

5.7-Diacetyl-caviunin: Ein Gemisch von 0.04 g II, 0.2 g Natriumacetat und 2 ccm Acetanhydrid wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, sodann 10 Min. zum Sieden erhitzt und in bekannter Weise aufgearbeitet. Lange Nadeln aus Äthanol. Schmp. 199–200° (Lit²⁾: 198–200°). Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist negativ.

$C_{23}H_{22}O_{10}$ (458.4) Ber. 4 CH_3O 27.08 Gef. CH_3O 26.95

ROLF HUISGEN, JÜRGEN SAUER und MICHAEL SEIDEL¹⁾

Ringöffnungen der Azole, VI²⁾

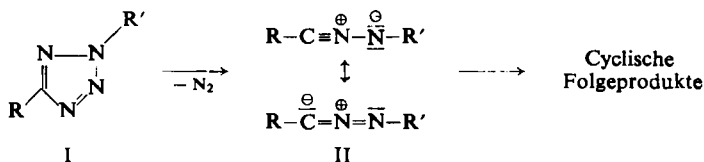
Die Thermolyse 2.5-disubstituierter Tetrazole zu Nitrilimin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. März 1961)

2.5-Diphenyl- und 2-Phenyl-5-methyl-tetrazol gehen bei 160°, 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol bei 220° unter Stickstoffabgabe in die disubstituierten Nitrilimine über. Als labile Zwischenstufen vermögen diese *in situ* primäre und sekundäre Amine, Thiophenole, Phenole und Carbonsäuren zu addieren.

Die schon unterhalb von 100° erfolgenden Ringöffnungen 5-substituierter Tetrazole mit Carbonsäurechloriden³⁾, Imidchloriden⁴⁾ oder anderen elektrophilen Agentien²⁾ passieren sehr wahrscheinlich Nitrilimin-Zwischenstufen gemäß II:



Diese Ringöffnungen folgen der ersten Reaktionsordnung⁵⁾ und schließen sich der raschen, vorgelagerten Acylierung der Position 2 des 5-substituierten Tetrazols an. So sind in siedendem Acetylchlorid die *N*-Acetyl-tetrazole erhältlich³⁾, die erst bei höherer Temperatur in die 2.5-disubstituierten 1.3.4-Oxadiazole übergehen. Wenn somit die Folge I \rightarrow II RG-bestimmend ist, darf man vermuten, daß die Fähigkeit des Restes R', die negative Ladung des Nitrilimin-Stickstoffs zu übernehmen, für die unter-

¹⁾ Aus der Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960.

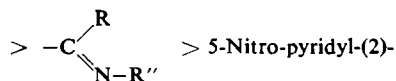
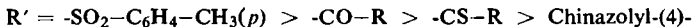
²⁾ V. Mittel. : R. HUISGEN, H. J. STURM und M. SEIDEL, Chem. Ber. **94**, 1555 [1961].

³⁾ R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. **93**, 2106 [1960].

⁴⁾ R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. **93**, 2885 [1960].

⁵⁾ Unveröffentl. Versuche von Dr. H. J. STURM, München.

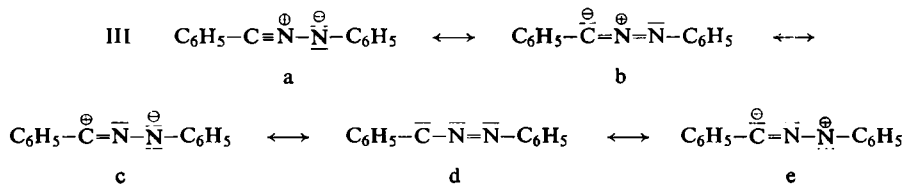
schiedliche Geschwindigkeit der Ringöffnung verantwortlich ist. Die experimentelle *RG*-Folge mit



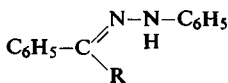
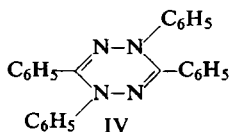
stützt diesen Schluß. Es lag nahe, diese Öffnung des Tetrazolringes auch zur Darstellung einfacher aryl- und alkylsubstituierter Nitrilimine heranzuziehen.

