

ROLF HUISGEN, HANS JÜRGEN STURM¹⁾
und MICHAEL SEIDEL²⁾

Ringöffnungen der Azole, V³⁾

Weitere Reaktionen der Tetrazole mit elektrophilen Agenzien

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 26. Januar 1961)

*Herrn Professor Egon Wiberg in freundschaftlicher Verbundenheit
zum 60. Geburtstag (R. H.)*

Die Umsetzungen 5-substituierter Tetrazole mit Isocyanaten, Phenylsenföl oder Thiobenzoylchlorid führen zu 2-Acylderivaten, die unter Ringsprengung Stickstoff abspalten und bei erneutem Ringschluß 1.3.4-Oxdiazole bzw. 1.3.4-Thio-diazole liefern. Aus analogen Reaktionen mit 2-Chlor-5-nitro-pyridin, 4-Chlor-chinazolin und Cyanurchlorid gehen kondensierte 1.2.4-Triazolssysteme hervor. 2-[*p*-Toluolsulfonyl]-tetrazole dimerisieren sich nach Stickstoffabgabe zu 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-Derivaten. Bei all diesen Tetrazolspaltungen werden Nitrilimine als Zwischenstufen vermutet.

Vor kurzem haben wir die Umsetzungen 5-substituierter Tetrazole mit Carbon-säurechloriden^{4,5)} sowie mit Carbonsäure-imidchloriden³⁾ untersucht. Schon unterhalb von 100° vollziehen sich im Anschluß an die Acylierung eine Öffnung des Tetrazolringes und Abgabe von Stickstoff. Derivate des 1.3.4-Oxdiazols bzw. 1.2.4-Triazols wurden als Produkte eines erneuten Ringschlusses in sehr guter Ausbeute gefaßt. Auch die Einwirkung anderer elektrophiler Agenzien ist von einer Ringöffnung der aromatischen Tetrazole begleitet.

A. ISOCYANATE UND SENFÖLE

Die Umsetzungen des 5-Phenyl-tetrazols (I) mit *Aryl-isocyanaten* erfordern energiereichere Bedingungen als die mit Aroylchloriden⁴⁾, die bereits bei 60° einsetzen. Mit Phenyl-isocyanat wurde innerhalb 1 Stde. bei 140–150° 1.0 Moläquiv. Stickstoff freigesetzt. Das folgende Formelschema gestattet a priori keine Entscheidung, ob der Nitrilium-harnstoff II sich unter Schließung des Oxdiazolrings zu III oder zum Triazol-Abkömmling VI stabilisiert. III und VI ($R = C_6H_5$) finden sich beschrieben^{6,7)}

1) Dissertat. H. J. STURM, Univ. München 1960.

2) Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960.

3) IV. Mitteil.: R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. **93**, 2885 [1960].

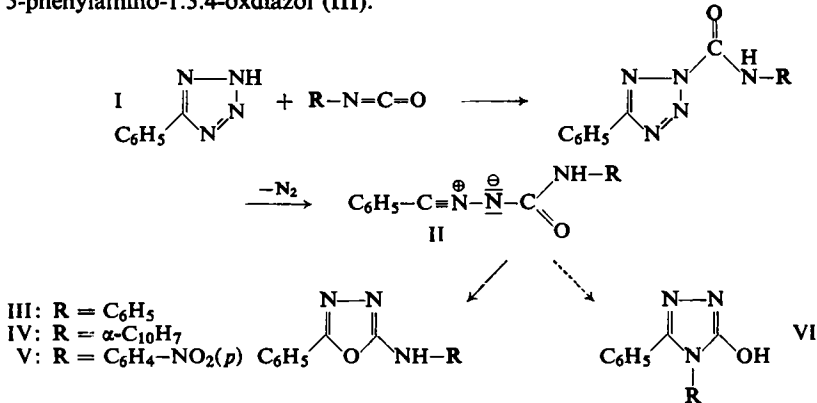
4) R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. **93**, 2106 [1960].

