

### 38. Julius v. Braun† und Walter Rudolph: Synthesen in der Tetrazol-Reihe (II. Mitteil.\*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

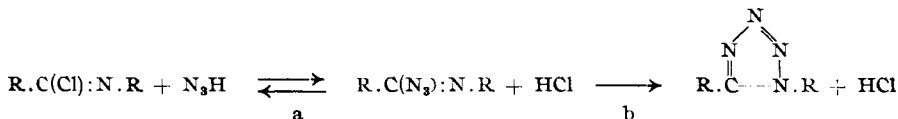
(Eingegangen am 11. November 1940.)

Die wohl zahlreichsten Synthesen im Gebiete der Abkömmlinge des Tetrazolringes gehen bekanntlich aus von der Gruppierung I, die sich — ohne vorhergehende Isolierung — in II umlagert:



Zu solchen Synthesen gehört auch die im Jahre 1909 von G. Schroeter<sup>1)</sup> durchgeführte Umformung von Benzanilidimidchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  in 1.5-Diphenyl-tetrazol durch Erwärmen mit Na-Azid in Amyläther, wobei das Azid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}_3)\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  zweifellos als nicht isoliertes Zwischenprodukt entsteht. Die Reaktion ist aber leider nur wenig verallgemeinerungsfähig: sie läßt sich nicht durchführen bei Imidchloriden  $\text{R}_{\text{ar}}\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{R}_{\text{ac}}$ , die in der Wärme zu leicht in  $\text{R}_{\text{ar}}\cdot\text{CN}$  und  $\text{Cl}\cdot\text{R}_{\text{ac}}$  zerfallen und sie versagt auch merkwürdigerweise bei vielen Derivaten des Benzanilidimidchlorids, die, wie z. B. seine Nitroderivate, Beobachtungen zufolge, die wir in den letzten Jahren gemacht haben, sich dem Na-Azid gegenüber völlig widerstandsfähig verhalten.

Wir legten uns unter diesen Umständen die Frage vor, ob man das Ziel nicht vielleicht durch Anwendung einer Lösung der freien Stickstoffwasserstoffsäure in einem organischen Lösungsmittel würde erreichen können: Wohl war vorauszusehen, daß Reaktion a zu einem Gleichgewicht zwischen den zwei Ausgangsstoffen und den zwei Reaktionsprodukten führen würde, aber es war zu erwarten, daß die leichte Selbstveränderung des Azids zum Tetrazolkörper dieses Gleichgewicht dauernd stören und so die Reaktion von links nach rechts treiben würde.



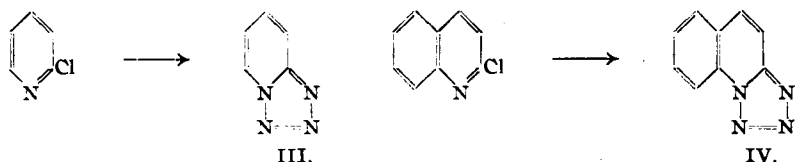
Mit diesen Erwartungen stimmten unsere Versuche voll und ganz; im Gebiete der doppelseitig aromatisch substituierten Imidchloride zeigte sich, daß die Homogenität der Lösung des Chlorids und der  $\text{N}_3\text{H}$ <sup>2)</sup> für die Reaktion von großem Vorteil ist, daß Imidchloride, die sich mit  $\text{NaN}_3$  selbst beim Kochen nicht umsetzen, es hier schon bei tieferer Temperatur leicht tun, im Gebiete der fettaromatischen  $\text{R}_{\text{ar}}\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{R}_{\text{ac}}$ , daß die Möglichkeit

\*) I. Mitteil.: B. 65, 1677 [1932].

<sup>1)</sup> B. 42, 3360 [1909].

<sup>2)</sup> Bei in Benzol und Chloroform schwer löslichen Imidchloriden kann man auch  $\text{POCl}_3$  als Lösungsmittel verwenden.

