

79. Dietrich Jerchel und Hans Fischer: 2,3-Azadiphenylen-tetrazoliumsalze und Triazaphenanthrene

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz und dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

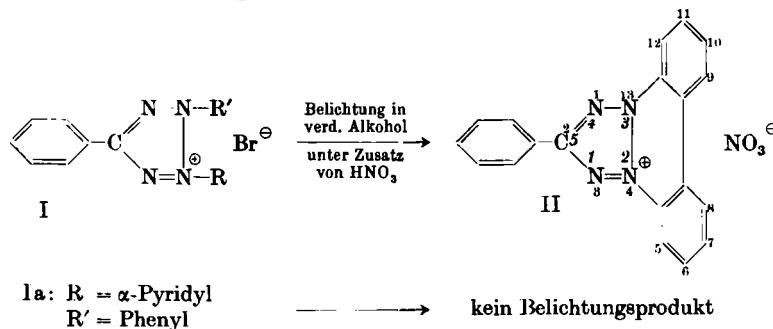
(Eingegangen am 24. November 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Tetrazoliumsalze mit β - und γ -Pyridylresten am Stickstoff der 2- bzw. 3-Stellung ergeben bei der Belichtung mit UV-Licht 2,3-Azadiphenylen-tetrazoliumsalze. Deren Reduktion mit Natriumdithionit führt zu tieffarbigen Radikalen. Sowohl bei der katalytischen Hydrierung als auch bei der Zinkstaubdestillation entstehen Triazaphenanthrene.

2- α -Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid ist lichtstabil und kann daher in manchen Fällen mit Vorteil als Reduktionsindikator Verwendung finden. Für 2-*o*-Tolyl- sowie 2-*o*-Chlorphenyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumsalze gilt dasselbe.

In einigen vorausgegangenen Arbeiten^{1, 2, 3}) ist über die Photo-Dehydrierung von aromatisch substituierten Tetrazoliumsalzen berichtet worden. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, ob auch die am Stickstoff der 2- bzw. 3-Stellung durch verschiedene Pyridylreste substituierten Tetrazoliumverbindungen (I) dieser Lichtreaktion (I-II) zugänglich sind.



Ia: R = α -Pyridyl
R' = Phenyl

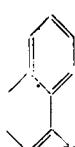
Ib: R = β -Pyridyl
R' = Phenyl

Ic: R = γ -Pyridyl
R' = Phenyl
bzw. *p*-Tolyl

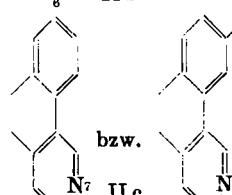
kein Belichtungsprodukt

bzw.

II b



II c



¹⁾ I. Hausser, D. Jerchel u. R. Kuhn, Chem. Ber. 82, 195 [1949].

²⁾ R. Kuhn u. D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 [1952].

³⁾ D. Jerchel u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 590, 216 [1954]; Chem. Ber. 88, 1595 [1955].

Die für Belichtungsversuche benötigten Pyridyl-tetrazoliumsalze wurden durch Dehydrierung der ihnen entsprechenden Formazane mittels Bromsuccinimids⁴⁾ erhalten.

Eine der von uns dargestellten Verbindungen, das 2- γ -Pyridyl-3-p-tolyl-5-phenyl-tetrazolumbromid, war gegen Trocknung bei erhöhter Temperatur unerwartet empfindlich. Wurde diese Substanz 12 Stdn. i. Vak. bei 100° gehalten, so bildete sich aus ihr in nahezu quantitativer Ausbeute 2-p-Tolyl-5-phenyl-tetrazol und 4-Hydroxy-pyridin-hydrobromid. Die Konstitution der erstgenannten Substanz konnte durch Synthese eines Vergleichspräparates⁵⁾ bewiesen werden.