5) J. SAUER, R. HUISGEN und H. J. STURM, Tetrahedron [London] **11**, 241 [1960].

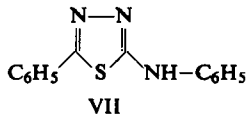
6) R. STOLLÉ und E. GAERTNER, J. prakt. Chem. [2] **132**, 209 [1932].

7) M. BUSCH und C. SCHNEIDER, J. prakt. Chem. [2] **89**, 310 [1914].

Das zu 92% d. Th. isolierte, farblose kristalline Produkt erwies sich als 2-Phenyl-5-phenylamino-1.3.4-oxdiazol (III).



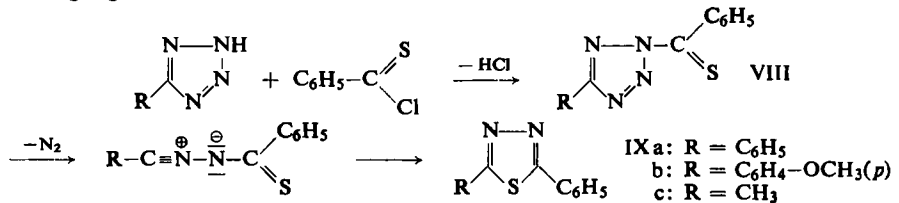
Analoge Oxdiazol-Derivate IV und V wurden mit α -Naphthyl- und *p*-Nitrophenylisocyanat erhalten. Als besonders bequem erwies sich die Umsetzung in siedendem Mesitylen, die beispielsweise 97% d. Th. an 2-Phenyl-5-[*p*-nitrophenylamino]-1.3.4-oxdiazol (V) ergab.



Bei der Reaktion von I mit *Phenylsenföl* erfolgte die Cyclisierung des als Zwischenstufe zu erwartenden Nitrilium-thioharnstoffs (II, mit S statt O) über den Schwefel als nucleophiles Zentrum. Die in 64-proz. Ausbeute isolierten farblosen Nadeln wurden mit 2-Phenyl-5-phenylamino-1.3.4-thiodiazol (VII) identifiziert.

B. THIOBENZOYLCHLORID

Wie die Stickstoffentwicklung bei 70–80° verriet, vollzog sich die Einwirkung des geschwefelten Säurechlorids auf 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazole in Pyridin schon unter milden Bedingungen. Wir haben Grund zur Annahme, daß nicht die primäre Acylierung zu VIII, sondern dessen Ringöffnung der *RG*-bestimmende Teilschritt ist⁸⁾. Die Thiodiazole IX a–c fielen in 50, 55 bzw. 39-proz. Ausbeute an, ohne daß optimale Bedingungen ermittelt wurden.

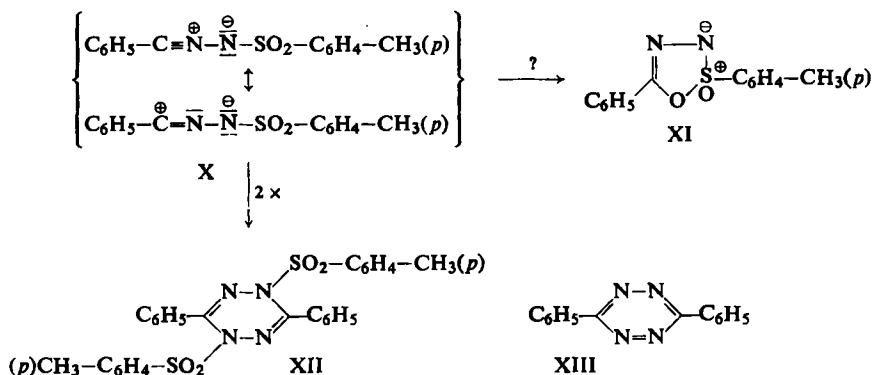


C. *p*-TOLUOLSULFOCHLORID UND THIONYLCHLORID

Die Umsetzung des 5-Phenyl-tetrazols mit dem aromatischen Sulfonsäurechlorid in Pyridin führte bereits wenig oberhalb Raumtemperatur zur Stickstoff-Freisetzung. Uns interessierte, ob das Benzotriliium-*p*-toluolsulfonylimid X analog zu II cyclisieren und das nichtbeschriebene Ringsystem XI liefern würde.

