

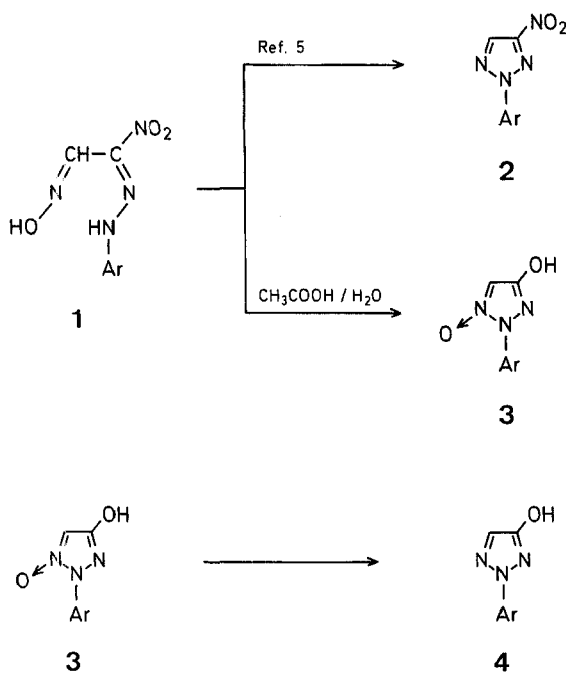
Eine neue Synthese von Hydroxy-1.2.3-triazolen

Hanns LIND und Haukur KRISTINSSON

CIBA-GEIGY AG, Division Kunststoffe und Additive und Division Agrarchemie, 4000 Basel, Schweiz

In der Reihe der 1.2.3-Triazole sind 2-Aryl-4-hydroxy-2*H*-1.2.3-triazol-1-oxide (**3**) unbekannt und 2-Aryl-4-hydroxy-2*H*-1.2.3-triazole (**4**) nur schwer zugänglich^{1,2}.

Gegenstand dieser Mitteilung ist eine neuartige, einfache Synthese für diese Substanzklassen.



Oxim-hydrazone (**1**), die durch Umsetzung diazotierter aromatischer Amine mit Methazonsäure³ zugänglich sind⁴, lassen sich bekanntlich durch Behandlung mit Säureanhydriden oder Säurechloriden in alkalischem Medium in 2-Aryl-4-nitro-2*H*-1.2.3-triazole (**2**) überführen⁵.

Wir fanden, daß Oxim-hydrazone (**1**) in essigsaurem Medium bei Raumtemperatur unter Freisetzung nitroser Gase in 2-Aryl-4-hydroxy-2*H*-1.2.3-triazol-1-oxide (**3**) überführt werden.

Zink-Reduktion der Hydroxy-triazol-*N*-oxide (**3**) liefert die Hydroxy-triazole (**4**) in hohen Ausbeuten.

Tabelle 1: Hydroxy-triazol-*N*-oxide (3) aus Oxim-hydrazone (1)

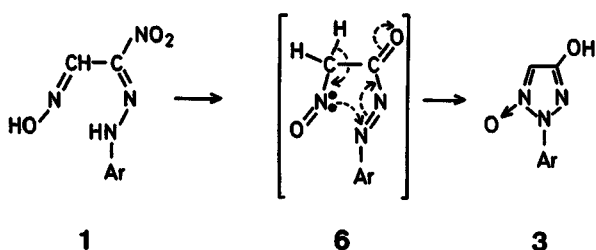
1/3	Ar	F ^a	Ausbeute (%)	Analyse
a	C ₆ H ₅ —	155–156° (Acetonitril)	52	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ ber. C 54.23 H 3.98 N 23.72 (177.16) gef. 54.15 3.92 23.25
b	4-Cl—C ₆ H ₄ —	173–174° (Aethanol)	53	C ₈ H ₆ ClN ₃ O ₂ ber. C 45.40 H 2.85 Cl 16.75 N 19.85 (211.60) gef. 45.50 2.91 16.60 19.82
c	2-Cl—C ₆ H ₄ —	161–163° (Acetonitril)	50	C ₈ H ₆ ClN ₃ O ₂ ber. C 45.40 H 2.85 Cl 16.75 N 19.85 (211.60) gef. 45.45 2.89 16.71 20.10
d	4-C ₂ H ₅ OOC—C ₆ H ₄ —	186–187° (Isopropanol)	53	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₄ ber. C 53.01 H 4.45 N 16.86 (249.22) gef. 53.03 4.32 16.65
e	4-H ₃ CO—C ₆ H ₄ —	122–123° (Methanol)	58	C ₉ H ₉ N ₃ O ₃ ber. C 52.17 H 4.38 N 20.28 (207.19) gef. 52.20 4.41 20.25
f	3-Cl—C ₆ H ₄ —	166–168° (Acetonitril)	50	C ₈ H ₆ ClN ₃ O ₂ ber. C 45.40 H 2.85 Cl 16.75 N 19.85 (211.60) gef. 45.62 2.82 17.01 19.55