In der Muttersubstanz, dem *Isodiazomethan* (II, R = R' = H), liegt das einzige beschriebene Nitrilimin vor. E. MÜLLER⁶⁾ erhielt diese Verbindung bei der Protonierung des Diazomethyl-lithiums und studierte in schönen Arbeiten ihre Eigenschaften. Nach spektralen Studien soll sich im Diazomethan bereits eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration an II (R = R' = H) finden⁷⁾. Das Isodiazomethan liefert mit Wasser Formylhydrazin und mit *m*-Nitro-benzoesäure das *N*-[*m*-Nitro-benzoyl]-*N'*-formyl-hydrazin⁶⁾. Die Versuche, höhere Homologe auf gleichem Weg darzustellen, waren erfolglos⁸⁾.

Bei 150–160° bricht eine Stickstoffmolekel aus dem aromatischen Kern des 2.5-Diphenyl-tetrazols (I, R = R' = C₆H₅) heraus; nach wenigen Stdn. bei 160° ist die Gasfreisetzung mit einem Moläquival. abgeschlossen. Der zweckmäßig im Lösungsmittel vorgenommene Zerfall gestattet die Isolierung des Diphenyl-nitrilimins (III) nicht. Als einziges definiertes Folgeprodukt läßt sich bislang das 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (IV) als „Kopf-Schwanz-Dimeres“ in 14% Ausbeute isolieren.



Das Diphenyl-nitrilimin, das man mit den zwei Oktett-Grenzformeln III a und b sowie den Sextett-Formeln III c–e beschreiben kann, läßt sich leicht mit Verbindungen *HX* abfangen. Die Thermolyse des 2.5-Diphenyl-tetrazols in Anilin führt zu 73% d. Th. des [α -Anilino-benzal]-phenylhydrazins (V), identisch mit einem aus



- V: R = -NH-C₆H₅
 VI: R = -NH-C₆H₄-Cl(*p*)
 VII: R = -NH-CH₂-C₆H₅
 VIII: R = -N(C₆H₅)₂
 IX: R = -S-C₆H₅
 X: R = -S-C₆H₄-CH₃(*p*)

6) E. MÜLLER und W. KREUTZMANN, Liebigs Ann. Chem. **512**, 264 [1934]; E. MÜLLER und D. LUDSTECK, Chem. Ber. **87**, 1887 [1954]; **88**, 921 [1955].

7) J. M. MILLS und H. W. THOMPSON, Trans. Faraday Soc. **50**, 1270 [1954].

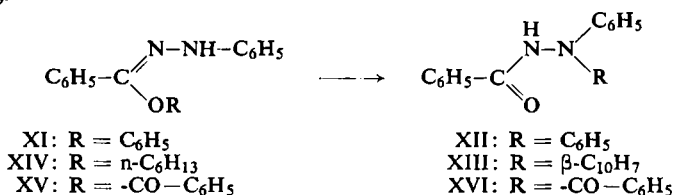
8) E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. **89**, 1065 [1956].

N-Phenyl-benzimidchlorid und Phenylhydrazin⁹⁾ erhaltenen Präparat. *Formal* hat sich somit Anilin an IIIc in 1.3-Stellung addiert.

Analoge Addukte resultieren aus der Wechselwirkung von III mit *p*-Chlor-anilin, Benzylamin oder Diphenylamin (VI–VIII).

Der Zerfall des 2.5-Diphenyl-tetrazols in siedendem Thiophenol ergibt 87% des [α -Phenylmercapto-benzal]-phenylhydrazins (IX); neben der Elementaranalyse dient die salzsaure Hydrolyse zu β -Benzoyl-phenylhydrazin der konstitutionellen Sicherung. Die Bildung von gar 94% d. Th. des reinen X in *p*-Thiokresol bei 170° weist auf eine recht eindeutige Spaltung des Diphenyl-tetrazols. Die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung aus I (R=R'=C₆H₅) ist weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel bzw. Acceptor; zweifellos tritt erst das Spaltprodukt III mit HX in Reaktion.