⁸⁾ Über die Kinetik der Tetrazol-Acylierung wird demnächst berichtet werden.

Offensichtlich ist die nucleophile Aktivität des schwefelgebundenen Sauerstoffs zu gering. Das aus einer Kopf-Schwanz-Dimerisation des Nitrilium-Derivats X hervorgehende 1.4-Di-*p*-toluolsulfonyl]-3.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (XII) wurde zu 36% d. Th. gefaßt. Daneben traten 45% d. Th. 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin

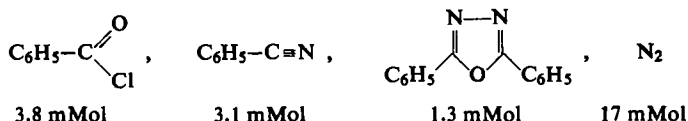


(XIII) auf. Wir vermuten, daß XIII nicht Primärprodukt ist, sondern aus XII bei der Einwirkung des Pyridins oder durch Hydrolyse bei der Aufarbeitung hervorging. Die Verbindung XII wurde mit alkoholischer Kalilauge nämlich schon bei Raumtemperatur in das dunkelrote Tetrazin XIII umgewandelt. Auch beim Erhitzen über den Schmp. geht XII in XIII über.

Eine plausible Deutung dieser auf den ersten Blick merkwürdigen Abspaltung bietet die primäre Verseifung einer Tosylamidbindung; die NH-Verbindung erleidet dann im basischen Medium eine 1.4-Eliminierung von *p*-Toluolsulfinsäure zu XIII. Im Einklang damit gelang auch die Synthese von XII aus 3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin und *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin nicht. Im Anschluß an die erste Sulfonylierung trat Eliminierung zu XIII auf; *p*-Toluolsulfochlorid dehydriert also das Dihydotetrazin-Derivat.

Die Umsetzung des Tosylchlorids mit 5-Methyl-tetrazol ergab in 54-proz. Ausbeute 1.4-Di-*p*-toluolsulfonyl]-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin analog zu XII. Die Neigung zum Übergang in 3.6-Dimethyl-1.2.4.5-tetrazin war hier geringer.

Bemerkenswert, aber wenig übersichtlich ist das Verhalten des 5-Phenyl-tetrazols gegenüber siedendem Thionylchlorid. 10 mMol I lieferten folgende Produkte:

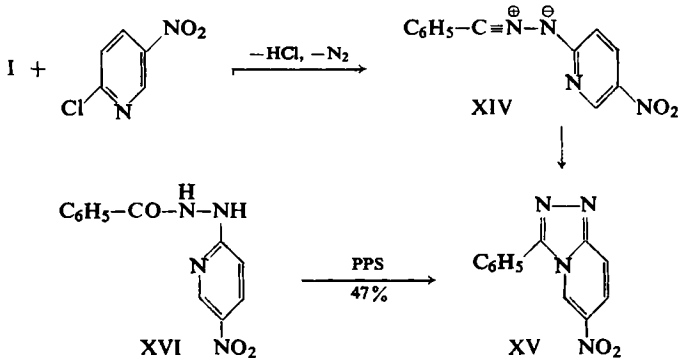


Offensichtlich wird I zum Teil in Benzoylchlorid und 2 Äquiv. N₂ übergeführt; das C-Atom 5 des Tetrazolkerns befindet sich ja formal auf der Oxydationsstufe einer Carbonsäure⁹⁾. Die Folgereaktion des Benzoylchlorids mit I würde sodann das 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol⁴⁾ liefern.

⁹⁾ Vgl. die Analogiebetrachtung von Carbonsäure und Tetrazolen bei J. M. McMANUS und R. M. HERBST, J. org. Chemistry 24, 1464, 1643 [1960].

