

3-Methyl-2,4,5-triphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 1.8 g *N*-Methyl-benzoyl-desyl-amin. Ausb. 1.6 g (71 % d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 210° (mit einem aus 3-Methyl-2,4,5-triphenyl-oxazolium-methylsulfat und Natriumperchloratlösung dargestellten Produkt keine Schmp.-Depression). Farblose Prismen.

$C_{22}H_{18}ON \cdot ClO_4$ (411.9) Ber. C 64.2 H 4.4 N 3.4 Gef. C 63.9 H 4.4 N 3.6

5-Äthyl-2,3,4-triphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 11 g *1-Phenyl-1-[N-phenyl-benzamino]-butanon*-⁽²⁾. Ausb. 10.4 g (76 % d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 255°. Farblose Prismen.

$C_{23}H_{20}ON \cdot ClO_4$ (426.0) Ber. C 64.9 H 4.7 N 3.3 Gef. C 64.6 H 4.7 N 3.5

2,3,4,5-Tetraphenyl-oxazolium-perchlorat: Aus 2 g *Benzoyl-desyl-anilin*. Ausb. 2 g (83 % d. Th.). Aus Butylacetat/Dimethylformamid umkristallisiert, Schmp. 337° (Zers.). Farblose Nadeln.

$C_{27}H_{20}ON \cdot ClO_4$ (473.9) Ber. C 68.4 H 4.2 N 3.0 Gef. C 68.3 H 4.2 N 3.2

RUDOLF GOMPPER

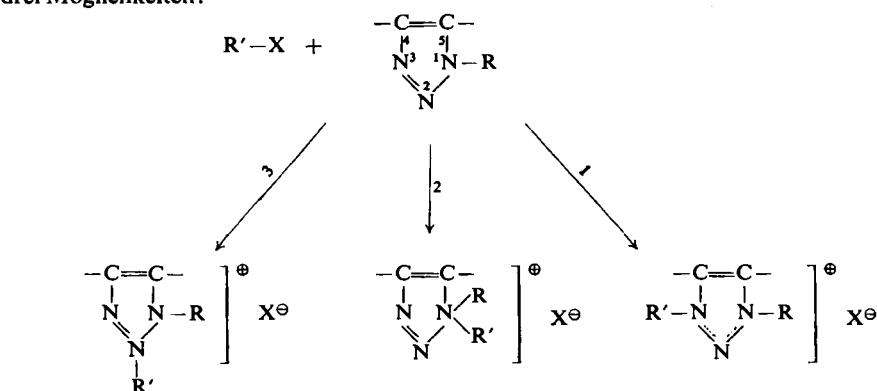
Untersuchungen in der Azolreihe, VI¹⁾

ZUM VERLAUF DER QUATERNIERUNG 1-SUBSTITUIERTER 4- UND 5-PHENYL-1,2,3-TRIAZOLE

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 10. Dezember 1956)

Durch Vergleich der bei der Quaternierung 1-substituierter 4- und 5-Phenyl-1,2,3-triazole entstehenden Salze läßt sich zeigen, daß die Reaktion jeweils am N-3 erfolgt. Die auf Grund der Untersuchungen von WILEY und MOFFAT²⁾ an 1-substituierten 1,2,3-Triazolen noch bestehende Möglichkeit einer Quaternierung am N-1 wird dadurch mit Sicherheit ausgeschlossen.

Für den Verlauf der Quaternierung 1-substituierter 1,2,3-Triazole³⁾ gibt es formal drei Möglichkeiten:



