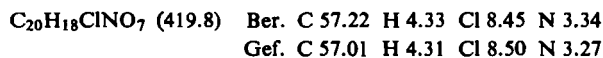


(bei 10° gesättigt) geschüttelt. Dann kühlt man auf 0° ab, filtriert die ausgefallene *p*-Nitrobenzoesäure (0.32 g = 96% d. Th.) ab, engt das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß bei einer Badtemp. von 20° in einem guten Vak. möglichst schnell zu einem Sirup ein, nimmt diesen in 10 ccm Benzol auf, engt i. Vak. ein, nimmt in 10 ccm Benzol auf und dampft erneut ein, zuletzt i. Hochvak. Man erhält so ein amorphes, farbloses Pulver. Ausb. 0.80 g (95% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +90.0° ( $c = 2.25$ , in Methylenchlorid).



*1-Chlor-3.5-p-toluy-2-desoxy- $\alpha$ -D-ribofuranose (VIII)*: Man löst 0.98 g (0.002 Mol) *V* in 25 ccm einer Lösung von *Chlorwasserstoff* in Methylenchlorid, läßt 10 Min. bei 20° stehen, dampft bei 20° Badtemp. i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 10 ccm Benzol auf, dampft erneut ein, löst den Rückstand in warmem Benzol, fügt bis zur Trübung Petroläther hinzu und läßt im Eisschrank auskristallisieren. Ausb. 0.62 g (80% d. Th.), Schmp. 109°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +110.1° ( $c = 2.04$ , in Dimethylformamid). Lit.<sup>3)</sup>: Schmp. 109°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +108° ( $c = 1$ , in Dimethylformamid).

*1-Chlor-3-acetyl-5-p-toluy-2-desoxy-D-ribofuranose (IX)*: Man löst 0.67 g (0.002 Mol) *VI* in 10 ccm einer Lösung von *Chlorwasserstoff* in Methylenchlorid, läßt 5 Min. stehen, dampft möglichst schnell i. Vak. ein, nimmt den Sirup in Benzol auf, dampft ein, nimmt in Äther auf, dampft erneut ein und trocknet i. Hochvak. Ausb. 0.60 g (96% d. Th.),  $[\alpha]_D^{25}$ : +20.2° ( $c = 3.30$ , in Methylenchlorid). Die Verbindung ist nicht rein.

## IVAR UGI und FERDINAND BODESHEIM

### Isonitrile, VIII<sup>1)</sup>

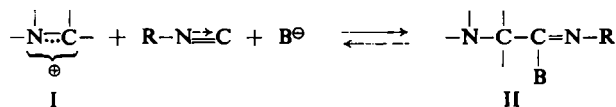
### Umsetzung von Isonitrilen mit Hydrazonen und Stickstoffwasserstoffsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. April 1961)

Azine und Acylhydrazone von Aldehyden und Ketonen reagieren mit Isonitrilen und Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von 1.5-disubstituierten Tetrazolen.

Die  $\alpha$ -Addition von Immoniumionen (I) und nucleophilen Agentien ( $B^\ominus$ ) an Isonitrile, der sich Sekundärreaktionen des Adduktes II anschließen, stellt eine variationsfähige Synthese für  $\alpha$ -Aminocarbonsäure-Derivate dar<sup>2)</sup>.



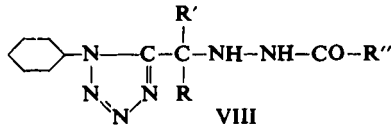
<sup>1)</sup> VII. Mittell.: I. UGI und U. FETZER, Chem. Ber. 94, 2239 [1961].

<sup>2)</sup> I. UGI und C. STEINBRÜCKNER, a) Angew. Chem. 72, 267 [1960]; b) Chem. Ber. 94, 734 [1961].



