

3.—9. Sieben weitere Ansätze lieferten bei der fraktionierten Kristallisation der 3,5-Dinitrobenzoate der Vitamin D₃-Epimerengemische ebenfalls nur Kristallfraktionen, deren Schmp. höher und deren Drehungen niedriger als die Daten des nativen Vitamin D₃-3,5-dinitrobenzoats lagen.

10. 2.03 g halbkristallines C₂₆-Keton-Epimerengemisch aus den *vorderen Fraktionen* einer Keton-Chromatographie ($\epsilon_{301} = 12500$) ergaben bei der Wittig-Reaktion 444 mg *trans-Vitamin D₃-Epimerengemisch* mit $\lambda_{\max} = 272-273 \text{ m}\mu$ und $\epsilon = 18150$ als grün gefärbtes Öl.

Dieses wurde in Benzol-Lösung 8 Stdn. in Glas bestrahlt und an 70 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach 32 mg zurückgewonnenem *trans-Vitamin D₃-Epimerengemisch* erhielt man in 320 ccm Eluat 201 mg Vitamin D₃-Epimerengemisch. Die Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid bei Zimmertemperatur ergab 273 mg durch Filtration über Aluminiumoxyd gereinigten Ester. Aus Aceton erhielt man folgende Kristallfraktionen:

143 mg	Schmp. 143—144°	$[\alpha]_D^{20}$: +31°
47 mg	Schmp. 127—129°	$[\alpha]_D^{20}$: +57°

Die zweite Fraktion wurde aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Dabei erhielt man 20 mg *Vitamin D₃-3,5-dinitrobenzoat* vom Schmp. 129.5—130.5° (128° Sintern). Der Misch-Schmp. mit nativem Ester gab keine Depression; $[\alpha]_D^{20}$: +65° (in Benzol).

IVAR UGI, HANS PERLINGER*) und LISELOTTE BEHRINGER

Pentazole, III

Kristallisierte Aryl-pentazole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 14. Juli 1958)

Aus Aryl-diazoniumchloriden und Alkaliazid werden kristallisierte Aryl-pentazole dargestellt. Die UV-Absorptionsspektren zeigen, daß das Pentazol-System als Substituent stark elektronenziehend wirkt. Die Zerfallswärme von [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol wird zu $5.4 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$ gefunden. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels sinkt die Zerfalls-RG von gelöstem Phenyl-pentazol.

In vorangehenden Arbeiten^{1,2)} wurde die *Bildung von Aryl-pentazolen aus Aryl-diazoniumsalzen und anorganischem Azid* bewiesen. Der Strukturbeweis sowie Untersuchungen über die Stabilität dieser Körper gelangen *ohne Isolierung*.

Bei der *Elementaranalyse*, der Aufnahme der *Absorptionsspektren*, der Bestimmung der *Zerfallswärme* und der Ermittlung der *Lösungsmittelabhängigkeit der Zerfalls-RG*

*) Diplomarb. HANS PERLINGER, Univ. München 1958.

¹⁾ H. Mitteil.: I. UGI und R. HUISGEN, Chem. Ber. **91**, 531 [1958].

²⁾ R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. **90**, 2914 [1957].

ist jedoch das Arbeiten mit reinen, krist. Aryl-pentazolen nicht zu umgehen. Wir bemühten uns daher um eine Isolierung der Pentazol-Abkömmlinge.

Bei der Vereinigung von Aryl-diazoniumsalzen und Lithiumazid in methanolischer Lösung bilden sich unterhalb von -30° Aryl-pentazol-Lösungen, die stundenlang haltbar sind^{1, 2)}. Es gilt also, das Aryl-pentazol bei tiefer Temperatur von gleichzeitig gebildetem Aryl-azid abzutrennen, d. h., zweckmäßigerweise ein Lösungsmittel oder eine Lösungsmittel-Kombination zu finden, die in diesem Temperaturbereich nicht friert und sämtliche Nebenprodukte, nicht aber das Aryl-pentazol, zu lösen vermag. Diese Voraussetzung erfüllt das zweiphasige Gemisch von Petroläther mit wäßrigem Methanol; der Petroläther löst auch bei tiefen Temperaturen Aryl-azide; wäßriges Methanol gestattet es, die anorganischen Salze zu lösen. Die untersuchten Aryl-pentazole sind in beiden Phasen schwer löslich. Das Arbeiten in einem solchen System ermöglicht die Isolierung der in Tab. 1 angegebenen Aryl-pentazole.

