

## HANS BEHRINGER UND HANS JOACHIM FISCHER

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

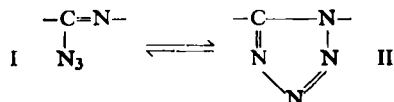
## Synthese und Thermolyse des 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazols]

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 16. April 1962)

Die Synthese des 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazols] (XIII), ausgehend von Dibenzhydrazid-dichlorid (III), wird beschrieben und der Chemismus seiner thermischen Zersetzung untersucht. Auf IR-spektroskopischem und präparativem Weg ließ sich zeigen, daß dabei *ein* Tetrazolring geöffnet wird; das intermediäre Imidazid (XIV) erleidet einen Curtius-Abbau zum Carbodiimid X, welches der Polymerisation anheimfällt.

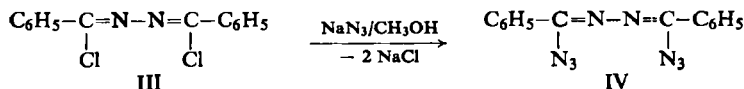
Eine Anzahl von Beobachtungen spricht dafür, daß der Energieunterschied zwischen dem Bindungssystem des Imidazids I und des ringtautomeren aromatischen Tetrazols II durch geeignete Substituenten so stark vermindert werden kann, daß es zu Tautomerie-Gleichgewichten beider Verbindungstypen kommt<sup>2)</sup>. Als Voraussetzung



für den Ringschluß ist eine Einwinkelung der linearen Azidgruppe erforderlich. Eine solche scheint nach Berechnungen von J. D. ROBERTS<sup>3)</sup> mit Hilfe der LCAO-Methode keines großen Energieaufwandes zu bedürfen.

Ein direkter qualitativer Nachweis solcher Gleichgewichte I $\rightleftharpoons$ II gelang kürzlich J. H. BOYER und E. J. MILLER<sup>4)</sup> für Lösungen von 1.5-Tetrazolo-benzothiazol-(1.3) und 8-Nitro-pyridotetrazol.

Im Zusammenhang mit dieser „Ring-Ketten“-Tautomerie I $\rightleftharpoons$ II interessierten wir uns für das 1.1'-Bis-[tetrazoly]-System. Einer großen Anzahl von 5.5'-verknüpften Bis-tetrazolen steht nur ein einziger Syntheseversuch eines *N,N'*-Bis-tetrazols gegenüber. R. STOLLÉ und A. NETZ<sup>5)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Dibenzhydrazid-dichlorid



1) IV. Mitteil.: H. BEHRINGER und H. J. FISCHER, Chem. Ber. **94**, 2562 [1961].

2) Vgl. die Übersicht von R. HUISGEN, Angew. Chem. **72**, 359 [1960], Abschnitt C; ferner K. A. JENSEN und C. PEDERSEN, Acta chem. scand. **15**, 991 [1961].

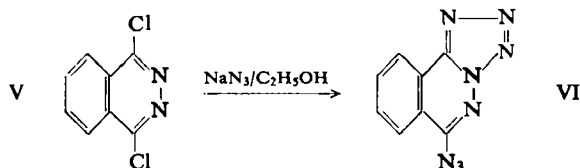
3) Chem. Ber. **94**, 273 [1961].

4) J. Amer. chem. Soc. **81**, 4671 [1959].

5) Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1297 [1922].

(III) mit Natriumazid in Methanol das entsprechende Diazid (IV), das aber keinerlei Neigung zeigte, in das tautomere Bistetrazol (XIII) überzugehen.

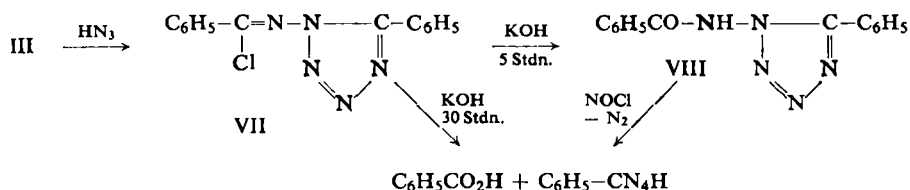
Bei der Azidierung des III formal vergleichbaren Dichlorphthalazins V konnten R. STOLLÉ und H. STORCH<sup>6)</sup> lediglich *einen* Tetrazolring zum 6-Azido-tetrazolo[5.1-a]-phthalazin (VI) ankondensieren. Die zweite Azidgruppe zeigt keine Tendenz, einen weiteren Tetrazolring zu schließen.



Bislang scheint noch kein 5- oder 6-gliedriger Heterocyclus mit *zwei* anellierten Tetrazolringen bekannt zu sein<sup>7)</sup>.