bei tiefer Temperatur zu bleiben, hier auch eine Umsetzung ermöglicht. Das gilt aber nur, wenn  $R_{ac}$  einen niederen Rest bedeutet. Geht man mit der Kettenlänge in die Höhe, so zeigt sich ein unerwarteter Widerstand, so daß die Octylverbindung  $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_8H_{17}$  nur sehr teilweise, die Heptadecylverbindung  $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_{17}H_{35}$  überhaupt nicht mehr mit  $N_3H$  reagiert. Wir sind uns nicht im klaren, was die Ursache dieser Erscheinung ist. Eine „sterische Hinderung“ im üblichen Sinne des Wortes dürfte es nicht sein, da es sich um unverzweigte normale Ketten handelt; aber auch eine das Molekül schwerfällig machende „Massenwirkung“ ist es nicht, da z. B. das zur Prüfung dieser Frage dargestellte Imidchlorid  $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot \text{Benzol}$  ganz normal mit  $N_3H$  reagiert. Wir müssen die Klärung dieser Frage weiteren Versuchen überlassen und möchten nur noch bemerken, daß die Wirkung der freien  $N_3H$  sich auch auf Verbindungen mit cyclisch gebundener Gruppe  $-C(Cl):N$  erstreckt, die nur formal den Imidchloriden zuzuzählen sind. 2-Chlor-pyridin und 2-Chlor-chinolin gehen mit  $N_3H$ , nicht aber mit  $N_3Na$ , in das Benzoisotetrazol(III)<sup>3)</sup> bzw. Naphthtetrazol(IV)<sup>4)</sup> über, die bis jetzt nur auf umständlicherem Wege (über die 2-Hydrazine)



gewonnen worden sind, und dasselbe gilt für verschiedene Vertreter der Purin-Reihe mit den Gruppen  $\cdot C(Cl):N \cdot$ , über die bei späterer Gelegenheit berichtet werden soll.

Die bekannte große Widerstandsfähigkeit des Tetrazolkerns gegenüber chemischen Einflüssen ließ erwarten, daß man mit seinen aromatisch in 5 oder in 5 und 1 substituierten Derivaten eine größere Anzahl von für die aromatische Chemie typischen Umformungen würde vornehmen können. Solche Umformungen sind, bis auf die Nitrierung des 5-Phenyl-tetrazols<sup>5)</sup> bisher wohl kaum durchgeführt worden. Wir haben sie daher in einer Reihe orientierender Versuche etwas näher untersucht und stellten folgendes fest:

1) Für die Friedel-Craftssche Reaktion und ebenso für die im rein aromatischen Gebiet so fruchtbare Reaktion mit Formaldehyd und Salzsäure eignen sich Tetrazole  $R_{ar} \cdot CN_4 \cdot R_{ar}$  und  $R_{ar} \cdot CN_4 \cdot R_{ac}$  nicht.

2) Die Nitrierung ist bei beiden Klassen gut durchführbar und liefert z. B. aus dem Diphenyltetrazol  $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot C_6H_5$  die *p,p'*-Dinitroverbindung  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus dem Phenylbutyltetrazol  $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot C_4H_9$  die *p*-Nitroverbindung  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN_4 \cdot C_4H_9$ .

3) Die Sulfurierung erfaßt vor allem den in 1 stehenden aromatischen Rest:  $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot C_6H_5$  kann gut in die Sulfonsäure  $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot \text{Benzol} \cdot SO_3H$  verwandelt werden, deren Konstitution wir auf synthetischem Wege ermittelten.

<sup>3)</sup> Fargher u. Furness, Journ. chem. Soc. London **1915**, 688.

<sup>4)</sup> Marckwald u. Meyer, B. **33**, 1885 [1900].

<sup>5)</sup> Freund u. Paradies, B. **34**, 3110 [1901].

4) Gegen Bromierung sind die aromatischen Reste und die in 1 befindlichen Alkylreste widerstandsfähig; das hat zur Folge, daß man eine an einem aromatischen Rest befindliche  $\text{CH}_3$ -Gruppe z. B. in  $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{CH}_3$  wie im Toluol bei höherer Temperatur bromieren kann.

5) Der oxydative Abbau von in aromatischen Kernen befindlichen Alkylresten findet, wie zu erwarten war, glatt statt:  $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  kann bequem zu  $(p) \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ,  $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  zu  $(p)\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$   $(p)$  abgebaut werden.

Wir glauben, daß mit diesen verschiedenen, die Bildung und das Verhalten der Tetrazolverbindungen betreffenden Beobachtungen ein Material zugänglich gemacht worden ist, das nach manchen Richtungen erlauben wird, die Chemie dieses heterocyclischen Ringkörpers weiter auszubauen.

### Beschreibung der Versuche<sup>6)</sup>.

Wenn man Benzanilidimidchlorid in wenig Chloroform löst und mit einer 10-proz. Chloroform-Lösung von  $\text{N}_3\text{H}$  (1.1 Mol.) versetzt, so beginnt sehr bald unter schwacher Erwärmung eine Entwicklung von  $\text{HCl}$ , die schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit zu Ende geht. Zur Sicherheit erwärmt man noch kurz auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt in fast theoretischer Ausbeute das 1,5-Diphenyl-tetrazol, das zur Reinigung bloß eines einmaligen Umkrystallisierens bedarf. Wir möchten bemerken, daß wir uns sowohl hier als auch bei einigen der nachfolgend beschriebenen Imidchloride bemüht haben, durch Arbeiten bei  $0^\circ$  das Azid-Zwischenprodukt der Reaktion zu fassen, daß wir aber stets gleich zum Tetrazol-Körper kamen.