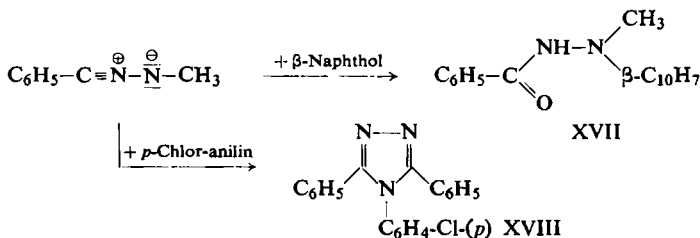
Aus dem Zerfall von I (R=R'=C₆H₅) in siedendem Phenol geht zu 79% das *N'*-Benzoyl-*N,N*-diphenyl-hydrazin (XII) hervor. Das Primäraddukt XI erleidet somit eine Phenylwanderung O → N, die der von A. W. CHAPMAN¹⁰⁾ studierten der Imidophenylester in Carbonamide analog ist; die Umlagerung über den quasi-5-gliedrigen Ring ist offensichtlich energetisch begünstigt vor der prinzipiell auch möglichen über den 4-Ring.



Der bei der Vereinigung von III mit Hexanol-(1) gebildete Hydrazidoester XIV erleidet vermutlich rascher Alkoholyse als Umlagerung zum Carbonamid. Nach Behandlung mit kalter Salzsäure sind *n*-Hexyl-benzoat und Phenylhydrazin-hydrochlorid faßbar; das erstere entsteht möglicherweise durch Hydrolyse des erwarteten Orthoesters.

Die Bildung von 83% *N,N'*-Dibenzoyl-phenylhydrazin (XVI) aus 2.5-Diphenyl-tetrazol und Benzoesäure bei 170–180° ist auf eine intramolekulare Acylwanderung des primären [α -Benzoyloxy-benzal]-phenylhydrazins (XV) zwanglos zurückzuführen.

In II vermag ein Phenyl die Ladung am endständigen Stickstoff besser zu stabilisieren als eine Methylgruppe. Wie erwartet, vollzieht sich die Stickstoffabgabe des

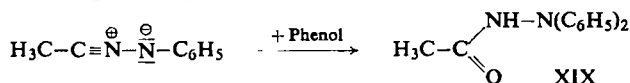


⁹⁾ H. v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2362 [1895].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 127, 1992 [1925]; 1926, 2296; 1927, 1743.

2-Methyl-5-phenyl-tetrazols erst bei 220° mit gleicher Geschwindigkeit wie die des 2,5-Diphenyl-tetrazols bei 160°. Das C-Phenyl-N-methyl-nitrilimin (II, R = C₆H₅, R' = CH₃) tritt in analoge HX-Additionen ein, wie die Umsetzung mit β-Naphthol zu XVII lehrt. Der Zerfall in p-Chlor-anilin ist komplexer; an der Bildung von 3,5-Diphenyl-4-p-chlorphenyl-1,2,4-triazol (XVIII) sind wohl 2 Molekeln II (R = C₆H₅, R' = CH₃) beteiligt. Die Reaktion bedarf näherer Untersuchung.

Das 2-Phenyl-5-methyl-tetrazol (I, R = CH₃, R' = C₆H₅) zerfällt im gleichen Temperaturbereich wie 2,5-Diphenyl-tetrazol; der Substituent am Stickstoff bestimmt also die Geschwindigkeit der Ringöffnung. In siedendem Phenol gelangt man zu 89% d. Th. des N'-Acetyl-N,N-diphenyl-hydrazins (XIX).



