

ZUR ACYLIERUNG VON 5-ARYL-TETRAZOLEN; EIN DUPLIKATIONSVERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON POLYARYLEN*

J. SAUER, R. HUISGEN und H. J. STURM†

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

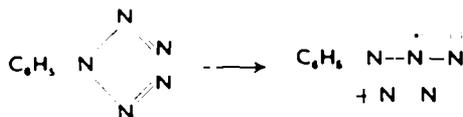
(Received 22 July 1960)

Zusammenfassung. 5-Substituierte 2-Acyl-tetrazole erleiden bei 60-110° eine Thermolyse unter Stickstoffaustritt. Die N-Acyl-nitrilimine als hypothetische Zwischenstufen schliessen den 1,3,4-Oxadiazolring mit sehr guter Ausbeute. Die abwechselnde Behandlung des 5-Phenyl-tetrazols mit *p*-Cyan-benzoylchlorid und mit Lithiumazid bietet ein elegantes Duplikationsverfahren zum Aufbau von Polyarylen mit alternierenden Benzol- und 1,3,4-Oxadiazolkernen. Vom Terephthalsäure-dinitril aus werden in 4 Reaktionsstufen neukernige Polyaryle erreicht. In der Lichtabsorption entspricht das 2,5-disubstituierte 1,3,4-Oxadiazol einer *p*-Phenylen-Einheit.

Abstract We have found that the thermolysis of 5-substituted 2-acyl-tetrazoles (I) at 60-110° leads to quantitative loss of nitrogen and formation of an N-acyl-nitrilimine (III) as a hypothetical intermediate. This immediately reacts via ring closure to form 1,3,4-oxadiazoles (IV) in excellent yields. By an elegant reaction series it is possible to form polyaryles with alternating phenyl and 1,3,4-oxadiazole rings by repeated reaction of 5-phenyltetrazole with *p*-cyano-benzoylchloride followed by treatment with lithium azide. Starting with terephthalonitrile polyaryles possessing 9 rings were synthesized in 4 steps. The ultra-violet absorption of the 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole systems resembles very closely the absorption curve of a *p*-disubstituted phenyl-group.

(A) Ringöffnungen in der Azol-Reihe

KONDENSIERTE aromatische Kohlenwasserstoffe gehören zu den temperaturbeständigsten organischen Verbindungen. Allerdings kann von einem allgemeinen Zusammenhang zwischen thermischer Beständigkeit und aromatischem Bindungssystem keine Rede sein. Die aufgrund thermochemischer Daten zweifellos aromatischen Aryl-pentazole bieten das andere Extrem; nach Huisgen und Ugi¹ beträgt die Halblebenszeit des Phenyl-pentazols in Methanol bei 0° nur 13 Min.



Tetrazol und seine Derivate sind dem Pentazol in der Temperaturbeständigkeit überlegen, erreichen aber bei weitem nicht die der Benzol-Abkömmlinge. Während

* Ringöffnungen der Azole, III; Mitt. II, R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, *Chem. Ber.* 93, 2106 (1960).

† Diplomarbeit H. J. Sturm, Universität München 1958; Dissertation, ebenda 1960.

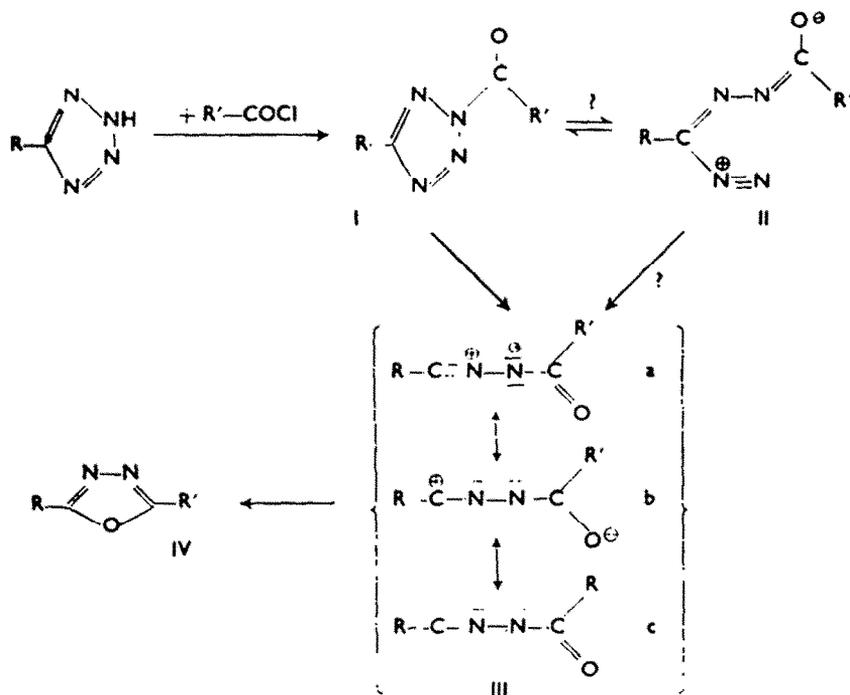
¹ R. Huisgen und I. Ugi, *Angew. Chem.* 68, 705 (1956); *Chem. Ber.* 90, 2915 (1957). Vgl. ferner I. Ugi und R. Huisgen, *Ibid.* 91, 531 (1958); I. Ugi, H. Perlinger und L. Behringer, *Ibid.* 91, 2324 (1958); *Ibid.* 92, 1864 (1959).