D. 2-CHLOR-5-NITRO-PYRIDIN, 4-CHLOR-CHINAZOLIN UND CYANURCHLORID

Die α -Chlorderivate von Heterocyclen des Pyridintyps zeigen mit ihrer Neigung zu nucleophilen Austauschreaktionen bekanntlich eine Analogie zu Carbonsäure-imidchloriden. Wir setzten auch solche „Imidchloride mit aromatischer CN-Bindung“ mit 5-Phenyl-tetrazol um. 2-Chlor-5-nitro-pyridin in siedendem Pyridin ergab unter Entbindung von 1 Moläquiv. Stickstoff 72% d. Th. des wohlkristallisierten 3-Phenyl-6-nitro-*s*-triazolo-[4.3-*a*]-pyridins (XV). Eine unabhängige Synthese diente der kon-

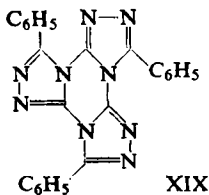


stitutionellen Sicherung: 2-Hydrazino-5-nitro-pyridin wurde zu XVI benzyliert und mit Polyphosphorsäure kondensiert.

Das intermediäre Diaryl-nitrilimin XIV stabilisiert sich also wieder durch Ring-schluß, wobei der Pyridinstickstoff als nucleophiles Zentrum fungiert.



Noch reaktiver ist das 4-Chlor-chinazolin (XVII), das schon bei 90–100° den Stickstoff aus 5-Phenyl-tetrazol freisetzt. Zu 96% d. Th. fiel das 3-Phenyl-*s*-triazolo-[4.3-*c*]-chinazolin (XVIII) an. Dieses tricyclische System scheint bislang nicht beschrieben zu sein.



Der Tetracyclus XIX mit seinen 9 Heteroatomen ging zu 70% d. Th. aus der Reaktion des Cyanursäurechlorids mit 3 Moläquiv. 5-Phenyl-tetrazol hervor. Ein Triamin des Tris-*s*-triazolo-[4.3-*a*:4'.3'-*c*:4'''.3''-*e*]-*s*-triazins ist von der Reaktion des Dicyandiamids mit Hydrazin bekannt¹⁰.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung der Arbeit. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. SCHULZ und Frau S. SCHOLZ ausgeführt.

¹⁰ D. W. KAISER, G. A. PETERS und V. P. WYSTRACH, J. org. Chemistry 18, 1610 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

5-Phenyl-tetrazol und Aryl-isocyanate

2-Phenyl-5-phenylamino-1.3.4-oxdiazol (III): Beim Erhitzen von 1.46 g *5-Phenyl-tetrazol* (I; 10.0 mMol)⁴⁾ mit 5 ccm *Phenyl-isocyanat* auf 140–150° wurden innerhalb 1 Stde. 245 ccm N₂ (1.0 Moläquiv.) freigesetzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Isocyanats im Wasserstrahlvakuum wurde der farbl. kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 2.17 g (92% d. Th.) mit Schmp. 210–212°. Unlöslich in 5-proz. NaOH, etwas löslich in halbkonz. HCl.

C₁₄H₁₁N₃O (237.3) Ber. C 70.87 H 4.67 N 17.71 Gef. C 70.68 H 4.88 N 17.95

Für III wurde der Schmp. 217° angegeben⁶⁾, während das isomere *3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)*⁷⁾ bei 254–256° schmilzt. Für die Zuordnung der Formel III spricht auch die scharfe NH-Valenzschwingung des kristallinen Reaktionsproduktes bei 3210/cm.

2-Phenyl-5-[α-naphthylamino]-1.3.4-oxdiazol (IV): Die Lösung von 2.0 g I (13.7 mMol) und 1.69 g *α-Naphthyl-isocyanat* (10.0 mMol) in 10 ccm Mesitylen wurde unter Rückfluß gekocht, wobei innerhalb von 90 Min. 1.0 Moläquiv. N₂ austrat. Die beim Erkalten auskristallisierende Substanz – die Mutterlauge wurde nicht aufgearbeitet – behandelten wir zur Entfernung von I mit Natriumhydrogencarbonatlösung. Umlösen aus Alkohol gab 2.16 g farbl. Prismen (75% d. Th.) mit Reinschmp. 192–194°.