Präparativ bedeutsamer als die Anlagerung von HX sind die 1,3-Dipolaren Additionen¹¹⁾ der Nitrilimine an Mehrfachbindungen unter Bildung 5-gliedriger Ringe. Neben Alkenen und Alkinen¹²⁾ können Carbonylverbindungen, CN-Doppel- und -Dreifachbindungen sowie CS- und NS-Doppelbindungen^{1,13)} als Acceptoren fungieren.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE schulden wir für Sachbeihilfen großen Dank. Herr H. SCHULZ und Frau S. SCHOLZ, München, führten die Mikroanalysen aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thermolysen des 2,5-Diphenyl-tetrazols

2,5-Diphenyl-tetrazol (I, R = R' = C₆H₅): Die Kondensation von Phenylazid mit Benzalphenylhydrazin nach O. DIMROTH und S. MERZBACHER¹⁴⁾ ist in folgender Arbeitsweise für größere Ansätze geeignet. 55,5 g Benzalphenylhydrazin (0,28 Mol) und 35 g Phenylazid (0,29 Mol) wurden in der Lösung von 15 g Natrium (0,65 g-Atom) in 300 ccm Äthylenglykollonomethyläther 7 Stdn. rückflußgekocht. Die erkaltete, dunkle Lösung versetzte man mit 500 ccm 2 n HCl; der abgesaugte Niederschlag war nach Waschen mit Methanol farblos; 38,5 g (61% d. Th.) mit Schmp. 96–100°, der sich nach Umlösen aus Methanol auf 101–103° steigerte (Lit.¹⁴⁾: 101,5–102°).

[α-Anilino-benzal]-phenylhydrazin (V): Beim 8stdg. Erhitzen von 3,0 g 2,5-Diphenyl-tetrazol in 15 ccm Anilin auf 160–170° wurden 13,0 mMol Stickstoff (96%) freigesetzt. Nach Abziehen des überschüssigen Anilins i. Vak. wurde der Rückstand aus Benzol umkristallisiert: 2,82 g farbl. Nadeln (73% d. Th.) mit Schmp. 173–175°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat (Lit.⁹⁾: 174–175°) und das IR-Spektrum (NH-Bande bei 3200/cm) erwiesen die Identität mit V. Erst unter recht energischen Bedingungen, nämlich mit halbkonz. Salzsäure bei 150°, findet Hydrolyse zu Benzoesäure statt.

C₁₉H₁₇N₃ (287,4) Ber. C 79,41 H 5,96 N 14,62 Gef. C 79,89 H 6,35 N 14,54

11) R. HUISGEN, Theoretische Chemie und Organische Synthese (Vortr.), Festschrift „Zehn Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, Düsseldorf 1960, S. 73.

12) R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILICH und H. KNUPFER, Tetrahedron [London] im Druck.

13) R. HUISGEN und H. KNUPFER, unveröffentl.

14) Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2402 [1907].

[α -*p*-Chloranilino-benzal]-phenylhydrazin (VI): Die analoge Thermolyse in *p*-Chloranilin ergab nach Umlösen aus Methanol 33% d. Th. farbl. Kristalle mit Schmp. 155–157°.

$C_{19}H_{16}ClN_3$ (321.8) Ber. N 13.06 Gef. N 12.72

[α -Benzylamino-benzal]-phenylhydrazin (VII): 2.0 g Diphenyl-tetrazol in 5 ccm Benzylamin entwickelten bei 185° innerhalb von 2 Stdn. 102% des erwarteten Stickstoffs. Nach Abdestillieren des Amins kristallisierte das Amidrazon VII aus Äther: 1.33 g farbl., bei 83–85° schmelzende Nadeln (49% d. Th.).

$C_{20}H_{19}N_3$ (301.4) Ber. C 79.70 H 6.35 N 13.94 Gef. C 79.82 H 6.26 N 13.80

[α -Diphenylamino-benzal]-phenylhydrazin (VIII): Der Zerfall von 2.0 g I ($R = R' = C_6H_5$) in 4.0 g Diphenylamin lieferte nach 4 Stdn. bei 160° und üblicher Aufarbeitung 24% farbl. Nadeln mit Schmp. 153–154.5° (Äthanol).