#### SYNTHESE DES 1.1'-BIS-[5-PHENYL-TETRAZOLS]

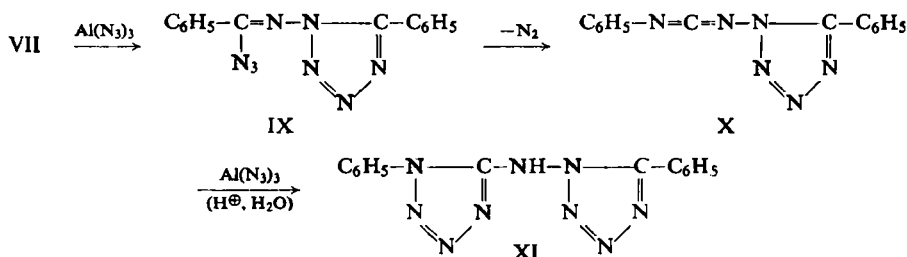
Wie R. STOLLÉ gingen auch wir vom Dibenzhydrazid-dichlorid (III) aus, dessen Azidierung wir zuerst mit Aluminiumazid in Tetrahydrofuran versuchten. Jedoch unterblieb jegliche Reaktion. Mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform bei Raumtemperatur erhält man dagegen in 85-proz. Ausbeute das noch nicht beschriebene *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimidchlorid (VII), dessen Konstitution aus der alkalischen Verseifung mit 5*n* KOH zu Benzoesäure und 5-Phenyl-tetrazol folgt. Hierbei läßt sich als Zwischenprodukt das 1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII) isolieren, welches mit Nitrosylchlorid unter Stickstoffentwicklung ebenfalls in Benzoesäure und 5-Phenyl-tetrazol gespalten wird.



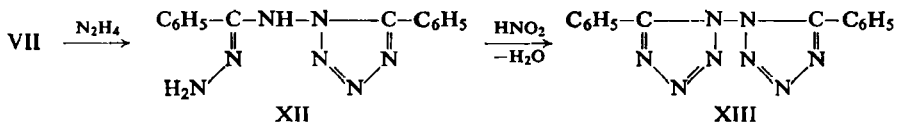
Eine weitergehende Azidierung von VII mit Stickstoffwasserstoffsäure glückte auch bei 115° nicht. Mit einem Mol. Aluminiumazid in siedendem Tetrahydrofuran behandelt, ließ sich in III zwar Chlorid gegen Azid austauschen; die Reaktion ging aber noch weiter. Wir isolierten in 80-proz. Ausbeute das bereits von STOLLÉ und NETZ<sup>5)</sup> aus III durch 20stdg. Kochen mit Natriumazid in Alkohol erhaltene 1-[(1-Phenyl-tetrazolyl-(5))-aminol]-5-phenyl-tetrazol (XI), das im IR-Spektrum keine Azidbande bei 2150/cm aufweist. Seine Bildung ist nach STOLLÉ<sup>5)</sup> leicht erklärlich: Das intermediäre Tetrazolyl-imidazid IX geht unter Stickstoffabspaltung in das Carbodiimid X über, das nun im wasserfreien Reaktionsmilieu erneut azidiert wird.

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. (2) **135**, 128 [1932].

<sup>7)</sup> Vgl. C. BENSON, L. W. HARTZEL und E. A. OTTEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1858 [1954]; G. A. REYNOLDS, J. A. VAN ALLEN und J. F. TINKER, J. org. Chemistry **24**, 1205 [1959].



Die Angliederung eines zweiten Tetrazolringes an VII gelang schließlich schrittweise. Aus VII wurde mit wasserfreiem Hydrazinhydrat in ätherischer Lösung das zugehörige Hydrazid-imid XII hergestellt. In wäßrig-salzsaurer Lösung bei 0–2° ließ es sich glatt diazotieren und lieferte nahezu quantitativ eine zum STOLLÉschen Dibenzhydrazid-diazid IV isomere Verbindung, bei der es sich um das gesuchte Bistetrazol XIII handelt.



1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazol] (XIII) kristallisiert aus wasserfreiem Essigester in farblosen, derben Säulchen vom Zers.-P. 120–121°, während das STOLLÉsche Bisazid IV in gelben Nadeln, Zers.-P. 136–138°, erhalten wird \*). Letzteres läßt sich ohne erkennbare Zersetzung aus trockenen Lösungsmitteln umkristallisieren, das Bistetrazol XIII ist dagegen empfindlicher und kann nicht ohne größere Verluste zurückgewonnen werden. Sein Zers.-P. verändert sich bei längerem Lagern an der Luft nicht. In der Flamme explodieren beide Verbindungen.

Im IR-Spektrum von XIII fehlen die Azidbanden, dafür finden sich die für viele 1.5-disubstituierte Tetrazole typischen Banden bei 714 und 729/cm \*\*). Im Gegensatz dazu weist das Bisazid IV keine Absorption in diesem Bereich auf, zeigt aber bei 2080–2190/cm eine sehr starke, vierfach aufgespaltene asymmetrische und bei 1305/cm eine gleichfalls sehr kräftige symmetrische Azidbande<sup>4,8,9</sup>). Auch die UV-Spektren stützen die Konstitution der beiden Isomeren. Das STOLLÉsche Bisazid IV zeigt die Azidbande bei 273 m $\mu$  ( $\epsilon = 12450$ ) neben einem langwelligen Maximum bei 361 m $\mu$  ( $\epsilon = 10970$ ). Beide Banden fehlen erwartungsgemäß im Spektrum des Bistetrazols XIII, das nur bei 250 m $\mu$  ( $\epsilon = 22320$ ) absorbiert. Nach diesen Befunden ist auch die dritte Strukturmöglichkeit für XIII bzw. IV, die eines Tetrazolyl-benzimidazids IX auszuschließen.

\*) STOLLÉ sagt nichts über die Farbe von IV aus.

\*\*\*) Bei etwa 30 in dieser, der III. und IV. Mittel. beschriebenen 1.5-disubstituierten Tetrazolen konnten wir im Fingerprintgebiet von 710–770/cm, welches auch von anderen Autoren zur Kennzeichnung von Tetrazolen herangezogen worden ist<sup>4,8,10</sup>), zwei bzw. drei scharfe Banden mittlerer bis starker Intensität beobachten (vgl. Tab. 4, S. 72, Dissertat. H. J. FISCHER, Univ. München 1962). Den von E. LIEBER et al.<sup>8,10</sup>) zur Charakterisierung seiner Tetrazole angegebenen Bandenbereich von 970–1085/cm (drei Banden) berücksichtigten wir nicht, da sowohl XIII als auch IV in diesem Gebiet absorbieren.