^a unter Zersetzung**Tabelle 2:** Hydroxy-triazole (4).

4	Ar	F	Ausbeute (%)	Analyse
a	C ₆ H ₅ —	123–124° (Ligroin) ^a	88	C ₈ H ₇ N ₃ O ber. C 59.62 H 4.38 N 26.07 (161.16) gef. 59.51 4.42 25.84
b	4-Cl—C ₆ H ₄ —	210–213° (Acetonitril)	95	C ₈ H ₆ ClN ₃ O ber. C 49.12 H 3.09 Cl 18.12 N 21.48 (195.61) gef. 48.72 3.20 17.61 20.81
c	3-Cl—C ₆ H ₄ —	154–156° (Acetonitril)	80	C ₈ H ₆ ClN ₃ O ber. C 49.12 H 3.09 Cl 18.12 N 21.48 (195.61) gef. 49.10 3.22 18.31 21.01
d	4-C ₂ H ₅ OOC—C ₆ H ₄ —	163–165° (Eisessig)	90	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃ ber. C 56.65 H 4.75 N 18.02 (233.22) gef. 56.57 4.82 17.91

^a Schmp. (Lit.²): 123–24°

Wir nehmen an, daß die Überführung von 1 in 3 im Sinne einer Nef-Reaktion⁶ durch Abspaltung der Nitro-Gruppe aus 1 eingeleitet wird und Zwischenprodukt 6 zu 3 ring-schließt.

¹ M. Ruccia, N. Vivona, *Annali. Chim.* **57**, 671 (1967).² M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.* **26**, 715 (1972).³ Nitroacetaldehydoxim; zur Herstellung S. W. Steinkopf *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **42**, 2026 (1909).⁴ C. Kimich, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **10**, 140 (1877).⁵ R. Mohr, M. Zimmermann, *D. B. P.* 1168437 (Farbwerke Hoechst AG).⁶ A. T. Nielson, *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, Ed. S. Patai, Interscience Publishers, 1969, Chapter 13, p. 400.⁷ Besser werden die nach Lit.⁴ hergestellten Oxim-hydrazone 1a–f in noch feuchtem Zustand mit Eisessig behandelt. Im Bedarfsfall sollten sie mit Vorsicht getrocknet und aufbewahrt werden, da heftige Verpuffungen dieser Substanzen beobachtet wurden.**2-Aryl-4-hydroxy-2H-1,2,3-triazol-1-oxide (3a–f):**

Das Oxim-hydrazone⁷ (1a–f, 0.1 Mol) wird in 90%iger Essigsäure (100 ml) bei 20° aufgeschlämmt; nach 12 Stunden wird die Reaktionslösung eingedampft und der Rückstand mit Aether angeschlämmt (1a, c) oder das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen (1b, d, e, f; Tabelle 1).

2-Aryl-4-hydroxy-2H-1,2,3-triazole (4a–d):

Das Triazol-N-oxid (3a–d; 0.1 Mol) wird unter Eiskühlung mit Zinkstaub (15 g) und Eisessig (200 ml) behandelt und anschließend 12 Stunden lang bei Raumtemperatur ausreagieren gelassen. Nach Entfernen von überschüssigem Zink engt man das Filtrat ein und kristallisiert den Rückstand aus einem geeigneten Lösungsmittel um (Tabelle 2).