit 0,3 g Malodinitril in 8 ml Eisessig nach Zugabe von 4 Tropfen Piperidin 2 Stunden gekocht. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumsublimation.

Farblose Kristalle vom Fp. 168—169°.

Ausbeute 0,4 g (45% d. Th.).

$C_{12}H_7N_5$ (221,2) ber.: C 65,15; H 3,19; N 31,66;
gef.: C 64,95; H 3,19; N 32,04.

Kondensation mit Derivaten des Malodinitrils

1-Cyan-6-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäurenitril-(1) (IVa)

0,6 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,3 g Äthylidenmalodinitril werden in 5 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 3 Tropfen Piperidin 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Umkristallisieren des ausgefallenen Kondensationsproduktes aus Dioxan erhält man orangefarbene Kristalle vom Fp. 221—224°.

Ausbeute 0,17 g (21% d. Th.).

$C_{16}H_{11}N_5$ (272,3) ber.: C 70,31; H 4,06; N 25,63;
gef.: C 69,94; H 4,45; N 26,00.

1-Cyan-2-phenyl-6-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäurenitril-(1) (IVb)

Man hält die Lösung von 0,4 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,35 g Phenyläthylidenmalodinitril in 5 ml Eisessig nach Zugabe von 3 Tropfen Piperidin 2 Stunden im Sieden. Das Kondensationsprodukt wird aus Dioxan umkristallisiert.

Orangefarbene Kristalle vom Fp. 245—249°.

Ausbeute 0,16 g (23% d. Th.).

$C_{22}H_{15}N_5$ (349,4) ber.: N 20,05; gef.: N 19,89.

1-Cyan-2-(β -naphthyl)-6-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäurenitril-(1) (IVc)

1,0 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 1,2 g β -Naphthyläthylidenmalodinitril löst man in 5 ml Eisessig und erhitzt nach Zugabe von 3 Tropfen Piperidin 1 Stunde zum Sieden. Die Substanz wird aus Eisessig umkristallisiert.

Orangefarbene Kristalle vom Fp. 223—228°.

Ausbeute 0,82 g (41% d. Th.).

$C_{26}H_{17}N_5$ (399,4) ber.: N 17,53; gef.: N 17,66.

¹³⁾ R. HÜTTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1686 (1941); Liebigs Ann. Chem. **558**, 40 (1947); J. C. SHEEHAN u. C. A. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1437 (1949); **73**, 1209 (1951).

Kondensation mit Cyanessigsäureäthylester**1-Cyan-4-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäureäthylester-(1) (Va)**

1,0 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 1 ml Cyanessigsäureäthylester werden in 5 ml Eisessig nach Zugabe von 5 Tropfen Piperidin 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das sich nach dem Erhitzen abscheidende Kondensationsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Blaßgelbe Nadeln vom Fp. 197—198°.

Ausbeute 0,75 g (50% d. Th.).

$C_{16}H_{14}N_4O_2$ (294,3) ber.: C 65,30; H 4,79; N 19,04;
gef.: C 64,93; H 4,91; N 18,81.

1-Cyan-4-[1-(2,4-dinitrophenyl)-1,2,3-triazolyl-4]-butadien-(1,3)-carbonsäureäthylester-(1) (Vb)

0,6 g β -[1-(2,4-Dinitrophenyl)-1,2,3-triazolyl-4]-acrolein läßt man zusammen mit 0,25 g Cyanessigsäureäthylester nach Zugabe von 5 Tropfen Piperidin mehrere Tage in 20 ml Alkohol stehen. Das Kondensationsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Gelbe Nadeln vom Fp. 185—187°.

Ausbeute 0,21 g (40% d. Th.).

$C_{16}H_{12}N_6O_6$ (384,3) ber.: C 50,00; H 3,15; N 21,87;
gef.: C 50,22; H 3,55; N 21,99.

2-Cyan-3-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrylsäureäthylester (Vc)

0,35 g 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd und 0,25 g Cyanessigsäureäthylester erhitzt man in 3 ml Eisessig 3 Stunden zum Sieden, wobei man 3 Tropfen Piperidin zusetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus 50proz. Essigsäure umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Fp. 150—151°.