das 5-Phenyl-tetrazol am Schmelzpunkt (215°) Stickstoff freisetzt,² sind die Alkalisalze der Tetrazole viel stabiler. Immerhin konnte man aus Isomerisierungen in der Reihe des 5-Amino-tetrazols schliessen, dass schon bei 140° eine kleine Gleichgewichtskonzentration an offenkettigen Guanylaziden vorliegt.³

Man darf erwarten, dass die Öffnung aromatischer Ringe umso leichter erfolgt, je besser der Verlust an Bindungsenergie—dieser ist auch die aromatische Resonanzenergie zuzurechnen—schon im Übergangszustand kompensiert wird. Die Verfolgung dieses Gedankenganges führte zur Aufdeckung *neuer Ringöffnungen in der Azol-Reihe*, die zum Teil bereits bei recht niedriger Temperatur ablaufen.⁴ Wir fanden, dass sich an die Acylierung 5-substituierter Tetrazole mit Carbonsäure-chloriden oder-anhydriden schon bei 60–120°, je nach Substitution, eine Stickstoffentwicklung anschliesst; in sehr guten Ausbeuten wurden 2,5-disubstituierte 1,3,4-Oxadiazole isoliert.⁵

Kinetische Versuche kennzeichneten dabei die Acylierung der Tetrazol-Derivate in der Stellung 2 als rasche, vorgelagerte Reaktion; in günstigen Fällen liessen sich die Acyl-tetrazole (I) quantitativ isolieren.

Die aromatische Tetrazol-Mesomerie beansprucht das Elektronenpaar am N-2 in



I so stark, dass die Carbonamid-Mesomerie geschwächt erscheint. Eine hohe Aktivität der Acyl-tetrazole als Acylierungsmittel⁶ sowie sehr kurzwellige infrarote Carbonylschwingungen in I (1780–1800/cm)⁶ sind die Folge. Die Ringöffnung erfährt eine

² W. Lossen und F. Stätius, *Liebigs Ann.* **298**, 91 (1897).

³ W. G. Finnegan, R. A. Henry und E. Lieber, *J. Org. Chem.* **18**, 779 (1953); W. L. Garbrecht und R. M. Herbst, *Ibid.* **18**, 1269 (1953); R. A. Henry, W. G. Finnegan und E. Lieber, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 88 (1954); *Ibid.* **77**, 2264 (1955).

⁴ Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72**, 359 (1960).

⁵ R. Huisgen, J. Sauer und H. J. Sturm, *Angew. Chem.* **70**, 272 (1958); R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, *Chem. Ber.* **93**, im Druck (1960).

⁶ H. A. Staab, *Chem. Ber.* **89**, 1927 (1956).

mächtige Förderung durch den Gewinn an Carbonamid-Mesomerie. Ob sich die Sprengung des Tetrazolringes über den Diazoalkan-Abkömmling II als Zwischenstufe vollzieht oder ob der molekulare Stickstoff einstufig abgelöst wird, steht noch nicht fest. Aufgrund kinetischer Untersuchungen⁴ bevorzugen wir den Mehrzentrenprozess, der unmittelbar von I zu III führt und von der Freigabe der extrem grossen Bindungsenergie des N₂-Moleküls profitiert. Die hypothetische, aber zwangsläufige Zwischenstufe III ist ein N-Acyl-nitrilimin. Die Sextett-Grenzformeln IIIb und c charakterisieren den zentralen Kohlenstoff als elektrophil und legen den Weg der innermolekularen Stabilisierung durch erneuten Ringschluss zu IV nahe.

In über 50 Beispielen bewährte sich die Tetrazol-Acylierung als ebenso ergebnisreiche wie einfache Synthese von 1,3,4-Oxdiazol-Abkömmlingen.⁵ Die Alkyl- oder Arylreste im Tetrazol-Derivat und im Acylierungsmittel erwiesen sich in weiten Grenzen variationsfähig.

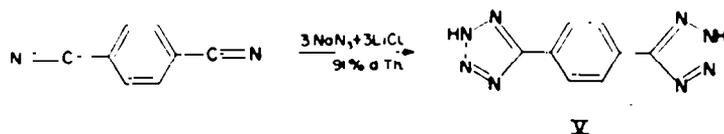
(B) Darstellung von Polyaromaten mit alternierender Folge von Benzol- und 1,3,4-Oxdiazolkernen

Die hohen Ausbeuten bei der acylierenden Ringöffnung 5-substituierter Tetrazole machten ein Duplikationsverfahren zur Synthese definierter Polyaryle aussichtsreich.