1-Phenyl-5-*p*-tolyl-tetrazol entsteht in ganz ähnlicher Weise und krystallisiert aus A. in prachtvollen langen Nadeln vom Schmp.  $136^\circ$ .

0.1182 g Subst.: 24.50 ccm N ( $20^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Ber. N 23.72. Gef. N 23.99.

Es bildet sich etwas langsamer, als die Diphenyl-Verbindung; das gilt auch für das isomere 1-*p*-Tolyl-5-phenyl-tetrazol vom Schmp.  $132^\circ$  (Ber. N 23.72. Gef. N 23.84) und das 1,5-Di-*p*-tolyl-tetrazol, das bei  $148^\circ$  schmilzt ( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ . Ber. N 22.40. Gef. N 22.52); noch mehr gilt es für das 1-Phenyl-5-*o*-tolyl-tetrazol und das 1,5-Di-*o*-tolyl-tetrazol, die wir durch 12stdg. Erwärmen der zugehörigen Imidchloride mit Chloroform-Lösung von  $\text{N}_3\text{H}$  in der Wasserbadkanone zu gewinnen suchten, aber noch nicht in ganz reiner Form erhalten haben.

Viel weniger macht sich der Einfluß der *ortho*-Substitution bei den Nitroderivaten bemerkbar, wo wir bei der Darstellung der 1-Phenyl-5-nitrophenyl-tetrazole in der *o*-, *m*- und *p*-Reihe gleichförmig durch Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur, dann 5stdg. Erwärmen auf  $40^\circ$  zum Ziele kamen. Die 1-Phenyl-5-*o*-nitro-Verbindung schmilzt bei  $168^\circ$  ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$ . Ber. N 26.20. Gef. N 26.36), die *m*-Nitro-Verbindung bei  $156^\circ$  (Ber. N 26.20. Gef. N 26.25) die *p*-Verbindung bei  $178^\circ$  (Ber. N 26.20. Gef. N 26.36), während die zwei isomeren aus Benzoyl-*o*-nitro- und Benzoyl-*m*-nitroanilin zu gewinnenden Verbindungen die folgenden Schmelzpunkte zeigen: Das 1-*o*-Nitrophenyl-5-phenyl-tetrazol eben-

<sup>6)</sup> Z. Tl. mitbearbeitet von Dr. Robert Michaelis.

falls bei 168° (Ber. N 26.20. Gef. N 26.18) und das 1-*m*-Nitrophenylprodukt bei 133° (Ber. N 26.20. Gef. N 26.27).

Von den Dinitroderivaten des 1,5-Diphenyl-tetrazols, die wir hauptsächlich mit Rücksicht auf die Nitrierung des Diphenyltetrazols (vergl. S. 271) näher untersuchten, schmilzt die 1-*p*-Nitrophenyl-5-*p*-nitrophenyl-Verbindung bei 262° ( $C_{13}H_8O_4N_6$ , Ber. N 26.92. Gef. N 26.88), die 1-*m*-Nitrophenyl-5-*m*-nitrophenyl-Verbindung bei 244° (Ber. N 26.92. Gef. N 26.85) und die etwas langsamer sich bildende *o,o'*-Dinitro-Verbindung bei 209° (Ber. N 26.92. Gef. 26.58). Der Schmp. des Tetrazols aus *p*-Nitrobenzoyl-*m*-nitranilin (1-*m*-Nitrophenyl-5-*p*-nitrophenyl-tetrazol) liegt bei 170°, der Schmp. des Tetrazols aus 2,4-Dinitro-benzanilid bei 164° (Ber. C 50.00, H 2.56. Gef. C 50.19, H 2.56), der des Tetrazols aus 3,5-Dinitro-benzanilid dagegen viel höher, bei 208° (Ber. N 26.92. Gef. N 26.71).

*N*-Methyl-benzimidchlorid  $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot CH_3$  und  $N_3H$  liefern, nachdem sie in  $CHCl_3$ -Lösung einen Tag bei Raumtemperatur gestanden haben, nach dem Eindunsten eine etwas klebrige Krystallmasse, die — da sich beim Destillieren zeigte, daß sie noch nicht ganz einheitlich ist —, am besten 2-mal hintereinander aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Die nach dem ersten Umkrystallisieren erhaltene farblose Krystallabscheidung schmilzt bei 93° und enthält noch etwas zu wenig Stickstoff. Das zweite Umkrystallisieren erhöht den Schmp. auf 102—103° und ergibt ein ganz reines Produkt.