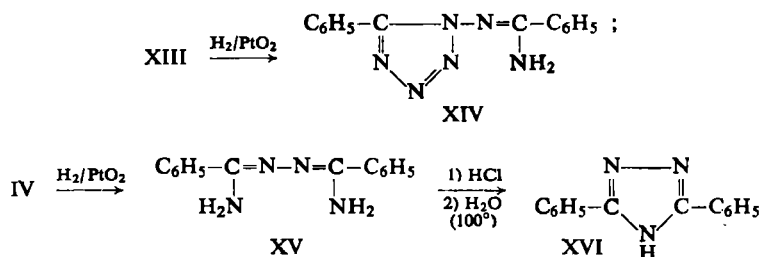
<sup>8)</sup> E. LIEBER, D. R. LEVERING und L. J. PATTERSON, *Analytic. Chem.* **23**, 1594 [1951].

<sup>9)</sup> YU. N. SHEINKER und YA. K. SYRKIN, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz.* **14**, 478 [1950]; *C. A.* **45**, 3246f [1951].

<sup>10)</sup> E. LIEBER und T. ENKOJI, *J. org. Chemistry* **26**, 4472 [1961].

Auch die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung der beiden Isomeren IV und XIII stützen die spektroskopischen Beobachtungen. In trockenem Tetrahydrofuran mit Platinoxid erhält man aus XIII eine Verbindung  $C_{14}H_{12}N_6$ , bei der es sich nach dem IR-Spektrum (Tetrazolbanden bei 732 und 759/cm,  $\nu_{NH}$  bei 3360/cm) um das *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamidin (XIV) handelt. Es ließ sich auch aus VII über das zugehörige Amidoxim durch katalytische Hydrierung darstellen.

Während also beim Bistetrazol offensichtlich nur *ein* Tetrazolring unter Verlust von 2 N-Atomen hydrierend abgebaut wurde, erleidet das Bisazid IV, wie von Säureaziden bekannt, unter Eliminierung von 4 N-Atomen Reduktion zum „Dibenzoyl-hydrazidin“ (XV)<sup>11)</sup>, das wir in bekannter Weise<sup>11)</sup> noch in das 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (XVI) übergeführt haben.

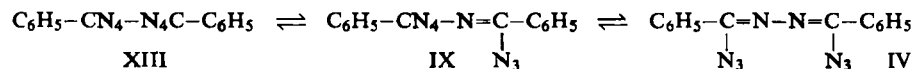


Neben dem erwähnten IR-Befund ergänzt der Verlauf der katalytischen Hydrierung beim Bisazid (IV→XV→XVI) die von STOLLÉ für die Konstitution von IV beigebrachten Argumente: Er stellte lediglich fest, daß bei 10stdg. Zersetzung des Bisazids in siedendem Benzol *mehr* als 1 Mol. Stickstoff entwickelt wird, während beim Versuch, die beiden Azidgruppen mit Methylat als  $N_3^-$  abzuspalten, nur 1 Mol.  $HN_3$  gefunden wurde. Anscheinend isomerisiert sich eine Imidazidgruppe, denn es wurde bei der Aufarbeitung 1-Amino-5-phenyl-tetrazol gefunden.

#### THERMOLYSE-VERSUCHE

Unsere Vermutung, daß das Bisazid IV stabiler ist als das Bistetrazol XIII, ließ sich IR-spektroskopisch und auf präparativem Wege beweisen.

Es erschien dabei von vornherein nicht ausgeschlossen, daß in Lösung bei erhöhter Temperatur die beiden Isomeren IV und XIII im Gleichgewicht mit dem noch möglichen dritten Tautomeren, dem Tetrazolazid IX, stehen:



Am Auftreten oder Verschwinden der sehr charakteristischen Azidbanden bei 2120–2160/cm<sup>4, 8)</sup> bzw. der Tetrazol-Ringfrequenzen im Fingerprintgebiet von 710 bis 770/cm sollte sich eine intermediäre Bildung des Tetrazolazids IX aus XIII bzw. IV erkennen lassen.

Äquimolare Lösungen des Bistetrazols XIII und des Bisazids IV wurden in Chloroform (zur Beobachtung der Azidbanden) und in Schwefelkohlenstoff (zur Beobach-

<sup>11)</sup> A. DARAPSKY, J. prakt. Chem. (2) 97, 194 [1918].

tung der Tetrazolbanden) im geschlossenen Rohr erhitzt, abgekühlt und im fraglichen IR-Bereich analysiert (Tab.).