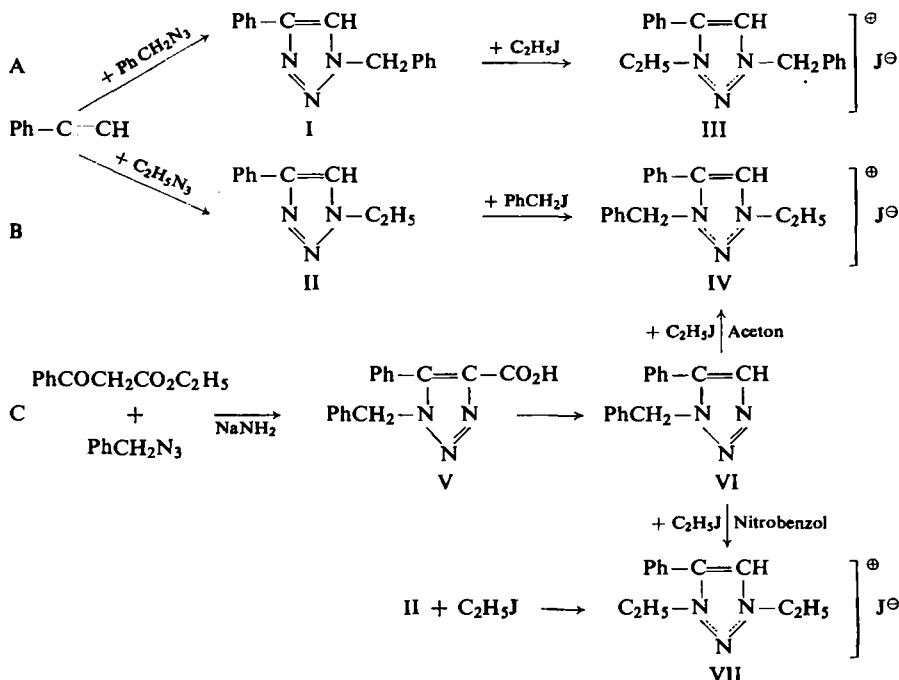
¹⁾ V. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. **90**, 374 [1957], vorstehend.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 1703 [1955].

³⁾ F. R. BENSON, Chem. Reviews **46**, 1 [1950].

Da bei der Umsetzung des 1-Methyl-1.2.3-triazols mit Benzyljodid und bei der des 1-Benzyl-1.2.3-triazols mit Methyljodid identische Produkte entstehen, muß nach R. H. WILEY und J. MOFFAT²⁾ der Weg 3 ausgeschlossen werden und die Quaternierung folglich nach 1 verlaufen. Die bei beiden Reaktionen entstandene Verbindung ist demnach als 1(3)-Methyl-3(1)-benzyl-1.2.3-triazolium-jodid zu bezeichnen. Der Beweis ist jedoch insofern lückenhaft, als auch eine Salzbildung nach 2 das Auftreten identischer Verbindungen erklärt. Da der Weg 1 zu einem symmetrischen Kation führt, erscheint er gegenüber 2 wahrscheinlicher; von vornherein kann jedoch die Alkylierung am N-1 nicht ausgeschlossen werden, besonders wenn man die geringe Basizität der 1.2.3-Triazole berücksichtigt, die auch mit einer Protonierung des N-1 in Einklang zu bringen wäre (das UV-Absorptionsspektrum des 1-Äthyl-4-phenyl-1.2.3-triazols in Methanol stimmt mit dem in methanolischer Salzsäure gemessenen überein).

Um eine Entscheidung zwischen 1 und 2 treffen zu können, wurden die folgenden Reaktionen durchgeführt (zur Struktur von I und II als 1.4-disubstituierte Triazole vergl. 1. c. ⁴⁾):



Die Umsetzungen A und B erlauben eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Wegen 1 und 2: die Quaternierung des 1-Benzyl-4-phenyl-1.2.3-triazols (I) mit Äthyljodid und die des 1-Äthyl-4-phenyl-1.2.3-triazols (II) mit Benzyljodid nach 2 mußte zu identischen Salzen führen, die Verbindungen III und IV waren jedoch einwandfrei verschieden. Nimmt man die Befunde von WILEY²⁾ hinzu, so scheint damit der Weg 1

⁴⁾ R. H. WILEY, N. R. SMITH, D. M. JOHNSON und J. MOFFAT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3412 [1955].