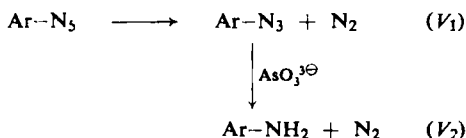
Tab. 1. Übersicht über die isolierten festen Aryl-pentazole

Aryl-pentazol	Ausb. in % d. Th. (bez. auf Diazoniumsalz)	100 · V_1/V_2 (vgl. Text)	Zers.-P.
Phenyl-	27	99.2	-5° bis -3°
<i>p</i> -Tolyl-	32	97.8	$+2^\circ$ bis $+5^\circ$
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	21	86.3 *)	$+8^\circ$ bis $+10^\circ$
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	38	99.4	$+13^\circ$ bis $+15^\circ$
<i>p</i> -Äthoxy-phenyl-	42	99.9	$+26^\circ$ bis $+29^\circ$
<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl-**)	52	100.4	$+50^\circ$ bis $+54^\circ$

*) [*p*-Chlor-phenyl]-pentazol läßt sich sehr schwer von anhaftendem Azid befreien.

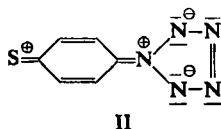
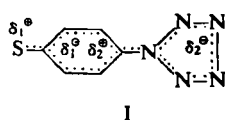
**) [*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentazol kann auch aus methanol. Lösung isoliert werden¹⁾.

Die isolierten Aryl-pentazole werden durch eine zweistufige Reaktionsfolge³⁾ gasvolumetrisch analysiert (vgl. Tab. 1); die Übereinstimmung der beiden Stickstoffvolumina V_1 und V_2 bietet dabei ein Maß für die Reinheit des Aryl-pentazols.

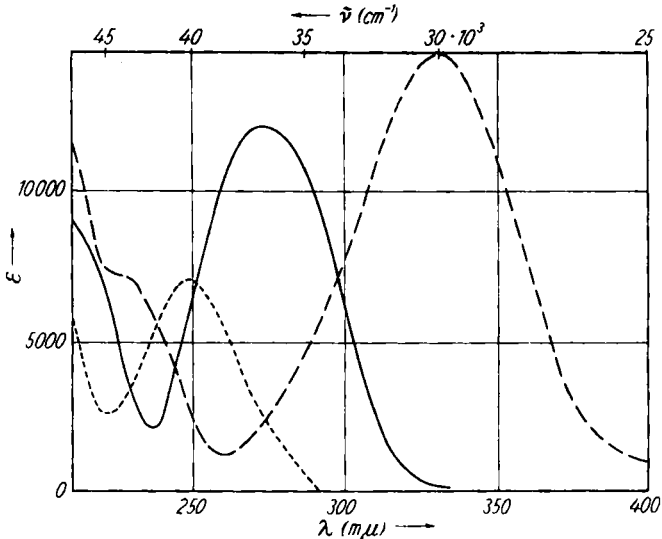


In den UV-Absorptionsspektren der Aryl-pentazole gibt sich eine starke Wechselwirkung elektronenliefernder Substituenten mit dem Pentazol-System im ausgeprägten bathochromen Effekt zu erkennen (Abbild. 1).

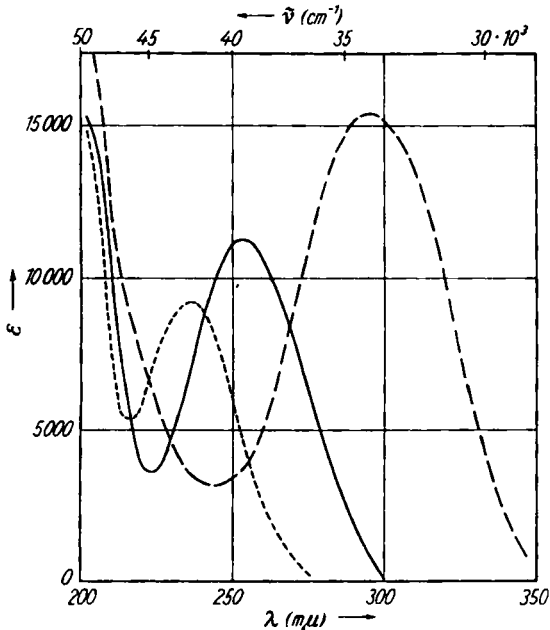
Demnach ist in Aryl-pentazolen das Pentazol-Teilsystem befähigt, mit stark elektronenliefernder Substitution (S) in Wechselwirkung zu treten, wobei der Pentazol-



