

ROLF HUISGEN und IVAR UGI

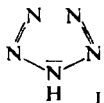
Pentazole, I<sup>1)</sup>DIE LÖSUNG EINES KLASSISCHEN PROBLEMS  
DER ORGANISCHEN STICKSTOFFCHEMIE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 10. Oktober 1957)

Die Reaktion des Benzoldiazonium-chlorids mit Lithiumazid in Methanol liefert letztlich Phenylazid + N<sub>2</sub>. Der molekulare Stickstoff wird dabei in zwei Anteilen – jeweils Reaktionen erster Ordnung, bei –40° bzw. 0° meßbar – freigesetzt. Die Kombination der kinetischen Befunde mit <sup>15</sup>N-Markierungsversuchen stellt an die Zwischenstufe X, deren Zerfall in der „sekundären“ Stickstoffentwicklung gemessen wird, Symmetrieforderungen, die nur das Phenylpentazol erfüllt. Versuche mit Phenylpentazol werden beschrieben. Die Chemismen der Bildung und des Zerfalls dieses nur aus Stickstoffatomen bestehenden aromatischen Systems werden diskutiert.

In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde die Fülle der aromatischen 5-gliedrigen Ringe mit Heteroatomen bekannt. Im Gegensatz zur Chemie der gesättigten Verbindungen hatte hier die Häufung von *nachbarständigen Fremdatomen* keineswegs Labilität im Gefolge. In der Reihe Pyrrol, Pyrazol, Triazol und Tetrazol beobachtete man gar zunehmende Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln und elektrophilen Agenzien. Es kann daher nicht wundernehmen, daß man sich auch um das *Pentazol* (I) als Endglied dieser Reihe bemühte; erschien doch der Kohlenstoff seiner Monopolstellung beim Aufbau aromatischer Systeme in diesem „homocyclischen“ Extrem I enthoben.



Da diesen Bemühungen der Erfolg versagt blieb, sind nur wenige synthetische Versuche in die Literatur eingegangen. O. DIMROTH und G. DE MONTMOLLIN<sup>2)</sup> versuchten, in Analogie zur Bildung des 2.5-Diphenyl-tetrazols aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und Phenylazid<sup>3)</sup> über Diaryl-hexazo-diene zu Aryl-pentazolen vorzustoßen; die Reaktion wich schon auf der ersten Stufe aus. J. LIFSCHITZ<sup>4)</sup> gab an, das Tetrazol-(5)-nitril in eine Reihe von Pentazolderivaten übergeführt zu haben; TH. CURTIUS<sup>5)</sup> konnte jedoch in den LIFSCHITZschen Verbindungen das unveränderte Tetrazolskelett nachweisen. A. HANTZSCH<sup>6)</sup> sprach von „zahlreichen Versuchen mit den verschiedenartigsten Stickstoffverbindungen“, um das Pentazol oder Derivate zu erhalten. Von besonderem Interesse ist die von ihm studierte Reaktion des Benzoldiazoniumchlorids

<sup>1)</sup> Vorläuf. Mitteil.: R. HUISGEN und I. UGI, Angew. Chem. **68**, 705 [1956].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2904 [1910]; vgl. J. P. HORWITZ und V. A. GRAKAUSKAS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1249 [1957].

<sup>3)</sup> O. DIMROTH und S. MERZBACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2899 [1910].

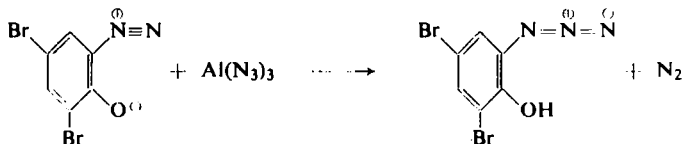
<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 410 [1915].

<sup>5)</sup> TH. CURTIUS, A. DARAPSKY und E. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1614 [1915].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2056 [1903].

mit Natriumazid, die an Stelle des erhofften Phenyl-pentazols lediglich Phenylazid und Stickstoff ergab. Diese Reaktion wurde später von K. CLUSIUS und H. HÜRZELER<sup>7)</sup> mit Isotopenmarkierung verfolgt; das Phenyl-pentazol wurde als Zwischenstufe den Analysenergebnissen nicht gerecht.