gesichert. Wie aber bei Wiley ein Reaktionsverlauf nach 2, so kann auf Grund der Umsetzungen A und B ein solcher nach 3 nicht ausgeschlossen werden, da auch er zu voneinander abweichenden quartären Salzen führt. Eine endgültige Entscheidung zugunsten von 1 mußte mittels der Reaktionsfolge C möglich sein: Benzoylessigsäure-äthylester wurde mit Benzylazid in Gegenwart von Natriumamid in Benzol zur 1-Benzyl-5-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (V) kondensiert (mit Natriumäthylat in Äthanol, wie von O. DIMROTH⁵⁾ bei der Darstellung des 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazols beschrieben, gelingt die Reaktion nicht) und das daraus durch Decarboxylierung erhaltenen 1-Benzyl-5-phenyl-1.2.3-triazol (VI) (im Schmp. von I verschieden, Misch-Schmp. zeigt Depression) mit Äthyljodid umgesetzt. Arbeitet man dabei wie bei A und B in Nitrobenzol als Lösungsmittel (100°), so entsteht ausschließlich das auch aus II und Äthyljodid zugängliche 1.3-Diäthyl-4(5)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (VII) (eine zum Vergleich durchgeführte Umsetzung des 1(3)-Methyl-3(1)-benzyl-4.5-diphenyl-imidazolium-bromids mit Äthyljodid in Nitrobenzol erbrachte ohne Abspaltung von Benzylbromid wieder die Ausgangsverbindung). Erst die Quaternierung in Aceton lieferte das 1(3)-Äthyl-3(1)-benzyl-4(5)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (IV), identisch mit dem aus II und Benzyljodid erhaltenen Produkt. Damit ist sichergestellt, daß die Quaternierung der 1.2.3-Triazole am N-3 erfolgt; außerdem ist gezeigt, daß der Phenylrest in 4- bzw. 5-Stellung keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf besitzt (die Reaktionsgeschwindigkeit außer acht gelassen).

Es sei noch angeführt, daß alle Versuche zur Umsetzung des 1-Benzyl-1.2.3-triazolons-(5) (1-Benzyl-5-hydroxy-1.2.3-triazol) mit Phenyl-MgBr oder Phenyl-Li zu VI keinen Erfolg hatten; es wurde stets wieder die Ausgangsstoff zurückgewonnen. Das eingesetzte Triazolon-(5) wurde nach O. DIMROTH⁵⁾ durch Kondensation des Malonsäure-dimethylesters mit Benzylazid zum 1-Benzyl-4-carbomethoxy-1.2.3-triazolon-(5), Verseifung zur 4-Carbonsäure und Decarboxylierung erhalten.

Die UV-Absorptionsspektren der verschiedenen 1.2.3-Triazole zeigt die Tabelle. Erwähnenswert ist die hypsochrome Verschiebung des Maximums beim Übergang von I zu VI, verbunden mit einer Verminderung der Extinktion, was als Ausdruck der

UV-Absorptionsspektren der 1.2.3-Triazole und ihrer quartären Salze (in Methanol)

	λ_{\max} (m μ)	$\log \epsilon$
1-Äthyl-4-phenyl-1.2.3-triazol (II)	245	4.22
1-Benzyl-4-phenyl-1.2.3-triazol (I)	245	4.26
1-Benzyl-5-phenyl-1.2.3-triazol (VI)	240	4.08
1(3)-Äthyl-3(1)-benzyl-4(5)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (IV)	218	4.38
1(3)-Äthyl-3(1)-benzyl-5(4)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (III)	218	4.42
1.3-Diäthyl-4(5)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (VII)	220	4.34

größeren sterischen Hinderung der Mesomerie in VI (Benzylrest benachbart dem Benzolring) zu werten ist. Den drei quartären Triazoliumsalzen ist neben dem Maximum bei 218 m μ eine Schulter im Bereich von 245 – 255 m μ ($\log \epsilon$ ca. 3.8) gemeinsam; ein sterischer Effekt ist hier nicht zu erkennen.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Für wertvolle präparative Mithilfe habe ich Herrn cand. chem. F. BECK zu danken.