C₁₈H₁₃N₃O (287.3) Ber. N 14.63 Gef. N 14.17

2-Phenyl-5-[p-nitro-phenylamino]-1.3.4-oxdiazol (V): Beim einstdg. Erwärmen der Lösung von je 10.0 mMol I und *p-Nitrophenyl-isocyanat* in Mesitylen wurden 254 ccm Stickstoff entbunden. Schon während der Umsetzung begann die Abscheidung des schwerlöslichen Produktes, das nach dem Erkalten abgesaugt, mit Mesitylen gewaschen und getrocknet wurde: 2.74 g (97% d. Th.) mit Schmp. 276–280°. Die aus Dioxan umgelösten, blaßgelben Nadeln schmolzen bei 279–280°.

C₁₄H₁₀N₄O₃ (282.3) Ber. C 59.57 H 3.57 N 19.85 Gef. C 59.74 H 3.53 N 19.88

5-Phenyl-tetrazol und Phenylsenföl

2-Phenyl-5-phenylamino-1.3.4-thiodiazol (VII): 10 mMol I wurden in 5 ccm *Phenyl-isothiocyant* auf 160–170° erhitzt; die Stickstoffentwicklung betrug nach 2 Stdn. 248 ccm N₂. Das überschüssige Phenylsenföl wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der kristallisierte Rückstand aus Essigester umgelöst: 1.63 g farbl. Nadeln (64% d. Th.) mit Schmp. 197–200°. Die Verbindung ist in Lauge unlöslich und zeigt im KBr-Preßling bei 3250/cm eine NH-Bande. Ein aus *Benzaldehyd-[4-phenyl-thiosemicarbazon]* mit Eisen(III)-chlorid bereitetes Präparat von VII (Lit.¹¹⁾: Schmp. 199–200°) erwies sich in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch,

C₁₄H₁₁N₃S (253.3) Ber. C 66.38 H 4.38 N 16.59 Gef. C 66.11 H 4.05 N 16.89

5-Aryl-tetrazole und Thiobenzoylchlorid

2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (IXa): Nach 3stdg. Erwärmen von 2.0 g *5-Phenyl-tetrazol* (13.7 mMol) und 1.50 g *Thiobenzoylchlorid*¹²⁾ (9.6 mMol) in 10 ccm wasserfreiem Pyridin auf 70° hatten sich 0.8 Moläquiv. N₂ entwickelt. Das durch Wasserzusatz ausgefällte Produkt wurde aus Äthanol umkristallisiert: 1.14 g farbl., bei 141–143° schmelzende Blättchen (50% d. Th.); Lit.-Schmp.¹³⁾ 141–142°.

C₁₄H₁₀N₂S (238.3) Ber. C 70.56 H 4.23 Gef. C 70.61 H 4.61

¹¹⁾ G. YOUNG und W. EYRE, J. chem. Soc. [London] 79, 54 [1901].

¹²⁾ H. STAUDINGER und J. SIEGWART, Helv. chim. Acta 3, 824 [1920].

¹³⁾ R. STOLLÉ und W. KIND, J. prakt. Chem. [2] 70, 423 [1904].

2-Phenyl-5-[p-methoxy-phenyl]-1.3.4-thiodiazol (IXb): In gleicher Weise reagierte 1.0 g *Thiobenzoylchlorid* (6.4 mMol) mit 2.0 g *5-[p-Methoxy-phenyl]-tetrazol*¹⁴⁾ (11.4 mMol) unter Freisetzung von 0.9 Moläquiv. N₂ in 2 Stdn. bei 70°. Aus Alkohol kamen 0.945 g farbl. Nadeln (55% d. Th.) vom Schmp. 134–136°.