Nach E. WIBERG und H. MICHAUD<sup>8)</sup> setzt sich das *kovalente Aluminiumazid* in wasserfreiem Medium glatt mit Benzonitril unter Bildung von 5-Phenyl-tetrazol um. Überlegungen zum Chemismus ließen uns hoffen, aus *o*-Chinon-diaziden und Aluminiumazid Aluminium-chelate der Arylpentazole zu erhalten. Die Isolierung des Arylazids aus 4,6-Dibrom-2-diazo-phenol sprach aber für den „normalen“ Ablauf:



Versuche bei tiefer Temperatur ließen erkennen, daß der molekulare Stickstoff *deutlich in zwei Anteilen freigesetzt wird*. Beim Vereinigen der Lösungen der Komponenten bei  $-40^\circ$  trat der erste „Stickstoff-Stoß“ auf; der Rest folgte bei  $-20^\circ$  bis  $0^\circ$  mit gut meßbarer Geschwindigkeit.

Sehr bald stellte sich heraus, daß weder das Strukturelement des Diazophenols noch der kovalente Charakter des Al-Azids noch auch das hydroxylfreie Solvens die stufenweise Stickstoffentwicklung bedingen.

Die Umsetzung reinen, krist. Benzoldiazoniumchlorids mit Lithiumazid in Methanol lieferte 98.5% Phenylazid<sup>9)</sup> neben 100% Stickstoff. Trotz des eindeutigen Bruttoablaufs muß hier eine Reaktionsverzweigung im Sinne eines *Systems von Parallelreaktionen* vorliegen. Wir verfolgten volumetrisch die Stickstoffentbindung der hochtourig gerührten, im Tieftemperaturthermostaten befindlichen Reaktionslösung in ihrer Zeitabhängigkeit. Nach Vereinigung der Komponenten in Methanol bei  $-39.5^\circ$  wurden 76 Mol% Stickstoff in einer *Reaktion erster Ordnung* (bezogen auf die entwickelte Stickstoffmenge, also auf 76% des eingesetzten Diazoniumsalzes) mit halber Umsatzzeit von 4.6 Min. freigesetzt („Primär-Stickstoff“). Nach Abklingen bedurfte es des Aufheizens der Reaktionslösung, um die restlichen, gegenüber dem Bruttoumsatz fehlenden 24 Mol% Stickstoff auszutreiben. Auch der Austritt dieses „Sekundär-Stickstoffs“ folgte streng dem *Gesetz der ersten Ordnung* (hier bezogen auf die restlichen 24% des Einsatzes) mit einer Halbwertszeit von 13.7 Min. bei  $-0.8^\circ$ . Die Abbildungen 1 und 2 belegen die zweistufige Stickstoffentwicklung sowie die erste Reaktionsordnung.

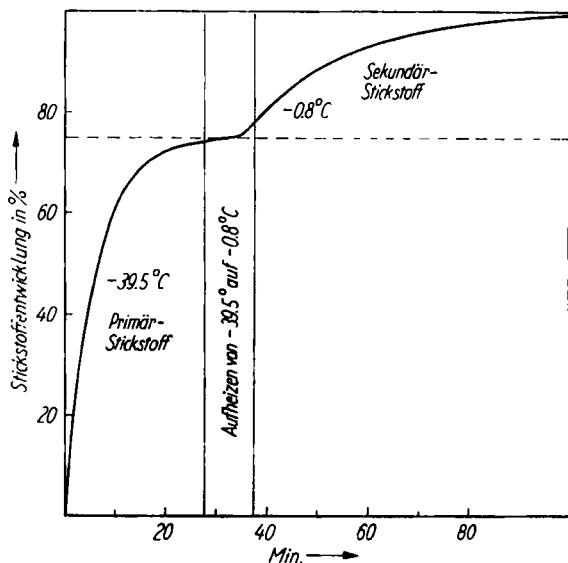
Zahlreiche Wiederholungen ergaben eine bemerkenswerte Konstanz des Volumenverhältnisses der primären und sekundären Stickstoffentwicklung. Die Geschwindigkeitskonstante der Freisetzung des Sekundär-Stickstoffs ließ sich auf  $\pm 2\%$  reprodu-

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 37, 798 [1954].