0.0276 g Subst.: 8.39 ccm N (18°, 746 mm).

$C_8H_8N_4$ , Ber. N 35.00. Gef. N 35.00.

1-Methyl-5-phenyl-tetrazol siedet unter 0.3 mm bei 144—146° und ist schwerlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. Von heißem Wasser wird es recht leicht, von kaltem viel weniger als Methylbenzamid aufgenommen, so daß eine Trennung der beiden Verbindungen auf diesem Wege einfach ist.

Läßt man das aus *n*-Butylbenzamid (Sdp.<sub>12</sub> 186—190°) mit  $PCl_5$  entstehende Imidchlorid  $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_4H_9$ , das im Hochvakuum um 105° ohne merkliche Spaltung als farblose Flüssigkeit destilliert, 24 Stdn. mit  $N_3H$  in  $CHCl_3$  stehen und destilliert das nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbliebene Öl, so geht es zwar in engen Grenzen (Sdp.<sub>12</sub> 205—210°) über, ist aber noch nicht ganz einheitlich. Man behandelt mit Wasser und kann die darin jetzt neben dem 1-Butyl-5-phenyl-tetrazol  $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot C_4H_9$  enthaltene Ausgangsbenzoyl-Verbindung entweder dadurch entfernen, daß man im Rohr einige Stunden auf 100—110° mit konz. Salzsäure erwärmt, oder — viel einfacher — auf Grund des in der Arbeit über Amid- und Imidchloride<sup>7)</sup> flüchtig erwähnten Verhaltens von Säureamiden gegen Halogenide zweiwertiger Metalle. Man löst alles in Äther, läßt 1 Stde. mit fein gepulvertem  $CaCl_2$  stehen, filtriert von überschüssigem  $CaCl_2$  und dessen später zu beschreibenden Verbindung mit Butylbenzamid ab und destilliert den Ätherinhalt. Unter 12 mm geht bei 190—193° das reine Tetrazol als hellgelbe Flüssigkeit einheitlich über.

0.0352 g Subst.: 8.46 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{11}H_{14}N_4$ , Ber. N 27.73. Gef. N 27.65.

*n*-Octylbenzamid, das fest ist und bei 49° schmilzt ( $C_{15}H_{23}ON$ , Ber. N 6.09. Gef. N 6.33) gibt über das Imidchlorid (Sdp.<sub>12</sub> 170°) in gleicher

<sup>7)</sup> X. Mittell.: B. 70, 1005 [1937].

Weise ein unter 0.5 mm bei 185—190° siedendes Umsetzungsprodukt, das aber nur zu 66% aus dem 1-Octyl-5-phenyl-tetrazol besteht. Man erhält letzteres rein nach der Behandlung mit Chlorcalcium als farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.5</sub> 205°.

0.0292 Sbst.: 5.48 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{15}H_{22}N_4$ . Ber. N 21.70. Gef. N 21.61.

Das aus Heptadecylbenzamid  $C_{17}H_{35} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  mit  $PCl_5$  entstehende Imidchlorid erleidet beim Destillieren eine so weitgehende Spaltung in Benzonitril und Heptadecylchlorid, daß wir es mit  $N_3H$  ohne Destillation lediglich nach dem Entfernen des  $POCl_3$  bei 60° ansetzten: Die Umsetzung war sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen im Rohr auf 100° (bis zu 24 Stdn.) gleich Null. Nach Zusatz von Wasser konnte das Amid fast restlos zurückgewonnen werden.

Zur Darstellung des *p*-Oktadecylanilins  $C_{18}H_{37} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  gingen wir aus vom Stearinsäurechlorid, und setzten es nach der Vorschrift von Adam<sup>8)</sup> mit Benzol und  $AlCl_3$  um zum Keton  $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Dieses wurde nach Clemmensen zum Oktadecylbenzol  $C_{18}H_{37} \cdot C_6H_5$  reduziert (Schmp. 29°) und der Kohlenwasserstoff erst kurz in Eis, dann  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 70° mit der 5-fachen Menge Nitriersäure behandelt. Das gebildete gelbe Öl war die sehr einheitliche *p*-Nitro-Verbindung. Sie siedete fast ohne Vorlauf und Rückstand bei 250—252° unter 0.5 mm, erstarrte in Eis-Kochsalz, um sich bei Raumtemperatur wieder zu verflüssigen, gab mit  $HNO_3$  im Rohr *p*-Nitrobenzoesäure und lieferte mit  $SnCl_2$  ein Amin, dessen Chlorhydrat sehr schwer löslich war; dieses wurde nach dem Waschen mit Wasser durch kurzes Aufkochen mit Alkali zerlegt, in Benzol aufgenommen und destilliert, wobei das Amin unter 0.4 mm bei 240—245° überging. Hellgelbes Öl, das langsam zu einer teigartigen Masse erstarrte.