Ausbeute 0,35 g (65% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_4O_2$ (268,3) ber.: C 62,68; H 4,51; N 20,89;
gef.: C 62,72; H 4,67; N 21,13.

1-Cyan-4-(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-carbonsäureäthylester-(1) (Vd)

Zu einer Lösung von 0,5 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,4 g Cyanessigsäureäthylester in 12 ml absolutem Alkohol tropft man unter Kühlung so viel einer etwa 5proz. Natriumäthylatlösung zu, bis die dabei auftretende dunkelgelbe Färbung auch beim Umschütteln bestehen bleibt. Das Gemisch erstarrt bald zu einem gelben Kristallbrei. Man läßt noch einige Zeit stehen, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Hellgelbe Kristalle vom Fp. 174—176°.

Ausbeute 0,31 g (37% d. Th.).

$C_{11}H_{12}N_4O_2$ (232,3) ber.: C 56,89; H 5,21; N 24,12;
gef.: C 56,91; H 5,18; N 24,99.

2-Cyan-3-(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrylsäureäthylester (Ve)

Die Darstellung erfolgt wie oben beschrieben, indem man 0,4 g 1-Methyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd¹³⁾ mit 0,4 g Cyanessigsäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat zur Reaktion bringt.

Farblose Kristalle vom Fp. 165–166°.

Ausbeute 0,37 g (50% d. Th.).

$C_9H_{10}N_4O_2$ (206,2) ber.: C 52,42; H 4,86; N 27,17;
gef.: C 51,79; H 4,43; N 27,84.

Kondensation mit Barbitursäure5- $[\gamma$ -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-barbitursäure (VIa)

Ein Gemisch aus 0,5 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,45 g Barbitursäure wird mit einigen Millilitern Alkohol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Bald scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, den man nach dem Abkühlen und Absaugen zur Entfernung nicht umgesetzter Barbitursäure zweimal mit Wasser auskocht und heiß wäscht. Durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhält man ein gelbes, amorph aussehendes Pulver, das sich leicht in Alkalien, schwer in Dimethylformamid, dagegen in anderen Lösungsmitteln nicht löst. Fp. 280–310° (Zers.).

Ausbeute 0,15 g (17% d. Th.).

$C_{10}H_9N_5O_3$ (247,2) ber.: C 48,58; H 3,67; N 28,33;
gef.: C 48,65; H 3,71; N 28,47.

5- $[\gamma$ -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-barbitursäure (VIb)

Wie oben beschrieben werden je 0,3 g β -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und Barbitursäure umgesetzt. Das Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert. Es ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther unlöslich, dagegen löslich in Alkalien, Dioxan, Dimethylformamid, Pyridin und heißem Eisessig.

Gelbes Pulver vom Fp. 272° (Zers.).

Ausbeute 0,25 g (48% d. Th.).

$C_{11}H_{11}N_5O_3$ (261,2) ber.: C 50,57; H 4,25; N 26,81;
gef.: C 50,35; H 4,25; N 27,14.

5- $[\gamma$ -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-barbitursäure (VIc)

Die Darstellung erfolgt wie oben aus 1 g β -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,6 g Barbitursäure. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in Pyridin, Dimethylformamid, heißem Eisessig und Alkalien.

Gelbes Pulver vom Fp. 247–247,5°.

Ausbeute 0,6 g (38% d. Th.).

$C_{16}H_{13}N_5O_3$ (323,3) ber.: N 21,66; gef.: N 21,88.

5-[(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-methylen]-barbitursäure (VIId)

Je 0,3 g 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd und Barbitursäure löst man in der eben notwendigen Menge Alkohol und kocht die Mischung 15 Minuten unter Rückfluß. Die Reinigung des abgeschiedenen Produktes erfolgt durch Auskochen mit Alkohol.

Farbloses Pulver; Ausbeute 0,34 g (69% d. Th.).