C₁₅H₁₂N₂OS (268.3) Ber. N 10.44 Gef. N 10.18

2-Phenyl-5-methyl-1.3.4-thiodiazol (IXc): 2.5 g *5-Methyl-tetrazol*¹⁴⁾ (30 mMol) ergaben mit 1.5 g *Thiobenzoylchlorid* (9.6 mMol) unter Entbindung von 0.85 Moläquiv. N₂ in 15 ccm Pyridin innerhalb von 3 Stdn. bei 80° 0.66 g farbl. Blättchen (39% d. Th.), die nach Umlösen aus Cyclohexan bei 104–106° schmolzen.

C₉H₈N₂S (176.2) Ber. N 15.90 Gef. N 15.95

5-Substituierte Tetrazole und p-Toluolsulfochlorid

1.4-Di-[p-toluolsulfonyl]-3.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (XII): Die Umsetzung von 2.92 g *I* (20 mMol) mit 22 mMol reinem *p-Toluolsulfochlorid* in 15 ccm reinem Pyridin bei 40° war von starker Rotfärbung und Entwicklung von 20.1 mMol Stickstoff innerhalb von 150 Min. begleitet. Der nach Abziehen des Pyridins i. Vak. verbleibende Rückstand wurde mit 40 ccm Äthanol aufgeköcht. Das blaßrosa gefärbte Kristallisat ergab nach 2maligem Umlösen aus viel Alkohol 1.98 g *XII* (36% d. Th.) in blaßgelben Blättchen, die bei 156–157° (Zers.) schmelzen. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphthalin (10- und 14-proz. Lösung) ergab 504 und 524.

C₂₈H₂₄N₄O₄S₂ (544.6) Ber. C 61.75 H 4.44 N 10.28 Gef. C 61.70 H 4.56 N 10.26

Aus den eingeeengten alkohol. Mutterlaugen isolierten wir 1.05 g des rotviolettten *3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazins* (XIII, 45% d. Th.) mit Schmp. 190–192° (Lit.¹⁵⁾: 192°). Misch-Schmp. und IR-Spektrum dienten der Identifizierung.

Überführung von XII in XIII: a) Beim trockenen Erhitzen von 0.50 g *XII* entstand eine tiefrotviolette Schmelze, die beim Abkühlen erstarrte. Beim Aufkochen mit Wasser blieben 0.20 g *3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin* (XIII, 93% d. Th.) mit Schmp. 189–191° ungelöst. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde beim Einengen *p-Toluolsulfonsäure* mit Schmp. 103–105° isoliert.

b) In alkoholischem KOH geht *XII* bei Raumtemp. langsam mit roter Farbe in Lösung. Nach 8 Tagen ließen sich 94% d. Th. *XIII* vom Schmp. 190–192° mit Wasser ausfällen.

3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin und p-Toluolsulfochlorid: Nach einstdg. Erwärmen des Dihydro-tetrazins¹⁶⁾ mit 20% Überschuß an *p-Toluolsulfochlorid* in Pyridin auf 60° wurde die rote Lösung in Wasser eingegossen, wobei sich ein rotbraunes Öl abschied. Aus Benzol/Cyclohexan kristallisierte *3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin* (XIII) in bescheidener Ausbeute.

1.4-Di-[p-toluolsulfonyl]-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin: Die Reaktion von je 10 mMol *5-Methyl-tetrazol* und *p-Toluolsulfochlorid* in Pyridin bei 70° lieferte neben 228 ccm Stickstoff 1.13 g kristallines Rohprodukt (54% d. Th.); aus Benzol kamen blaßgelbe Tafeln, die bei 182–184° unter Rotfärbung schmolzen. In der roten Mutterlauge vermuten wir das *3.6-Dimethyl-1.2.4.5-tetrazin*.

C₁₈H₂₀N₄O₄S₂ (420.5) Ber. C 51.41 H 4.80 N 13.33 Gef. C 51.74 H 4.88 N 13.47

¹⁴⁾ H. BEHRINGER und K. KOHL, Dissertat. K. KOHL, Univ. München 1957.

