

## HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

Tetrazole, III<sup>1)</sup>

### Reversible Azidolyse von 3.1-Benzoxazinonen-(4) („Acylantranilen“)

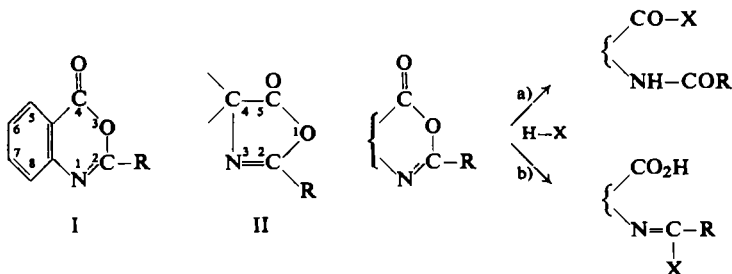
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Umsetzung von „Acylantranilen“ (I) mit Stickstoffwasserstoffsäure liefert 5-substituierte 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole (III). Ihre Konstitution wurde am 5-Phenyl-Derivat durch Abbau zum Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII) und durch eine einfache Synthese bewiesen. Eine Nebenreaktion liefert unter Stickstoff-Eliminierung 1-Acyl-benzimidazolone (XI). — In Umkehrung ihrer Entstehungsweise spalten die 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole thermisch wieder Stickstoffwasserstoffsäure ab. Die dabei zurückgebildeten 3.1-Benzoxazinone-(4) reagieren bei der hohen Temperatur teilweise erneut im Sinne der erwähnten, die Tetrazol-Synthese begleitenden Nebenreaktion.

Die nucleophile Ringaufspaltung der 3.1-Benzoxazinone-(4) („Acylantranile“) I und Azlactone II mit den gebräuchlichen anionoiden Agenzien verläuft, soweit bekannt, gleichartig: Hier wie dort entstehen aus diesen cyclischen *O*-Acyl-imidsäureestern funktionelle Derivate von *N*-Acyl-aminocarbonsäuren (Weg a):



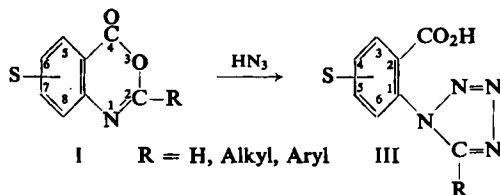
Eine andere Möglichkeit b) der Ringöffnung beobachteten wir<sup>1)</sup> im Fall der Azlactone bei der Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Aluminiumazid. Sie kann als „Azidolyse“ der C-2—O-1-Bindung angesehen werden, wobei das primär gebildete Imid-azid (Weg b), X = N<sub>3</sub>) sich sofort zum zugehörigen Tetrazol stabilisiert.

Auch die „Acylantranile“ verhalten sich, wie wir jetzt festgestellt haben, analog: Bei der Azidierung mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Aluminiumazid entstehen in exothermer Reaktion ganz überwiegend 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole (III).

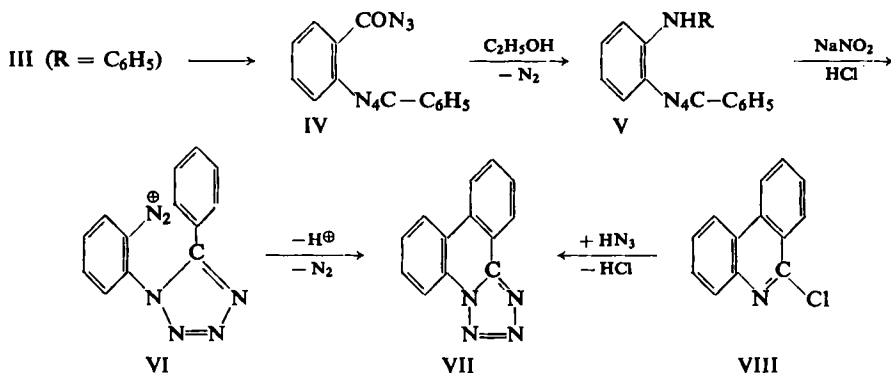
Der *Konstitutionsbeweis* ließ sich für das Beispiel des 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols sowohl durch schrittweisen Abbau der Carboxylgruppe wie durch

<sup>1)</sup> II. MITTEIL.: H. BEHRINGER und W. GRIMME, Chem. Ber. 92, 2967 [1959].

unabhängige Synthese führen. Versuche, durch thermische Decarboxylierung III ( $R = C_6H_5$ ) in 1.5-Diphenyl-tetrazol überzuführen, hatten dagegen ein anderes Ergebnis (s. u.).



Die Carbonsäure III ( $R = C_6H_5$ , kein Substituent) wurde über Ester und Hydrazid in das Azid IV verwandelt, dessen Zersetzung über das Urethan V ( $R = CO_2C_2H_5$ ) und seine alkalische Verseifung das Arylamin V ( $R = H$ ) gab. Bei der Diazotierung entsteht ein sofort weiterreagierendes Diazoniumsalz VI; man isoliert neben einer Verbindung  $C_{26}H_{19}N_{11}$  (in welcher vielleicht die entsprechende Diazoaminokomponente vorliegt) in mehr als 50-proz. Ausbeute das Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII). Die noch nicht beschriebene Verbindung haben wir auch aus 6-Chlor-phenanthridin (VIII) und Stickstoffwasserstoffsäure synthetisiert:



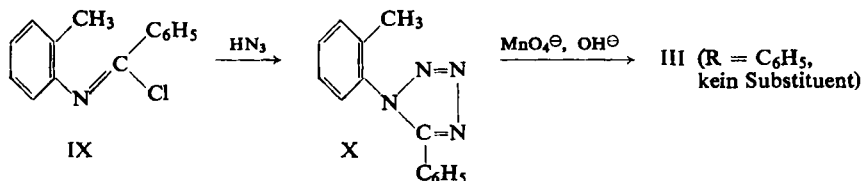
Die Entstehung von VII kommt einer Bestätigung der Konstitution für das Ausgangstetrazol gleich und ist nur mit der *o*-Stellung des 5-Phenyl-tetrazolyl-Restes zur Carboxylgruppe vereinbar.

Da Versuche, das diazotierte Amin V ( $R = H$ ) direkt zum 1.5-Diphenyl-tetrazol abzubauen, nicht zum Ziel führten, wurde schließlich die Synthese von III ( $R = C_6H_5$ ) unter Benutzung der von Braun-Rudolf'schen Methode<sup>2)</sup> aus Benzoesäure-*o*-tolylimid-chlorid (IX) durchgeführt. Das 1-[*o*-Tolyl]-5-phenyl-tetrazol (X) ließ sich mit  $KMnO_4$  in schwach alkalischer Lösung zu III ( $R = C_6H_5$ ) oxydieren (Formeln s. S. 1574).