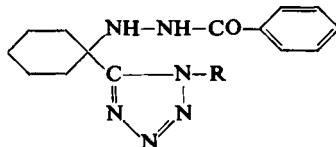
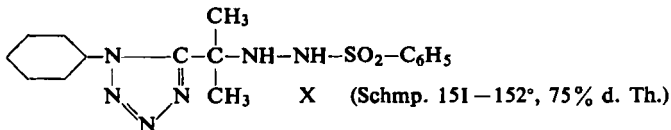
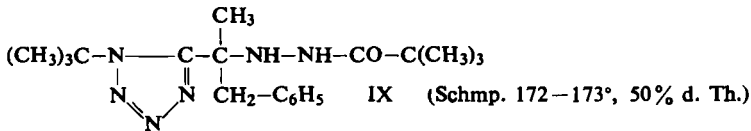
Die Acylhydrazone (VIa–h) setzen sich mit Cyclohexyl-isocyanid und Stickstoffwasserstoffsäure zu den 1-Cyclohexyl-5-[ $\alpha$ -acylhydrazino-alkyl]-tetrazolen (VIII a–h) um (Tab. 1).

Tab. 1. 1-Cyclohexyl-5-[ $\alpha$ -acylhydrazino-alkyl]-tetrazole (VIII a–h) aus Acylhydrazonen (VIa–h), Cyclohexyl-isocyanid und Stickstoffwasserstoffsäure



Lfde. Bez.	VI	VIII	
		Schmp.	Ausb. (% d. Th.)
a	$n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	117–118°	91
b	$\text{iso-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$	150–151°	79
c	$\text{iso-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	161–162°	77
d	$c\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	181–183°	26
e	$(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$	131–133°	76
f	$(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	152–154°	69
g	$(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	131–132°	70
h	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	183–185°	68

Ferner wurden aus Acylhydrazonen, Isonitrilen und Stickstoffwasserstoffsäure die 1.5-disubstituierten Tetrazole IX, X und XIa–e dargestellt.



- XI a: R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$  (Schmp. 114–116°, 88% d. Th.)  
 b: R =  $\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{-}$  (Schmp. 183–184°, 86% d. Th.)  
 c: R =  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-}$  (Schmp. 196–197°, 83% d. Th.)  
 d: R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$  (Schmp. 122–123°, 80% d. Th.)  
 e: R =  $2.6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-}$  (Schmp. 148–149°, 85% d. Th.)

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung der Untersuchungen. Frau S. SCHOLZ und den Herren H. SCHULZ und G. WANDINGER sind wir für die Ausführung der Mikroanalysen verbunden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von Azinen mit Cyclohexylisocyanid und Stickstoffwasserstoffsäure*

20 mMol Azin (V) und 2.18 g (20 mMol) Cyclohexyl-isocyanid werden in 25 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit 12.4 ccm (21 mMol) 7.3-proz. benzol. Stickstoffwasserstoffsäure versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen bei ca. 20° engt man i. Vak. ein. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Benzol/Petroläther (1 + 2) durch.

*1-Cyclohexyl-5-[1-n-butylidenhydrazino-butyl]-tetrazol (VIIa) aus n-Butyraldazin:* Ausb. 3.69 g (63% d. Th.). Schmp. 85—86°.

$C_{15}H_{28}N_6$  (292.4) Ber. C 61.61 H 9.65 N 28.74 Gef. C 61.59 H 9.63 N 28.51

Tab. 2. 1.5-disubstituierte Tetrazole (VIII—XI) aus Acylhydrazonen (VI)

Lfde. Bez.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Reakt.-Zeit in Stdn. (Methode)
		Ber.	Gef.	
VIII a	$C_{18}H_{26}N_6O$ (342.5)	C 63.13	63.41	200 (A)
		H 7.66	7.79	
		N 24.54	24.53	
b	$C_{12}H_{22}N_6O$ (266.4)	C 54.11	54.54	100 (A)
		H 8.33	8.27	
c	$C_{18}H_{26}N_6O$ (342.5)	N 24.54	24.33	170 (A)
d	$C_{21}H_{30}N_6O$ (382.5)	C 65.94	65.96	50 (A)
		H 7.96	7.83	
		N 21.97	22.05	
e	$C_{11}H_{20}N_6O$ (252.3)	C 52.36	52.23	70 (A)
		H 7.99	8.07	
		N 33.31	33.43	
f	$C_{17}H_{24}N_6O$ (328.4)	C 62.17	62.30	200 (A)
		H 7.37	7.08	
		N 25.59	25.84	
g	$C_{16}H_{23}N_7O$ (329.4)	C 58.21	58.35	170 (A)
		H 7.04	6.74	
		N 29.77	29.68	
h	$C_{23}H_{28}N_6O$ (404.5)	C 68.29	68.32	70 (A)
		H 6.98	6.83	
		N 20.78	20.62	
IX	$C_{19}H_{30}N_6O$ (358.5)	C 63.66	63.81	1 (B)
		H 8.44	8.37	
		N 23.44	23.67	
X	$C_{16}H_{24}N_6O_2S$ (364.5)	C 52.73	52.76	170 (B)
		H 6.64	6.78	
XI a	$C_{18}H_{26}N_6O$ (342.5)	C 63.13	63.36	50 (B)
		H 7.66	7.94	
		N 24.54	24.67	
b	$C_{18}H_{26}N_6O$ (342.5)	C 63.13	62.86	4 (B)
		H 7.66	7.48	
		N 24.54	24.53	
c	$C_{20}H_{28}N_6O$ (368.5)	C 65.19	65.34	50 (B)
		H 7.66	7.77	
		N 22.81	22.87	
d	$C_{21}H_{24}N_6O$ (376.5)	C 67.00	66.68	50 (B)
		H 6.43	6.47	
		N 22.33	22.63	
e	$C_{22}H_{26}N_6O$	N 21.52	21.41	120 (B)