0.0282 g Sbst.: 1.04 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{24}H_{43}N$ . Ber. N 4.06. Gef. N 4.33.

Die Benzoylierung führte in normaler Weise zu einem festen Benzoylprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, woraus es sich in der Kälte in sehr voluminösen Krystallen abschied, einheitlich bei 118° schmolz.

0.0322 g Sbst.: 0.0975 g  $CO_2$ , 0.0300 g  $H_2O$ .

$C_{31}H_{47}ON$ . Ber. C 82.77, H 10.55. Gef. C 82.58, H 10.43.

Auf Zusatz von  $PCl_5$  zu dem in Benzol suspendierten Amid erfolgte nach einigen Stunden klare Lösung, und als man im Vak. bei 50° Benzol und  $POCl_3$  entfernte, hinterblieb das beim Abkühlen zu einer blättrigen Masse erstarrende Imidchlorid. In der Kälte setzte es sich zwar äußerst langsam mit  $N_3H$  in Chloroform um, erwärmte man aber 24 Stdn. auf 100°, so war die Umsetzung zum Tetrazol beendet. Man dampfte die hellbraune Flüssigkeit im Vak. ein und zerrieb den festen Rückstand mit wenig Alkohol, wobei man das 1-*p*-Oktadecylphenyl-5-phenyl-tetrazol  $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_{18}H_{37}$  vom Schmp. 80° erhielt.

0.0303 g Sbst.: 3.10 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{31}H_{46}N_4$ . Ber. N 11.81. Gef. N 12.00.

Eines Erwärmens auf 100° im Rohr bedürfen auch *o*-Chlorpyridin und Chlorchinolin, um sich mit  $N_3H$  umzusetzen. Nach 6 Stdn. ist aber

<sup>8)</sup> Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A **103**, 676 [1923] (C. **1923** III, 1293).

die Umsetzung beendet und die Produkte (III u. IV), die nach Abdestillieren des Lösungsmittels sehr einfach zu isolieren sind, sind rein. (Schmp. 159° bzw. 157°.)

Die Anwendung der Friedel-Craftsschen und Formaldehyd-Salzsäure-Reaktion auf die Tetrazol-Reihe haben wir am Beispiel des 1-Methyl-5-phenyl-tetrazols geprüft. Die erstgenannte Reaktion wurde mit Acetylchlorid in der üblichen Weise in CS<sub>2</sub>-Lösung durchzuführen versucht, lieferte aber auch nach mehrstündigem Erwärmen das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Bei der Umsetzung mit CH<sub>2</sub>O + HCl leiteten wir unter Turbinieren HCl in die Lösung des Tetrazols in konz. Salzsäure und Formalin bei 100° ein, konnten aber auch nach 7-stdg. Einleiten über 90% des Ausgangsstoffs zurückgewinnen.

Ebenso widerstandsfähig erwies sich das 1-Methyl-5-phenyl-tetrazol und auch das 1,5-Diphenyl-tetrazol gegen Brom bei höherer Temperatur. Läßt man dieses bei 130—140° zutropfen, so erfolgt keinerlei HBr-Entwicklung, und wenn man noch 2Std. erwärmt und verarbeitet, so erhält man die unveränderten Ausgangsstoffe zurück.

Zur Prüfung des Verhaltens einer aromatisch gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppe in einem Tetrazolkörper wählten wir das 1-Methyl-5-*p*-tolyl-tetrazol (*p*)CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CN<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>. Es entsteht in der erwarteten glatten Weise, wenn man das Methylamid der *p*-Toluylsäure (Schmp. 138°, Sdp.<sub>0.5</sub> 160°) mit Thionylchlorid zu dem Imidchlorid CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(Cl):N.CH<sub>3</sub> (farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 114°) umsetzt, dieses über Nacht mit N<sub>3</sub>H in Chloroform stehen läßt, eindunstet, den festen Rückstand mit heißem Wasser so lange auszieht, bis sich beim Erkalten kaum etwas abscheidet (es bedarf dazu für 10 g Imidchlorid über 600 ccm H<sub>2</sub>O), und die um 95° schmelzende abgeschiedene farblose Masse, die noch nicht ganz rein ist, 2 Std. im Rohr mit konz. Salzsäure auf 110° erwärmt. Die dann abgeschiedenen langen farblosen Krystallnadeln brauchen nur mit etwas Alkali gewaschen zu werden. Schmp. 113°.