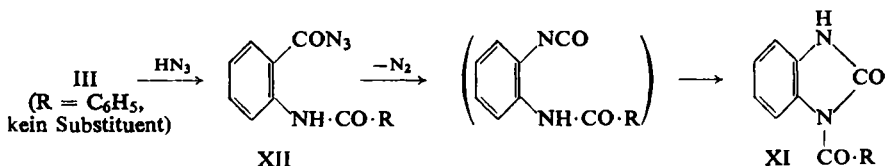
Gleich der Azidierung der Azlactone verläuft auch die der einfach zugänglichen Benzoxazinone mit ausgezeichneten Ausbeuten (vgl. Tab. 1 und 2); sie stellt ein ergebnisreiches präparatives Verfahren zur Synthese 5-substituierter 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole dar.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 264 [1941].

Als Nebenprodukte beobachtet man 1-Acyl-benzimidazolone (XI), deren Bildung sich leicht durch eine primäre *O*-Acylspaltung des Benzoxazinon-Ringes durch Stick-



stoffwasserstoffsäure nach Schema a) und Abbau des *N*-Acyl-anthranilsäureazids XII nach CURTIUS erklärt:



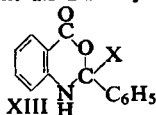
XII (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) haben wir deshalb nach G. HELLER<sup>3)</sup> aus 2-Phenyl-benzoxazinon und Hydrazinhydrat und durch nachfolgendes Diazotieren des Hydrazids hergestellt<sup>4)</sup> und in siedendem Benzol thermisch zersetzt. XI (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (identisch mit dem Benzoylierungsprodukt von Benzimidazolone) wird dabei, zusammen mit dem Benzimidazolone, in einer Gesamtausbeute von 95% d. Th. isoliert.

In den Tabellen 1 und 2 ist auch das Ergebnis orientierender Versuche zur Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Substitution sowohl im Heterocyclus wie im isocyclischen Kern des Benzoxazinons enthalten. Die Beispiele der Tab. 1 zeigen, daß Substituenten in 2-Stellung sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit mit Stickstoffwasserstoffsäure als auch das Verhältnis von Haupt- und Nebenprodukt merklich beeinflussen. Das unsubstituierte Benzoxazinon reagiert bei Raumtemperatur unter starker Erwärmung, wobei die Umsetzung in wenigen Minuten beendet ist. Die Entstehung von Benzimidazolone bzw. seinem 1-Formylderivat läßt sich dabei nicht nachweisen. Auch die 2-Methylverbindung reagiert bei Raumtemperatur noch lebhaft, ohne daß sich ein neutrales Nebenprodukt (XI, R = CH<sub>3</sub> oder Benzimidazolone) isolieren läßt; erst bei 110 bis 115° führt die Reaktion auch zur Bildung von XI (R = CH<sub>3</sub>). Die viel langsamere reagierende 2-Phenylverbindung liefert dagegen eine kleine Menge 1-Benzoyl-benzimidazolone schon bei tiefer Temperatur, die sich, in Übereinstimmung mit dem erwähnten, unten bewiesenen Chemismus der Nebenreaktion, bei 110 bis 115° vermehrt. Diese Tendenz nimmt noch zu, wenn der 2-Phenylrest durch *p*-Methoxyphenyl ersetzt wird. Ein 2-ständiger *p*-Nitrophenyl-Rest vermindert die Reaktionsfähigkeit des Benzoxazinons und unterdrückt die Nebenreaktion.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß eine Nitro-Substitution des Benzolkerns anscheinend nur in 7-Stellung die Reaktivität des 2-Methyl-benzoxazinons merklich vermindert. Die zugehörigen 1-Acetyl-benzimidazolone bilden sich auch hier nicht.

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1189 [1915].

<sup>4)</sup> G. HELLER formulierte XII als 2-Phenyl-2-azido- und sein Vorprodukt als 2-Phenyl-2-hydrazino-1.2-dihydro-3.1-benzoxazinon-(4) (XIII, X = -N<sub>3</sub> bzw. -N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>). Diese an sich wenig wahrscheinlichen Formeln sind nach den Befunden über den Verlauf der Azidolyse der Benzoxazinone und den erwähnten Eigenschaften des Säureazids XII, das übrigens auch zum Amid der *N*-Benzoyl-anthranilsäure katalytisch hydriert werden kann, zu streichen.



Eine Erklärung dieser Substituenten-Effekte allein auf Grund ihrer elektronischen Wirkungen auf die Reaktionszentren C-2 und C-4 ist nicht möglich; vielleicht spielt auch ihr Einfluß auf die Basizität des Benzoxazinonsystems eine Rolle.

Tab. 1. Azidolyse von 2-substituierten 3.1-Benzoxazinonen-(4) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform

Nr.	I (kein Substituent S), R =	Reaktions-		Umsatz in % <sup>a)</sup>	Ausb. in % d. Th. <sup>b)</sup>	
		Dauer	Temp.		Tetrazol	Benzimidazol
1	H-	4 Tage	Raum-	100	95.5	—
2	CH <sub>3</sub> -	4 Tage	Raum-	100	94	—
3	CH <sub>3</sub> -	1 Stde.	110–115°	100	89	3
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	4 Tage	Raum-	100	90	7.2
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1 Stde.	110–115°	100	81	16.5
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	5 Stdn.	110–115°	100	70	26
7	( <i>p</i> )CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4 Tage	Raum-	100	76	23
8	( <i>p</i> )CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1 Stde.	110–115°	100	62	34
9	( <i>p</i> )NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4 Tage	Raum-	38	97	—
10	( <i>p</i> )NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1 Stde.	110–115°	13	97	—

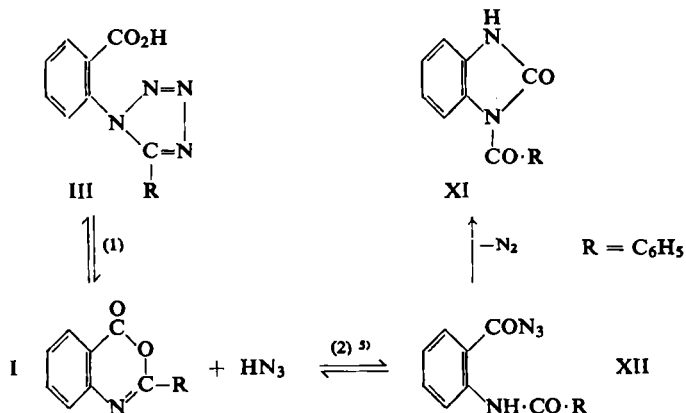
Tab. 2. Azidolyse von kernnitrierten 2-Methyl-3.1-benzoxazinonen-(4) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform

Nr.	I, R = CH <sub>3</sub> , S =	Reaktions-		Umsatz in % <sup>a)</sup>	Ausb. in % d. Th. <sup>b)</sup>	
		Dauer	Temp.		Tetrazol	Benzimidazol
11	6-NO <sub>2</sub> -	4 Tage	Raum-	100	99	—
12	6-NO <sub>2</sub> -	1 Stde.	110–115°	97	99	—
13	7-NO <sub>2</sub> -	4 Tage	Raum-	97	100	—
14	7-NO <sub>2</sub> -	1 Stde.	110–115°	42	99	—
15	8-NO <sub>2</sub> -	4 Tage	Raum-	100	99.7	—
16	8-NO <sub>2</sub> -	1 Stde.	110–115°	77	97	—

a) Berechnet aus dem zurückerhaltenen Ausgangsmaterial.

b) Bezogen auf den Umsatz.

