

EIN NEUER ABBAU DES TETRAZOLRINGS
ACETYLENE AUS SUBSTITUIERTEN 5-METHYL-1H-TETRAZOLEN^{†)}

H.Behringer und M.Matner

Organisch-Chemisches Institut der Universität München

(Received 2 February 1966)

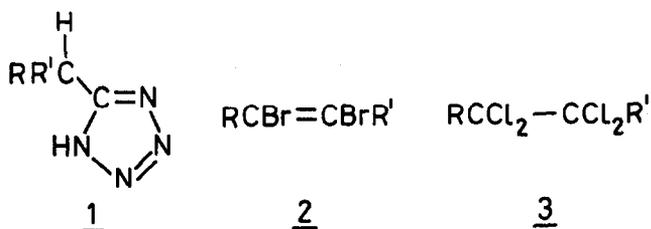
Pyrolysen und andere Umsetzungen von Tetrazolen, die von einem Ringabbau begleitet sind, führen stets zu noch stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten. Wir fanden einige Reaktionen substituierter 5-Methyl-tetrazole 1 und 4 (R=H,Aryl, R'=H,Aryl, X=Cl,OH,NH₂,N₃), die unter Eliminierung des gesamten Ringstickstoffs verliefen.

W.BERNHEIM^{‡)} beobachtete bei der Bromierung von 5-Diphenylmethyl-tetrazol 1 (R=R'=C₆H₅) (bei 150° im Rohr) die Entstehung von Tolan-dibromid 2 (R=R'=C₆H₅) (32%). Auch 5-[Bis-(4-chlorphenyl)-methyl]-tetrazol liefert bei der Bromierung das zugehörige 4.4'-Dichlorderivat 2 (R=R'=C₆H₄Cl(4)) (51%^{*}), während bei der Chlorierung in Eisessig das bekannte 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-di-(4-chlorphenyl)-äthan 3 (R=R'=C₆H₄Cl(4))¹⁾ (31%) entsteht.

+) Über Tetrazole VI. Mittlg.

‡) Dissertation Univ. München 1962.

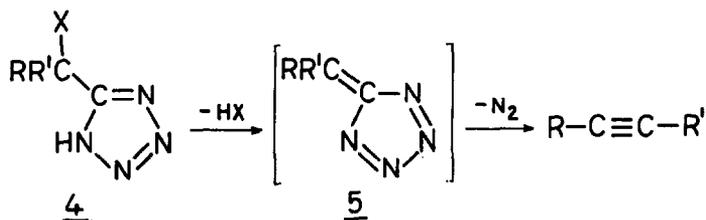
*) Identisch mit dem Dibromid aus 4.4'-Dichlortolan.



Die Dibromtolane 2 (R=R'=C₆H₅ bzw. C₆H₄Cl(4)) werden in geringerer Ausbeute auch beim Abbau der zugehörigen Silber-Tetrazolate mit Brom erhalten.

Ebenso verliert man den gesamten Stickstoff bei der Bromierung (bei 170° im Rohr) und der Chlorierung (in Eisessig bei 90°) von 5-[Bis-(4-methoxyphenyl)-methyl]-tetrazol 1 (R=R'=C₆H₄OCH₃(4)). Man isoliert ein entsprechendes Dibromtolan 2 (R=R'=C₆H₃(OCH₃)(Br)) bzw. Tetrachloräthan 3 (R=R'=C₆H₃(OCH₃)(Cl)), in welchen beide Arylreste noch durch Brom bzw. Chlor substituiert sind.

Wir vermuteten, daß die 5-Methyl-tetrazole der Struktur 1 bei der Halogenierung primär substituierte 5-Halogenmethyl-tetrazole 4 (X=Hal) geben, welche unter den Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff und Stickstoff abspalten, was über die Stufe des 5-Methylentetrazols oder Tetrazafulvens 5 geschehen könnte.



Daher haben wir eine Anzahl von Tetrazolen des Typs 4 mit funktionellen Gruppen X (=Hal, OH, NH₂, N₃) hergestellt⁺ und versucht durch HX-Abspaltung zu entsprechenden 6-substituierten⁺⁺ Tetrazafulvenen 5 zu gelangen. Dies ist uns bis jetzt nicht gelungen.

Zunächst wurde festgestellt, daß bei der Thermolyse der 5-(X-Methyl)-tetrazole der Tabelle die erwarteten Acetylene entstanden.