$C_{13}H_9N_5O_3$ (283,2) ber.: C 55,12; H 3,20; N 24,73;
gef.: C 54,38; H 3,25; N 25,22.

5-[γ -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-barbitursäure (VIe)

0,2 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,15 g Barbitursäure löst man in 15 ml Alkohol und erhitzt die Lösung 5 Minuten lang unter Rückfluß. Dabei scheidet sich ein intensiv gelber Niederschlag aus. Zur Reinigung wird er mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Aus Dioxan umkristallisiert erhält man feine, leuchtend gelbe Nadeln. Nur ausgekocht stellt das Produkt ein orangefarbenes Pulver dar. Es zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 210°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{13}H_{11}N_5O_3$ (309,3) ber.: C 58,26; H 3,59; N 22,65;
gef.: C 58,50; H 3,53; N 22,71.

Kondensation mit Thiobarbitursäure

5-[γ -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-thiobarbitursäure (VI f)

Die Umsetzung zwischen 0,2 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,2 g Thiobarbitursäure erfolgt durch einstündiges Kochen in 20 ml Alkohol. Nach kurzer Zeit fällt das in Alkohol unlösliche Kondensationsprodukt aus. Zur Entfernung nicht umgesetzter Thiobarbitursäure kocht man zweimal mit heißem Wasser aus und reinigt durch weiteres Auskochen mit Eisessig und Alkohol. Die Substanz löst sich nur in Alkalien und wenig in heißem Dimethylformamid. Die gelbe, pulverförmige Substanz zersetzt sich bei 290–310° ohne zu schmelzen.

Ausbeute 0,35 g (92% d. Th.).

$C_{10}H_9N_5O_2S$ (263,3) ber.: C 45,62; H 3,45; N 26,60; S 12,18;
gef.: C 45,61; H 3,64; N 26,54; S 12,06.

5-[γ -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-thiobarbitursäure (VI g)

0,3 g β -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,3 g Thiobarbitursäure werden in 20 ml Alkohol eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das orangefarbene Pulver wird erst zweimal mit Wasser ausgekocht, dann aus Eisessig umkristallisiert. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig, leicht in Pyridin, Dimethylformamid und Alkalien.

Fp. 254–255° (Zers.).

Ausbeute 0,25 g (46% d. Th.).

$C_{11}H_{11}N_5O_2S$ (277,3) ber.: C 47,63; H 4,00; N 25,26; S 11,56;
gef.: C 47,30; H 4,06; N 25,26; S 11,36.

5-[γ -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-thiobarbitursäure (VI h)

Die Kondensation von 1 g β -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein mit 0,67 g Thiobarbitursäure erfolgt in Alkohol wie oben angegeben. Das orangefarbene Kondensationsprodukt wird aus Dimethylformamid/Eisessig umkristallisiert. Es ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol unlöslich, dagegen löslich in heißem Eisessig und Dimethylformamid. Fp. 254°.

Ausbeute 0,7 g (43% d. Th.).

$C_{16}H_{13}N_5O_2S$ (339,4) ber.: N 20,64; S 9,45;
gef.: N 20,71; S 9,50.

5- $[\gamma$ -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-thiobarbitursäure (VIi)

0,4 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,3 g Thiobarbitursäure werden durch Kochen in Alkohol kondensiert; Dauer 15 Minuten. Nach dem Auskochen mit Alkohol ist das Produkt analysenrein. Orangebraunes Pulver.

Ausbeute 0,65 g (100% d. Th.).

$C_{15}H_{11}N_5O_2S$ (325,4) ber.: C 55,37; H 3,41; N 21,53; S 9,86;
gef.: C 55,09; H 3,33; N 22,04; S 10,21.

5- $[\gamma$ -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-thiobarbitursäure (VIk)

Die Umsetzung zwischen β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein (0,55 g) und Thiobarbitursäure (0,35 g) erfolgt durch 15minütiges Kochen in Alkohol. Die Reinigung wird hier durch Auskochen mit Alkohol vorgenommen, wobei die Substanz nach zweistündigem Kochen kristallin wird. Orangefarbene Nadeln.