Die Versuche Nr. 5 und 6 der Tab. 1 zeigen, daß bei 110–115° eine Ausdehnung der Reaktionszeit die Ausbeute an Tetrazol III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, kein Substituent) wieder

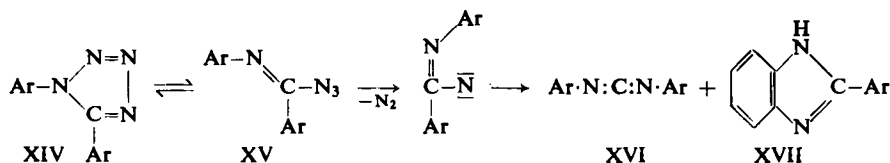


<sup>5)</sup> Die Möglichkeit zur Rückreaktion XII → I wird angenommen, da XII ein Acylierungsmittel ist.

herabsetzt, während gleichzeitig die an 1-Benzoyl-benzimidazol ansteigt. Diese Beobachtung gibt zu der Vermutung Anlaß, daß das Tetrazol unter diesen Bedingungen, in Umkehr seiner Entstehungsweise, unter Bildung von I ( $R = C_6H_5$ ) und Stickstoffwasserstoffsäure wieder zerfällt. Die Komponenten reagieren dann erneut gemäß Schema a) (S. 1572) zum Säureazid XII, das dann irreversibel in das zugehörige 1-Benzoyl-benzimidazol umgewandelt wird und auf diese Weise dem in der Reaktionslösung vorliegenden Gleichgewicht (1) entzogen wird (s. Schema S. 1575).

Tatsächlich spaltet 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol, in Substanz erhitzt, ab  $160^\circ$  Stickstoffwasserstoffsäure ab, welche unter den unten angegebenen Bedingungen zu 47 bis 49% d. Th. aus den Thermolyse-Ansätzen ausgetrieben werden kann, während sich I ( $R = C_6H_5$ ) zu 50% d. Th. zurückgewinnen läßt. Ein erheblicher Teil der  $HN_3$  wird durch den bei der hohen Reaktionstemperatur ( $220^\circ$  gegen Ende des Versuchs) vermutlich schon raschen Zerfall des Säureazids XII verbraucht, wie aus der ca. 36-proz. Ausbeute an XI ( $R = C_6H_5$ ) folgt. Den in der  $HN_3$ -Bilanz noch fehlenden Rest wird man dem thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure zuschreiben dürfen. Auch in 5-proz. chloroformischer Lösung bei 165 bis  $170^\circ$  läßt sich III ( $R = C_6H_5$ ) wieder in I ( $R = C_6H_5$ ) (Ausb. 80% d. Th., bei einem Umsatz von 86% in 2 Stdn.) zurückspalten. Wie erwartet, geht bei der niedrigeren Reaktionstemperatur die Bildung des Benzimidazolons bzw. seines 1-Benzoylderivats auf 12.5% d. Th. zurück. Die in der Hauptreaktion freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure haben wir dadurch nachgewiesen, daß wir das 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol in Gegenwart von 6-Nitro-2-methyl-benzoxazinon unter sonst gleichen Bedingungen 3 Stdn. der Thermolyse unterworfen haben. Die aus dem eingesetzten Tetrazol III entbundene  $HN_3$  wird weitgehend von dem kernnitrierten Benzoxazinon verbraucht, aus dem dabei das 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (97% d. Th., bezogen auf den Umsatz von III) entsteht, welches bei  $165-170^\circ$  weit aus stabiler ist als das Ausgangstetrazol. Davon hatten wir uns zuvor in einem eigens angestellten Versuch überzeugt; man erhält es nach 3 Stdn. bei  $165-170^\circ$  zu 91% unverändert zurück.

Die Thermolyse substituierter Tetrazole, der man gegenwärtig erhebliches Interesse entgegenbringt<sup>6)</sup>, verläuft bevorzugt unter Eliminierung von elementarem Stickstoff. Die 1,5-Diaryl-tetrazole XIV zerfallen nach P. A. S. SMITH und E. LEON<sup>7)</sup> bei  $220^\circ$  in Diarylcarbodiimide XVI und 2-Aryl-benzimidazole XVII, wobei wahrscheinlich das *N*-Aryl-benzimid-azid XV als Zwischenstufe auftritt, das dann einer Art Curtius-Abbau unterliegt:



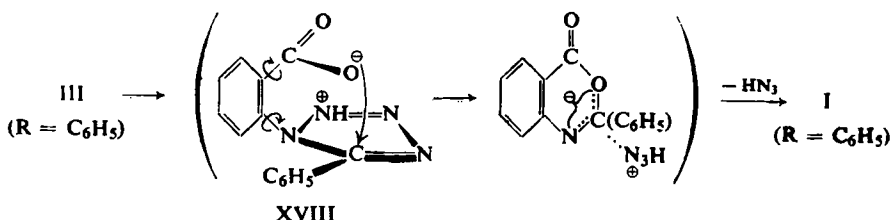
<sup>6)</sup> Vgl. die Zusammenfassung von R. HUISGEN über die Ringöffnung der Azole, *Angew. Chem.* **72**, 359 [1960].

<sup>7)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4647 [1958]; J. VAUGHAN und P. A. S. SMITH, *J. org. Chemistry* **23**, 1909 [1958].

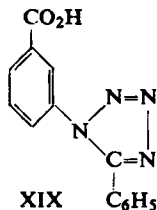
Bei der Zersetzung des 5-Phenyl-tetrazols in Phenoläthern oder in Methylanilin wurde von R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL<sup>8)</sup> erstmals das Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure nachgewiesen. Ihre Entstehung verdankt sie einem Nebenweg der Ringöffnung, bei dem Benzonitril als zweites Spaltstück auftritt, das sich dann zum Kyaphenin trimerisiert. Daneben reagiert das Benzonitril auch mit dem reaktionsfähigen Intermediärprodukt des Hauptweges der Pyrolyse, dem *C*-Phenyl-nitrilimin, zum 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol weiter.

Es liegt auf der Hand, daß die hier untersuchte, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure verlaufende Thermolyse 1(bzw. 5)-aryl-substituierter 5(bzw. 1)-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole<sup>9)</sup> einen Sonderfall darstellt, der durch einen Nachbargruppeneffekt der *o*-ständigen Carboxylgruppe bedingt ist.