Die Photo-Reaktion der Pyridyl-tetrazoliumsalze erfolgte mit den besten Ausbeuten in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Zusatz von wenig Salpetersäure während 40–60 Stdn. im Licht einer Quecksilber-Eintauchlampe. Die Cyclo-Dehydrierung zu 2,3-Azadiphenyl-tetrazoliumverbindungen erfolgt nur dann, wenn die 2- bzw. 3-Stellung des Tetrazolringes durch den β -oder γ -Pyridylrest substituiert ist (Ib → IIb, Ic → IIc). Sie konnte jedoch bei solchen Tetrazoliumsalzen nicht erwirkt werden, die in den genannten Stellungen zwei β -Pyridylreste oder auch einen α -Pyridylrest und einen Phenylrest als Substituenten tragen. Die entstehenden Photoprodukte sind gelbliche, in Nadeln kristallisierende Verbindungen, deren grüngelbe Fluoreszenz in Alkohol schwächer ist als diejenige der vergleichbaren 2,3-Diphenyl-verbindungen. Tafel 1 gibt eine Zusammenstellung der von uns dargestellten und der Lichtreaktion unterworfenen Pyridyl-tetrazoliumsalze. In den erfolgreichen Fällen liegen die Ausbeuten zwischen 18 und 52%.

Tafel 1. Lichtreaktionen mit Pyridyl-tetrazoliumsalzen

Ausgangssubstanz				Schmp.	Ausb. der Lichtreaktion	Schmp. des Photoproduktes
R	R'	R''				
C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ N(α)	C ₆ H ₅	204–205°	0	—	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ N(β)	C ₆ H ₅	237–239°	52%	312° (Zers.)	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ N(γ)	C ₆ H ₅	206°	26%	245–247° (Zers.)	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ N(γ)	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	203°	18%	240° (Zers.)	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ N(β)	C ₅ H ₄ N(β)	234–235°	0*)	—	—
C ₅ H ₄ N(γ)	C ₅ H ₄ N(α)	C ₆ H ₅	217°	0	—	—

*) Zersetzung nach vorübergehendem Auftreten blaugrüner Fluoreszenz.

Ebenso wie bei den stickstoff-freien 2,3-Diphenyl-Verbindungen zeigen auch die 2,3-Azadiphenyl-tetrazoliumsalze charakteristische Spektren im Ultraviolet mit einer Bande hoher Extinktion bei 250 m μ . Als Beispiel findet sich in Abbild. 1 das Absorptionsspektrum von 2-Phenyl-7-aza-10-methyl-[2,3-o-diphenyl-tetrazoliumnitrat] in Gegenüberstellung zu demjenigen von Photo-triphenyl-tetrazoliumbromid.

4) R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, 858 [1953].

5) Die Synthese von 2-p-Tolyl-5-phenyl-tetrazol wurde aus N-Guanyl-N'-p-tolyl-C-phenyl-formazan mit Salpetersäure in Analogie zu derjenigen des 2,5-Diphenyl-tetrazols (E. Wedekind, Ber. dtach. chem. Ges. 30, 449 [1897]) durchgeführt.

Bei der Belichtung von 2- γ -Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid in verd. Alkohol/Salpetersäure beobachteten wir, daß ein fluoreszierendes Photoprodukt in 26-proz. Ausbeute schon nach 5 Stdn. vorhanden war. Eine Formazanbildung nach dem Umsetzen mit Dithionit ließ sich zu diesem

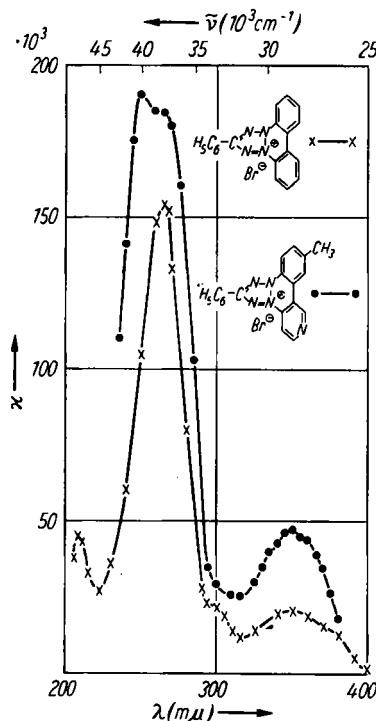


Abbildung 1. Lichtabsorption von 2,3-o-Diphenylen-5-phenyl-tetrazoliumbromid ($x-x-x$) und von 2-Phenyl-7-aza-10-methyl-[2,3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat^{*)}] ($\bullet-\bullet-\bullet$) in Alkohol. Abszisse: Wellenlänge in $m\mu$.

$$\text{Ordinate: } x = \frac{2.30}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} \quad (c \text{ in Mol/l, } d \text{ in cm})$$

^{*)} In der unteren Formel neben der Kurve lies „ NO_3^{\ominus} “ statt „ Br^{\ominus} “.