Die Reihen der *p*- und *m*-Polyphenyle finden sich bis zum *p*-Septiphenyl ($n = 7$) bzw. dem *m*-Sedeciphenyl ($n = 16$) erschlossen.^{7,8} Die meist nicht sonderlich ergebnisreichen Synthesen sind entweder speziell auf ein Glied der Reihe gerichtet oder sie liefern Gemische von Oligomeren. Zu den letzteren gehört etwa der Zerfall von Benzol-diazoniumsalz in Gegenwart von Ameisensäure und Kupferpulver, der zu Diphenyl bis *p*-Quinquephenyl führte.^{7a} Die Reduktion von *m*-Dibrombenzol mit Palladium und Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Kalilauge ergab *m*-Polyphenyle mit $n = 3-16$, die durch mühsame fraktionierte Kristallisation getrennt wurden.⁸

Kern⁹ bemühte sich in den letzten Jahren um Synthesen von *p*-Polyphenylen mit Methyl- und Methoxygruppen in definierter Stellung. Die Ullmann-Synthese, der Zerfall bifunktioneller Nitrosoacyl-arylamine und die lithiumorganische Synthese wurden als Reaktionsstufen herangezogen; die Folge von Jodierung und metallorganischer Synthese scheint ein Duplikationsverfahren zu ermöglichen.

Terephthalsäure-dinitril liess sich mit 3 Äquival. Lithiumazid in siedendem Glykol-monomethyläther wir berichteten jüngst über diese vorteilhafte Tetrazol-synthese⁶—glatt in 1,4-Di-[tetrazolyl(5)]-benzol (V) überführen.



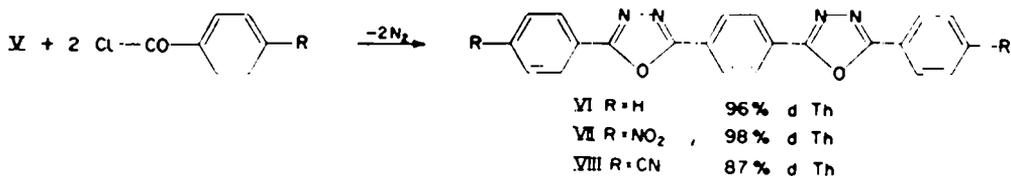
Bei der Einwirkung überschüssigen Benzoylchlorids auf die siedende Suspension von V in wasserfreiem Pyridin wurden glatt 2 Moläquivalente Stickstoff freigesetzt. Die Abscheidung der farblosen Kristalle des fünfkernigen Systems VI setzte schon vor der vollständigen Lösung von V ein. Das 1,4-Di-[2-phenyl-1,3,4-oxdiazolyl(5)]-

⁷ *p*-Polyphenyle: * O. Gerngross und M. Dunkel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 739 (1924); † R. Pummerer und K. Bittner, *Ibid.* **57**, 84 (1927); R. Pummerer und L. Seligsberger, *Ibid.* **64**, 2477 (1931); ‡ M. Busch und W. Weber⁸; § E. Müller und T. Töpel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72**, 273 (1939).

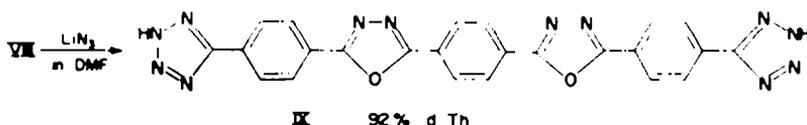
⁸ *m*-Polyphenyle: M. Busch und W. Weber, *J. Prakt. Chem.* [2] **146**, 1 (1936).

⁹ W. Kern, M. Seibel und H. O. Wirth, *Makromol. Chem.* **29**, 164 (1959); W. Kern, H. W. Ebersbach und I. Ziegler, *Ibid.* **31**, 154 (1959); W. Kern, W. Gruber und H. O. Wirth, *Ibid.* **37**, 198 (1960).

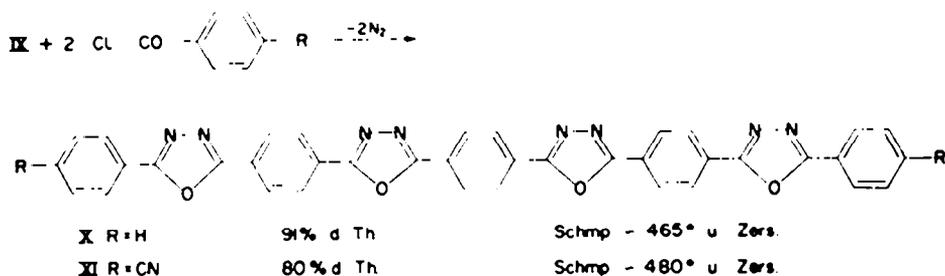
benzol (VI) wurde auch durch Cyclisierung des Bis-1,2-diaroyl-hydrazins erhalten.¹⁰ Die aus V mit *p*-Nitrobenzoylchlorid zugängliche Dinitro-Verbindung VII ist noch weniger löslich als VI; aus siedendem Nitrobenzol konnten die gelben Blättchen von VII mit Schmp. 405–406° umgelöst werden.



Das mit *p*-Cyan-benzoylchlorid aus V analog gewonnene Penta-aryl VIII mit seinen endständigen Nitrilgruppen bietet wieder Gelegenheit zur Angliederung zweier neuer Tetrazolringe. Die Umsetzung mit Lithiumazid gelang in Dimethylformamid in der Siedehitze. Das Auftreten der für Tetrazole charakteristischen assoziierten NH-Valenzschwingung und das Fehlen der Nitrilschwingung sprachen für einen vollständigen Ablauf zum heptacyclischen System IX.