Vergleich der IR-Absorptionsspektren äquimolarer Lösungen von 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazol] (XIII) und Bis-[ $\alpha$ -azido-benzyliden]-hydrazin (IV) in Chloroform und Schwefelkohlenstoff

Erhitzungsdauer	IR-Banden (cm <sup>-1</sup> )			IR-Banden (cm <sup>-1</sup> )		
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">a                      b                      c</p>			$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N}_3 \end{array} \text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">a                      b                      c</p>		
1) 30 Min. bei Raumtemperatur	710 (s)	725 (s)	—	—	2100–2235 (s) (sym) 1310	—
2) 30 Min. bei 50°	716 (m)	751 (m)	2137 (s)	2260 (schw)	2100–2235 (s) (sym) 1310	—
3) 30 Min. bei 70°	718 (m)	752 (m)	2136 (s)	2260 (schw)	2100–2235 (s) (sym) 1310	—
4) 30 Min. bei 70° nach 6 tägigem Stehenlassen analysiert	718 (m)	752 (m)	—	2265 (m)	2100–2235 (s) (sym) 1310	—
5) 2 1/2 Stdn. bei 70°	718 (m)	752 (s)	—	2268 (m)	2100–2235 (s) (sym) 1300	—
6) Rückstand von Versuch 4) und 5)	724 (s)	753 (s)	—	—	2080–2185 (s) (sym) 1305	—

a = Tetrazolbanden,    b = Azidbanden,    c = vermutete Carbodiimidbanden.    s = stark,    m = mittel,    schw = schwach.

Die Versuche 1–4 zeigen, daß IV unter den vorgegebenen Bedingungen keinerlei Umwandlung erfährt, während XIII bereits nach 1/2stdg. Erwärmen auf 50° eine starke Azidbande aufweist, deren Extinktionswert im Versuch bei 70° sich verdoppelt. Die Versuche 4 und 5 lassen erkennen, daß die Azidbande nur *vorübergehend* auftritt.

Neben den neu auftauchenden Azidbanden bei 2136/cm erscheint im Spektrum des sich umwandelnden Bistetrazols nach kurzzeitigem Erwärmen *vorübergehend* noch eine weitere Bande schwacher bis mittlerer Intensität bei 2260–2270/cm, bei der es sich in Übereinstimmung mit den präparativen Befunden möglicherweise um eine Carbodiimid-Bande handelt \*).

In Versuch 6 haben wir uns davon überzeugt, daß in den Rückständen der Thermolyseversuche mit XIII außer der Tetrazolabsorption keine der in der Tabelle angegebenen Banden auftreten.

Wir sehen in dem intermediären Auftreten eines Azids ein wichtiges Argument für den Verlauf der Thermolyse des Bistetrazols XIII; das primär gebildete *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimid-azid IX, fällt, wie oben schon formuliert, dem Curtius-Abbau anheim und liefert das Carbodiimid X, das rasch polymerisiert<sup>12,14)</sup>.

\* ) Nach H. G. KHORANA<sup>12,13)</sup> wie auch G. D. MEAKINS und R. J. MOSS<sup>15)</sup> absorbieren einfache, disubstituierte Carbodiimide bei 2100 bis 2145/cm. Die von uns beobachtete Bandenverschiebung um 120/cm könnte vielleicht durch den elektronenanziehenden Tetrazolylrest des Carbodiimids X bewirkt worden sein.

<sup>12)</sup> Chem. Reviews **53**, 145 [1953].

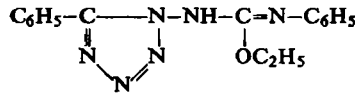
<sup>13)</sup> Canad. J. Chem. **32**, 261 [1954].

<sup>14)</sup> E. SCHMIDT und W. STRIEWSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1285 [1941]; E. SCHMIDT, W. STRIEWSKY, H. V. MARTIUS und F. HITZLER, Liebigs Ann. Chem. **568**, 192 [1950]; E. SCHMIDT, F. HITZLER und E. LAHDE, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1933 [1938].

<sup>15)</sup> J. chem. Soc. [London] **1957**, 993.

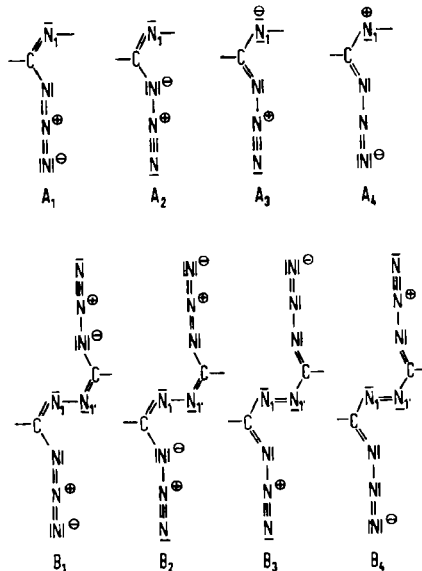
Unsere präparativen Beobachtungen sichern diesen Chemismus. Beim  $2\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen von XIII in trockenem Benzol oder siedendem Toluol wurde 1.0 Moläquiv. Stickstoff entbunden, entsprechend dem Übergang IX→X. Unter gleichen Bedingungen läßt sich dagegen das Bisazid IV zu 88 % zurückisolieren.

Um die Carbodiimid-Stufe abzufangen, bedienten wir uns der schon von STOLLÉ benutzten Reaktion mit Äthanol. In siedender chloroformischer Lösung in Gegenwart von Äthanol entstand aus XIII in 97-proz. Ausbeute der Isoharnstoff XVII. Das Bisazid reagierte unter den gleichen Bedingungen nicht mit Äthanol.



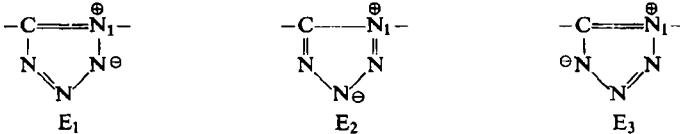
XVII

STOLLÉ und NETZ<sup>5)</sup> hatten IV nur durch 16stdg. Erhitzen mit *Methanol* auf  $100^\circ$  in das XVII entsprechende *O-Methyl*-isoharnstoffderivat überführen können. Ein analoger Versuch in siedendem Äthanol ergab erst nach 10stdg. Kochen 89 % XVII, während XIII schon nach 15 Min. langem Kochen praktisch quantitativ in XVII umgewandelt wurde.