Zeitpunkt nicht mehr beobachteten. Die Analyse ergab jedoch, daß ein Bromatom in das Molekül eingetreten war. Durch Abbauversuche wurde festgestellt, daß sich das Halogen im Azadiphenylenteil des Moleküls befand; eine genaue Stellung konnte jedoch noch nicht ermittelt werden. Das gewünschte halogenfreie Photoprodukt war nur dann zu erhalten, wenn die als Wasserstoffacceptor dienende Salpetersäure erst nach 10 stdg. Belichtung dem wäßrigen Alkohol zugesetzt wurde.

Bei der Lichtreaktion von 2- β -Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid (I b) können zwei Azadiphenylenverbindungen mit dem Stickstoff in 6- oder 8-Stellung (II b) entstehen. Wir konnten nur ein Produkt isolieren, das anscheinend einheitlich ist, dessen Zuordnung uns jedoch bisher nicht gelang.

Aus allen dargestellten 2.3-Azadiphenylen-tetrazoliumsalzen entstanden wie erwartet bei der Reduktion mit Natriumdithionit in alkoholischer Lösung tiefolivgrüne Radikale. Sie können in fester Form gewonnen werden, sind nur verlustreich umkristallisierbar und bei Zimmertemperatur wenig beständig. Der Radikalgehalt der nicht umkristallisierten Präparate wurde durch Jodtitration bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 aufgeführt; die Gehalte liegen zwischen 24 und 28 %. Für das 2-Phenyl-6- bzw. 8-aza-[2.3-o-diphenylen-tetrazolium]-Radikal wurde durch die Messung des Paramagnetismus ein entsprechender bei 25 % Radikalgehalt liegender Wert ermittelt⁶⁾.

Tafel 2. Radikalgehaltsbestimmung durch Jodtitration

Radikal aus:	% Radikalgehalt
2-Phenyl-7-aza-[2.3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat]	24
x-Brom-2-phenyl-7-aza-[2.3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat]	24
2-Phenyl-6- bzw. 8-aza-[2.3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat]	28
2-Phenyl-7-aza-10-methyl-[2.3-o-diphenylen-tetrazoliumnitrat]	27

Sowohl die katalytische Reduktion der dargestellten Aza-diphenylen-tetrazoliumsalze mit Raney-Nickel in Alkohol als auch deren Zinkstaubdestillation und deren Reduktion mit Natriumdithionit in Wasser führte zu bisher noch nicht beschriebenen Triazaphenanthrenen. In Tafel 3 sind diese Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten und Ausbeuten aufgeführt.

Tafel 3. Triazaphenanthrene aus 2.3-Azadiphenylen-tetrazoliumsalzen

3.9.10-Triaza-phenanthren	166°	35% ^{a)})
x-Brom-3.9.10-triaza-phenanthren	249°	50% ^{a)})
2- bzw. 4.9.10-Triaza-phenanthren	158°	62% ^{a)}) 74% ^{b, c)}
6-Methyl-3.9.10-triaza-phenanthren ...	169-171°	18% ^{b)})

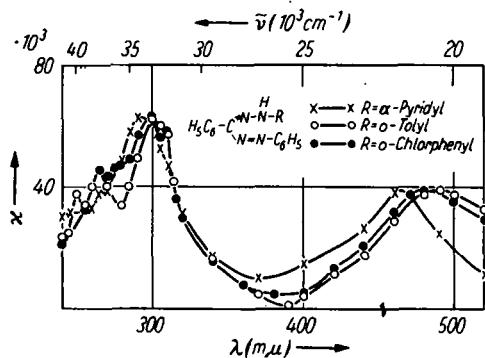
a) katalytische Reduktion. b) Zinkstaubdestillation. c) Reduktion mit Natriumdithionit.

Wie eingangs erwähnt, lassen sich Tetrazoliumsalze mit einem α -Pyridylrest in der 2- bzw. 3-Stellung unter der Einwirkung von Licht nicht dehydrieren⁷⁾. Diese Beobachtung deckte sich mit entsprechenden Befunden an Tetrazoliumsalzen, bei denen in einem am Stickstoff stehenden Phenylrest z. B. Methyl oder Chlor als o-Substituenten eingeführt wurden. Wir stellten fest, daß sich die genannten lichtfesten Tetrazoliumsalze für biologische Versuche eignen. So konnten wir mit ihnen die Keimanlagen durchschnittener Maissamen anfärben. Gärende Hefe reduziert 2-o-Chlorphenyl- und 2-o-Tolyl-3.5-diphenyl-tetrazoliumsalze. Die α -Pyridylverbindung wird jedoch nur von gärendem Hefemacerationssaft in ihr Formazan umgewandelt. Diese Verbindung scheint durch die basische Gruppe im Molekül andere Eindringungseigenschaften zu haben. Auch bei Versuchen mit keimenden Kressesamen ließ sich dieser Unterschied deutlich feststellen. Die Reduktion der genannten Tetrazoliumsalze erfolgt, wie durch orientierende Versuche mit Redox-Indikatoren fest-