$C_{25}H_{21}N_3$ (363.4) Ber. C 82.62 H 5.83 N 11.57 Gef. C 82.77 H 5.96 N 11.51

[α -Phenylmercapto-benzal]-phenylhydrazin (IX): Beim 2.5stdg. Rückflußkochen von 2.0 g I ($R = R' = C_6H_5$) in 8 ccm Thiophenol wurde 1.0 Moläquiv. Stickstoff entwickelt. Nach Entfernen des überschüss. Reagens kamen aus Leichtbenzin (80–100°) 2.40 g farbl. Nadeln (87% d. Th.), die nach mehrfachem Umlösen bei 75–77° schmolzen.

$C_{19}H_{16}N_2S$ (304.4) Ber. C 74.96 H 5.30 N 9.21 Gef. C 74.83 H 5.52 N 8.98

Beim Kochen mit Methanol/konz. Salzsäure trat der Geruch des Thiophenols auf. Neben 60% Ausgangsmaterial wurde nach 3 Stdn. β -Benzoyl-phenylhydrazin mit Schmp. 164–166° isoliert und durch Misch-Schmp. identifiziert.

[α -(*p*-Tolyl-mercapto)-benzal]-phenylhydrazin (X): Der analoge Zerfall in *p*-Thiokresol bei 160–170° führte zu 94% d. Th. blaßgelber Blättchen mit Schmp. 82.5–84° (Äthanol).

$C_{20}H_{18}N_2S$ (318.4) Ber. C 75.44 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.79 H 5.85 N 8.56

N'-Benzoyl-*N,N*-diphenyl-hydrazin (XII): Die 3stdg. Thermolyse von 2.0 g I ($R = R' = C_6H_5$) in 10 g siedendem Phenol führte zur Freisetzung von 0.98 Moläquiv. N_2 . Das Phenol wurde mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand aus Äthanol umgelöst: 2.04 g mit Schmp. 191–193°. Ein Präparat aus *N,N*-Diphenyl-hydrazin und Benzoylchlorid (Lit.¹⁵⁾: 192°) war in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

$C_{19}H_{16}N_2O$ (288.3) Ber. N 9.72 Gef. N 9.26

N-Benzoyl-*N'*-[β -naphthyl]-*N'*-phenyl-hydrazin (XIII): Im Anschluß an den Zerfall in β -Naphthol bei 170–180° (100% N_2) wurde mit 2*n* NaOH digeriert und der Rückstand aus Äthanol umgelöst: 31% d. Th. feine farbl. Nadeln mit Schmp. 221–222°.

$C_{23}H_{18}N_2O$ (338.4) Ber. C 81.62 H 5.36 N 8.27 Gef. C 81.96 H 5.52 N 7.97

Thermolyse in Hexanol-(1): 10 g I ($R = R' = C_6H_5$) wurden in 80 ccm feinfraktioniertem *n*-Hexylalkohol unter Rückfluß gekocht, wobei nach 7 Stdn. die Gasentwicklung mit 1 Moläquiv. beendet war. Nach Verdünnen der dunkelroten Lösung mit 100 ccm Äther wurde mit 4 mal 60 ccm 5*n* HCl ausgezogen. Die salzsauren Extrakte ergaben nach Einengen zur Trockne 1.35 g (21% d. Th.) eines grauen mikrokristallinen Pulvers, dessen IR-Spektrum mit dem eines authent. Präparates von Phenylhydrazin-hydrochlorid identisch war. Dasselbe Produkt ließ sich in 25-proz. Ausbeute auch aus der ursprünglichen Reaktionslösung nach Abziehen des Hexanols i. Vak. mit ätherischer Salzsäure fällen.

Die äther. Hexanollösung wurde nach Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther ließ sich bei Normaldruck, das Hexanol bei 0.2–0.3 Torr abziehen. Aus dem

¹⁵⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 190, 67, 128, 178 [1878].

braunen Rückstand wurden bei 120–150° (Badtemp.)/0.5 Torr 2.45 g (26% d. Th.) einer blaßgelben, leichtbeweglichen Flüssigkeit übergetrieben; das IR-Spektrum war mit dem einer authent. Probe von *Benzoessäure-n-hexylester* identisch.