0.0250 g Sbst.: 6.96 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 32.18. Gef. N 31.98.

Das neue Tetrazol, das unter 0.4 mm bei 160° unzersetzt destilliert und leicht mit 60—70% Ausbeute gefaßt werden kann, entwickelt, wenn man es in geschmolzenem Zustande und unter Belichtung bei 130—140° tropfenweise mit Brom versetzt, lebhaft Bromwasserstoff. Wir waren noch nicht im Stande aus der nach beendeter Reaktion in einem Glas erstarrenden Schmelze (A) das darin enthaltene Bromprodukt Br.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CN<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub> rein zu isolieren, wohl aber konnten wir einstweilen sein Vorhandensein durch Erfassen seines basischen Derivats (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CN<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub> beweisen. Man löst zu diesem Zweck A in CHCl<sub>3</sub>, erwärmt einige Zeit mit Diäthylamin, macht salzsauer, trennt die saure Lösung von der Chloroformschicht, in der in erheblicher Menge das unveränderte Ausgangstetrazol enthalten ist, fällt die saure Lösung mit Alkali, nimmt die abgeschiedene Base in Benzol auf und destilliert, wobei sie unter 0.5 mm bei 170—180° als gelbes bald erstarrendes Öl übergeht. Der zuerst bei 105° liegende Schmelzpunkt steigt beim Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther auf 109° (Mischprobe mit dem Tetrazol vom Schmp. 113° 82—87°).

0.0315 g Sbst.: 0.0733 g CO<sub>2</sub>, 0.0223 g H<sub>2</sub>O. — 0.0259 g Sbst.: 6.58 ccm N (25°, 756 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 63.54, H 7.75, N 28.56. Gef. C 63.14, H 7.92, N 28.96.

Das Pikrat ist ölig, das hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei 135°.

Die Ausbeute an der Base, aus der es zweifellos möglich sein wird rückwärts durch Behandlung mit Bromcyan zur reinen Brom-Verbindung  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{CH}_3$  zu kommen<sup>9)</sup>, war noch bescheiden und muß durch spätere Versuche verbessert werden. Ebenso muß es späteren Versuchen vorbehalten bleiben die Bromierung auf solche Derivate des Tetrazols wie die 1-Phenyl-5-tolyl- und die 1.5-Ditolyl-Verbindung zu übertragen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sie sich auch hier bei den Methylgruppen wird durchführen lassen.

Einstweilen haben wir die unschwer zugänglichen *p*-Tolyl-Verbindungen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (A) und  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (B) zu einer anderen Umformung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen benutzt, zu ihrem oxydativen Abbau.

A und B werden von  $\text{CrO}_3$  in Eisessig nur schwer angegriffen; erwärmt man mit der berechneten Menge des Oxydationsmittels auf dem Wasserbade, so dauert es 18—20 Stdn. bis zum Auftreten der reinen Grünfärbung. Dabei erfolgt schon in der Wärme die Abscheidung eines Teiles der Oxydationsprodukte. Man läßt erkalten, saugt den dabei stark vermehrten Niederschlag ab und erhält durch Waschen mit Wasser die sofort reinen Säuren in einer 80% übersteigenden Ausbeute. Ein kleiner Teil kann noch durch Aufarbeiten des Eisessig-Filtrats gewonnen werden. — Die Monocarbonsäure (*p*) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  schmilzt bei 267°.

5.290 mg Sbst.: 0.950 ccm N (13°, 761 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. N 21.10. Gef. N 21.46.

Das Säurechlorid hinterbleibt nach der Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  bei 100° und Absaugen des Überschusses im Vak. als krystalline, an der Luft ziemlich beständige Masse vom Schmp. 104°.

Die Dicarbonsäure (*p*) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (*p*) zeigt den Schmp. 310°.

0.1431 g Sbst.: 22.4 ccm N (18°, 761 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. N 18.06. Gef. N 18.38.

Das Säurechlorid ist auch gut krystallisiert und schmilzt bei 174°.