Ausbeute 0,8 g (93% d. Th.).

$C_{16}H_{13}N_5O_2S$ (339,4) ber.: C 56,63; H 3,86; N 20,64;
gef.: C 56,42; H 3,86; N 21,22.

Kondensation mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)1-Phenyl-3-methyl-4- $[\gamma$ -(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-pyrazolon-(5) (VIIa)

A. 0,2 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein werden in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit 0,26 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) versetzt und 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die Zugabe eines Kondensationsmittels erübrigt sich. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Produkt aus. Es ist in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich.

Rote Kristallblättchen vom Fp. 222,5—224,5°.

Ausbeute 0,1 g (24% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_5O$ (293,2) ber.: C 65,51; H 5,15; N 23,88;
gef.: C 65,46; H 5,18; N 23,96.

B. Die Kondensation gelingt auch in Eisessig in Gegenwart einiger Tropfen Piperidin. Die Isolierung des Produktes ist jedoch schwieriger, da es in Eisessig gut löslich ist.

C. Man kann die Umsetzung auch in der Schmelze durchführen; Temperatur 130—135°. Die Substanz wird anschließend aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 25—30%.

1-Phenyl-3-methyl-4- $[\gamma$ -(1-äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-pyrazolon-(5) (VIIb)

Die Kondensation von β -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) kann wie im vorgenannten Falle nach allen drei Methoden erfolgen. Man kristallisiert das Produkt aus Alkohol/Tetrachlorkohlenstoff um.

Rote Nadeln vom Fp. 171—173°.

Ausbeute 10—15% d. Th.

$C_{17}H_{17}N_5O$ (307,4) ber.: C 66,43; H 5,58; N 22,78;
gef.: C 66,43; H 5,57; N 23,01.

1-Phenyl-3-methyl-4- $[\gamma$ -(1-benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-pyrazolon-(5) (VIIc)

0,5 g β -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,41 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) werden in 20 ml Alkohol 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt ab. Die Umkristallisation erfolgt aus Dimethylformamid/Alkohol. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, leicht löslich in Eisessig, Dimethylformamid und Pyridin.

Dunkelrote Kristalle vom Fp. 234—236°.

Ausbeute 0,45 g (55% d. Th.).

$C_{22}H_{19}N_5O$ (369,4) ber.: N 18,96; gef.: N 19,07.

1-Phenyl-3-methyl-4-[(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-methylen]-pyrazolon-(5) (VII d)

A. 1-Methyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) (0,5 g) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (0,79 g) werden in der notwendigen Menge Alkohol gelöst und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Zur Beschleunigung der Reaktion gibt man einige Tropfen Piperidin zu; trotzdem fällt das Produkt recht unsauber an. Zum Umkristallisieren wird Alkohol verwendet. Das Produkt ist außer in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Gelbe Kristallblättchen vom Fp. 191—192°.

Ausbeute 0,36 g (30% d. Th.).

$C_{14}H_{13}N_5O$ (267,3) ber.: C 62,91; H 4,90; N 26,20;
gef.: C 62,99; H 5,06; N 26,47.

B. Die Umsetzung wird besser in Eisessig in Gegenwart von Piperidin durchgeführt. Die Ausbeute liegt dabei niedriger (20—25% d. Th.), das Reaktionsprodukt fällt jedoch in größerer Reinheit an.

1-Phenyl-3-methyl-4- $[\gamma$ -(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-pyrazolon-(5) (VIIe)

1 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,9 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) werden in 20 ml Eisessig unter Zusatz von 10 Tropfen Piperidin 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Kristallisation des Kondensationsproduktes. Man saugt noch heiß ab, wäscht mit Alkohol und Äther nach und kristallisiert aus einem Gemisch aus Eisessig und Toluol um.

Blaßrote, fadenförmige Kristalle vom Fp. 247—249°.

Ausbeute 0,13 g (7% d. Th.).

$C_{21}H_{17}N_5O$ (355,4) ber.: C 70,96; H 4,81; N 19,71;
gef.: C 70,71; H 4,73; N 19,98.