Trotz der geringen Löslichkeit setzte sich IX mit überschüssigem Benzoylchlorid bzw. *p*-Cyan-benzoylchlorid in siedendem Pyridin zu den neunkernigen Polyarylen X und XI um. Die Stickstoffentwicklung entsprach nämlich mit 2 Moläquival. der Erwartung. Die Schwerlöslichkeit verhinderte ein Umkristallisieren, jedoch gab das



mit Lösungsmitteln ausgekochte X richtige Analysenwerte. Das neunkernige Dinitril XI entsprach mit seiner Nitrilbande bei 2230/cm im IR-Spektrum weitgehend dem fünf-kernigen Dinitril VIII (Fig. 1). Das Gebiet der aromatischen CH-Waggingschwingungen beansprucht übrigens besondere Aufmerksamkeit. Die Bande des 1,4-d-substituierten Benzolkerns findet sich bei 855 bzw. 856/cm kurzweilig verschoben, wofür wohl die Elektronenanziehung seitens Cyanogruppen und Oxdiazolkernen verantwortlich ist. Die beiden Banden oberhalb 700/cm treten schon bei Diaryl-oxdiazolen auf; ihre Herkunft ist noch unklar.

¹⁰ F. N. Hayes, B. S. Rogers und D. G. Ott, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1850 (1955).

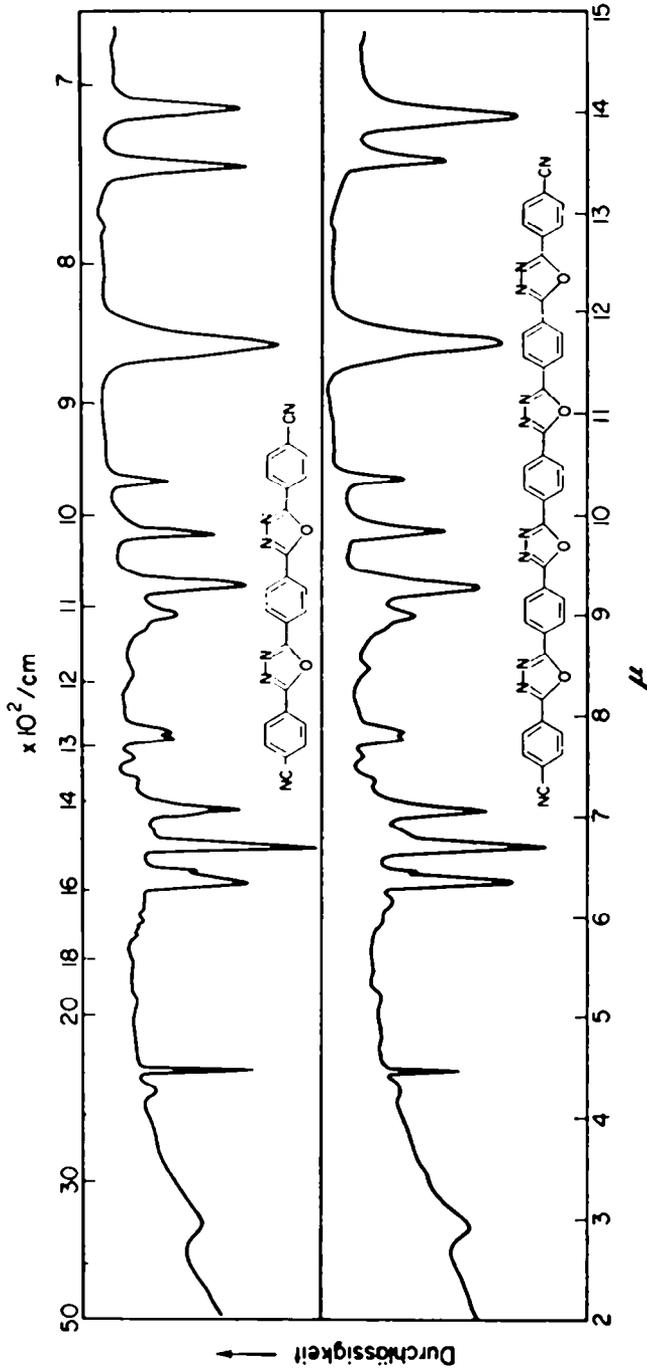
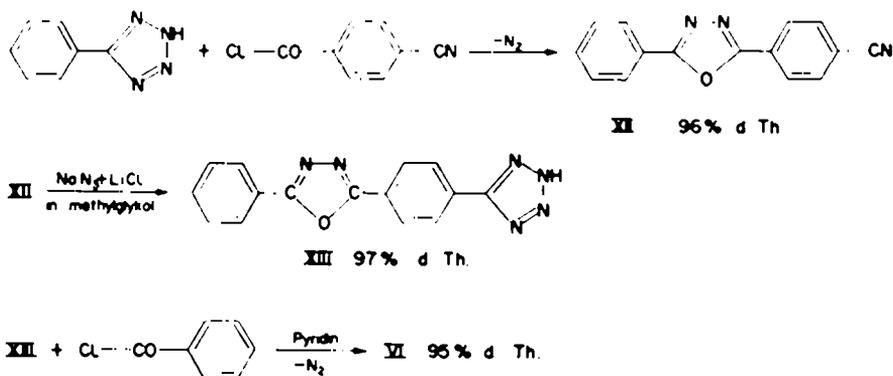


FIG. 1. IR-Spektren der fünf- und neunkernigen Dimitrile VIII und XI (KBr-Presslinge, Leitz-Spektrophotometer).