N,N'-Dibenzoyl-phenylhydrazin (XVI): Die Stickstoffentwicklung aus 2.0 g 2.5-Diphenyl-tetrazol und 2.0 g *Benzoessäure* bei 170–180° war nach 2 Stdn. mit 1.02 Moläquivv. abgeschlossen. Nach Aufnehmen in Methylchlorid wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgezogen. Der Eindampfrückstand der organischen Phase lieferte aus Methanol 2.38 g farbl. Nadeln mit Schmp. 177–178° (84% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat (Lit.¹⁵): 177–178°) erwies die Identität.

1.3.4.6-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (IV): Nach 10stdg. Erhitzen von 2.0 g I ($R = R' = C_6H_5$) in 10 ccm *Benzylcyanid* auf 160–170° wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Beim längeren Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierte IV langsam und wurde aus Äthanol umgelöst: 230 mg (14% d. Th.) gelbe Nadeln mit Schmp. 203–204° (Lit.¹⁶): 203–204°).

$C_{26}H_{20}N_4$ (388.5) Ber. C 80.38 H 5.20 N 14.42 Gef. C 80.22 H 5.46 N 14.46

Beim analogen Zerfall von 1.0 g 2.5-Diphenyl-tetrazol in 4 g *Dicyclohexylcarbodiimid* gelangten wir zu 120 mg IV (14%).

Thermolysen des 2-Methyl-5-phenyl-tetrazols

2-Methyl-5-phenyl-tetrazol (I, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$): R. A. HENRY¹⁷) erhielt bei der Methylierung des 5-Phenyl-tetrazols mit Methyljodid in Aceton/Natronlauge die 1- und 2-Methylverbindungen im Verhältnis 1:4; jedoch war die Trennung und Reinigung verlustreich. Bei der Umsetzung des 5-Phenyl-tetrazols mit Diazomethan in Tetrahydrofuran isolierten wir ebenfalls beide Isomeren. Folgende Methylierung hat sich am besten bewährt¹⁸): Die Lösung von 40 g 5-Phenyl-tetrazol (0.18 Mol) in 200 ccm 2n NaOH wurde mit 35 g *Dimethylsulfat* (0.28 Mol, teilweise zugesetzt) 2 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt und 2 Stdn. auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach erneutem Zusatz von 10 g *Dimethylsulfat* und 70 ccm 2n NaOH erwärmten wir weitere 2 Stdn. Das beim Erkalten erstarrende Öl wurde in Methylchlorid aufgenommen. Nach Abdampfen des Solvens blieben 38 g Methylierungsprodukt zurück, die mit Wasserdampf destilliert wurden. Aus 5 l Destillat schieden sich im Kühlschrank 12.7 g 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol (29% d. Th.) in farbl. Blättchen ab, die nach einmaligem Umlösen aus Petroläther bei 48–50° schmolzen (Lit.¹⁷): 50.5–51°. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation kristallisierten 19 g 1-Methyl-5-phenyl-tetrazol (43% d. Th.) mit Schmp. 102–104° (Lit.¹⁹): 103–104°).

Beim Arbeiten mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat in 80-proz. Aceton scheint das 2-Methyl-Isomere stärker bevorzugt zu sein; die Aufarbeitung wie oben ergab 54% d. Th. mit Schmp. 47–49° und 16% der 1-Methylverbindung.

N-Benzoyl-N'-[β -naphthyl]-*N'*-methylhydrazin (XVII): Bei 3stdg. Erhitzen von 1.0 g I ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) in 3 g β -Naphthol auf 220° wurden 0.69 Moläquivv. N₂ entbunden. Behandlung mit 2n NaOH und Umlösen des Rückstandes aus Äthanol gab 0.57 g farbl. Nadeln (33%) mit Schmp. 172–174°.