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4041 [1902]; Liebigs Ann. Chem. 373, 366 [1910].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Äthyl-4-phenyl-1.2.3-triazol (II): Durch 13 stdg. Erhitzen von 14 g *Phenylacetylen* und 8 g *Äthylazid*⁶⁾ im Bombenrohr auf 130° (zur Zers. des Azids vergl. 1. c.⁷⁾; besondere Vorsicht ist beim Zusammischen und Öffnen des Rohres geboten). Das Reaktionsgut wurde direkt i. Vak. destilliert: Öl vom Sdp.₁ ca. 150°, das in der Vorlage erstarrte und dreimal aus Äther umkristallisiert wurde. Schmp. 63°. Ausb. 4.7 g (24% d. Th.); farblose, verfilzte Nadelchen.

$C_{10}H_{11}N_3$ (173.2) Ber. C 69.3 H 6.4 N 24.3 Gef. C 69.4 H 6.7 N 24.6

1-Benzyl-4-phenyl-1.2.3-triazol (I): 5 g *Phenylacetylen* und 5 g *Benzylazid*⁹⁾ wurden auf dem Ölbad langsam erhitzt und nach Abklingen der bei 130° einsetzenden heftigen Reaktion noch 1/2 Stde. auf 130–150° gehalten. Das nach dem Abkühlen erstarrte Gemisch wurde scharf abgesaugt und dreimal aus Äther umkristallisiert (Abkühlen auf –30°). Farblose Nadelchen vom Schmp. 126–127°. Ausb. 3.7 g (42% d. Th.).

$C_{15}H_{13}N_3$ (235.3) Ber. C 76.6 H 5.6 N 17.9 Gef. C 77.0 H 6.1 N 18.1

1-Benzyl-5-phenyl-1.2.3-triazol (VI): Ein Gemisch aus 12 g *Benzoylessigsäure-äthylester*, 9 g *Benzylazid*, 2.5 g *Natriumamid* und 40 ccm absol. Benzol wurde 30 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, anschließend in heißes Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und über Nacht stehengelassen. Die ausgeschiedene bräunliche *1-Benzyl-5-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)* (V) bildete nach Waschen mit Benzol farblose Kristalle vom Schmp. 187 bis 188° (Zers.); Ausb. 11 g (61% d. Th., bezogen auf Benzoylessigester). 10 g der Carbonsäure wurden im Metallbad auf 190° erhitzt (bis Gasentwicklung beendet) und das Reaktionsprodukt aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 74°. Ausb. 3 g (37% d. Th.).

$C_{15}H_{13}N_3$ (235.3) Gef. C 76.6 H 5.4 N 17.8

1(3)-Äthyl-3(1)-benzyl-4(5)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (IV): a) Aus 3.5 g II und 14 g *Benzyljodid*, gelöst in 10 ccm Nitrobenzol, durch 14 stdg. Erhitzen auf 80–100°, Versetzen der abgekühlten Mischung mit Äther und Umkristallisieren der ausgefallenen braunen Substanz zuerst aus Aceton, dann aus Butylacetat. Ausb. 2 g (25% d. Th.).

b) Aus 2.5 g VI und 3.3 g *Äthyljodid*, gelöst in Aceton, durch 15 stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Umkristallisieren der durch Äther ausgefällten gelblichen Kristallmasse aus Butylacetat. Ausb. 1.3 g (31% d. Th.). Farblose, harte Prismen. Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

$C_{17}H_{18}N_3J$ (391.3) Ber. C 52.2 H 4.6 N 10.7 Gef. C 52.4 H 4.8 N 11.1

1(3)-Äthyl-3(1)-benzyl-5(4)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (III): Durch 14 stdg. Erhitzen eines Gemisches aus 3.5 g I, 10 g *Äthyljodid* und 10 ccm Nitrobenzol auf 80–100° und Umkristallisieren der durch Äther abgeschiedenen Kristalle aus Aceton. Ausb. 2 g (33% d. Th.). Farblose, weiche Kristallschuppen vom Schmp. 128°; Misch-Schmp. mit vorstehender Verbindung 100–101°.