In vier Reaktionsstufen—bei jedem Schritt werden zwei neue aromatische Kerne angegliedert— wurde somit vom Terephthaldinitril aus die nonacyclische Verbindung XI aufgebaut. Ein auch bezüglich der Ausbeuten ähnlich leistungsfähiges Duplikationsprinzip zur Synthese von Polyarylen findet sich nicht beschrieben. Die Gitterenergie, die zu einem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt gegen 480° führt, hat allerdings in XI ein solches Ausmass erreicht, dass kein Lösungsmittel für die erneute Umsetzung der Nitrilgruppen mit Lithiumazid gefunden wurde.

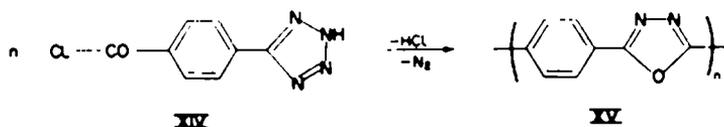
Durch Einbau von Methyl- oder Alkoxygruppen hoffen wir, das Duplikationsverfahren zur Synthese wesentlich höhermolekularer, definierter Polyaryle mit abwechselnden Benzol- und Oxidiazolkernen weiterführen zu können. Kern⁹ hat in der Polyphenyl-Reihe die starke Zunahme der Löslichkeit durch Methyl- und Methoxygruppen aufgezeigt. Die höheren Oligomeren von XI sollten gute Modelle zum vergleichenden Studium physikalischer Eigenschaften abgeben.

Auch der einseitige Aufbau von Polyarylen, von 5-Phenyltetrazol und *p*-Cyanbenzoylchlorid ausgehend, liess sich mit sehr guten Ausbeuten verwirklichen. Das folgende Reaktionsschema bedarf keines Kommentars.



Dem Nachteil der Angliederung von nur einem Ring pro Reaktionsschritt steht der Vorteil grösserer struktureller Variation gegenüber. Man gelangt hier auch zu Polyarylen mit gerader Zahl aromatischer Kerne; die Möglichkeit der Bereitung grosser Ringe erscheint prüfenswert.

4-[Tetrazolyl-(5)]-benzoylchlorid (XIV) enthält die beiden zum Oxidiazol-Ringschluss erforderlichen Funktionen in der gleichen Molekel. Die erwartete intermolekulare Wechselwirkung zum Oligo- und Polymeren-Gemisch kam in siedendem Xylol



zustande. Unter Chlorwasserstoff- und Stickstoffabspaltung entstand ein hellbraunes, mikrokristallines Pulver, dessen IR-Spektrum dem der definierten Oligomeren, z.B. X, ähnlich ist. Wir vermuten, dass es sich um ein Gemisch der Polyaryle XV handelt; die nähere Bearbeitung steht noch aus.

(C) Die Lichtabsorption von Polyaromaten mit alternierenden Benzol- und Oxdiazolkernen

Die Konjugation in *p*-Polyphenylen löst mit steigender Kernzahl ($n = 2-6$) eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande aus;¹¹ wie bei Polyenen konvergieren die Bandenmaxima. In der *m*-Polyphenyl-Reihe sollte die Unmöglichkeit chinoider Grenzformeln die Koppelung der π -Systeme drastisch einschränken.

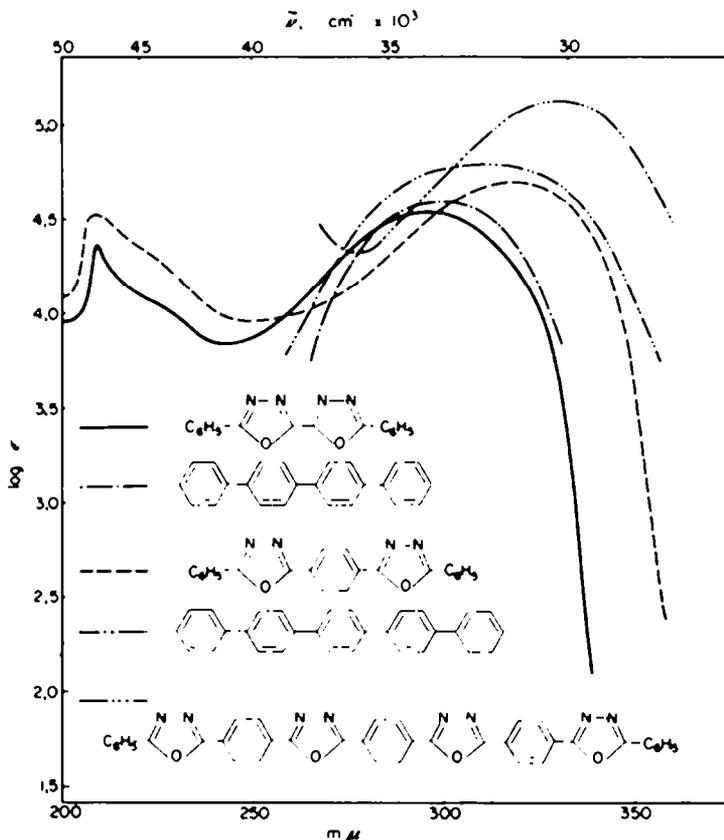
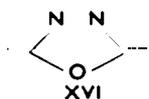