Der Stabilitätsunterschied zwischen IV und XIII kann u. E. durch die verschiedenartige elektronische Wechselwirkung der jeweiligen Molekelhälften erklärt werden. Beim Bisazid IV läßt sich wegen der Donator-Acceptor-Natur der Azidgruppe die „Imidazid“-Mesomerie ( $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3$ ) der Molekelteile auf eine Kette von zehn Atomen ausdehnen ( $B_1 \leftrightarrow B_2 \leftrightarrow B_3 \leftrightarrow B_4$ , B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> entstehen durch Kombination von A<sub>1</sub> mit A<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> und B<sub>4</sub> durch eine solche von A<sub>3</sub> mit A<sub>4</sub>).

Bei XIII ist eine elektronische Beziehung, wie sie bei IV oder auch in den isomeren 5,5'-Bis-tetrazolen C\*) zwischen den beiden Molekelteilen besteht, dagegen nicht möglich. Vielmehr ist sogar eine gegenseitige Mesomeriestörung der 1,1'-verknüpften Tetrazolkerne vorhanden. Die  $N_1, N_1$ -Atome können in den polaren Grenzstrukturen  $E_1, E_2, E_3$  — jeder Tetrazolring für sich betrachtet — nur eine  $\ominus$ -Formalladung tragen. Damit ist einerseits ein Elektronenübergang vom einen in den anderen heterocyclischen Kern ausgeschlossen, andererseits werden auch zwitterionische Strukturen mit gleichartiger Ladungsverteilung in *beiden* Tetrazolkernen unmöglich wegen des Verbots gleichnamiger benachbarter Formalladungen.



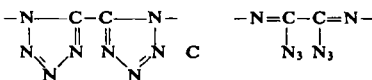
Die Kalottenmodelle für XIII, C und IX zeigen, daß nur *trans*-Konfigurationen der Molekelhälften bezüglich der zentralen Bindung möglich sind. Bei XIII und IX lassen die Modelle erkennen, daß jeweils einer der Benzolkerne mit dem Restmolekül *nicht coplanar* liegt.

Bringt bei XIII die Öffnung *eines* Ringes zur Imidazid-Gruppierung in IX eine Stabilisierung des Systems mit sich? Zunächst scheint es so zu sein, denn bekanntlich besitzt der  $N_1$ -ständige Tetrazolyrest ausgeprägt elektronenanziehenden Charakter und außerdem erlaubt die Imidazid-Gruppe — dank der Eigenschaft des Azidrestes, als Elektronen-Donator wirken zu können — für IX dipolare Grenzformeln mit energetisch günstiger Ladungsverteilung\*\*) (Kombinationen von  $E_1, E_2, E_3$  mit  $A_2$  und  $A_3$ , nicht aber mit  $A_1$ !). Im Gegensatz zu XIII wird jetzt die Mesomerie für den einen Tetrazolrest, trotz  $N_1$ -Substitution, voll wirksam werden, während im offenen Imidazid-Teil des Moleküls wiederum die Strukturen  $A_2$  und  $A_3$  für die Mesomerie in Frage kommen. Vielleicht sind gerade diese Grenzformeln für den Übergangszustand der Azidimid-Zersetzung unter Stickstoffabspaltung von Bedeutung.

Im übrigen lassen sich für das Carbodiimid X, den Isoharnstoff XVII und andere vergleichbare Derivate des 1-Amino-tetrazols in bezug auf den Tetrazolkern bzw. den 1-Aminostickstoff Strukturen mit gleicher Ladungsverteilung angeben, wie sie soeben für das Tetrazolyimidazid angeführt wurden.

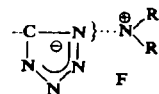
Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir verbindlichst für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten, Frau J. WIMMER für die Aufnahme von IR-Spektren, Frau M. SCHWARZ und Herrn G. WANDINGER für die Ausführung von Mikroanalysen.

\*) Bei diesen kann die Verteilung der Formalladungen auf die N-Atome der beiden Ringe in ganz ähnlicher Weise wie beim unsubstituierten Tetrazol vorgenommen werden.



Bei dem zu C und IV isomeren Bis-oxalsäureanilid-azid D ist dagegen (gerade umgekehrt wie bei IV) keine energetisch vernünftige Ladungsverteilung möglich.

\*\*) Grenzformeln mit negativer Formalladung am  $N_1$  des Tetrazolringes sind nicht möglich, es sei denn, man diskutiert hyperkonjugierte Strukturen wie F, die ebenfalls die starke Elektronenaffinität des Tetrazolyrestes zum Ausdruck bringen.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimidchlorid (VII): 27.7 g (0.1 Mol) frisch bereitetes, gut getrocknetes Dibenzhydrazid-dichlorid (III) wurden mit einer Lösung von 4.8 g (0.11 Mol)  $\text{HN}_3$  in ca. 110 ccm Chloroform 4 Tage im Druckkolben bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 6 Stdn. war die Lösung klar. Ein geringer Niederschlag, der sich nach 2 Tagen abgeschieden hatte, wurde vor der Aufarbeitung abfiltriert. Das Filtrat wurde nach zweistdg. Aufbewahren im Abzug (Entfernung der überschüss.  $\text{HN}_3$ ) i. Vak. eingengt und zur Vertreibung des äußerst zäh anhaftenden Chloroforms noch längere Zeit bei 0.5 Torr an der Pumpe belassen. Zweimaliges Umkristallisieren des schmierigen, gelben Kristallbreis aus absol. Äthanol ergab 24.07 g (85% d. Th.) farblose, feine, unregelmäßige Blättchen vom Schmp. 74–76°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_5$  (283.7) Ber. C 59.26 H 3.56 N 24.69 Gef. C 59.38 H 3.69 N 24.86

Auch ein dreifacher Überschuß an  $\text{HN}_3$  führt, bei unveränderter Ausbeute, nur zum Tetrazolyl-benzimidchlorid.