¹⁵⁾ A. PINNER, Liebigs Ann. Chem. 297, 221, 264 [1897]; W. LOSSEŇ und F. STATIUS, ebenda 298, 91 [1897].

¹⁶⁾ E. MÜLLER und L. HERRDEGEN, J. prakt. Chem. [2] 102, 113, 136 [1921].

5-Phenyl-tetrazol und Thionylchlorid

1.46 g I (10 mMol) wurden in 10 ccm reinem Thionylchlorid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei 17.4 mMol Gas, vermutlich N₂, entbunden wurden. Nach Abziehen des überschüssigen SOCl₂ gingen bei 72–78°/12 Torr 0.74 g einer blaßgelben Flüssigkeit über. Umlösen des kristallinen Rückstandes aus Alkohol gab 0.29 g farbl. Blättchen vom Schmp. 137–138°; in Misch-Schmp. und IR-Spektrum stimmte die Verbindung mit 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol überein (Lit.⁴⁾: 137–138°).

Das Destillat, das den stechenden Geruch des Benzoylchlorids aufwies, wurde mit 2n NaOH erwärmt. Der ungelöste Anteil wurde ausgeäthert und destilliert: 0.29 g Benzonitril (Identifikation mit IR-Spektrum). Aus der alkalischen Lösung wurden beim Ansäuern 0.44 g Benzoesäure freigesetzt.

Bei einem zweiten Versuch wurde nach Abschluß der Stickstoffentwicklung mit Eiswasser hydrolysiert, wobei H₂S-Geruch auftrat. Nach Alkalisigmachen und Digerieren wurde ausgeäthert und insgesamt isoliert: 0.31 g 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol, 0.32 g Benzonitril, 0.48 g Benzoesäure und elementarer Schwefel.

5-Phenyl-tetrazol und α -Chlor-Heterocyclen

3-Phenyl-6-nitro-s-triazolo-[4.3-a]-pyridin (XV): 1.46 g I (10 mMol) und 1.58 g 2-Chlor-5-nitro-pyridin¹⁷⁾ (10 mMol) wurden in siedendem Pyridin umgesetzt, wobei die N₂-Entwicklung mit 0.94 Moläquivv. nach 3 Stdn. abgeschlossen war. Aus der schwarzen Lösung wurde i. Vak. das Lösungsmittel entfernt; Ätherextraktion des dunklen Rückstandes aus der Hülse lieferte 1.73 g noch gefärbte Kristalle mit Schmp. 184–189°. Umlösen aus viel Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle ergab farbl. Nadeln mit Schmp. 194–195°.

C₁₂H₈N₄O₂ (240.2) Ber. C 60.02 H 3.36 N 23.35 Gef. C 59.86 H 3.57 N 23.09

XV löst sich nicht nur in starken Säuren, sondern überraschenderweise auch in verd. Natronlauge und wird beim Neutralisieren unverändert abgeschieden. Daß XV nach 6stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° vollständig zurückgewonnen wurde, kennzeichnet die Säurestabilität.

Unabhängige Synthese von XV: 2-Chlor-5-nitro-pyridin¹⁷⁾ wurde mit Hydrazinhydrat bei Raumtemp. in 2-Hydrazino-5-nitro-pyridin (90% d. Th.) übergeführt. Schmp. gegen 204° (Zers.). 1.0 g davon wurde in 20 ccm Pyridin mit 0.8 ccm Benzoylchlorid behandelt und in Eiswasser eingegossen: 1.64 g kristallines N-Benzoyl-N'-[5-nitro-pyridyl-(2)]-hydrazin (XVI, 98% d. Th.), das aus Alkohol unter Kohlezusatz zu farbl. Nadeln vom Schmp. 230–232° (Zers.) umgelöst wurde.