⁶⁾ Wir verdanken die Messung Hrn. Dr. K. H. Haussner.

⁷⁾ H. Beyer u. Th. Pyl (Chem. Ber. 87, 1505 [1954]) haben 2-Thiazolyl-3.5-diphenyl-tetrazoliumsalze synthetisiert und auf die Lichtechnik dieser Verbindungen hingewiesen.

gestellt werden konnte⁸⁾, in etwa dem gleichen Potentialgebiet wie diejenige von Triphenyltetrazoliumchlorid. In Abbild. 2 sind die für die quantitative Auswertung von Reduktionsproben wichtigen Spektren der Formazane aus von uns geprüften lichtechten Tetrazoliumsalzen aufgezeichnet.



Abbild. 2. Lichtabsorption von *N*- α -Pyridyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazan ($\times-\times-\times$), *N*-*o*-Tolyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazan ($\circ-\circ-\circ$) und *N*-*o*-Chlorphenyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazan ($\bullet-\bullet-\bullet$) in Alkohol. Abszisse: Wellenlänge in $m\mu$
Ordinate: $x = \frac{2.30}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$ (c in Mol/l , d in cm)

Beschreibung der Versuche

2- α -Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid (Ia): Aus 2.4 g Benzaldehyd- α -pyridylhydrazone entstanden bei der Kupplung mit der berechneten Menge an Benzoldiazoniumchlorid in 50 ccm Methanol/Pyridin (4:1) 1.9 g *N*- α -Pyridyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazan. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 154°.

$C_{18}H_{14}N_6$ (301.4) Ber. C 71.74 H 5.02 N 23.24 Gef. C 71.43 H 4.78 N 23.84

Die Dehydrierung von 1.5 g dieses Formazans unter Verwendung von Bromsuccinimid⁴⁾ in Essigester ergab 1.7 g (89% d. Th.) 2- α -Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid in Form derber, aus Alkohol/Essigester erhältlicher Kristalle vom Schmp. 204–205°.

$C_{18}H_{14}N_6Br$ (380.2) Ber. C 56.85 H 3.71 N 18.42 Gef. C 56.51 H 3.88 N 18.68

2-Phenyl-6- bzw. 8-aza-[2,3-*o*-diphenyl-tetrazoliumnitrat] (IIb): 2 g *N*- β -Pyridyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazan (Schmp. 169°)⁹⁾ konnten unter Verwendung von Bromsuccinimid in Essigester zu 2.2 g (90% d. Th.) aus Alkohol/Essigester kristallisiertem 2- β -Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid (Ib) vom Schmp. 237 bis 239° dehydriert werden.

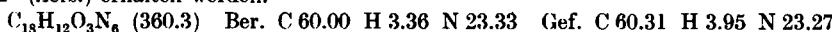
$C_{18}H_{14}N_6Br$ (380.2) Ber. C 56.85 H 3.71 N 18.42 Gef. C 56.89 H 3.76 N 18.47

3 g β -Pyridyl-diphenyl-tetrazoliumbromid wurden in 300 ccm Wasser/Alkohol (1:1) unter Zusatz von 10 ccm 2*n*HNO₃ gelöst. Nach 60 Stdn. dauernder Belichtung mit einer UV-Hg-Hochdruck-Eintauchlampe PL 313 mit Brenner S81/80 Watt (Heraeus, Hanau) bei 25° ließ sich bei Zusatz von Natriumdithionit in Natriumcarbonatlösung durch Formazanbildung kein Tetrazoliumsalz mehr nachweisen. Jetzt erfolgte Entfernung des Lösungsmittels i. Vak., Ausziehen des Rückstandes mit ca. 15 ccm Isopropyl-

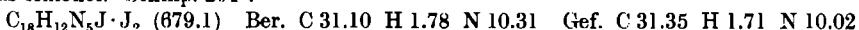
⁸⁾ R. Kuhn u. D. Jerchel, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 950 [1941].