Ein Versuch, Dibenzhydrazid-dichlorid (III) mit Aluminiumazid in wasserfreiem Tetrahydrofuran zu azidieren, lieferte nach 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß quantitativ das Ausgangsmaterial zurück.

1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII): 5.76 g (20 mMol) VII wurden mit 50 ccm 5*n* KOH 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene, klare Lösung säuerte man mit halbkonz. Salzsäure an. Nach mehrstdg. Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte das zunächst harzig anfallende Tetrazol: 5.28 g (99.5% d. Th.) Rohprodukt vom Zers.-P. 130–135°. Zweimaliges Umkristallisieren aus 20-proz. Äthanol lieferte farblose, verfilzte Nadelchen, Zers.-P. 136 bis 138°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$  (265.3) Ber. C 63.38 H 4.18 N 26.40 Gef. C 63.23 H 4.11 N 26.57

In einem weiteren Versuch wurden 2.84 g (10 mMol) des Imidchlorids VII mit 5*n* KOH 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 15 Stdn. wurde der Reaktionslösung eine Probe entnommen, angesäuert und mit Kaliumpermanganat die Reduktionswirkung geprüft. Weitere Kontrollen im Abstand von 2 Stdn. waren stets positiv. Die Aufarbeitung der salzsauren Fällung ergab 0.51 g Benzoesäure, 0.61 g 5-Phenyl-tetrazol und 1.09 g 1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII).

Umsetzung von 1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII) mit Nitrosylchlorid: 5.30 g (20 mMol) VIII wurden in 70 ccm Eisessig und 30 ccm Acetanhydrid unter Zugabe von 4 g Kaliumacetat und 0.5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  gelöst. Bei Raumtemperatur tropfte man 2 g Nitrosylchlorid (als 25-proz. Lösung in Acetanhydrid) im Verlauf von 5 Min. zu. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Reaktionslösung auf etwa 50° unter lebhafter Gasentwicklung. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde durch Zugabe von Eiswasser das überschüss.  $\text{NOCl}$  hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung der stark sauren Lösung konnten 0.85 g Benzoesäure, 1.77 g 5-Phenyl-tetrazol und 0.53 g Ausgangsmaterial isoliert werden.

Azidierungsversuche mit dem Tetrazolyl-benzimidchlorid VII: 2.84 g (10 mMol) VII wurden mit 0.96 g (22 mMol)  $\text{HN}_3$  in 21 ccm Chloroform 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung lieferte das Ausgangsprodukt quantitativ zurück. Auch 2stdg. Erhitzen des gleichen Ansatzes auf 110–115° im Bombenrohr ergab wieder nur das Ausgangsmaterial.

1-[(1-Phenyl-tetrazolyl-(5))-amino]-5-phenyl-tetrazol (XI): 11.3 g (40 mMol) VII, 7.74 g (0.12 Mol) Natriumazid und 5.32 g (40 mMol) Aluminiumchlorid wurden in 200 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während

\*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.



der Umsetzung konnte eine schwache Gasentwicklung beobachtet werden. Nach dem Erkalten wurde das Tetrahydrofuran bis auf 20 ccm abdestilliert und der breiige Rückstand unter Kühlung mit 60 ccm halbkonz. Salzsäure zersetzt (Abzug!). Das sich abscheidende, teilweise klebrige Produkt wurde mit 300 ccm Wasser gewaschen, scharf getrocknet und zweimal mit je 30 ccm Äther durchgerieben: 9.80 g Rohprodukt (80% d. Th.) vom Zers.-P. 184—188°. Aus Äthanol farblose, feine Nadelchen vom Zers.-P. 192—194°. Die Substanz ist nicht schlagempfindlich, verpufft jedoch bei Berührung mit einem heißen Glasstab. Nach der Mischprobe und dem IR-Spektrum (keine Azidbande) identisch mit einem nach STOLLÉ<sup>5)</sup> hergestellten Präparat.

$C_{14}H_{11}N_9$  (305.3) Ber. N 41.30 Gef. N 41.46 Mol.-Gew. 306 (Dioxan)

In einem weiteren Ansatz wurden 5.68 g (20 mMol) des Imidchlorids VII und 3.87 g (60 mMol)  $NaN_3$  + 2.66 g (20 mMol)  $AlCl_3$  in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, unter gelegentlichem Umschütteln, 1 Monat aufbewahrt. Die Aufarbeitung ergab 4.2 g Ausgangsmaterial und 1.3 g (21% d. Th.) des oben erhaltenen sekundären Amins XI.