³⁾ I. UGI, H. PERLINGER und L. BEHRINGER, Chem. Ber. 91, 2330 [1958], nachstehend.



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren in Äthanol von Phenyl-pentazol (-----), [p-Äthoxy-phenyl]-pentazol (—) und von [p-Dimethylamino-phenyl]-pentazol (---)



Abbild. 2
UV-Absorptionsspektren
von 1-Phenyl-tetrazol (-----),
1-[p-Methoxy-phenyl]-
tetrazol (—) und von
1-[p-Dimethylamino-phenyl]-
tetrazol (---)

kern eine negative Partialladung aufnimmt (I). Eine Analogie von Pentazolsystem und Nitrogruppe im Sinne einer Beteiligung von Grenzstrukturen des Typus II ist nicht von der Hand zu weisen.

Ein ähnlicher Substituenteneffekt ist auch in der Reihe der Aryl-tetrazole zu beobachten (Abbild. 2), deren Absorptionsspektren denen der Aryl-pentazole in Habitus und Extinktionswerten auffallend ähnlich sind. In der Pentazolreihe erscheinen die Maxima um 10–30 μ längerwellig.

Die *Wärmetönung des Zerfalls* von [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol zu [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid und Stickstoff beträgt 5.4 ± 0.2 kcal/Mol. Unter Berücksichtigung des niedrigen Energieniveaus von elementarem Stickstoff weist dieser geringe Wert auf eine *hohe Resonanzenergie des Pentazolsystems* hin. Da weder die Verbrennungswärme von [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid noch genaue Energiedaten über die N=N-Doppelbindung bekannt sind, ist es uns nicht möglich, die Resonanzenergie des Pentazolsystems vernünftig abzuschätzen.

In Tab. 2 sind die *Geschwindigkeitsdaten* für den Zerfall von reinem Phenyl-pentazol in *verschiedenen Medien* wiedergegeben.

Tab. 2. Zerfalls-RG von Phenyl-pentazol in Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$k_1 \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)
n-Hexan	45.2 \pm 0.6
Tetrachlorkohlenstoff	34.0 \pm 0.9
n-Butanol	16.85 \pm 0.15
Toluol	12.35 \pm 0.25
Tetrahydrofuran (absol.)	10.4 \pm 0.10
Methanol	9.76 \pm 0.18
Chloroform	8.89 \pm 0.11
Aceton	7.69 \pm 0.28
Acetonitril	4.06 \pm 0.03
Ameisensäure	2.31 \bullet 0.06
Tetrachlorkohlenstoff/Acetonitril	
(80:20 Mol-%)	15.1 \pm 0.2
(60:40 Mol-%)	11.15 \pm 0.11
(40:60 Mol-%)	8.03 \pm 0.09
(20:80 Mol-%)	7.11 \pm 0.16
Methanol/Wasser (50:50 Mol-%)	5.69 \pm 0.11
Eisessig/Wasser (75:25 Mol-%)	5.83 \pm 0.13

Diese Daten lehren, daß in der Regel mit *steigender DK des Lösungsmittels die Stabilität gelösten Phenyl-pentazols zunimmt*. Somit wird beim Zerfall des Phenyl-pentazols ein Übergangszustand durchlaufen, der schwächer polar ist als der Grundzustand.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der DEHEMA und dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. HUISGEN sei für fördernde Diskussion und die weitere Überlassung dieses Arbeitsgebietes gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Aryl-pentazolen

20 mMol *Aryl-diazoniumchlorid* werden in 50 ccm 60-proz. wäbr. Methanol gelöst. In die mit 50 ccm niedrigsiedendem Petroläther überschichtete Lösung trägt man unter Rühren bei -35° 1.73 g (25 mMol) *Natriumazid* in 10 ccm Wasser ein. Hierbei scheidet sich an der Phasengrenze ein mikrokrist., farbloser Niederschlag ab, der nach Beendigung der Umsetzung auf einer mit Kühlmantel versehenen, dünnwandigen Glasnutsche abgesaugt wird. Das Reaktionsprodukt läßt sich bei -30° i. Hochvak. über konz. Schwefelsäure trocknen. Die Ausbeuten und Zersetzungspunkte der isolierten Aryl-pentazole sind in Tab. I angegeben.