FIG. 2. Ultraviolettspektren des Bis-[2-phenyl-1,3,4-oxdiazolyls-(5)] (in Dioxan), der Polyaryle VI (in Dioxan) und X (in Dimethylformamid) sowie des Quater- und Quinquiphenyls¹¹ (in Chloroform). Die Extinktion von X wurde willkürlich festgelegt.

Tatsächlich fanden Gillam und Hey¹¹ das langwellige Absorptionsmaximum lagekonstant von $n = 2-16$; bei den höheren Gliedern setzt sich die Extinktion additiv aus der der Biphenyl-Bausteine zusammen.

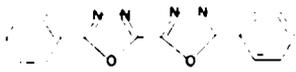
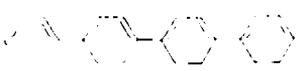


Über Grenzformeln des Typs XVI sollte der 1,3,4-Oxdiazolkern zur Leitung der

¹¹ A. E. Gillam und D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1170 (1939). Zur Theorie vgl. J. N. Murrell und H. C. Longuet-Higgins, *Ibid.* 2552 (1955).

TABELLE 1. LANGWELIGE ABSORPTIONSMAXIMA VON *p*-POLYPHENYLEN UND POLYARYLEN MIT ALTERNIERENDEN BENZOL- UND HETEROCYCLISCHEN RINGEN

Lösungsmittel: a Äthanol, b -- Hexan, c Dioxan, d -- Chloroform, e Dimethylformamid

| Chemical Structure | λ_{max} (μ) | log ϵ | Medium |
|---|----------------------------------|----------------|--------|
|  | 280 | 4,44 | a |
|  | 276 | 4,44 | b |
|  | 298 | 4,54 | c |
|  | 300 | 4,59 | d |
|  | 32,5 | 4,69 | e |
|  | 340 | 4,80 | d |
|  | 336 | 4,66 | e |
|  | 339 | 4,71 | e |
|  | 327,5 | | e |

Konjugation befähigt sein. Im Einklang damit findet man in der Reihe der Polyphenyl-oxdiazole mit steigender Zahl der aromatischen Reste eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden. Dass die Maxima sogar zahlenmässig denen der Polyphenyle nahekommen, ist überraschend. Das 2,5-disubstituierte 1,3,4-Oxdiazolsystem entspricht somit in der Lichtabsorption der *p*-Phenyleneinheit.

Die spektrale Ähnlichkeit von 2-Phenyl- und 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxdiazol mit Biphenyl und Terphenyl wurde schon in der Mitteil. I beschrieben.⁵ Die Fig. 2 illustriert die gleiche Beziehung für die vier- und fünfkernigen Systeme. Die Tabelle 1 bietet die Bandenmaxima mit ihren Extinktionen. Das *p*-Noviphenyl als Gegenstück zum

neukernigen System X, dessen Lichtabsorption wegen der geringen Löslichkeit nur qualitativ aufgenommen werden konnte, ist unbekannt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Versuche zur doppelseitigen Duplikation

Terephthalsäure-dinitril. Terephthalsäure wurde in warmem wässrigen Ammoniak gelöst und zur Trockne eingengt. Das kristalline Diammonium-terephthalat wurde bei 120–130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die innig verriebene Mischung von 31.2 g des Diammonium-salzes mit 120 g Phosphorpentoxyd wurde im Schwertkolben im Wasserstrahlvakuum mit freier Flamme erhitzt; unter Verfärbung und Aufblähen verflüssigte sich das Gemisch. Das Sublimat und rasch erstarrende Destillat wurden fein gepulvert und mit warmem wässrigen Ammoniak mehrmals zur Entfernung saurer Anteile digeriert. Das zurückbleibende, bei 218–220° schmelzende Terephthal-dinitril war für die weitere Umsetzung genügend rein (Lit.¹² 223). Ausbeute: 9.8 g (49% d.Th.).

1,4-Di-[tetrazolyl-(5)]-benzol (V). 42 g Terephthalsäure-dinitril (0.32 Mol) wurden mit 65 g Natriumazid (1.0 Mol) und 42.5 g Lithiumchlorid (1.0 Mol) in 400 cc Glykol-monomethyläther 172 Stdn unter Rückfluss gekocht. Nach Eingießen in 600 cc Wasser wurde von etwas Ungelöstem abfiltriert und mit 200 cc halbkonz. Salzsäure angesäuert (Abzug!). Das kristalline Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak. über Phosphorpentoxyd getrocknet: 64 g (91% d.Th.) mit Schmp. 296–297° unter Zersetzung. Das reine farblose V zeigte nach Umlösen aus Dimethylformamid den Zersetzungspunkt bei 304° (Lit.¹³ 300). Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) bietet im Bereich der NH-Valenzschwingung eine breite, gegliederte Bande, die auf das Nebeneinander verschiedener H-Brückentypen im Kristall weist.¹⁴ Charakteristische Banden liegen bei 705, 734 und 854/cm.