Kondensation mit N-Äthylrhodanin

3-Äthyl-5- $[\gamma$ -(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIIIf)

0,4 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein werden in wenig Essigsäureanhydrid gelöst. Dazu gibt man 0,47 g N-Äthylrhodanin und etwas frisch geschmolzenes, wasserfreies Natriumacetat. Die Mischung wird 20 Minuten unter Rückfluß gekocht, wobei Braun-

färbung eintritt. Nach dem Abkühlen fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der durch Zugabe von Wasser vermehrt werden kann. Man kristallisiert aus Alkohol um. Das Produkt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Äther, gut löslich.

Lange goldgelbe Nadeln vom Fp. 184,5–186°.

Ausbeute 0,21 g (26% d. Th.).

$C_{11}H_{12}N_4OS_2$ (280,4) ber.: C 47,12; H 4,31; N 19,99; S 22,88;
gef.: C 46,51; H 4,47; N 19,59; S 23,45.

3-Äthyl-5- $[\gamma$ -(1-äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIIIb)

Die Umsetzung zwischen β -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und N-Äthylrhodanin wird, wie oben beschrieben, in Acetanhydrid und Natriumacetat ausgeführt.

Gelbe Nadeln vom Fp. 186–187°.

Ausbeute 20% d. Th.

$C_{12}H_{14}N_4OS_2$ (294,4) ber.: N 19,03; gef.: N 19,11.

3-Äthyl-5- $[\gamma$ -(1-benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIIIc)

Aus 0,5 g β -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,38 g N-Äthylrhodanin erhält man wie oben in Acetanhydrid/Natriumacetat das Kondensationsprodukt.

Gelbe Kristalle vom Fp. 175°.

Ausbeute 0,25 g (30% d. Th.).

$C_{17}H_{16}N_4OS_2$ (356,5) ber.: N 15,72; gef.: N 16,21.

3-Äthyl-5-[(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-methylen]-rhodanin (VIIId)

Die Umsetzung zwischen 0,5 g 1-Methyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 0,72 g N-Äthylrhodanin geht gleichfalls durch Kochen mit Acetanhydrid/Natriumacetat vor sich. Die Substanz ist schwerer löslich als die vorgenannten Kondensationsprodukte mit Rhodanin und nur in Eisessig, Pyridin und Dimethylformamid gut löslich.

Gelbe Nadeln vom Fp. 252° (Zers.).

Ausbeute 0,64 g (56% d. Th.).

$C_9H_{10}N_4OS_2$ (254,3) ber.: N 22,03; gef.: N 22,03.

3-Äthyl-5- $[\gamma$ -(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIIIe)

0,4 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,35 g N-Äthylrhodanin erhitzt man zusammen mit 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 5 ml Eisessig 30 Minuten unter Rückfluß. Schon während des Siedens kristallisiert ein Teil des Kondensationsproduktes aus, dessen Menge sich beim Abkühlen noch vermehrt. Man saugt scharf ab, kristallisiert zweimal aus Eisessig um und wäscht mit Alkohol und Äther nach.

Gelbe Nadeln vom Fp. 248–250°.

Ausbeute 0,44 g (64% d. Th.).

$C_{16}H_{14}N_4OS_2$ (342,4) ber.: C 56,13; H 4,12; N 16,36;
gef.: C 56,14; H 4,45; N 16,48.

3-Äthyl-5-[γ -(1-p-tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIII f)

Die Kondensation erfolgt wie oben mit 0,42 g β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,35 g N-Äthylrhodanin in 10 ml Eisessig bei Gegenwart von 0,5 g Natriumacetat. Die Reaktionszeit beträgt 30 Minuten.

Gelbe Kristalle vom Fp. 233—236°.

Ausbeute 0,16 g (23% d. Th.).

$C_{17}H_{16}N_4OS_2$ (356,5) ber.: C 57,28; H 4,52; N 15,72; S 17,99;
gef.: C 57,40; H 4,35; N 15,43; S 18,18.