Aryl-pentazole können durch Umfällen aus Methylchlorid/Methanol bei -40° gereinigt werden.

Zweckmäßigerweise werden Aryl-pentazole über Trockeneis aufbewahrt. Bei Temperaturen oberhalb von -10° explodieren sie bereits bei leichtester Berührung*).

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentazol läßt sich bequemer wie folgt darstellen: 550 mg *p*-Dimethylamino-benzoldiazoniumchlorid (3.00 mMol) werden in 10 ccm Methanol bei -10° mit 3.5 ccm 1 *m* methanol. *Lithiumazid*-Lösung umgesetzt, wobei das Pentazol sofort in blaßgelben Blättchen auskristallisiert. Es wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und bei -10° i. Hochvak. getrocknet. [*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentazol ist das stabilste der isolierten Aryl-pentazole.

Analyse der isolierten Aryl-pentazole

35 ccm Methylglykol werden in einer geschlossenen Apparatur²⁾ auf -30° thermostatisiert. Eine grob eingewogene Probe hochgereinigten Aryl-pentazols wird in das Reaktionsgefäß eingebracht, die Apparatur verschlossen und der Rührer in Betrieb gesetzt. Nach Ablesen des Anfangsvolumens an der angeschlossenen Gasbürette erwärmt man das Reaktionsgefäß außerhalb des Thermostaten auf Raumtemperatur, wobei das Aryl-pentazol seinen Stickstoff quantitativ abgibt. Das Reaktionsgefäß wird nun erneut auf -30° thermostatisiert und das Endvolumen abgelesen (V_1).

Anschließend stellt man den Thermostaten auf -10° ein und beschickt die Einspritzvorrichtung mit einer Lösung von 3.0 g Arsenik und 8.0 g Kaliumhydroxyd in 10.0 ccm Wasser und 10 ccm Methylglykol. Die Arsenitlösung wird eingespritzt und das Anfangsvolumen für die zweite Reaktionsstufe abgelesen. Man läßt die Reaktion außerhalb des Thermostaten bei Raumtemperatur zu Ende gehen und bestimmt das Endvolumen (V_2) nach erneutem Thermostatisieren der Apparatur.

Die Ergebnisse finden sich in Tab. I.

Aufnahme der UV-Absorptionskurven

Die Extinktion einer ca. 10^{-3} *m* Aryl-pentazol-Lösung wird bei -60° mit einem Zeiss-Spektralphotometer Modell Q II bestimmt.

Ein Teil der Stammlösung wird bei Raumtemperatur dem spontanen Zerfall überlassen; hierbei entsteht eine Aryl-azid-Lösung, deren Konzentration – von einer Temperaturkorrektur abgesehen – mit der ursprünglichen Aryl-pentazol-Konzentration übereinstimmt. Diese wird UV-spektralphotometrisch im Absorptionsmaximum unter Zuhilfenahme von Aryl-azid-Eichspektren ermittelt.

*) Während eines Isolierungsversuches einer größeren Charge Phenyl-pentazol ereignete sich trotz Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen eine heftige Explosion. Vor der Handhabung größerer Mengen muß daher gewarnt werden.

Darstellung von 1-Aryl-tetrazolen

50 mMol *Aryl-isocyanid**) werden bei Raumtemperatur in 70 ccm 6-proz. benzolischer *Stickstoffwasserstoffsäure* gelöst. Nach einwöchigem Aufbewahren im Dunkeln zieht man das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert und i. Vak. über Schwefelsäure getrocknet.

*1-Phenyl-tetrazol*⁴): Ausb. 88% d. Th.; Schmp. 66–66.5°.

*1-[p-Methoxy-phenyl]-tetrazol*⁵): Ausb. 85% d. Th.; Schmp. 117–117.5°.