⁹⁾ J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham u. R. Slak, J. chem. Soc. [London] 1958, 3881.

alkohol und Kristallisation aus Alkohol/Essigester. Das erhaltene Photo-Dehydrierungsprodukt konnte so in 52-proz. Ausbeute (1.5 g) in Form gelblicher Nadeln vom Schmp. 312° (Zers.) erhalten werden.

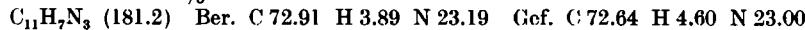


2-Phenyl-6- bzw. 8-aza-[2,3-*o*-diphenylen-tetrazolium]-Radikal: Die Reduktion von 0.28 g des Photoproductes IIb mit überschüss. Natriumdithionit in natriumcarbonatalkalischer Lösung ergab nach dem Ausschütteln mit Benzol und Abdampfen dieses Lösungsmittels 120 mg des gesuchten tiefolivgrünen Radikals (Schmp. 131°). Die in Benzol mit benzolischer Jodlösung durchgeführte Titration ergab einen Jodverbrauch, der 28% an Radikal entsprach. Bei dieser Titration entstand 2-Phenyl-6- bzw. 8-aza-[2,3-diphenyl-tetrazoliumjodid]-perjodid in dunkelbraunen Nadeln aus Alkohol. Schmp. 204°.

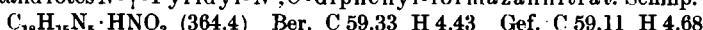


2- bzw. 4,9,10-Triaza-phenanthren: 80 mg des Photoproductes IIb, gelöst in 5 ccm Wasser und mit 250 mg Natriumdithionit in 3 ccm Wasser reduziert, ergaben nach dem Ausäthern, Abdampfen des Äthers, Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser und anschließender Vakuumsublimation 30 mg Triaza-phenanthren. Ausb. 74% d.Th., Schmp. 158°.

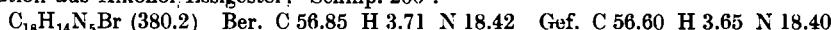
Bei katalytischer Reduktion von IIb in Alkohol mit Raney-Nickel entstand das analysenreine Triaza-phenanthren in 62-proz. Ausbeute. Reines Triaza-phenanthren lieferte auch die Zinkstaubdestillation (i. Vak.): 80 mg IIb mit 800 mg Zinkstaub ergaben eine Ausbeute von 74%.



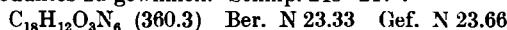
2-Phenyl-7-aza-[2,3-*o*-diphenylen-tetrazoliumnitrat] (IIc): 8 g Benzaldehyd-γ-pyridylhydrazone wurden in methanol. Natriumacetat-Lösung mit einer aus 5 g Anilin in der üblichen Weise dargestellten Diazoniumsalzlösung gekuppelt und so 5 g (41% d.Th.) aus Alkohol kristallisiertes tiefrotes *N*-γ-Pyridyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazan ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$) (301.4), Ber. C 71.74 H 5.02 Gef. C 71.48 H 4.92 mit dem Schmp. 163° erhalten. Durch Zusatz von konz. Salpetersäure zur alkohol. Lösung dieses Formazans entstand rotes *N*-γ-Pyridyl-*N'*,*C*-diphenyl-formazannitrat. Schmp. 191–192°.



Die Dehydrierung des γ-Pyridyl-diphenylformazans ist sowohl mit Bromsuccinimid (Ausb. 85% d.Th.) als auch mit Bromacetamid (Ausb. 80% d.Th.) in Essigester möglich. Ebenso ließ sich das Nitrat des Formazans in Alkohol mit Bromsuccinimid (Ausb. 80% d.Th.) in 2-γ-Pyridyl-3,5-diphenyl-tetrazoliumbromid überführen. Kristallisation aus Alkohol/Essigester; Schmp. 206°.



1 g dieses Tetrazoliumsalzes wurde in 250 ccm 20-proz. Alkohol zunächst 10 Stdn. bestrahlt; darauf erfolgte der Zusatz von 5 ccm 2*n*HNO₃. Nach weiterer 40 Stdn. dauernder Bestrahlung war die Lichtreaktion beendet, was durch die negativ verlaufende Reduktionsprobe (Reduktionsmittel: natriumcarbonatalkalische Dithionitlösung) nachgewiesen werden konnte. Aus der i. Vak. auf 50 ccm eingeengten Lösung, die nach Versetzen mit 30 ccm Methanol durch Heißfiltration vorgereinigt worden war, waren nach dem Einengen und der Kristallisation aus Alkohol/Essigester 0.25 g (26% d.Th.) des gesuchten Photoproductes zu gewinnen. Schmp. 245–247°.