3-Äthyl-5-[γ -(1- α -naphthyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIII g)

Die Herstellung ist den vorgenannten Synthesen analog. 0,5 g β -(1- α -Naphthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,35 g N-Äthylrhodanin kocht man in 6 ml Eisessig in Gegenwart von 0,5 g Natriumacetat für 30 Minuten unter Rückfluß.

Gelbe Kristalle vom Fp. 200—204° (Zers.)

Ausbeute 0,41 g (52% d. Th.).

$C_{20}H_{16}N_4OS_2$ (392,4) ber.: C 61,22; H 4,11; N 14,28;
gef.: C 60,70; H 3,88; N 14,59.

3-Äthyl-5-[γ -(1- β -naphthyl-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIII h)

0,5 g β -(1- β -Naphthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein erhitzt man mit 0,35 g N-Äthylrhodanin in 10 ml Eisessig mit 0,5 g Natriumacetat für 30 Minuten unter Rückfluß.

Gelbe Kristalle vom Fp. 250—253°.

Ausbeute 0,16 g (20% d. Th.).

$C_{20}H_{16}N_4OS_2$ (392,4) ber.: C 61,22; H 4,11; N 14,28;
gef.: C 60,82; H 3,97; N 14,70.

3-Äthyl-5-[γ -(1-(2,4-dinitrophenyl)-1,2,3-triazolyl-4)-allyliden]-rhodanin (VIII i)

Auch hier wird die Umsetzung zwischen dem β -[1-(2,4-Dinitrophenyl)-1,2,3-triazolyl-4]-acrolein und N-Äthylrhodanin durch Kochen äquimolarer Mengen in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt 60 Minuten.

Gelbe Kristalle vom Fp. 218—220°.

Ausbeute 50% d. Th.

$C_{16}H_{12}N_6O_5S_2$ (432,3) ber.: C 44,45; H 2,80; N 19,44;
gef.: C 44,64; H 3,28; N 19,51.

3-Äthyl-5-[(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-methyliden]-rhodanin (VIII k)

Die Verbindung wird aus 0,34 g 1-Phenyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 0,35 g N-Äthylrhodanin durch Erhitzen in 5 ml Eisessig bei Gegenwart von 0,5 g Natriumacetat erhalten; Reaktionsdauer 5 Minuten.

Hellgelbe Kristalle vom Fp. 241—244° (sublimiert ab 140°).

Ausbeute 0,35 g (58% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_4OS_2$ (316,4) ber.: C 53,14; H 3,82; N 17,71;
gef.: C 53,66; H 4,16; N 17,67.

Kondensation mit N-Methyl-chinaldiniumjodid

1-Methyl-2-[4-(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-chinoliniumjodid (IXa)

0,5 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein löst man in wenig Eisessig, gibt 0,8 g N-Methyl-chinaldiniumjodid hinzu, versetzt das Gemisch mit einigen Tropfen Piperidin und erhitzt 30 Minuten unter Rückfluß. Beim Abkühlen scheiden sich dunkelorange-farbene Nadeln aus, deren Menge durch Zugabe von Alkohol vermehrt werden kann. Aus Dimethylformamid umkristallisiert, schmilzt das Produkt bei 242,5–243°.

Ausbeute 0,3 g (20% d. Th.).

$C_{17}H_{17}JN_4$ (404,3) ber.: N 13,86; gef.: N 13,65.

1-Methyl-2-[4-(1-äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-chinolinium-jodid (IXb)

Die Herstellung der Verbindung ist der der vorangegangenen analog unter Verwendung von β -(1-Äthyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und N-Methyl-chinaldiniumjodid.

Rotorange Nadeln vom Fp. 238–238,5°.

Ausbeute 50% d. Th.

$C_{18}H_{19}JN_4$ (418,3) ber.: N 13,40; gef.: N 12,94.

1-Methyl-2-[4-(1-benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-chinoliniumjodid (IXc)

Die Kondensation erfolgt mit äquimolaren Mengen von β -(1-Benzyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und N-Methylchinaldiniumjodid wie unter IXa. Das Produkt wird aus Dimethylformamid/Eisessig umkristallisiert.