*N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimid-hydrazid (XII): Folgendes Verfahren erwies sich als zweckmäßig: In einem 1000-ccm-Weithals-Erlenmeyerkolben wurden 14.19 g (50 mMol) VII mittels eines Magnetrührers in 500 ccm über Calciumchlorid vorgetrocknetem Äther gelöst. — Blieb die Lösung trüb, so war das Ausgangsprodukt nicht gründlich genug gereinigt worden, jedoch störte dies die weitere Umsetzung nicht. — Bei 0—1° gab man während 30 Min. tropfenweise 7.5 g 100-proz. Hydrazinhydrat (0.15 Mol) zu. Schon nach wenigen Min. trübte sich die Lösung milchig und ein flockiger, farbloser Niederschlag schied sich ab. Nach Zugabe des Hydrazinhydrats rührte man noch 5 Min. weiter, saugte den Niederschlag scharf ab und wusch zur Entfernung des Hydrazin-hydrochlorids fünfmal mit je 30 ccm Wasser. Das getrocknete Rohprodukt (12.56 g, 90% d. Th.) zersetzte sich bei 115—117°. Aus absol. Äthanol umgelöst, erhielt man farblose, durchscheinende, grobe Prismen, Zers.-P. 118—120°.

$C_{14}H_{13}N_7$  (279.3) Ber. C 60.20 H 4.70 N 35.11 Gef. C 60.14 H 4.64 N 34.86

1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazol] (XIII): 2.79 g (10 mMol) XII wurden bei Raumtemperatur in 150 ccm 2*n* HCl eingetragen, etwa ausfallendes Hydrochlorid des Benzimidhydrazids störte die weitere Umsetzung nicht. Unter kräftigem Rühren wurden nunmehr bei 0—1° 0.80 g Natriumnitrit (90-proz.) in 20 ccm Wasser zugetropft (Dauer der Zugabe 30 Min.). Gegen Ende der Reaktion wurde der Verlauf der Diazotierung mit Kaliumjodid-Stärkepapier kontrolliert. Bereits bei Zugabe des ersten Tropfens der Natriumnitritlösung setzte die Abscheidung eines farbl. flockigen Niederschlags ein. Nach beendigter Zugabe wurde noch 10 Min. weitergerührt und der Niederschlag abgesaugt und zweimal mit je 20 ccm Wasser gewaschen. Das im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknete Rohprodukt (2.85 g, entspr. 98% d. Th.) zersetzte sich bei 111—114° unter Aufschäumen und Rotbraunfärbung. Farblose, grobe Säulchen vom Zers.-P. 120—121° (aus wasserfreiem Essigester), die beim Berühren mit einem heißen Glasstab verpuffen und schwach schlagempfindlich sind. Im IR-Spektrum fehlt die Azidbande bei 2174/cm. Das UV-Spektrum enthält ein Maximum bei 250  $m\mu$  ( $\epsilon = 22320$ ) (Chloroform).

$C_{14}H_{10}N_8$  (290.3) Ber. C 57.85 H 3.52 N 38.67 Gef. C 57.92 H 3.48 N 38.60

Zum Vergleich synthetisierten wir das Bis-[ $\alpha$ -azido-benzyliden]-hydrazin (IV) nach STOLLÉ<sup>5)</sup>. Dieses (70-proz. Ausbeute) ist tiefgelb, was die Autoren nicht angegeben haben. Alle anderen Daten wurden bestätigt.

$C_{14}H_{10}N_8$  (290.3) Ber. N 38.67 Gef. N 38.37

UV-Absorption:  $\lambda_{max}$  273  $m\mu$  ( $\epsilon = 12450$ ) und  $\lambda_{max}$  361  $m\mu$  ( $\epsilon = 10970$ ) (Chloroform).

*N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamidin (XIV): 0.58 g (2 mMol) XIII wurden in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Spatelspitze Platinoxid 16 Stdn. bei Raumtemperatur hydriert. (Die Wasserstoffaufnahme war nicht feststellbar, da eine entspr. Menge Stickstoff entbunden wurde.) Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 0.52 g (98% d. Th.) einer bei 135–150° (Zers.) schmelzenden Substanz isoliert. Zweimaliges Umlösen aus Äthanol lieferte farbll., durchscheinende, kleine Spieße vom Zers.-P. 155–157°. Das IR-Spektrum enthält keine Azidbande. Nach der Mischprobe und dem IR-Spektrum ist XIV identisch mit dem Hydrierungsprodukt des *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamid-oxims.

$C_{14}H_{12}N_6$  (264.3) Ber. C 63.62 H 4.58 N 31.80 Gef. C 63.51 H 4.54 N 31.99

*N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamid-oxim: 8.51 g (30 mMol) VII wurden unter Erwärmen in 90 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst und mit 75 mMol Hydroxylamin (nach H. LEY<sup>16</sup>) aus 6.6 g  $NH_2OH \cdot HCl$  und 1.9 g Natrium in absol. Äthanol in 350 ccm absol. Äthanol unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 5 Min. trübte sich die Lösung unter Abscheidung von etwas NaCl, das nach 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur abfiltriert wurde. Das farblose Filtrat lieferte nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein krist. Rohprodukt (7.91 g, 91% d. Th.) mit Zers.-P. 148–155°. Aus 48-proz. Äthanol umgelöst, fielen farblose, verfilzte, flaumige Nadelchen vom Zers.-P. 160–161° an.

$C_{14}H_{12}N_6O$  (280.3) Ber. C 60.00 H 4.32 N 29.99 Gef. C 60.19 H 4.46 N 29.74

Hydrierung zum *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamidin: 1.42 g (5 mMol) des Amidoxims wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran mit einer Spatelspitze Platinoxid bei Raumtemperatur hydriert (15 Stdn.). Das aus Äthanol umkristallisierte Rohprodukt erwies sich durch Mischschmp. mit dem Amidin XIV identisch.