TABELLE
Pyrolyse substituierter 5-Methyl-tetrazole

Tetrazol	Lösungsmittel	Badtemp.	HX abgespalten	Pyrolyseprodukt (Ausbeute)
5-Chlormethyl-tetrazol	--	145°	HCl	Acetylen (16,4 %)
5-(Phenyl-chlor-methyl)-tetrazol	Xylol	145°	HCl	Phenyl-acetylen (31,7 %)
" "	Mesitylen	176°		(59,4 %)
5-(p-Methoxyphenyl-hydroxy-methyl)-tetrazol	Mesitylen	176°	H ₂ O	p-Methoxyphenyl-acetylen (57 %)
5-(Diphenyl-azido-methyl)-tetrazol	Xylol	151°	HN ₃	Tolan (81,3 %)
5-(Diphenyl-amino-methyl)-tetrazol	Xylol	151°	NH ₃	Tolan (78,7 %)
5-(Diphenyl-amino-methyl)-tetrazol-hydrochlorid	--	200°	NH ₄ Cl	Tolan
5-(Diphenyl-hydroxy-methyl)-tetrazol	Butanol	110°	H ₂ O	Tolan (31,6 %)

+) Durch Azidierung von in α -stellung passend substituierten Nitrilen mit Aluminiumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure, gegebenenfalls mit darauf folgender Abwandlung der α -Funktion.

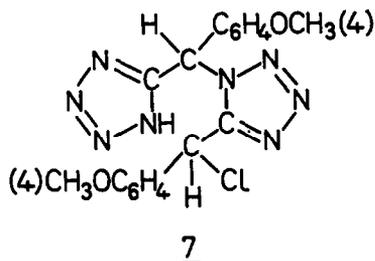
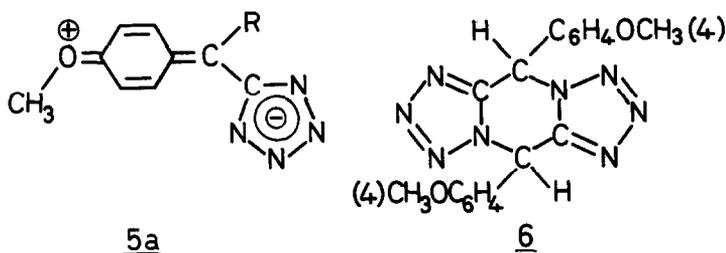
++) Bezifferung wie bei Fulvenen.

Hierauf versuchten wir aus 5-(Phenyl-chlor-methyl)-tetrazol 4 ($R=H, R'=C_6H_5, X=Cl$) mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran Chlorwasserstoff abzuspalten. Dabei entstand jedoch ein alkalilösliches Oligomeres des 5-Methylen-tetrazols⁺). Bei Abfangversuchen mit Azodicarbonsäurediäthylester oder Tetracyanoäthylen wurden keine definierten Produkte gefasst.

Die Dehydratisierung von 5-(Diphenyl-hydroxy-methyl)-tetrazol 4 ($R=R'=C_6H_5, X=OH$) mit Dicyclohexyl-carbodiimid bei 30° in Tetrahydrofuran ergab quantitativ Tolan.

Elektronendonatorgruppen in den Substituenten R, R' könnten eine Stabilisierung des Tetrazafulven-Systems durch gewichtige Beteiligung von Tetrazolatbetain-Strukturen (wie 5a) an der Mesomerie bewirken. Vielleicht kann man in dem z.T. andersartigen Reaktionsverhalten des 5-(4-Methoxyphenyl-hydroxy-methyl)-tetrazols 4 ($R=H, R'=C_6H_4OCH_3(4), X=OH$) einen ersten Anhaltspunkt für das intermediäre Auftreten von Tetrazafulvenen in solchen Fällen sehen. Das Carbinol gibt bei der Behandlung mit Thionylchlorid in 70-proz. Ausbeute ein halogenfreies Neutralprodukt, bei dem es sich um ein Dimeres des gesuchten Tetrazafulvens handelt (Analyse, Molgew. in Dimethylsulfoxid gef. 376, ber. 376.3), dessen UV-Spektrum (in Dioxan) dem des Ausgangstetrazols sehr ähnlich ist, weshalb wir es nach 6 formulieren. 6 entsteht auch aus dem Carbinol 4 ($R=H, R'=C_6H_4OCH_3(4), X=OH$) mit 73-proz. Schwefelsäure neben 4-Methoxyphenyl-acetylen.

+) Ein analoges Produkt hatte K.KOHL (Dissertation Univ.München 1957) aus 5-Chlormethyl-tetrazol erhalten und vermutet, daß es u.a. über 5-Methylen-tetrazol entstehen kann.