Um die Carboxylgruppe in die für einen nucleophilen Angriff auf das *C*-Atom des heterocyclischen Ringes und die Ringöffnung günstige Konstellation XVIII zu bringen, bedarf es der Aufhebung der Koplanarität der beiden aromatischen Ringe. Diese Mesomeriestörung des Biarylsystems durch Torsion scheint durch die Bildung eines inneren Tetrazoliumsals erleichtert zu sein. Für ein solches kommen Grenzformeln mit Doppelbindung zwischen Phenyl- und Tetrazolkern wegen der energetisch ungünstigen Ladungsverteilung nicht in Frage.



Viele unter Beteiligung von Nachbargruppen, „innermolekular“ ablaufende Reaktionen haben kein zwischenmolekulares Analogon. Es war deshalb nicht überraschend, daß die thermische Zersetzung des zu III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) stellungsisomeren 1-[*m*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols (XIX), wie wir orientierend feststellten, völlig andersartig erfolgt. Bei Temperaturen knapp über dem Schmp. (224–226°) fanden wir 95% des bei einer Decarboxylierung zu erwartenden Kohlendioxyds. Ferner scheint – nach dem Stickstoffgehalt des festen Reaktionsprodukts geschätzt – noch ein Mol. Stickstoff verloren zu gehen. Stickstoffwasserstoffsäure ließ sich nicht nachweisen.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir ergebenst für eine Sachbeihilfe, Frau S. SCHOLZ und den Herren H. SCHULZ und G. WANDINGER für die Ausführung der Mikroanalysen.

<sup>8)</sup> Vgl. I. c.<sup>6)</sup>, S. 368; Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960, S. 10.

<sup>9)</sup> Auch die Pyrolyse des mit III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) isomeren 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazols verläuft unter HN<sub>3</sub>-Eliminierung, wie in einer folgenden Abhandlung gezeigt werden wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE <sup>10)</sup>

## A. Synthese der Tetrazole

*1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):* In einer Druckflasche werden 22.3 g (0.1 Mol) *2-Phenyl-3.1-benzoxazin-(4)* mit 5.2 g (0.12 Mol) *Stickstoffwasserstoffsäure* in 60 ccm Chloroform übergossen. Im Verlauf von 1 Stde. erhält man eine klare, gelbstichige Lösung, aus der nach 1 1/2-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur sich Kristalle abzuscheiden beginnen. Nach 4 Tagen wurden 21.3 g der *Tetrazolcarbonsäure* (Zers.-P. 150 bis 152°) abfiltriert, welche schon sehr rein war. Nach Umkristallisieren aus Amylacetat Zers.-P. 152—154°. Im IR-Spektrum keine Azidbande bei 4.6  $\mu$ .

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.01 H 3.87 N 21.13

Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird der Rückstand mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt und in einen Säure- und einen Neutralteil zerlegt. Beim Ansäuern der hydrogencarbonatalkalischen Lösung scheidet sich noch ein Rest der Tetrazolcarbonsäure ab, der nach kurzer Zeit im Kühlschrank kristallisiert (2.7 g). Gesamtausb. 24 g.

Das Neutralprodukt (*XI, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>*) schmilzt nach zweimaligem Umlösen aus absol. Äthanol bei 195—196°.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (238.2) Ber. C 70.57 H 4.24 N 11.77 Gef. C 70.37 H 4.21 N 11.61

3stdge. Verseifung mit wäbr. konz. Salzsäure liefert *Benzoessäure* und als Neutralteil 89% *Benzimidazol* vom Schmp. 310—312° (Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren mit authent. Material). Aus Methanol/Wasser (1 : 1) umkristallisierbar.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (134.1) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.87 Gef. C 62.78 H 4.85 N 20.76

Bei der Darstellung der anderen, in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Tetrazole wurde analog verfahren, insbesondere stets die Trennung in Säure- und Neutralteil durchgeführt und jeweils in den IR-Spektren (KBr-Preßlinge) auf Abwesenheit der Azid-Bande bei 4.6  $\mu$  geprüft.

*1-[o-Carboxy-phenyl]-tetrazol (III, R=H):* 7.36 g (50 mMol) *3.1-Benzoxazin-(4)* und 2.58 g (60 mMol) *HN<sub>3</sub>* in 30 ccm Chloroform erwärmt sich innerhalb von 2—3 Min. auf 50°, wobei sich der Kolbeninhalt schlagartig in einen dicken Kristallbrei verwandelte: 8.41 g *III (R=H)*. Aus der Hydrogencarbonatlösung noch weitere 0.65 g. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol farbl. Kristalle vom Schmp. 184—186°.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (190.2) Ber. C 50.52 H 3.18 N 29.49 Gef. C 50.34 H 3.47 N 30.18

*1-[o-Carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, R=CH<sub>3</sub>):* 6.44 g (40 mMol) *2-Methyl-3.1-benzoxazin-(4)* wurden wie vorher mit 2.15 g (50 mMol) *HN<sub>3</sub>* in 27 ccm Chloroform umgesetzt, wobei 5—10 Min. nach dem Vermischen Erwärmung auf 30° auftrat. Gesamtausb. 7.68 g. Zers.-P. 170—172° (Amylacetat).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (204.2) Ber. C 52.93 H 3.95 N 27.44 Gef. C 52.56 H 4.04 N 27.34

*1-[o-Carboxy-phenyl]-5-[p-methoxy-phenyl]-tetrazol (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>(p)):* 2.53 g (10 mMol) *2-[p-Methoxy-phenyl]-3.1-benzoxazin-(4)* und 0.48 g *HN<sub>3</sub>* in 14 ccm Chloroform liefern nach 4-tägigem Stehenlassen 2.06 g der Tetrazolcarbonsäure; hinzu kamen noch 0.19 g aus der Hydrogencarbonat-Fraktion. Zweimal aus Amylacetat umkristallisiert, kamen feine Nadelchen mit Zers.-P. 173—175°.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (296.3) Ber. C 60.80 H 4.09 N 18.91 Gef. C 60.70 H 4.37 N 19.16

<sup>10)</sup> Die Schmelzpp. sind nicht korrigiert.

Der Neutralteil (0.66 g, Zers.-P. 106–108°; sofortige Verfestigung, erneutes Schmelzen bei 218–235°) gab beim Versuch des Umkristallisierens aus absol. Äthanol keine auf 1-Anisoylbenzimidazol passenden Analysenwerte, sondern war stickstoffreicher. Die Vermutung, daß im Rohprodukt das Azid der *N*-Anisoyl-anthranilsäure vorlag, bestätigte sich. Im IR-Spektrum fand sich die charakteristische Azid-Bande bei 2140/cm. Das rohe Säureazid wurde deshalb in siedendem Benzol zum 1-Anisoylbenzimidazol thermolysiert (vgl. S. 1580).

