

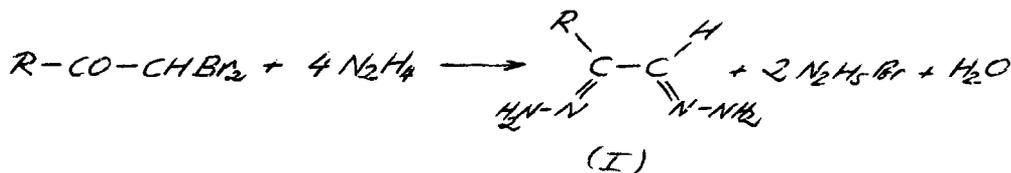
Eine Synthese von 1-Amino-4-aryl-1,2,3-triazolen aus
 α,α -Dibromcarbonylverbindungen

S. Hauptmann, H. Wilde und K. Moser

Institut für Organische Chemie der Univer-
 sität Leipzig

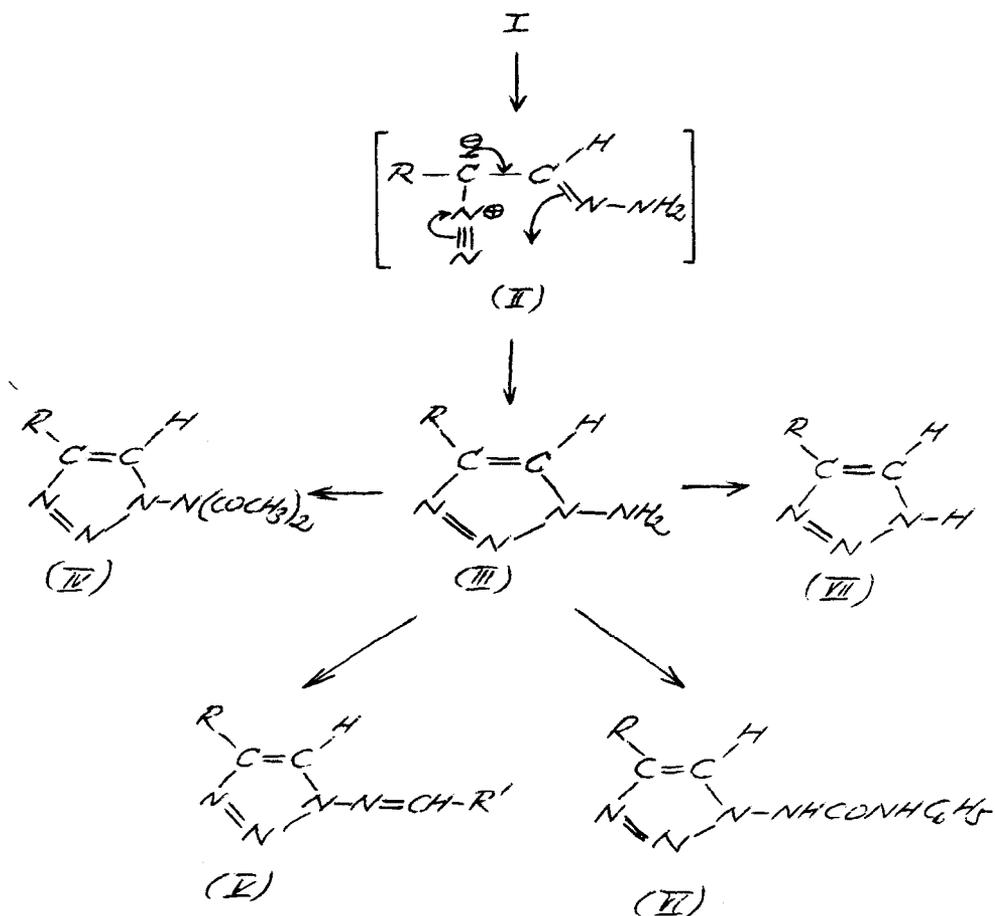
(Received 16 May 1967)

Vor einiger Zeit fanden wir, daß Phenacylhalogenide mit Hydrazin unter Bildung von 2-Aryl-glyoxal-monohydrazonen reagieren, die ihrerseits durch Dehydrierung in Aryl-diazomethyl-ketone übergeführt werden können ¹⁾. Wir haben nunmehr die Einwirkung von Hydrazin auf Aryl-dibrommethylketone untersucht und gefunden, daß dabei im Gegensatz zu den Monobromketonen auch die Carbonylgruppe mit Hydrazin reagiert. Die Reaktionsprodukte sind die bisher unbekanntenen Aryl-glyoxal-bishydrazone (I), die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70 % d. Th.