1-[p-Dimethylamino-phenyl]-tetrazol: Ausb. 58% d. Th.; Schmp. 134–135°.

$C_9H_{11}N_5$ (189.2) Ber. C 57.13 H 5.86 Gef. C 57.30 H 6.25

Die Bestimmung der Zerfallswärme von [p-Äthoxy-phenyl]-pentazol

Apparatives: Ein 450-ccm-Dewar-Gefäß wird mit einem flachen Gummistopfen verschlossen, durch den ein Spiralrührer, Anschlüsse für einen Heizwiderstand, eine Schliffhülse sowie ein Beckmann-Thermometer geführt werden. Im Gefäß befindet sich ein Heizwiderstand von ca. 70 Ohm, der von einer 12-Volt-Batterie über eine Kalorimeter-Schaltung⁵⁾ gespeist wird.

Durchführung der Messung: Das Dewar-Gefäß wird mit 400 ccm frisch destilliertem Cyclohexanon von ca. 20° beschickt und über den Schliffansatz an eine 130-ccm-Gasbürette angeschlossen. Man setzt den Rührer in Betrieb. Eine Probe von ca. 800 mg [p-Äthoxy-phenyl]-pentazol wird in das Kalorimetergefäß eingetragen. Nun wird Temperaturanstieg und Gasentwicklung gemessen. Nach Abklingen der Reaktion eicht man das Kalorimeter durch Zuführen einer definierten Menge elektrischer Energie.

Ergebnisse: $\Delta T_{Rk} = 1.146^\circ$, $\Delta T_{el} = 1.299^\circ$, $T_{Rk} = \text{ca. } 294^\circ \text{ K}$, $V_{N_2} = 115.9 \text{ ccm}$, $p = 713 \text{ Torr}$, Manteltemperatur der Gasbürette $t = 20^\circ \text{ C}$, $\Delta E_{el} = 1026.1 \text{ J}$. Daraus errechnet sich die *Zerfallswärme* gemäß nachstehender Gleichung zu 5.48 kcal/Mol :

$$W_Z = \frac{\Delta T_{Rk} \cdot \Delta E_{el} \cdot V_{Mol, N_2}}{\Delta T_{el} \cdot V_{Rk} \cdot 4186} + RT_{Rk} + q$$

Hierbei bedeutet W_Z (kcal/Mol) die *Zerfallswärme*, ΔT_{Rk} (°K) die Temperaturerhöhung durch die Reaktionswärme, ΔT_{el} (°K) die Temperaturerhöhung durch Zufuhr der elektrischen Energiemenge ΔE_{el} (J), V_{Mol, N_2} (ccm) das Molvolumen von Stickstoff unter Meßbedingungen und V_{Rk} (ccm) die abgegebene Stickstoffmenge. Durch RT_{Rk} (kcal/Mol) wird die Expansionsarbeit des Stickstoffs berücksichtigt, durch q (kcal/Mol) die Verdampfung von Cyclohexanon während der Reaktion. Für q wird ein Schätzwert von 0.02 kcal/Mol angenommen.

In Parallelmessungen wurde die *Zerfallswärme* von [p-Äthoxy-phenyl]-pentazol zu 5.15, 5.26 und 5.56 kcal/Mol gefunden.

Zerfall von Phenyl-pentazol in verschiedenen Lösungsmitteln

60 ccm Lösungsmittel werden in einer geschlossenen Apparatur²⁾ auf 0° thermostatisiert. Eine Probe von ca. 400 mg Phenyl-pentazol wird in das Reaktionsgefäß gebracht. Die einsetzende Stickstoffentwicklung wird an der angeschlossenen Gasbürette zeitlich verfolgt. Die Auswertung erfolgt auf graphischem Wege durch Auftragen von $\log(V_\infty - V_t)$ gegen t . Es wurden je 2–4 Parallelmessungen durchgeführt.

*) Über die Darstellung von Isonitrilen berichten I. UGI und R. MEYR in einer nachfolgenden Arbeit.

⁴) E. OLIVERI-MANDALA und E. ALAGNA, *Gazz. chim. ital.* **40**, 441 [1910].

⁵) F. G. FALLON und R. M. HERBST, *J. org. Chemistry* **22**, 933 [1957].