1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-[*p*-nitro-phenyl]-tetrazol (III,  $R=C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ ): 2.68 g (10 mMol) 2-[*p*-Nitro-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4) wurden mit 0.48 g (11 mMol)  $HN_3$  in 10 ccm Chloroform übergossen, wobei nur teilweise Lösung eintrat. Die Aufarbeitung nach 4-tägigem Stehenlassen lieferte 1.12 g Tetrazol und 1.67 g Ausgangsmaterial. Umkristallisieren des Tetrazols aus Amylacetat führte zu blaßgelben, verfilzten Nadelchen vom Zers.-P. 199–200°.

$C_{14}H_9N_5O_4$  (311.3) Ber. C 54.02 H 2.92 N 22.51 Gef. C 54.17 H 2.95 N 22.80

1-[6-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III,  $R=CH_3$ ,  $S=6-NO_2$ ): 2.06 g (10 mMol) 8-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g  $HN_3$  in 6 ccm Chloroform erwärmen sich auf etwa 50°, und die anfänglich klare Lösung verfestigte sich nach einigen Minuten zu einer feinkristallinen, schaumigen Masse. Die Aufarbeitung lieferte keinen Neutralteil. Das Tetrazol (2.48 g) wurde aus Amylacetat umkristallisiert: gelbstichige, sehr feine Kristalle, Zers.-P. 164–167° (ab 181–184° unter Braunfärbung Verfestigung und ab 235° erneutes Schmelzen).

$C_9H_7N_5O_4$  (249.2) Ber. C 43.38 H 2.83 N 28.11 Gef. C 43.24 H 3.15 N 28.20

Das hier verwandte 8-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) haben wir aus 3-Nitro-anthranilsäure und Acetanhydrid hergestellt. 36.4 g (0.2 Mol) Nitroanthranilsäure wurden mit 160 ccm frisch dest. Acetanhydrid (1.6 Mol) 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, darauf die gebildete Essigsäure über eine Heizmantelkolonne abdestilliert (anfangs unter Normaldruck). Nach einer Stde. wurde innerhalb von etwa 40 Min. die restliche Essigsäure und das überschüss. Acetanhydrid bei stetig zunehmendem Unterdruck (Endvakuum 20 Torr, Badtemperatur sollte 165° nicht überschreiten) abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und wurde aus Essigester umkristallisiert. Blaßgelbe, feine Kristalle vom Schmp. 145–147°, die sich nur im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd längere Zeit unzersetzt aufbewahren lassen. Ausb. 33 g (80% d. Th.).

$C_9H_6N_5O_4$  (206.2) Ber. C 52.43 H 2.94 N 13.59 Gef. C 52.38 H 3.09 N 13.31

In gleicher Weise wurden die 6-Nitro- und die 7-Nitro-Verbindung aus den entsprechenden Anthranilsäuren hergestellt. Sie sind beide in der Literatur schon beschrieben worden.

1-[5-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III,  $R=CH_3$ ,  $S=5-NO_2$ ): 1.03 g (5 mMol) 7-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.25 g  $HN_3$  in 8 ccm Chloroform reagierten unter schwacher Erwärmung und schieden nach etwa 5 Min. einen feinkristallinen Niederschlag ab. Die übliche Aufarbeitung ergab keinen neutralen Anteil. 1.21 g der Tetrazolcarbonsäure, aus Amylacetat in blaßgelben, kleinen Rhomben vom Zers.-P. 191–194° (ab 203–204° unter Rotfärbung Verfestigung und bei 212–215° erneutes Schmelzen).

$C_9H_7N_5O_4$  (249.2) Ber. C 43.38 H 2.83 N 28.11 Gef. C 43.61 H 2.89 N 28.32

Daneben wurden noch 0.04 g *N*-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure vom Schmp. 213–215° isoliert. Diese entstanden aus nichtumgesetztem Ausgangsmaterial (0.03 g) bei der Aufarbeitung.

$C_9H_8N_2O_5$  (224.2) Ber. N 12.50 Gef. N 12.74

1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III,  $R=CH_3$ ,  $S=4-NO_2$ ): 2.06 g (10 mMol) 6-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g (11 mMol)  $HN_3$  in 10 ccm



Chloroform ergaben 2.48 g der Tetrazolcarbonsäure. Neutrale Produkte entstanden auch hier nicht. Aus Amylacetat Zers.-P. 185–187° (beim weiteren Erhitzen nur Rotfärbung, keine Verfestigung).

$C_9H_7N_5O_4$  (249.2) Ber. C 43.38 H 2.83 N 28.11 Gef. C 43.40 H 3.19 N 28.04

Die Umsetzung der Benzoxazinone mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 110–115° wurde in Bombenrohren vorgenommen; die Aufarbeitung auf Säure- und Neutralteil erfolgte, wie oben angegeben. Bei den sehr reaktionsfähigen 2-Methyl-benzoxazinonen mußte eine vorzeitige Reaktion der Komponenten während des Einfüllens, Zuschmelzens und Aufheizens verhindert werden. Die ersteren wurden deshalb in dünnwandige Ampullen eingeschmolzen und in die Rohre mit der  $HN_3$ -Lösung gebracht, zugeschmolzen und im Ölbad aufgeheizt. Durch einen Glasstempel mit Dorn wurden die Ampullen nach Erreichen der Reaktionstemperatur durch kräftiges Hin- und Herschütteln zertrümmert. Beim Öffnen der Rohre wurde kein nennenswerter Überdruck festgestellt.

4.46 g (20 mMol) 2-Phenyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.91 g (21 mMol)  $HN_3$  lieferten, in 34 ccm Chloroform 1 Stde. erhitzt, 4.31 g (III,  $R=C_6H_5$ ), aus Amylacetat Zers.-P. 152–154° und 0.785 g 1-Benzoyl-benzimidazol, aus Methyl-isopropyl-keton Schmp. 195°.

Der gleiche Ansatz ergab, 5 Stdn. erhitzt, 3.72 g und 1.24 g der beiden Produkte.

3.22 g (20 mMol) frisch sublimiertes 2-Methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 1.0 g (23 mMol)  $HN_3$  in 12 ccm Chloroform ergaben nach 1 stdg. Erhitzen auf 110–115° 3.57 g III ( $R=CH_3$ ), aus Amylacetat Zers.-P. 170–172° und 0.11 g 1-Acetyl-benzimidazol, aus absol. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle Schmp. 210–212°.

$C_9H_8N_2O_2$  (176.2) Ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90 Gef. C 61.24 H 4.74 N 15.73

2.53 g (10 mMol) 2-[p-Methoxy-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.86 g (20 mMol)  $HN_3$  in 20 ccm Chloroform ergaben nach 1 stdg. Erhitzen auf 110–115° 1.81 g III ( $R=C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$ ) vom Zers.-P. 173–175° und 0.91 g des zugehörigen 1-Anisoyl-benzimidazols, aus Methyl-isopropyl-keton Schmp. 233–235°.