$C_{17}H_{18}N_3J$ (391.3) Gef. C 52.4 H 4.6 N 10.8

1,3-Diäthyl-4(5)-phenyl-1.2.3-triazolium-jodid (VII): a) Aus 2.5 g VI und 3.3 g *Äthyljodid* durch 20 stdg. Erwärmen der Lösung in 10 ccm Nitrobenzol auf 90–100°, Aufnehmen des durch Äther abgeschiedenen schmierigen Produktes in Aceton und erneutes Ausfällen mit Äther. Die durch Jod noch braungefärbte Substanz wurde aus Butylacetat umkristallisiert. Ausb. 2 g (55% d. Th.).

⁶⁾ H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta 4, 872 [1921].

⁷⁾ J. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. 55, 2719 [1933].

⁸⁾ TH. CURTIUS und G. EHRHART, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1565 [1922].

b) Aus 200 mg *II* durch 15 stdg. Erhitzen mit 1 ccm *Äthyljodid* in 10 ccm Nitrobenzol auf 90–100°. Farblose, perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 134°.

$C_{12}H_{16}N_3J$ (329.2) Ber. C 43.8 H 4.9 N 12.8 Gef. C 43.8 H 5.0 N 13.0

1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester: 24 g *Malonsäure-dimethylester* wurden in eine Lösung von Natriummethylat in Methanol (6 g Na in 180 ccm Methanol) eingetragen und die Mischung nach Zugabe von 22 g *Benzylazid* 6 Stdn. unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Versetzen mit Wasser wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich sofort ein rötliches Öl und über Nacht farblose Kristalle abschieden. Ein Teil des Öls konnte durch Aufkochen mit der Mutterlauge und Abkühlen ebenfalls kristallin gewonnen werden. Ausb. 20 g (52% d. Th., bezogen auf *Benzylazid*).

1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4): Aus 20 g des vorstehenden Esters durch 30 Min. Kochen mit Natronlauge (11 g NaOH in 70 ccm Wasser). Der durch konz. Salzsäure gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Schmp. 90° (Zers.).

1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5): Die vorstehende Carbonsäure wurde ohne weitere Reinigung 1/2 Stde. in 150 ccm Wasser gekocht (lebhafte Kohlendioxydentwicklung), das Produkt abfiltriert und aus Methanol oder Butylacetat umkristallisiert. Ausb. 10 g (67% d. Th., bezogen auf den Ester). Schwach rötliche Kristalle vom Schmp. 159° (Zers.).

$C_9H_9ON_3$ (176.1) Ber. C 61.4 H 5.2 N 23.9 Gef. C 61.4 H 5.3 N 24.2

HORST BAGANZ und JOACHIM PFLUG*)

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VII¹⁾

REAKTIONEN MIT 1.2-DICHLOR-1.2-DIÄTHOX-ÄTHAN UND 1-CHLOR-1.2-DIÄTHOX-ÄTHEN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 14. Dezember 1956)

Durch Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthan mit Anilin entsteht 1.1.2.2-Tetraanilino-äthan, aus dem durch Behandlung mit Blausäure 1.2-Dianilino-acrylnitril erhalten wurde. Die Reaktion des Dichlorproduktes mit Kupfer(I)-cyanid führte zur Bildung von 1.2-Diäthoxy-acrylnitril. – Die Anlagerung von Phenol bzw. Benzoësäure an 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen führte zu Äthoxyessigsäureester unter Abspaltung von Äthylchlorid bzw. Benzoylchlorid.

Im Anschluß an die Arbeit¹⁾ über Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen mit *o*-Phenyldiamin wurde nunmehr das Verhalten des Dichlorproduktes gegenüber einfachen primären Aminen und ähnlichen Verbindungen untersucht.

1.2-Diäthoxy-(I) und 1.2-Dibutoxy-1.2-dichlor-äthan setzen sich mit Anilin bei 0° zu 1.1.2.2-Tetraanilino-äthan (II) um. Dabei entsteht zunächst wahrscheinlich als Zwi-

*) Auszug aus der Dissertation. Berlin 1956.

¹⁾ VI. Mitteil.: H. BAGANZ und J. PFLUG, Chem. Ber. 89, 689 [1956].