$C_{18}H_{16}N_2O$ (276.3) Ber. C 78.24 H 5.83 N 10.14 Gef. C 77.83 H 5.93 N 10.09

¹⁶) E. BAMBERGER und J. GROB, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 523 [1901].

¹⁷) J. Amer. chem. Soc. 73, 4470 [1951].

¹⁸) Bearbeitet von Dr. J. MCFARLAND 1958 in unserem Laboratorium.

¹⁹) J. v. BRAUN und W. RUDOLPH, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 264 [1941].

Unabhängige Synthese: 2-[*N*-Nitroso-methylamino]-naphthalin²⁰⁾ (Schmp. 88–89°) wurde mit Zinkstaub in Äthanol/Eisessig zum Hydrazin reduziert; das krist. Hydrochlorid wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid behandelt: 43% XVII mit Schmp. 171–173° (Äthanol), ohne Depression mit obigem Präparat. Auch die IR-Spektren stimmten überein.

3,5-Diphenyl-4-[*p*-chlor-phenyl]-1,2,4-triazol (XVIII): Bei 2stdg. Erhitzen von 1.0 g 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol in 3.0 g *p*-Chlor-anilin auf 220° entwichen 0.98 Moläquiv. Stickstoff. Der in 2*n* HCl unlösliche Anteil erbrachte beim Umlösen aus Äthanol 0.30 g farbl., verfilzte Nadeln mit Schmp. 258–259°. IR-Spektrum und Misch-Schmp. dienen der Identifizierung mit authent. XVIII (Lit.⁴⁾: 256–258°).

Thermolyse des 2-Phenyl-5-methyl-tetrazols

2-Phenyl-5-methyl-tetrazol (I, R = CH₃, R' = C₆H₅): Die Methode von O. DIMROTH und S. MERZBACHER²¹⁾ wurde modifiziert. In der Lösung von 7.5 g Natrium in 230 ccm absol. Äthanol wurden 41 g 2,4,6-Tribrom-phenylazid und 18 g Acetaldehyd-phenylhydrazon 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde vom Tribromanilin abgesaugt, der größte Teil des Äthanol abdestilliert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Zur Entfernung überschüss. Hydrazons wurde die Ätherlösung 75 Min. mit gleichem Volumen halbkonz. Salzsäure geschüttelt. Nach Waschen und Entfernen des Äthers gingen bei 100–110°/0.001 Torr 5.5 g des disubst. Tetrazols (30% d. Th.) über; nach Umlösen aus Petroläther Schmp. 39–41° (Lit.²¹⁾: 40°).

N'-Acetyl-*N,N*-diphenyl-hydrazin (XIX): Nach 90 Min. Erhitzen von I (R = CH₃, R' = C₆H₅) im vierfachen Gewicht Phenol auf 180° wurde der wasserunlösliche Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 89% farbl. Blättchen vom Schmp. 184–185.5°. Der Misch-Schmp. mit authent. XIX (Lit.²²⁾: 184°) war ohne Depression.

²⁰⁾ R. PSCHORR und W. KARO, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3140 [1906].

²¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2899 [1910].

²²⁾ J. TAFEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 413 [1892].

ROLF HUISGEN und MICHAEL SEIDEL¹⁾

Ringöffnungen der Azole, VII²⁾

Zur Thermolyse des 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazols

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, München

(Eingegangen am 21. März 1961)

Unter Austritt von Stickstoff liefert 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol in siedendem Biphenyl 30% 2,4,5-Triphenyl-oxazol. Die Ursache der höheren Temperaturbeständigkeit des Triazolabkömmlings, verglichen mit *N*-Acyl-tetrazolen, wird erörtert.

Die Ringöffnung des 2-Benzoyl-5-phenyl-tetrazols (I) erfolgt schon bei 60°, wobei über die hypothet. Zwischenstufe des *C*-Phenyl-*N*-benzoyl-nitrilimins (II) 97% 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxdiazol (III) entstehen³⁾.

¹⁾ Aus der Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960.

²⁾ VI. Mitteil.: R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. 94, 2503 [1961], vorstehend.

³⁾ R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. 93, 2106 [1960].