$C_{15}H_{12}N_2O_3$  (268.3) Ber. C 67.15 H 4.51 N 10.48 Gef. C 67.29 H 4.66 N 10.33

2.68 g (10 mMol) 2-[p-Nitro-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g (11 mMol)  $HN_3$  ergaben, in 15 ccm Chloroform wieder 1 Stde. auf 110–115° erhitzt, 0.395 g III ( $R=C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ ) (Zers.-P. 199–200°) und 2.33 g Ausgangsprodukt vom Schmp. 206–207°.

2.06 g (10 mMol) 8-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g (11 mMol)  $HN_3$  ergaben, in Chloroform 1 Stde. bei 110–115° gehalten, 1.85 g III ( $R=CH_3$ ,  $S=6-NO_2$ ) (Zers.-P. 164–167°) und 0.51 g N-Acetyl-3-nitro-anthranilsäure vom Schmp. 173–175°, die bei der Aufarbeitung aus dem nicht umgesetzten Ausgangsprodukt entstanden war.

$C_9H_8N_2O_5$  (224.2) Ber. N 12.50 Gef. N 13.04

1.03 g (5 mMol) 7-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.25 g (6 mMol)  $HN_3$  ergaben, in 8 ccm Chloroform wie vorher behandelt, 0.52 g III ( $R=CH_3$ ,  $S=5-NO_2$ ) (Zers.-P. 191–194°), 0.32 g Ausgangsprodukt, Schmp. 139–140°, und 0.30 g N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (entspr. 0.28 g Ausgangsmaterial), Schmp. 213–215°.

1.03 g (5 mMol) 6-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.25 g (6 mMol)  $HN_3$  in 10 ccm Chloroform ergaben 1.12 g III ( $R=CH_3$ ,  $S=4-NO_2$ ), Zers.-P. 185–187°, und 0.1 g Ausgangsprodukt, Schmp. 159–161°.

1-[o-Tolyl]-5-phenyl-tetrazol (X): 68.8 g Benzoessäure-o-tolylimid-chlorid (IX)<sup>11)</sup> (0.3 Mol) wurden in einer Druckflasche mit 13.8 g (0.32 Mol)  $HN_3$  in 170 ccm Chloroform übergossen. Unter Erwärmung entstand nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Nach 4tägigem Stehenlassen

bei Raumtemperatur wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 67.2 g (95% d. Th.), Schmp. 93.5–94.5°.

$C_{14}H_{12}N_4$  (236.3) Ber. C 71.17 H 5.13 N 23.71 Gef. C 71.19 H 5.39 N 23.84

*1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 4.72 g (20 mMol) *X* wurden mit 8.8 g *Kaliumpermanganat* in 400 ccm Wasser und 10 ccm 2 *n* NaOH versetzt, 6 Stdn. auf 75–80° erwärmt, nach dem Abkühlen filtriert, mit etwas konz. Salzsäure angesäuert und das nicht verbrauchte Permanganat mit schwefliger Säure reduziert. Über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, hatte sich die Tetrazolcarbonsäure kristallin abgeschieden. Zweimaliges Umkristallisieren aus Amylacetat lieferte 2.08 g (39% d. Th.) grobe rhombische Kristalle, die nach Zers.-P., Mischprobe und dem IR-Spektrum (KBr-Preßling) mit dem oben bereiteten Produkt identisch sind.

*1-[m-Tolyl]-5-phenyl-tetrazol (XIX, CH<sub>3</sub> statt CO<sub>2</sub>H)*: 115 g (0.5 Mol) *Benzoessäure-m-tolyimid-chlorid*<sup>11)</sup> wurden in einem Druckkolben mit 23.65 g (0.6 Mol) *HN<sub>3</sub>* in 250 ccm Chloroform übergossen und nach 4 Tagen aufgearbeitet: 90.3 g (76%), aus absol. Äthanol grobe Spieße vom Schmp. 96–98°.

$C_{14}H_{12}N_4$  (236.3) Ber. C 71.17 H 5.13 N 23.71 Gef. C 70.98 H 5.03 N 23.82

*1-[m-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (XIX)*: 47.2 g (0.2 Mol) des *m-Tolyl-tetrazols* wurden mit 88 g *Kaliumpermanganat* in 3 l Wasser und 100 ccm 2 *n* NaOH 15 Stdn. unter Rühren auf 80 bis 85° erwärmt. Nach Aufarbeitung wie oben schieden sich im Kühlschrank 19 g *XIX* ab. (Umsatz ber. aus dem zurückgewonnenen Ausgangsmaterial (16 g) 66%; Ausb. 54% d. Th., bez. auf den Umsatz.) Aus Amylacetat wurde zweimal umkristallisiert, Schmp. 224–226° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_4O_2$  (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.11 H 4.11 N 21.31

*Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII)*: 2.14 g (10 mMol) *6-Chlor-phenanthridin*<sup>12)</sup> (VIII) wurden in einer Druckflasche mit 0.48 g (11 mMol) *HN<sub>3</sub>* in 8 ccm Chloroform versetzt. Unter schwacher Erwärmung ging das Chlorphenanthridin in Lösung; nach etwa 30 Min. begann die Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlags, der nach 16 Stdn. abfiltriert und mit dem Verdampfungsrückstand des Filtrats vereinigt wurde. Umlösen aus viel Isopropylalkohol ergab flaumige, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 228–230°. Ausb. 2.15 g (96% d. Th.).

$C_{13}H_8N_4$  (220.2) Ber. C 70.90 H 3.67 N 25.44 Gef. C 70.75 H 3.95 N 25.36

### B. Abbau des *1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols*

*Äthylester*: 53.26 g (0.2 Mol) *III* (*R* = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 350 ccm absol. Äthanol gelöst, in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und hierauf 3 Stdn. unter weiterem HCl-Durchleiten in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Alkohols hinterblieb eine beim Erkalten glasig erstarrende Masse, die mit Natriumhydrogencarbonat-lösung behandelt wurde, um nicht veresterte Säure zu entfernen. Der Ester hinterblieb dabei in fester Form, ein kleiner Rest wurde der wäßr. Phase mit Äther entzogen. Nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol Schmp. 82–84°. Ausb. 38.16 g (63%).

$C_{16}H_{14}N_4O_2$  (294.3) Ber. C 65.30 H 4.80 N 19.04 Gef. C 65.21 H 4.74 N 19.52

*Hydrazid*: 29.43 g (0.1 Mol) des *Esters* wurden mit 15 ccm absol. Äthanol angeteigt, 6 g (0.2 Mol) wasserfreies *Hydrazin* hinzugefügt und 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach

<sup>11)</sup> F. JUST, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 982 [1896].

<sup>12)</sup> L. OYSTER und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 43, 209 [1921].

dem Entfernen des Alkohols wurde aus Isopropylalkohol/Methanol (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 23.21 g (83%), Schmp. 178–180°.