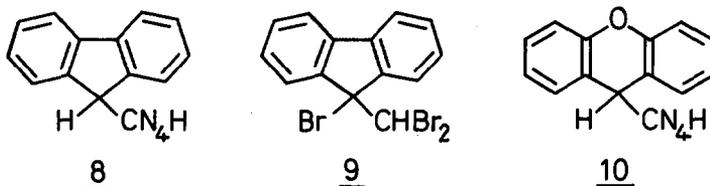


Es ist vorläufig nicht zu entscheiden ob 6 durch Dimerisierung des Tetrazafulvens (vgl. Grenzstruktur 5a) entsteht oder ob das Chlormethylderivat 4 ($\text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(4), \text{X}=\text{Cl}$) bzw. das entsprechende protonierte Tetrazafulven den Ringstickstoff eines zweiten Moleküls der Halogenmethylverbindung alkyliert oder ein Molekül Tetrazafulven zu 7 anlagert, worauf letzteres unter N-Alkylierung cyclisiert.

Eigenartig verläuft auch die Thermolyse von 6, das als 1,5-disubstituiertes Tetrazol betrachtet werden kann: Bei $230-240^{\circ}$ wird der gesamte Stickstoff abgespalten und man isoliert 4-Methoxyphenylacetylen. Dies könnte durch einen vorausgehenden Zerfall von 6 in zwei Mol des zugehörigen Tetrazafulvens erklärt werden, das sofort Stickstoff verliert. Es ist bekannt, daß 1,5-diarylsubstituierte Tetrazole bei der Thermolyse für gewöhnlich nur ein Mol Stickstoff abspalten und dabei Carbodiimide und Benzimidazole liefern ²⁾, wobei wahrscheinlich

Imidazide als Zwischenstufen auftreten, die nach Art eines Curtius-Abbaus zerfallen.

Beim Bromabbau von 5-(Fluorenyl-(9))-tetrazol 8 bleibt die Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts aus. Das stickstofffreie Bromierungsprodukt ist identisch mit dem von H. WIELAND und E. KRAUSE ³⁾ auf anderem Weg erhaltenen 9-Brom-9-(dibrom-methyl)-fluoren 9. Wir vermuten, daß auch beim Chlorabbau von 5-[(Xanthenyl-(9))]-tetrazol 10 zu einem Hexachlorderivat $C_{14}H_6Cl_6O$ das C-Skelett intakt bleibt, was aber erst sichergestellt werden muss.



Nach D. Y. CURTIN und W. H. RICHARDSON ⁴⁾ sowie C. R. HAUSER und D. L. LEDNICER ⁵⁾ wird bei der als α -Eliminierung betrachteten Halogenwasserstoffabspaltung aus 9-(Halogenmethyl)-fluorenen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bzw. mit Phenyllithium ebenfalls keine C-C-Umlagerung beobachtet. Die Struktur der Reaktionsprodukte legte die intermediäre Entstehung eines "Methylencarbens" nahe, wengleich auch ein Verlauf über ein Carbanion bzw. eine metallorganische Verbindung nicht ausgeschlossen erscheint.

Bei verschiedenen Dehydrohalogenierungsreaktionen von α -Halogen- β,β -diaryläthylenen, die unter Umlagerung Diarylacetylene geben, sind Carbene wohl sicher nicht beteiligt. Für die FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung hat A. A. BOTHNER-BY ⁶⁾

einen Synchronmechanismus vorgeschlagen, wobei nach G.KÖBRICH ⁷⁾ eine Wanderung des Arylrests mit dem bindenden Elektronenpaar zum anionischen Nachbarkohlenstoff anzunehmen ist.

Zwischen dem neuen Tetrazolabbau und den erwähnten Reaktionen besteht eine auffällige Parallelität bezüglich des Eintretens bzw. Ausbleibens der C-C-Umlagerung in Abhängigkeit vom Strukturtyp. Es ist deshalb naheliegend auch verwandte Chemismen zu vermuten. Allerdings können bei der Pyrolyse der Tetrazole des Typs 4 oder beim Halogenabbau solcher des Typs 1 und auch von 8 bzw. 10 irgendwelche anionischen Zwischenstufen nicht beteiligt sein.

LITERATUR

- 1) I.Kenner und E.Witham, J.chem.Soc (London) 97, 1960 (1910).
- 2) P.A.S.Smith und E.Leon, J.Amer.chem.Soc 80, 4647 (1958).
- 3) H.Wieland und E.Krause, Liebigs Ann.Chem. 443, 129 (1925).
- 4) D.Y.Curtin und W.H.Richardson, J.Amer.chem.Soc 81, 4719 (1959).
- 5) C.R.Hauser und D.L.Lednicer, J.org.Chem. 22, 1248 (1957).
- 6) A.A.Bothner-By, J.Amer.chem.Soc 77, 3293 (1955).
- 7) G.Köbrich, Angewandte Chemie 77, 75 (1965).