$C_8H_6N_8$ (214.2) Ber. C 44.86 H 2.82

Gef. C 44.71 H 2.99

1,4-Di-[2-phenyl-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol (VI). 0.64 g V wurden in 15 cc wasserfreiem Pyridin mit 1.7 cc Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Innerhalb von einer Stde. wurden 1.98 Moläquival. Stickstoff freigesetzt. Nach Erkalten wurde zur Hydrolyse des Säurechlorids mit einigen Tropfen Wasser versetzt und nach 10 Min. in Wasser eingegossen. Absaugen, Auswaschen und Trocknen führte zu 1.05 g farblosem Produkt mit Schmp. 320.5–322.2° (96% d.Th.). Aus Dimethylformamid kamen bei 322–322.5° schmelzende Nadeln. (Lit.¹⁰ 308–309).

$C_{11}H_{11}N_4O_2$ (366.4) Ber. C 72.12 H 3.86 N 15.29

Gef. C 72.31 H 4.05 N 15.03

1,4-Di-[2-(p-nitrophenyl)-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol (VII). Bei der analogen Umsetzung von 0.64 g V mit 1.9 g p-Nitro-benzoyl-chlorid begann schon in der Siedehitze die Kristallisation des Produkts. Die übliche Aufarbeitung gab 1.34 g VII (98% d.Th.) als blassgelbes Kristallpulver, welches den gleichen Schmp. 405–406° zeigte wie die zarten Blättchen, die beim Umlösen aus siedendem Nitrobenzol erhalten wurden.

$C_{11}H_{11}N_4O_4$ (456.4) Ber. C 57.89 H 2.65

Gef. C 57.57 H 2.71

1,4-Di-[2-(p-cyano-phenyl)-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol (VIII). 21.4 g V (100 mMol) wurden mit 33.1 g p-Cyan-benzoyl-chlorid¹⁵ (200 mMol, Schmp. 68–70°, Sdp. 143/20 Torr) in 150 cc wasserfreiem Pyridin rückflussgekocht. Nach 2 Std. erreichte die Stickstoff-Freisetzung mit nahezu 5 l den

¹² F. Kaufler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 1577 (1901).

¹³ W. G. Finnegan, R. A. Henry und R. Lofquist, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3908 (1958).

¹⁴ Vgl. W. Otting, *Chem. Ber.* **89**, 2887 (1956).

¹⁵ J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery und A. D. H. Self, *J. Chem. Soc.* 103, 115 (1952) geben Schmp. 65° an.

theoret. Wert. Es wurde in 2 l Wasser eingegossen, abgesaugt, gründlich ausgewaschen und getrocknet: 36.1 g VIII (87% d.Th.). Eine aus Benzotrinitril umkristallisierte, farblose Probe mit Schmp. 395° wurde analysiert. Die CN-Valenzschwingung findet sich im IR-Spektrum des KBr-Presslings bei 2240/cm. Andere starke Banden bei 712, 743, 857, 966, 1018, 1075, 1110, 1413, 1496 und 1572/cm.

$C_{11}H_{12}N_4O_2$ (416.4) Ber. C 69.22 H 2.91 N 20.18
Gef. C 68.93 H 3.29 N 20.32.

1,4-Di-[2-methyl-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol. 0.64 g V entwickelten in 15 cc siedendem Acetanhydrid rasch 2 Äquival. Stickstoff. Beim Erkalten schieden sich farbl. Prismen aus, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurden: 0.65 g (90% d.Th.) vom Schmp. 261-262°. Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. nur unwesentlich auf 262-263°.

$C_{11}H_{14}N_4O_2$ (242.2) Ber. C 59.50 H 4.17 N 23.13
Gef. C 59.56 H 4.23 N 23.29

1,4-Di-[2-(p-[tetrazolyl-(5)]-phenyl)-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol (IX). 25.0 g Dinitril VIII wurden mit 14.5 g 80-proz. Lithiumazid in 600 cc Dimethylformamid 240 Stdn. am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Di-tetrazol IX, das sich nach Eingießen in 2 l Wasser und Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure voluminös ausschied, war schwer von Wasser zu befreien: Nach Absaugen und zweimaligem Auskochen mit viel Wasser wurde es bei 150°/15 Torr getrocknet: 27.7 g (92% d.Th.). Das Umkristallisieren gelang durch Hülsenextraktion mit siedendem Pyridin; das farbl. Präparat zersetzte sich gegen 390°. Neben der starken und breiten NH-Bande zeigt das IR-Spektrum (KBr-Pressling) kräftige Banden bei 711, 726, 850, 992, 1074, 1416, 1440, 1486, 1574 und 1640/cm.