$C_{14}H_{12}N_6O$  (280.3) Ber. N 29.99 Gef. N 29.40

*Säureazid (IV)*: 22.42 g (0.08 Mol) des *Hydrazids* wurden in 150 ccm *n* HCl unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam mit 8 g *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser versetzt. Die Umsetzung erfolgte sofort unter Abscheidung des kristallisierten Azids. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit viel eiskaltem Wasser und wenig kaltem Alkohol wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Azid verpufft in der Flamme, ist aber nicht schlagempfindlich. Ausb. 21.21 g (91% d. Th.) vom Zers.-P. 94–96°.

$C_{14}H_9N_7O$  (291.3) Ber. N 33.67 Gef. N 33.36

Im IR-Spektrum des Azids (KBr-Preßling) finden sich, neben den Tetrazolbanden bei 690, 740, 763 und 782/cm eine Carbonylbande bei 1693 und die Azidbande bei 2168/cm.

*1-[o-Carbäthoxyamino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (V, R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: 20.37 g (0.07 Mol) *IV* wurden in 200 ccm absol. Äthanol langsam zum Sieden erhitzt, so daß die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig wurde. Nach einer Stde. war die Umsetzung beendet. Das überschüss. Äthanol wurde abdestilliert, der kristalline Rückstand mit kaltem Äthanol gewaschen und schließlich aus nicht zuviel Äthanol umkristallisiert: 19.09 g (88%) vom Schmp. 165–167°.

$C_{16}H_{15}N_5O_2$  (309.3) Ber. N 22.64 Gef. N 22.52

*1-[o-Amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (V, R = H)*: 15.5 g (0.05 Mol) des *Urethans* wurden mit 200 ccm 4 *n* KOH 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, noch heiß filtriert und 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt, wobei sich ein gelbbraunes Kristallinat abschied, das mit Wasser alkalifrei gewaschen wurde. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Ansäuern das nicht umgesetzte Urethan mit Äther entfernt und nach dem Alkalisieren noch eine kleine Menge des Amins isoliert. Umkristallisieren aus Isopropylalkohol ergab feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 175–176°. Ausb. 6.4 g (54% d. Th.).

$C_{13}H_{11}N_5$  (237.3) Ber. C 65.80 H 4.68 N 29.52 Gef. C 65.91 H 5.14 N 29.33

*Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII)*: 2.37 g (10 mMol) des *Aminotetrazols* wurden unter Erwärmen in 70 ccm Äthanol gelöst und unter Eiskühlung mit 3 ccm konz. Salzsäure versetzt. Ohne Rücksicht auf eine geringfügige Abscheidung wurden im Verlauf von 30 Min. unter kräftigem Rühren 1.5 ccm (11 mMol) 90-proz. *Isoamylnitrit* tropfenweise hinzugegeben. Der sich abscheidende, feinkristalline gelbstichige Niederschlag (1g) wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert, Zers.-P. 218–219°. Der Analyse nach handelt es sich wahrscheinlich um das *1.3-Bis-[2-(5-phenyl-tetrazolyl-(1))-phenyl]-triazin-(1)*.

$C_{26}H_{19}N_{11}$  (485.5) Ber. C 64.32 H 3.95 N 31.76 Gef. C 64.34 H 4.04 N 32.03

Aus dem Filtrat wurden nach dem Einengen 1.2 g (54% d. Th.) farblose, verfilzte Nadeln isoliert, die durch Umkristallisieren aus Isopropylalkohol oder durch Sublimation i. Hochvak. bei 170° Badtemperatur leicht analysenrein erhalten werden konnten. Schmp. 228–230°. Nach dem Misch-Schmp. und den IR-Spektren identisch mit *VII* (S. 1581).

### C. Thermolyse-Versuche

*Zersetzung von 1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ohne Lösungsmittel*: 2.66 g (0.01 Mol) der Tetrazolcarbonsäure wurden im CO<sub>2</sub>-freien Stickstoffstrom langsam zum Schmelzen gebracht, wobei die bei der Thermolyse freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure in einer Vorlage nach FRESSENIUS, beschickt mit 100 ccm *n*/<sub>10</sub> NaOH, aufgefangen wurde. Ein Vorversuch mit Barytlösung in der Vorlage hatte ergeben, daß bei der Pyrolyse kein Kohlendioxyd entwickelt wird.

Die Temperatur des Bades wurde im Abstand von 30 Min. jeweils um 10° erhöht (von 160 auf 220°). Nach 3 Stdn. wurde unterbrochen und aufgearbeitet. Die Rücktitration mit  $n/10$  HCl ergab einen Verbrauch von 50.5 ccm  $n/10$  NaOH = 49.5% d. Th.  $\text{HN}_3$ . Der gelbbraune, kristalline Rückstand im Zersetzungskolben enthielt kein III,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ , mehr und wurde mehrmals mit Äther digeriert. Der ätherlösliche Anteil war einheitlich und bestand aus 1.19 g *I* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (53%) vom Rohschmp. 100–120°, aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. 119–121°. Der ätherunlösliche Anteil lieferte beim Umlösen aus absol. Äthanol 0.6 g *XI* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (25%), aus absol. Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 193–195°. Aus der Mutterlauge nach Eindampfen und erneutem Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol/Wasser (1:1) wurden noch 0.15 g *XI* ( $R = \text{H}$ ) (11%) vom Schmp. 306–309° isoliert. (Umgerechnet auf *XI* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) sind das zusammen 36% d. Th.)

Bei drei anderen, sonst in gleicher Weise ausgeführten Versuchen, wurde nur die Reaktionszeit variiert und die freigesetzte  $\text{HN}_3$  bestimmt: Nach 35 Min. wurden 31%, nach 120 Min. 40%, nach 180 Min. 47% d. Th. erhalten.

*Thermische Spaltung des 1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols (III,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) in Chloroform bei 165–170°:* 2.66 g (0.01 Mol) wurden mit 60 ccm Chloroform im Bombenrohr 2 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Das Rohr stand nach dem Erkalten unter mäßigem Gasdruck. Die fast klare, gelbliche Reaktionslösung wurde nach dem Eindunsten zur Trockne mit Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt. Aus der Hydrogencarbonatlösung schieden sich nach dem Ansäuern und mehrstdg. Belassen im Kühlschrank 370 mg nichtumgesetzte Tetrazolylcarbonsäure ab (Rohschmp. 135–152°), aus Amylacetat Schmp. und Misch-Schmp. 152–154°.

Der neutrale Anteil wurde durch mehrmaliges Digerieren mit Äther in 2 Fraktionen zerlegt. Der ätherunlösliche Rückstand (240 mg vom Rohschmp. 170–290°) lieferte, aus absol. Alkohol umkristallisiert, 40 mg *XI* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (4% d. Th.), Schmp. 193–195°. Aus der Mutterlauge konnten noch 175 mg *XI* ( $R = \text{H}$ ) (8.5% d. Th.), Schmp. 309–311°, isoliert werden. Der ätherlösliche Anteil lieferte 1.52 g *I* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (Rohschmp. 95–120°) (80%), aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. 119–121°. (Die angegebenen Ausbeuten an Thermolyseprodukten beziehen sich auf 2.29 g umgesetzte Tetrazolylcarbonsäure.)