Gegen konz. Salpetersäure allein und gewöhnl. Nitriersäure sind die aromatisch substituierten Tetrazole sehr beständig. Versetzt man das 1-Butyl-5-phenyl-tetrazol bei 0° mit einem Gemisch von rauchender  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), wobei keine sichtbare Reaktion erfolgt und erwärmt dann 1 Stde. auf 90°, so erhält man beim Eingießen in Wasser ein hellgelbes Öl, das unter 0.5 mm bei 205° destilliert und die reine Mononitro-Verbindung darstellt.

0.0303 g Sbst.: 0.0595 g  $\text{CO}_2$ , 0.0142 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0332 g Sbst.: 8.17 ccm N (18°, 748 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ . Ber. C 53.44, H 5.26, N 28.34. Gef. C 53.56, H 5.24, N 28.41.

Die Nitrogruppe befindet sich zweifellos in *p*-Stellung zum Tetrazolkern des Phenyls, wie aus dem Verhalten des 1.5-Diphenyl-tetrazols geschlossen werden kann. Dieses wird von konz.  $\text{HNO}_3$  und von gewöhnlicher Nitriersäure bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht, bei 100° nur sehr unvollständig

<sup>9)</sup> Der Sitz des Broms scheint uns nach dem Versuch mit 1-Methyl-5-phenyl-tetrazol eindeutig gegeben zu sein.

verändert. Mit einem Gemisch von rauchender  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden auf dem Wasserbade beide aromatischen Kerne gleichzeitig angegriffen; man erhält nach dem Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig eine unscharf um  $225^\circ$  schmelzende Dinitro-Verbindung ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_6$ , Ber. C 50.00, H 2.56. Gef. C 50.30, H 2.41), die durch Behandeln mit Alkohol den Hauptteil als schwerlösliches *p,p'*-Dinitroprodukt von Seite 267 (Schmp.  $260^\circ$ ) liefert.

0.0322 g Subst.: 7.56 ccn N ( $18^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_6$ . Ber. N 26.90. Gef. N 27.11.

Im alkoholischen Filtrat sind, wie es scheint, noch isomere Dinitro-Verbindungen enthalten, doch war es uns bislang nicht möglich, daraus eines von den auf S. 267 beschriebenen Dinitroprodukten ganz rein zu isolieren.

Auch die Sulfurierung des 1.5-Diphenyl-tetrazols geht schwer vor sich und gelingt erst durch Erwärmen mit rauchender (20%  $\text{SO}_3$  enthaltender) Säure, wobei aber nur eine Sulfogruppe in das Molekül eintritt.

Nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen mit der Säure (5-fache Menge) löst sich alles klar in Wasser auf. Man gibt konz. NaCl-Lösung zu, kühlt auf  $0^\circ$ , saugt den feinpulverigen Niederschlag ab, krystallisiert aus ganz wenig Wasser um und trocknet im Vak. bei  $80^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wobei eine 2 Mol. entsprechende Menge Krystallwasser weggeht.

3.834 mg Subst.: 0.565 ccn N ( $17^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{SNa}$ . Ber. N 17.3. Gef. N 17.03.

Zur Konstitutions-Bestimmung wurde die Gruppe  $\text{SO}_3\text{Na}$  in  $\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  verwandelt und das Produkt mit den drei folgenden auf durchsichtigem Wege dargestellten Sulfoaniliden (*p*)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (I), (*m*)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (II), und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (*p*) (III) verglichen.

Beim Erwärmen mit  $\text{PCl}_5$  verflüssigt sich allmählich das oben beschriebene Na-Salz. Man setzt Äther zu, filtriert, konzentriert die Lösung des Sulfochlorids, versetzt mit Anilin, dunstet nach 12 Std. den Äther ab, zerreibt den Rückstand mit verd. HCl, filtriert die feste Masse, die schon recht scharf bei  $206^\circ$  schmilzt, ab und krystallisiert aus Alkohol um, wobei sich der Schmp. auf  $213^\circ$  erhöht.

0.0270 g Subst.: 4.35 ccn N ( $22^\circ$ , 761 mm). — 0.0549 g Subst.: 0.0334 ccn  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_5\text{S}$ . Ber. N 18.57, S 8.49. Gef. N 18.66, S 8.35.

Das mit  $\text{PCl}_5$  aus der *p*-Sulfobenzoesäure dargestellte Chlorid  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$ , das unter 12 mm bei  $150^\circ$  siedet, schnell erstarrt und bei  $57^\circ$  schmilzt, liefert mit Anilin in ätherischer Lösung das Dianilid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  als in Alkohol ziemlich leicht lösliche farblose Krystallmasse vom Schmp.  $251^\circ$ .

0.0317 g Subst.: 2.25 ccn N.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_5\text{S}$ . Ber. N 7.96. Gef. N 8.01.