$C_{21}H_{14}N_{11}O_2$ (502.5) Ber. C 57.36 H 2.80
Gef. C 56.97 H 3.33.

1,4-Di-[2-(p-[2-phenyl-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-phenyl)-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol (X): Die Suspension von 2.01 g IX in 20 cc siedendem Pyridin reagierte recht glatt mit 1.5 cc Benzoylchlorid. Innerhalb weniger Stdn. wurden 194 cc, d.s. 1.97 Moläquival., Stickstoff entwickelt. Das blassbraungelbe kristalline Produkt (2.38 g entsprechen 91% d.Th.) war in allen Solventien unlöslich und zeigte Zersetzungspunkt gegen 465°. Ein mit Dimethylformamid und mit Pyridin ausgekochtes und sorgfältig getrocknetes Präparat wurde analysiert.

$C_{35}H_{21}N_8O_4$ (654.6) Ber. C 69.72 H 3.39
Gef. C 69.52 H 3.69

Im CH-Wagging-Gebiet des IR-Spektrums gehen die Banden bei 685 und 718/cm vielleicht auf die monosubstituierten, die bei 855/cm auf die disubstituierten Benzolkern zurück.

Neukerniges Dinitril XI. Auch bei der Umsetzung von 2.01 g IX mit 1.35 g *p*-Cyan-benzoylchlorid in 20 cc siedendem Pyridin bot die Stickstoffentwicklung ein Mass für den vollständigen Ablauf; die Reaktion vollzog sich in der Suspension. Das zu 80% d.Th. (2.25 g) erhaltene, schwach gefärbte Dinitril war so schwerlöslich, dass das Umkristallisieren scheiterte; die Substanz war nicht analysenrein zu erhalten. Das IR-Spektrum ist frei von NH-Schwingungen; die Nitrilbande liegt bei 2240/cm.

Versuche zur einseitigen Verlängerung der Polyaryl-Kette

2-Phenyl-5-[p-cyano-phenyl]-1,3,4-oxdiazol (XII). Unter den früher beschriebenen Bedingungen⁴ brachten wir 3.5 mMol 5-Phenyl-tetrazol mit 5.0 mMol *p*-Cyan-benzoylchlorid zur Reaktion. Das zu 96% d.Th. erhaltene XII kam aus Äthanol in farbl. Nadeln mit Schmp. 191-191.5°. Das IR-Presslingsspektrum zeigt die Nitrilbande bei 2226/cm; die Bandenfolge zunehmender Intensität bei 965, 1018 und 1071/cm findet sich bei allen 2,5-disubstituierten Oxdiazolen. Die CH-Wagging-schwingung des *p*-disubstituierten Benzolkerns ist aufgespalten: 856 und 871/cm. Weitere starke Banden liegen bei 685, 708, 739 und 778/cm.

$C_{15}H_9N_3O$ (247.2) Ber. C 72.87 H 3.67
Gef. C 72.62 H 3.67.

1-[2-Phenyl-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-4-[tetrazolyl-(5)]-benzol (XIII). 2.49 g XII (10 mMol) wurden mit 1.68 g Natriumazid und 1.22 g Lithiumchlorid in 20 cc Methylglykol 130 Stdn. rückflussgekocht. Die übliche Aufarbeitung gab 2.80 g XIII (97% d.Th.); aus Methanol kristallisierten feine farbl. Nadeln, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{15}H_{10}N_4O$ (290.3) Ber. C 62.06 H 3.48 N 28.95

Gef. C 62.00 H 3.60 N 28.70

1,4-Di-[2-phenyl-1,3,4-oxdiazolyl-(5)]-benzol (VI). 0.74 g XIII wurden mit 1 cc Benzoylchlorid in 20 ccm Pyridin wie oben umgesetzt (69 cc N_2 , 1.08 Moläquival.): 0.89 g VI (95% d.Th.) vom Schmp. 312°. Umlösen aus Dioxan steigerte den Schmp. auf 322°. Mischschmp. und IR-Spektrum erwiesen die Identität mit dem Produkt aus V und 2 Benzoylchlorid (S. 249).

Thermolyse des 4-[Tetrazolyl-(5)]-benzoylchlorids (XIV)

1.90 g 5-[*p*-Carboxy-phenyl]-tetrazol⁸ (10 mMol) wurden mit 10 mMol Thionylchlorid in 20 cc trockenem Xylol 4 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Das bis zum Schluss heterogene System wurde im Vak. vom Solvens befreit. Dem hellbraunen Rückstand liessen sich mit siedender 2n Natronlauge 0.84 g des eingesetzten Tetrazolderivats entziehen. Der alkaliunlösliche Anteil (0.89 g) entsprach in der Schwerlöslichkeit der Verbindung X; oberhalb 390° färbt sich das Produkt dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen. Das IR-Spektrum zeigte schwache NH-, OH- und Carbonyl-Absorption; starke Banden bei 720 und 854/cm, schwache Bande bei 794/cm.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den European Research Associates (Director Dr. R. H. Gillette), Brüssel, sei für die Förderung der Untersuchung aufrichtig gedankt. Für die Messung der UV-Spektren danken wir Herrn H. Huber an unserem Institut.