*Umsetzung von 1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol mit 6-Nitro-2-methyl-3,1-benzoxazinon-(4) in Chloroform bei 165–170°:* Eine feingepulv. Mischung von 2.66 g (0.01 Mol) reinem III ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und 2.06 g (0.01 Mol) der frisch subl. 6-Nitroverbindung wurden nach Zugabe von 60 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Nach dem Abkühlen lag bis auf eine geringfügige kristalline Abscheidung eine klare, gelbe Lösung vor. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand mit Natriumhydrogencarbonatlösung in einen neutralen und sauren Anteil zerlegt.

Beim mehrmaligen Digerieren mit Äther hinterblieben 0.09 g *XI* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (5.3%), aus absol. Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 193–195°. Beim Abdunsten der äther. Lösung wurden 1.34 g *I* ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (84% d. Th.), aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. 121°, isoliert.

Aus der Hydrogencarbonatlösung wurde beim Ansäuern ein Tetrazolgemisch ausgefällt (2.25 g, Rohschmp. 135–185°). Durch öfteres Digerieren mit insgesamt 150 ccm Äther konnte das nichtumgesetzte Ausgangstetrazol in Lösung gebracht werden: 0.76 g vom Zers.-P. 151–153°. Der ätherunlösliche Rückstand (1.4 g, Rohschmp. 160–195° (Zers.)) wurde zwei Min. mit Wasser ausgekocht, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Amylacetat umkristallisiert. Es konnten so 1.05 g 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III,  $R = \text{CH}_3$ ,  $S = 4\text{-NO}_2$ ) (98% d. Th.) vom Zers.-P. 184–186° isoliert werden. Aus dem wäbr. Filtrat wurden 0.18 g 5-Nitro-acetantranilsäure vom Schmp. 217–219° gewonnen. Aus dem gelben salzsauren Filtrat der Tetrazol-Fällung konnten dann durch Ausschütteln mit Äther noch

0.89 g 5-Nitro-anthranilsäure vom Schmp. 270–275° herausgeholt werden. Die Ausbeuten beziehen sich auf 1.90 g umgesetztes Ausgangstetrazol bzw. auf 0.89 g umgesetztes 6-Nitro-2-methyl-benzoxazinon.

*Thermische Stabilität von 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, R = CH<sub>3</sub>, S = 4-NO<sub>2</sub>) in Chloroformlösung bei 165–170°:* 1.25 g (0.005 Mol) Carbonsäure wurden in 30 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Der feinkristalline, gelbliche Niederschlag (0.69 g) wurde als Ausgangsmaterial, Zers.-P. 183–186°, identifiziert, ebenso wie 0.45 g aus der Chloroformlösung (zus. 91%). Daneben isolierte man noch 50 mg 5-Nitro-acetanthranilsäure (Schmp. 208–211°, Rohprodukt) und 40 mg 5-Nitro-anthranilsäure (Schmp. 255–270°, Rohprodukt).

*Abbau von N-Benzoyl-anthranilsäureazid (XII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) nach Curtius:* 5.32 g (0.02 Mol) des nach l. c.<sup>3)</sup> dargestellten Säureazids wurden in Benzol langsam erwärmt; bei 70–80° Badtemp. trat lebhafte Gasentwicklung ein. Anschließend wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Nach Erkalten wurde der voluminöse, kristalline Niederschlag (3.70 g, Rohschmp. 188–270°) fraktioniert aus absol. Äthanol kristallisiert: 2.26 g 1-Benzoyl-benzimidazol (48%) vom Schmp. und Misch-Schmp. 194–196° sowie 1.26 g Benzimidazol (47%), Schmp. und Misch-Schmp. 309–312°.

2.66 g (0.01 Mol) des Säureazids wurden in einer Druckflasche mit 0.48 g (0.01 Mol) HN<sub>3</sub> in 12 ccm Chloroform übergossen und 4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Bei der Aufarbeitung der bald klar gewordenen Lösung wurde das Säureazid fast quantitativ zurück-erhalten.

*Katalyt. Hydrierung von N-Benzoyl-anthranilsäureazid (XII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):* 2.66 g (0.01 Mol) des Säureazids in 30 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme etwa 215 ccm in 16 Stdn. 2.29 g (95% d. Th.) Rohprodukt (Schmp. 200–218°, dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1), lieferte verfilzte Nadeln vom Schmp. 216–219° (Schrumpfen ab 212°).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 69.99 H 5.04 N 11.66 Gef. C 69.88 H 5.44 N 11.44

*Thermische Zersetzung von 1-[m-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (XIX):* 2.66 g (0.01 Mol) XIX wurden im trockenen, kohlenstofffreien Stickstoffstrom langsam zum Schmelzen gebracht und die gasförmigen Zersetzungsprodukte in 2 Vorlagen A und B übergetrieben. A, ein Auf-angefäß nach FRESenius, wurde mit 1.47 g (0.01 Mol) frisch dest. 3.1-Benzoxazinon-(4), gelöst in 80 ccm trockenem Chloroform, beschickt. B bestand aus einer Doppelgaswasch-flasche, die mit 75 ccm titrierter Bariumhydroxydlösung gefüllt war. Die Temperatur des Bades betrug 230–235°, die Reaktionszeit 3 Stdn. Schon nach 10 Min. begann die BaCO<sub>3</sub>-Abscheidung in der Vorlage B. In A wurde nur eine geringe Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlags beobachtet.

Nach 2½ Stdn. verfestigte sich die klare, lebhaft gasende Schmelze zu einem blaßgelben kristallinen Kuchen. Bei der Aufarbeitung wurden aus der Vorlage A 120 mg einer Substanz isoliert, deren Schmp. bei 110–112° lag, welche aber auf Grund des Stickstoffgehalts (8.93%) kein Tetrazol sein konnte. Die Chloroformlösung enthielt 1.52 g eines gelben, kristallinen Stoffes (Rohschmp. 140–170°), der in Natriumhydrogencarbonat völlig löslich war. Säure schied daraus Formanthranilsäure ab, nach dem Umkristallisieren aus Essigester 1.07 g (65% der eingesetzten Menge), Schmp. 165–167°. — Die Rücktitration der Barytlösung ergab einen Verbrauch von 95 ccm n<sub>10</sub> Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung, entsprechend 95% d. Th. an CO<sub>2</sub>. — Der kristalline Rückstand im Thermolyse-Kolben (1.85 g, Rohschmp. etwa 270–370°) ließ sich aus keinem gängigen Lösungsmittel umkristallisieren. Viermaliges Auskochen mit Tetrahydrofuran lieferte ein fast farbloses, kristallines Produkt vom Zers.-P. 370–375° mit einem Stickstoff-Gehalt von 13.9%.