Bräunliche Kristalle vom Fp. 234–235°.

Ausbeute 30% d. Th.

$C_{23}H_{21}JN_4$ (480,4) ber.: N 11,66; gef.: N 11,68.

1-Methyl-2- $[\beta$ -(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-vinyl]-chinoliniumjodid (IXd)

Die Umsetzung zwischen 1-Methyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und N-Methyl-chinaldiniumjodid wird gleichfalls in Eisessig in Gegenwart von Piperidin vorgenommen.

Lange gelbe Nadeln vom Fp. 339–341°.

Ausbeute 40% d. Th.

$C_{15}H_{15}JN_4$ (378,2) ber.: N 14,81; gef.: N 14,81.

1-Methyl-2- $[\beta$ -(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-vinyl]-chinoliniumjodid [IXe)

0,25 g 1-Phenyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 0,5 g N-Methylchinaldiniumjodid löst man getrennt in je 3 ml Eisessig und vereinigt die heiß filtrierten Lösungen. Dem Gemisch setzt man noch 3 Tropfen Piperidin als Katalysator zu und erhitzt es dann 1 Stunde unter Rückfluß. Der entstehende gelbe, kristalline Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgeseigt, je zweimal mit heißem Eisessig und heißem Alkohol gewaschen.

Gelbe Nadeln vom Fp. 237–239°.

Ausbeute 0,28 g (44% d. Th.).

$C_{20}H_{17}JN_4$ (440,3) ber.: C 54,56; H 3,89; N 12,73;
gef.: C 54,78; H 3,96; N 12,93.

1-Methyl-2-[4-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-chinoliniumjodid (IXf)

Wie vorstehend beschrieben kocht man 0,4 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,6 g N-Methyl-chinaldiniumjodid in 6 ml Eisessig nach Zugabe von 5 Tropfen Piperidin 1 Stunde unter Rückfluß.

Gelborange Kristalle vom Fp. 233—235°.

Ausbeute 0,54 g (58% d. Th.).

$C_{22}H_{19}JN_4$ (466,3) ber.: C 56,66; H 4,10; N 12,02;
gef.: C 56,66; H 4,14; N 11,89.

1-Methyl-2-[4-(1-p-tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-chinoliniumjodid (IXg)

Die Herstellung erfolgt aus 0,2 g β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,3 g N-Methyl-chinaldiniumjodid in 3 ml Eisessig bei Gegenwart von 3 Tropfen Piperidin. Die Reaktionsdauer beträgt 30 Minuten.

Orangerote Kristalle vom Fp. 239—241°.

Ausbeute 0,33 g (60% d. Th.).

$C_{23}H_{21}JN_4$ (480,4) ber.: C 57,51; H 4,41; N 11,66;
gef.: C 57,55; H 4,54; N 12,21.

Kondensation mit 2,3-Dimethyl-benzthiazoliumjodid

3-Methyl-2-[β -(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-vinyl]-benzthiazoliniumjodid (Xa)

Man erhitzt 0,25 g 1-Phenyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 0,45 g 2,3-Dimethylbenzthiazoliumjodid in 7 ml Eisessig zusammen mit 5 Tropfen Piperidin 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Auskochen mit Eisessig und Alkohol.

Orangefarbene Kristalle vom Fp. 256—257°.

Ausbeute 0,61 g (95% d. Th.).

$C_{18}H_{15}JN_4S$ (446,3) ber.: C 48,44; H 3,39; N 12,55;
gef.: C 48,30; H 3,38; N 12,57.

Kondensation mit 3-Methyl-2-methylen-benzthiazolin

3-Methyl-2-[β -(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-vinyl]-benzthiazolinperchlorat (Xb)

0,5 g 1-Methyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 0,74 g 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin werden in wenig Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei man noch 5 Tropfen Piperidin zugibt. Nach dem Abkühlen wird mit Alkohol verdünnt und der Farbstoff als Perchlorat mit Überchlorsäure gefällt. Zur Reinigung wird aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert. Das Produkt ist nur in Wasser, Eisessig und Dimethylformamid etwas löslich.