Die Bishydrazone I lassen sich schwierig reinigen und färben sich im Licht gelb. Ihre Struktur wurde bewiesen durch Überführung in Diacetylverbindungen (z. B. R = p-BrC₆H₄, Schmp. 201°), Dibenzalverbindungen (z. B. R = p-BrC₆H₄, Schmp. 144°) und durch Addition von zwei Molen Phenylisocyanat zu den entsprechenden Phenylharnstoffen (z. B. R = p-BrC₆H₄, Schmp. 250°).

Bei der Dehydrierung von I mit HgO oder MnO₂ entstehen Aryl-acetylene nur in Spuren. Als Hauptprodukte werden in Ausbeuten bis zu 60 % d. Th. farblose, gut kristallisierende Verbindungen erhalten, denen wir die Struktur von 1-Amino-4-aryl-1,2,3-triazolen (III) zuschreiben.



Beim Kochen von III mit Acetanhydrid oder durch Reaktion mit Acetylchlorid/Pyridin entstehen Diacetylverbindungen (z. B. $R = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$, Schmp. $180,5^\circ$), denen wir auf Grund der Ultrarotspektren die Struktur IV zuordnen. Sehr glatt verlaufen die Kondensationen von III mit aromatischen Aldehyden zu V (z. B. $R = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 198°), die Produkte sind thermostabil und zerfallen beim Erhitzen nicht in Nitril und Triazol²⁾. Weiterhin addieren die Aminotriazole III ein Mol Phenylisocyanat zu den Phenyl-triazolyl-harnstoffen VI (z. B. $R = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$, Schmp. 262°).

Es ist bekannt, daß Aminotriazole durch HNO_2 reduktive Desaminierung erleiden ³⁾. In Übereinstimmung damit werden die Aminotriazole III durch HNO_2 quantitativ in 1H-,4-Aryl-1,2,3-triazole (VII) übergeführt.

Zur Sicherung der Konstitution wurde VII, $\text{R} = \text{p-BrC}_6\text{H}_4$ auf unabhängigem Wege aus p-Brom-phenylacetylen und HN_3 synthetisiert.

Im Prinzip ist für die Dehydrierungsprodukte III auch die isomere Struktur von 1-Amino-5-aryl-1,2,3-triazolen in Betracht zu ziehen. G. Wittig und A. Krebs ⁴⁾ zeigten, daß das bei der Dehydrierung von Cyclohexandion-(1,2)-bishydrazone neben Cyclohexin beobachtete 1-Amino-4,5-tetramethylen-1,2,3-triazol über ein intermediäres Diazohydrazone entsteht. Wir nehmen an, daß in unserem Falle zuerst die zum Arylrest nachbarständige Hydrazonegruppe dehydriert wird, so daß es über die Diazohydrazone II zur Bildung von 1-Amino-4-aryl-1,2,3-triazolen kommt.

Zur Synthese der Aminotriazole III aus den Aryl-dibrommethyl-ketonen ist es nicht nötig, die Bis-hydrazone I zu isolieren, zumal sie oft ölig anfallen und langsam kristallisieren. Sie werden vielmehr sofort in CHCl_3 aufgenommen und mit MnO_2 dehydriert, wobei die Ausbeuten, bezogen auf Dibromketon, 35 - 45 % d. Th. betragen.

R	I	III	VII
C_6H_5	nicht isoliert	124°	149°
p-ClC ₆ H ₄	73 - 74°	170°	164,5°
p-BrC ₆ H ₄	87 - 89°	165,5°	188°
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	nicht isoliert	150,5°	170°
β -Naphthyl	103 - 104°	162-163°	190-192°

Literatur: 1) S. Hauptmann, M. Kluge, K.-D. Seidig u. H. Wilde, Angew. Chem. 77, 678 (1965)

2) Vgl. H.G.O. Becker u. H.J. Timpe, Z. Chem. 4, 304 (1964)

3) H.v.Pechmann u. W. Bauer, Ber. dtsh.chem.Ges. 42, 659 (1909)

4) G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961)