0.78 g XVI wurden in 20 ccm Polyphosphorsäure 6 Stdn. auf 150° erhitzt, wobei etwas Benzoesäure heraussublimierte. Nach Verdünnen mit 250 ccm Wasser wurde mit 2n NaOH unter Kühlung auf pH 5 gebracht. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel Äthanol umkristallisiert: 0.34 g XV in feinen, farbl. Nadeln (47% d. Th.) mit Schmp. 194–195°, die im IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit dem Produkt aus I identisch sind.

3-Phenyl-s-triazolo-[4.3-c]-chinazolin (XVIII): Je 5.0 mMol I und XVII¹⁸⁾ entwickelten in Pyridin bei 90–100° innerhalb von 2 Stdn. 5.0 mMol Stickstoff. Die blaßgelbe Lösung wurde in Wasser eingegossen, der farbl. Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 1.18 g XVIII in Nadeln vom Schmp. 196–197° (96% Ausb.). Die Konstitution wurde aus Analogiegründen erschlossen.

C₁₅H₁₀N₄ (246.3) Ber. C 73.15 H 4.10 N 22.75 Gef. C 72.97 H 4.15 N 23.02

¹⁷⁾ W. T. CALDWELL und E. C. KORNFELD, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1695 [1942].

¹⁸⁾ S. GABRIEL und R. STELZNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1300 [1896].

3.7.11-Triphenyl-tris-s-triazolo-[4.3-a : 4'.3'-c : 4''.3''-e]-s-triazin (XIX): Beim 3stdg. Kochen unter Rückfluß von 10 mMol I und 3.4 mMol Cyanurchlorid in 20 ccm Toluol wurden 240 ccm Stickstoff entbunden. Beim Erkalten schieden sich 1.02 g blaßgelbes Kristallpulver mit Schmp. 270—295° aus der rotbraunen Lösung aus. Umlösen aus Toluol führte zu farbl. Prismen mit Schmp. 309—310°. Das IR-Spektrum weist bei 1580/cm eine breite Bande auf, die neben der arom. Ringschwingung wohl den C=N-Schwingungen zuzuordnen ist.

C₂₄H₁₅N₉ (429.5) Ber. C 67.14 H 3.54 N 29.32 Gef. C 67.45 H 3.75 N 28.99

HERMANN LUX und LUDWIG EBERLE ¹⁾

Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxids, III²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 31. Januar 1961)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Das mit röntgenamorphem Kohlenstoff vermischte kubische Chrom(II)-oxid zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Chrom(III)-oxid und Chromcarbiden. Neben Cr₂O₃ entsteht i. Hochvak. bei 650—800° zunächst Cr₃C₂, das bei 800—1000° in ein orthorhombisches Chromcarbid von unbekannter Zusammensetzung übergeht. Unter allmählichem Verschwinden von Cr₂O₃ entsteht dann bei 1000—1100° kubisches Cr₂₃C₆, aus dem schließlich reines Cr₃C₂ gebildet wird. — Im Wasserstoffstrom entsteht neben Cr₂O₃ bei 600° ebenfalls Cr₃C₂, an dessen Stelle aber schon bei 650° ein bisher unbekanntes hexagonales Chromcarbid Cr₂C und das oben genannte orthorhombische Chromcarbid tritt, das bei etwa 850° wieder verschwindet, während Cr₂C bei etwa 950° zunächst in Cr₂₃C₆ und dann in α-Chrom übergeht. Cr₂C vermag bei 1100° auch unmittelbar α-Chrom zu bilden. Trigonaies Cr₇C₃ trat in keinem Falle auf.

In der letzten Mitteilung dieser Reihe²⁾ war bereits angedeutet worden, daß die thermische Zersetzung des aus Chromhexacarbonyl hergestellten Chrom(II)-oxids nicht einfach unter Disproportionierung zu Chrom(III)-oxid und Metall führt; infolge der Anwesenheit von Kohlenstoff entstehen hierbei in verwickelter Reaktion Chromcarbid verschiedener Art, deren Bildung durch Aufnahme zahlreicher Pulverdiagramme verfolgt wurde.

¹⁾ L. EBERLE, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

²⁾ II. Mittel.: H. LUX und G. ILLMANN, Chem. Ber. **92**, 2364 [1959].