2-Phenyl-7-aza-[2,3-*o*-diphenylen-tetrazolium]-Radikal: 11 mg des Photoproductes IIc ergaben nach der Reduktion mit überschüss. natriumcarbonatalkalischem Natriumdithionit 10 ccm einer tiefolivgrünen benzolischen Lösung des gesuchten Radikals. Nach mehrfachem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde die Titration mit benzolischer Jodlösung durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Entstehung des Jodid-perjodids und bezogen auf quantitative Umsetzung der eingesetzten Menge an Photo-tetrazoliumsalz ergab sich ein Gehalt von 24% Radikal.

3,9,10-Triaza-phenanthren: Die katalytische Hydrierung von 0.1 g 2-Phenyl-7-aza-[2,3-*o*-diphenyl-tetrazoliumnitrat] in Alkohol mit Raney-Nickel führte zu Triaza-phenanthren. Diese Substanz war nach der Umkristallisation aus Alkohol

und Vakuumsublimation analysenrein. Ausb. 18 mg (35% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Schmp. 166°.

$C_{11}H_7N_3$ (181.2) Ber. C 72.91 H 3.89 N 23.19 Gef. C 72.79 H 3.40 N 23.42

x-Brom-2-phenyl-7-aza-[2.3-o-diphenyl-tetrazoliumnitrat]: Unterwarf man 2 g 2- γ -Pyridyl-3.5-diphenyl-tetrazoliumbromid in 250 ccm 50-proz. Alkohol mit 5 ccm 2*n*HNO₃ 5 Stdn. der UV-Belichtung, so konnten nach der üblichen Aufarbeitung 0.6 g (26% d. Th.) des analysenreinen Brom-phenyl-aza-[diphenyl-tetrazoliumnitrates] gewonnen werden. Die Umkristallisation war aus Alkohol/Essigester erfolgt. Schmp. 390°.

$C_{18}H_{19}O_3N_6Br$ (439.2) Ber. C 49.22 H 2.52 N 19.14 Gef. C 49.94 H 2.97 N 18.98

x-Brom-2-phenyl-7-aza-[2.3-o-diphenyl-tetrazolium]-Radikal: Die Reduktion von 8 mg des vorstehenden Photoproduktes mit natriumcarbonatalkalischer Di-thionitlösung führte zu einer tiefolivgrünen benzolischen Lösung des Radikals. Die Gehaltsbestimmung wurde auf jodometrischem Weg vorgenommen und ergab 24%, bezogen auf das eingesetzte Tetrazoliumsalz.

x-Brom-3.9.10-triaza-phenanthren: 0.2 g x-Brom-2-phenyl-7-aza-[2.3-o-diphenyl-tetrazoliumnitrat] wurden in Anwesenheit von Raney-Nickel unter Verwendung von Methanol als Lösungsmittel hydriert. Nach heißem Filtrieren, Eindampfen unter verminderter Druck, Sublimation und Kristallisation aus Alkohol erhielten wir das Brom-triaza-phenanthren in gelben Nadeln vom Schmp. 249°. Ausb. 60 mg (50% d. Th.).

$C_{11}H_6N_3Br$ (260.1) Ber. C 50.79 H 2.33 N 16.16 Br 30.72

Gef. C 50.80 H 2.48 N 16.31 Br 30.72

2-Phenyl-7-aza-10-methyl-[2.3-o-diphenyl-tetrazoliumnitrat]: Aus 19.7 g Benzaldehyd- γ -pyridylhydrazone, gelöst in 300 ccm Methanol unter Zusatz von 30 g Natriumacetat, entstand durch Kupplung mit der berechneten Menge an diaziertem *p*-Toluidin 23 g rohes *N*- γ -Pyridyl-*N'*-*p*-tolyl-C-phenyl-formazan. Die Umkristallisation aus Aceton führte zu 20 g (62% d. Th.) an analysenreinem Produkt vom Schmp. 176°.