*1-Cyclohexyl-5-[1-isobutylidenhydrazino-2-methyl-propyl]-tetrazol (VIIb) aus Isobutyrald-azin:* Ausb. 4.86 g (83% d. Th.). Schmp. 93–94°.

$C_{15}H_{23}N_6$  (292.4) Ber. C 61.61 H 9.65 N 28.74 Gef. C 61.66 H 9.54 N 28.43

Wird bei diesem Versuch statt Chloroform Methanol als Lösungsmittel verwendet, so sinkt die Ausbeute auf 55%.

*1-Cyclohexyl-5-[ $\alpha$ -isopropylidenhydrazino-isopropyl]-tetrazol (VIIc) aus Dimethyl-ket-azin:* Ausb. 3.54 g (67% d. Th.). Schmp. 110–111° (Zers.). Da die Substanz sich in Lösung zersetzt, konnte durch Umkristallisieren kein analysenreines Produkt erhalten werden. Die IR-Spektren von VIIa–c sind sehr ähnlich.

*Umsetzung von Acylhydrazonen mit Isonitrilen und Stickstoffwasserstoffsäure (Tab. 2)*

*Vorschrift A:* 20 mMol Acylhydrazon (VI) und 20 mMol Isonitril werden in 25 ccm Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 12.4 ccm (21 mMol) 7.3-proz. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure versetzt. Läßt man bei ca. 20° stehen, so verschwindet der Isonitril-Geruch. Man engt i. Vak. ein und reibt den Rückstand mit Benzol/Cyclohexan (1 + 1) an.

*Vorschrift B:* 20 mMol Acylhydrazon (VI) und 20 mMol Isonitril werden in 15–25 ccm Methanol gelöst und mit 2.00 g (30.8 mMol) Natriumazid in ca. 8 ccm Wasser versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren läßt man 4.50 ccm 6*n* HCl zutropfen und läßt bei ca. 20° stehen. Nach Verschwinden des Isonitril-Geruchs wird eingeeengt. Man nimmt den Rückstand in Methanol auf, filtriert von anorganischen Verunreinigungen ab und kristallisiert nach erneutem Einengen aus wäbr. Methanol um.

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden der Reaktionsprodukte<sup>7)</sup> (KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer, Modell 21)

Substanz	NH	IR-Banden (cm <sup>-1</sup> )		-CONH- (Amid II)
		C=O (Amid)	C=N	
VIIa	3145		1620	
b	3190		1620	
c	3180		1640	
VIIIa	3195	1662		1525
b	3220	1640		1535
c	3220	1645		1540
d	3210, 3350	1640		1525
e	3180, 3300	1670		1530
f	3280, 3380	1662		1523
g	3200, 3290, 3415	1640		1552
h	3300	1655		1515
IX	3240	1660		1552
X	3220			
XIa	3215	1635		1540
b	3255	1637		1545
c	3200, 3248	1640		1540
d	3220	1642		1530
e	3300	1622		1545

Keine der untersuchten Verbindungen absorbiert zwischen 2000 und 2500/cm, woraus die Abwesenheit von Azidgruppen hervorgeht.

<sup>7)</sup> Die IR-Daten wurden der Redaktion am 15. 6. 61 nachgereicht.