Dibenzhydrazid-diamid (XV): 1.45 g (5 mMol) IV wurden, wie bei XIII beschrieben, katalytisch hydriert (20 Stdn.). Die Farbe der tiefgelben Lösung schlug dabei nach Hellgrün um. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 1.08 g (91% d. Th.) Substanz vom Zers.-P. 185–188°. Aus 10-proz. Äthanol glänzende, grünlich-gelbe Blättchen vom Zers.-P. 187–188°. Das IR-Spektrum zeigt keine Azidbande.

$C_{14}H_{14}N_4$  (283.3) Ber. N 23.53 Gef. N 23.73

3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (XVI): 4.76 g (20 mMol) XV wurden in das Hydrochlorid übergeführt (4.8 g) und nach DARAPSKY<sup>17</sup>) in das Triazol XVI verwandelt (2.6 g): Aus Äthanol farblose, feine Nadeln vom Schmp. 189–190°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum zeigten die Identität mit einem nach R. STOLLÉ und K. THOMÄ<sup>17</sup>) hergestellten Präparat.

#### Thermolyse-Reaktionen

a) Aufnahme der IR-Spektren der in der Tabelle, S. 2550, wiedergegebenen Versuchsreihe. 350 mg analysenreines XIII bzw. IV wurden bei Raumtemperatur in 15.00 ccm absol. Chloroform bzw. wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst. Aliquote Teile wurden in kleine Ampullen eingeschmolzen und in einem Thermostaten auf die angegebene Reaktionstemperatur gebracht. Nach den angegebenen Zeiten wurden die IR-Spektren von abgekühlten Proben mit dem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen.

b) 0.29 g (1 mMol) XIII wurden in einem kleinen tubulierten Erlenmeyerkolben in 25 ccm absol. Toluol unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) in einem durch Kontaktthermometer gesteuerten Paraffinölbad 2 Stdn. auf 120° (Badtemperatur) erhitzt; der freigesetzte Stickstoff wurde in einer Gasbürette über 50-proz. Kalilauge aufgefangen. Vor und nach der Umsetzung

<sup>16</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 240 [1898].

<sup>17</sup>) J. prakt. Chem. (2) 73, 288 [1906].

wurde jeweils 20 Min. mit stickstofffreiem CO<sub>2</sub> gespült. Das gemessene Gasvolumen betrug 25.5 ccm N<sub>2</sub> (24°, 731 Torr), entsprechend 0.987 Moläquiv. Der vom Lösungsmittel befreite Thermolyse-Rückstand (0.17 g), eine braune, glasig erstarrte Masse (Schmp. 150–195°), ließ sich nicht identifizieren.

Eine Wiederholung des obigen Versuchs in absol. Benzol (Badtemperatur 85°, Reaktionszeit 2 $\frac{1}{2}$  Stdn.) lieferte 28 ccm N<sub>2</sub> (28.8°, 729 Torr), entsprechend 1.04 Moläquiv.

c) 1.45 g (5 mMol) XIII wurden in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst und in einem Druckkolben auf 70° (Thermostat) erwärmt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein glasig erstarrtes, gelbbraunes Produkt (Zers.-P. 119–150°). Durch Auskochen mit absol. Tetrachlorkohlenstoff wurde eine schmutziggelbe, pulverige Substanz erhalten, die ab 150° sinterte und sich bei 152–157° unter Aufschäumen zersetzte.

Die IR-Spektren der Thermolyse-Rückstände aus Versuch 4) und 5) der Tabelle, S. 2550, waren mit den oben erhaltenen identisch.

d)  $\alpha$ ) *O-Äthyl-N-phenyl-N'-(5-phenyl-tetrazolyl-(1))-isoharnstoff (XVII)*: 1.45 g (5 mMol) XIII wurden in 50 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnten 1.5 g (97.5% d. Th.) farbl. Kristalle isoliert werden, die, aus Äthanol umgelöst, bei 146–148° schmolzen.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O (308.3) Ber. C 62.33 H 5.24 N 27.26 Gef. C 62.55 H 5.39 N 27.22

Zur Identifizierung wurde XVII nach STOLLÉ<sup>5)</sup> durch zehnstdg. Kochen unter Rückfluß in 89-proz. Ausb. hergestellt. Mischprobe und IR-Spektren.

$\beta$ ) 0.29 g (1 mMol) XIII wurden in 50 ccm absol. Chloroform unter Zusatz von 0.1 g (2 mMol) wasserfreiem Äthanol im geschlossenen Rohr 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. auf 70° (Thermostat) erwärmt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein kräftiger Gasdruck festgestellt. Durch Abdunsten des Lösungsmittels konnten 0.3 g (97% d. Th.) des Isoharnstoffs XVII (Schmp. 142–145°) isoliert werden. Aus Äthanol Schmp. 146–148°. Mischprobe mit dem nach STOLLÉ<sup>5)</sup> hergestellten Produkt.

Ein gleicher Ansatz in absol. Toluol bei 110° (Badtemperatur) lieferte in 89-proz. Ausbeute dasselbe Produkt (Schmp. 146–148°). Die IR-Spektren zeigen keine Azidbanden.

e) Bei der Thermolyse von IV unter den bei b) beschriebenen Bedingungen wurde das Ausgangsmaterial zu 88% d. Th. zurückgewonnen.

Die Umsetzung von IV, entsprechend dem Versuch d)  $\alpha$ ) lieferte IV quantitativ zurück.