$C_{18}H_{11}N_5$ (315.4) Ber. C 72.36 H 5.43 N 22.21 Gef. C 72.34 H 5.54 N 22.41

Die Dehydrierung des Formazans zu 2- γ -Pyridyl-3-*p*-tolyl-5-phenyl-tetrazoliumbromid wurde in Essigester mit Bromsuccinimid durchgeführt. Kristallisation aus Alkohol/Essigester. Ausb. 64% d. Th., Schmp. 203° (Entweichen des Kristallwassers bei 125°).

$C_{19}H_{18}N_5Br \cdot H_2O$ (412.3) Ber. C 55.35 H 4.41 N 18.00 Gef. C 55.10 H 4.51 N 16.92

Wurde das 2- γ -Pyridyl-3-*p*-tolyl-5-phenyl-tetrazoliumbromid i. Vak. bei 100° (12 Stdn.) getrocknet, so entstand in nahezu quantitativer Ausbeute 2-*p*-Tolyl-5-phenyl-tetrazol vom Schmp. 103°. Kristallisation aus Alkohol.

$C_{14}H_{12}N_4$ (236.3) Ber. C 71.16 H 5.12 N 23.72 Gef. C 71.25 H 4.90 N 23.94

5 g Benzalaminoguanidin¹⁰⁾ in 70 ccm 60-proz. Alkohol, auf -10° gekühlt, konnten unter kräftigem Rühren mit der Diazoniumchloridlösung aus 3.4 g *p*-Toluidin, 7.8 ccm konz. Salzsäure, 50 ccm Wasser und 2 g Natriumnitrit zu *N*-Guanyl-*N'*-*p*-tolyl-C-phenyl-formazan umgesetzt werden. Nach der Reinigung durch Natriumcarbonatfällung aus wäßrig-alkohol. Lösung und 2 maligem Ausziehen mit Chloroform/Alkohol (98:2) sowie Ausfällen mittels Petroläthers erhielt man 3.5 g (40% d. Th.) des analysenreinen Formazans vom Schmp. 174°.

$C_{15}H_{16}N_6$ (280.3) Ber. C 64.27 H 5.75 N 29.98 Gef. C 64.10 H 5.94 N 29.95

0.4 g 2-*p*-Tolyl-5-phenyl-tetrazol entstanden aus 0.5 g des vorgenannten Formazans beim Behandeln mit 3 ccm Salpetersäure bei 60–70°. Das Produkt fiel in weißen Flocken an und lieferte aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 103°. Misch-Schmp. mit der aus 2- γ -Pyridyl-3-*p*-tolyl-5-phenyl-tetrazoliumbromid erhaltenen Substanz ohne Depression. Der Vergleich der IR-Spektren und der Röntgenspektren zeigte Identität.

¹⁰⁾ J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 270, 1 [1892], s. S. 35.

Die Belichtung von 0.8 g 2- γ -Pyridyl-3-p-tolyl-5-phenyl-tetrazolumbromid in 200 ccm Wasser wurde zunächst 10 Stdn. und dann unter Zusatz von 3 ccm 2nHNO₃ weitere 40 Stdn. lang durchgeführt. So erhielten wir nach der üblichen Aufarbeitung und der Kristallisation aus Alkohol/Äther 0.14 g (18% d. Th.) des gesuchten Phototetrazolumsalzes vom Schmp. 240° (Zers.).

C₁₈H₁₄O₃N₆·H₂O (392.4) Ber. C 58.16 H 4.11 N 21.42 Gef. C 58.38 H 4.85 N 21.20

2-Phenyl-7-aza-10-methyl-[2,3-o-diphenyl-tetrazolium]-Radikal: Die Reduktion von 20 mg 2-Phenyl-7-aza-10-methyl-[2,3-o-diphenyl-tetrazoliumnitrat] in 2 ccm halbgesättigter Na₂CO₃-Lösung mit überschüss. Natriumdithionit führte zu 7 mg des an der Luft zersetzbaren Radikals. Die Titration der tiefolivgrünen benzolischen Lösung ergab einen Radikalgehalt von 27%. Aus der Titrationslösung konnte das gebildete Jodid-perjodid des Ausgangstetrazolumsalzes isoliert werden. Kristallisation aus Alkohol/Wasser; Schmp. 251°.