Gelbrotes Pulver vom Fp. 211—213°.

Ausbeute 0,25 g (16% d. Th.).

$C_{13}H_{13}ClN_4O_4S$ (356,8) ber.: C 43,76; H 3,67; N 15,70; S 8,99;
gef.: C 43,42; H 4,22; N 15,69; S 9,47.

3-Methyl-2-[4-(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-benzthiazoliumperchlorat (Xc)

0,6 g β -(1-Methyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein löst man in wenig Eisessig, versetzt mit 0,7 g 3-Methyl-2-methylen-benzthiazolin und 5 Tropfen Piperidin und kocht 30 Minuten unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Alkohol und fällt das Kondensationsprodukt mit Überchlorsäure aus. Es wird aus Wasser umkristallisiert.

Rotbraunes Pulver vom Fp. 237—238,5°.

Ausbeute 0,25 g (20% d. Th.).

$C_{15}H_{15}ClN_4O_4S$ (282,9) ber.: C 47,06; H 3,95; N 14,64;
gef.: C 47,41; H 4,02; N 14,53.

3-Methyl-2-[4-(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-benzthiazoliumjodid (Xd)

1 g β -(1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,9 g 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin werden in 10 ml Eisessig 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei entsteht eine dunkelbraune Lösung, zu der man eine Lösung von 1 g Kaliumjodid in möglichst wenig verdünnter Essigsäure hinzufügt. Nach einiger Zeit kristallisiert das Kondensationsprodukt aus. Es wird aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert.

Orangerote Kristalle vom Fp. 208—210°.

Ausbeute 0,4 g (17% d. Th.).

$C_{20}H_{17}JN_4S$ (472,4) ber.: C 50,85; H 3,63; N 11,86;
gef.: C 50,97; H 3,82; N 11,96.

3-Methyl-2-[4-(1-p-tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-butadien-(1,3)-yl-(1)]-benzthiazoliumjodid (Xe)

Die Kondensation erfolgt wie oben mit 0,5 g β -(1-p-Tolyl-1,2,3-triazolyl-4)-acrolein und 0,45 g 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin in 5 ml Eisessig unter Zusatz von 3 Tropfen Piperidin durch halbstündiges Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad. Nach Beendigung der Kondensation wird mit 0,5 g Kaliumjodid versetzt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Waschen mit heißem Eisessig und Alkohol.

Rote Körner vom Fp. 198—199°.

Ausbeute 0,29 g (25% d. Th.).

$C_{21}H_{19}JN_4S$ (486,4) ber.: N 11,52; gef.: N 11,15.

Kondensation mit 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleniumjodid**1,3,3-Trimethyl-2- $[\beta$ -(1-phenyl-1,2,3-triazolyl-4)-vinyl]-indoleniumjodid (XIa)**

0,34 g 1-Phenyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 0,6 g 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleniniumjodid werden in 5 ml Essigsäureanhydrid 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Umsetzungsprodukt aus. Es wird zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Goldgelbe Blättchen vom Fp. 223—227° (Zers.).

Ausbeute 0,31 g (34% d. Th.).

$C_{21}H_{21}JN_4$ (456,3) ber.: N 12,28; gef.: N 12,10.

1,3,3-Trimethyl-2- $[\beta$ -(1-methyl-1,2,3-triazolyl-4)-vinyl]-indoleninium-jodid (XIb)

Die Kondensation äquimolarer Mengen von 1-Methyl-1,2,3-triazolaldehyd-(4) und 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleniniumjodid erfolgt in Eisessig in Gegenwart katalytischer Mengen Piperidin. Umkristallisiert wird aus Wasser.

Gelbe Tafeln vom Fp. 269–271°.

Ausbeute 10% d. Th.

$C_{10}H_{19}N_4$ (394,3) ber.: C 48,74; H 4,86; N 14,21;
gef.: C 48,78; H 5,09; N 14,57.

Dresden, Institut für Farbenchemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1967.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigentell DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34–40, Ruf 29740. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 3; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18 B; Fernruf 25245. 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 180/67