Die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$ , die man am besten in Benzol vornimmt, erstreckt sich nur auf die Gruppe  $\cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot$ <sup>10)</sup>. Nach der Auflösung des  $\text{PCl}_5$  entfernt man im Vak. Benzol und  $\text{POCl}_3$ , löst den festen Rückstand

<sup>10)</sup> Bezüglich des Verhaltens von Amidinen von Sulfosäuren gegen  $\text{PCl}_5$  vergl. J. v. Braun u. K. Weissbach, B. **63**, 2836 [1930].



in etwas Chloroform und erwärmt 12 Std. mit  $N_3H$  in  $CHCl_3$  auf  $100^\circ$ . Aus dem flüssigen Bombeninhalte entfernt man durch Filtrieren eine kleine Menge des Ausgangs-Dianilids, dampft ein und krystallisiert den festen Rückstand (I) aus Alkohol um. Schmp.  $180^\circ$ , Mischprobe mit dem Produkt der Sulfurierung  $162\text{--}170^\circ$ .

0.0262 g Sbst.: 4.30 ccm N ( $27^\circ$ , 757 mm). — 0.0316 g Sbst.: 0.0187 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{15}O_2N_3S$ . Ber. N 18.57, S 8.49. Gef. N 18.60, S 8.13.

Das bereits bekannte Chlorid der *m*-Sulfobenzoesäure liefert mit Anilin ein Dianilid vom Schmp.  $166^\circ$ .

0.0310 g Sbst.: 2.15 ccm N ( $29^\circ$ , 761 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2S$ . Ber. N 7.96. Gef. N 7.84.

Wenn man es wie oben mit  $PCl_5$  und dann mit  $N_3H$  umsetzt, resultiert ein Tetrazolderivat (II), das viel weniger leicht als I krystallisiert, auch etwa  $30^\circ$  tiefer schmilzt, das wir aber nicht im Zustand absol. Reinheit gewinnen konnten. Leicht gelingt dies aber bei III. Aus dem bereits bekannten durch Benzoylierung der Sulfanilsäure und Behandlung des Na-Salzes mit 1 Mol.  $PCl_5$  erhältlichen Sulfochlorid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$  (Schmp.  $176^\circ$ ) kommt man mit Anilin leicht zum Anilid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , das bei  $223^\circ$  schmilzt.

0.0323 g Sbst.: 2.18 ccm N ( $26^\circ$ , 759 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_3S$ . Ber. N 7.96. Gef. N 7.70.

Aus dieser Verbindung erhält man durch Behandeln mit 1 Mol.  $PCl_5$  in Benzol, Entfernen des  $C_6H_5$  und  $POCl_3$  und Erwärmen des festen bei  $125^\circ$  schmelzenden Rückstands mit  $N_3H$  in  $CHCl_3$  auf  $100^\circ$  eine Lösung, die nach dem Eindunsten das beschriebene reine durch Sulfurierung gewonnene Sulfoanilid lieferte. Schmp.  $213^\circ$  nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Mischprobe.

Das 1-Butyl-5-phenyl-tetrazol muß zwecks Sulfurierung auch mit rauchender  $H_2SO_4$  bei etwa  $70^\circ$  behandelt werden. Man gießt in  $H_2O$ , neutralisiert mit  $NaHCO_3$ , dampft ein, zieht das in Wasser leicht lösliche Na-Salz der Sulfosäure mit Alkohol aus und erhält es rein durch Fällen mit Äther. Ausb. fast quantitativ.

0.0951 g Sbst.: 0.0708 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{13}O_3NSNa$ . Ber. S 10.52. Gef. S 10.23.

Welche Stellung zum Tetrazolkern die Sulfogruppe in dem 5-Phenyl-Rest einnimmt, ob sie in *para*-, oder, was ebenso wahrscheinlich ist, in *meta*-Stellung steht, muß noch ermittelt werden. Ebenso unklar bezüglich der Konstitution sind wir beim Sulfurierungsprodukt des 1-Oktadecyl-phenyl-5-phenyl-tetrazols, das genau wie in der Butyl-Reihe erhalten wurde und dessen Na-Salz sich in Alkohol viel schwerer löslich erwies.

0.0273 g Sbst.: 2.31 ccm N ( $21^\circ$ , 750 mm).

$C_{31}H_{45}O_3N_4SNa$ . Ber. N 9.74. Gef. N 9.70.

Es ist an der Luft zerfließlich, und seine wäßrigen Lösungen besitzen, wie bei dem Molekülbau und der Molekulargröße zu erwarten war, außerordentlich stark schäumende Eigenschaften.