C₁₉H₁₄N₅J₃ (693.1) Ber. C 32.92 H 2.04 N 10.10 Gef. C 32.51 H 2.13 N 10.24

6-Methyl-3,9,10-triaza-phenanthren: Die Zinkstaubdestillation des Photoproductes aus 2- γ -Pyridyl-3-p-tolyl-5-phenyl-tetrazolumnitrat, ausgeführt in einer Vakuumsublimationsapparatur (Ansatz: 60 mg Photo-tetrazolumsalz, 0.5 g Zinkstaub), ergab in 18-proz. Ausbeute das gewünschte Phenazon. Die Reinigung erfolgte über das Hydrochlorid. Schmp. 169–171°.

C₁₂H₉N₃ (195.2) Ber. N 21.53 Gef. N 21.48

2,3-Di- β -pyridyl-5-phenyl-tetrazolumbromid: Aus 8 g Benzaldehyd- β -pyridylhydrazon und der berechneten Menge an diaziertem β -Aminopyridin entstanden nach Kristallisation aus Alkohol 6 g (49% d. Th.) N,N'-Di- β -pyridyl-C-phenyl-formazan vom Schmp. 196°.

C₁₇H₁₄N₆ (302.3) Ber. C 67.53 H 4.67 N 27.80 Gef. C 67.84 H 3.33 N 23.08

Die Dehydrierung zum Tetrazolumsalz wurde unter Verwendung von Bromsuccinimid in Essigester mit einer Ausbeute von 82% durchgeführt. Kristallisation aus Alkohol/Essigester. Schmp. 234–235°.

C₁₇H₁₃N₆Br (381.2) Ber. C 53.55 H 3.44 N 22.04 Gef. C 53.57 H 2.96 N 21.91

2- α -Pyridyl-3-phenyl-5- γ -pyridyl-tetrazolumbromid: Die Darstellung des N- α -Pyridyl-N'-phenyl-C- γ -pyridyl-formazans erfolgte aus γ -Pyridinaldehyd- α -pyridylhydrazon und diaziertem Anilin in üblicher Weise und ergab eine Ausbeute von 59%. Kristallisation aus Alkohol; Schmp. 186°.

C₁₇H₁₄N₆ (302.3) Ber. N 27.80 Gef. N 28.04

1 g des Formazans, mit Bromsuccinimid in Essigester dehydriert, ergab 0.8 g (63% d. Th.) reines Tetrazolumbromid vom Schmp. 217° (aus Alkohol/Essigester).

C₁₇H₁₃N₆Br (381.2) Ber. C 53.55 H 3.44 Gef. C 53.76 H 3.73

N-o-Chlorphenyl-N',C-diphenyl-formazan: Aus 5 g Benzaldehyd-phenylhydrazon, gelöst in 250 ccm Alkohol/Pyridin (4:1) und gekuppelt mit dem Diazoniumsalz aus 3.3 g o-Chloranilin entstanden 5.8 g des Formazans. Kristallisation in Nadeln aus Aceton/Wasser. Ausb. 58% d. Th.; Schmp. 156°.

C₁₉H₁₅N₄Cl (334.8) Ber. N 16.74 Gef. N 16.71

2-o-Chlorphenyl-3,5-diphenyl-tetrazolumnitrat: 3 g o-Chlorphenyl-diphenyl-formazan wurden in 30 ccm Essigester gelöst und mit 1 ccm Isoamylnitrit + 0.5 ccm konz. Salpetersäure 5 Min. zum Sieden erhitzt. Durch Ätherzusatz ließ sich das Tetrazolumsalz als Öl ausfällen, das nach einiger Zeit kristallisierte. Umkristallisation aus Alkohol/Äther. Ausb. 2.2 g (82% d. Th.); Schmp. 197°.

C₁₉H₁₄O₃N₅Cl (395.8) Ber. C 57.65 H 3.57 N 17.70 Gef. C 57.90 H 3.62 N 17.47

2-o-Tolyl-3,5-diphenyl-tetrazolumchlorid: 4 g N-o-Tolyl-N',C-diphenyl-formazan¹¹⁾, gelöst in Essigester und mit Isoamylnitrit/Salzsäure behandelt, ergaben 2.9 g (80% d. Th.) an Tetrazolumchlorid. Kristallisation aus Alkohol/Essigester. Schmp. 149–151°.

C₂₀H₁₇N₄Cl (348.8) Ber. C 68.87 H 5.03 Gef. C 69.17 H 4.85

¹¹⁾ E. Wedekind u. L. Stauwe, Ber. dtach. chem. Ges. 31, 1756 [1898], Schmp. 154–155°.