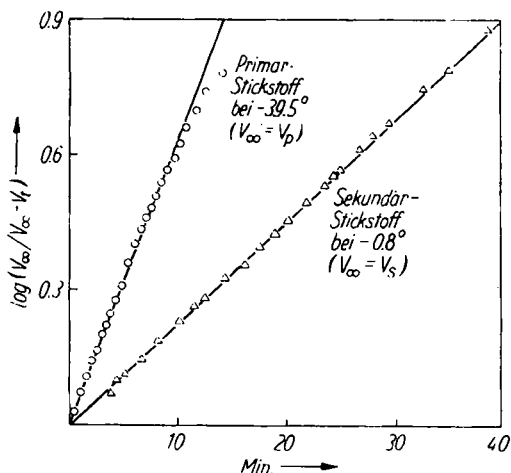
<sup>8)</sup> Z. Naturforsch. 9b, 495, 496 [1954].

<sup>9)</sup> Die von dem einen von uns (I. UGI) ausgearbeitete Reduktion organischer Azide mit alkalischem Arsenit und volumetrischer Messung des entwickelten Stickstoffs bedeutet als Analysenmethode gegenüber der früher verwendeten Zersetzung mit heißer Mineralsäure oder mit Zink-Salzsäure<sup>14)</sup> einen erheblichen Fortschritt.

zieren, während die des primären Stickstoffs eine größere Fehlerstreuung, aber offensichtlich auch einen wesentlich kleineren Temperaturkoeffizienten aufwies. Die Unabhängigkeit von der eventuellen Überschußkonzentration an Lithiumazid ließ



Abbild. 1.  
Volumetrische Verfolgung  
der Stickstoffentwicklung  
im System Benzoldiazonium-  
chlorid + Lithiumazid  
in Methanol



Abbild. 2.  
Reaktion des Benzoldiazoni-  
umchlorids mit Lithiumazid  
in Methanol.

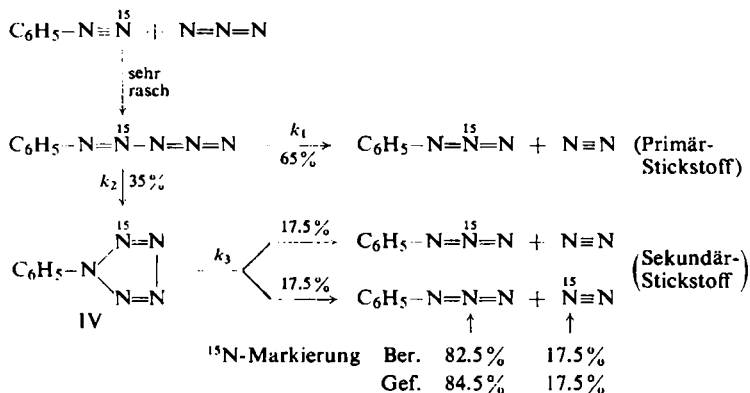
Logarithm. Auftragung  
der Stickstoff-Volumina  
des Versuchs der Abbild. 1;  
als  $V_{\infty}$  wurden die approxi-  
mierten Gesamtvolumina  
der primären und sekundä-  
ren Stickstoffentwicklung  
eingesetzt

keinen Zweifel daran, daß die bimolekulare Vereinigung des Benzoldiazonium-Ions mit dem Azid-Anion als *unmeßbar rasche Reaktionsstufe vorgelagert* sein muß. Im Einklang mit diesem Schluß verschwand die Kupplungsfähigkeit des Benzoldiazoniumsalzes gegenüber  $\beta$ -Naphthol nach dem Zusatz des Lithiumazids bei  $-50^\circ$  innerhalb Sekundenfrist. Die beiden nachstehenden Kombinationen von Folge- und



Der Nebenweg, der zum Auftreten der Markierung im molekularen Stickstoff führte, wurde über III mit evtl. Umlagerung in eine unverzweigte Kette formuliert.

Wenn man in Einklang mit den Versuchen von CLUSIUS die Zwischenstufe Y der kinetischen Schemata als offenkettiges Benzoldiazo-azid anspricht, dann ergibt sich für X eine überraschende Konsequenz. Es drängt sich geradezu ein Zusammenhang zwischen dem kinetisch nachgewiesenen, in Wasser zu 35% beschrittenen Weg über X und dem Auftreten von 17.5% der Isotopenmarkierung im freigesetzten molekularen Stickstoff auf. Im folgenden Reaktionssystem, auf der Grundlage von Schema A (S. 2917) formuliert, wird das *Phenyl-pentazol* (IV) als für den Sekundär-Stickstoff verantwortliche Zwischenstufe postuliert: aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Formalladungen weggelassen.



In der Hauptreaktion (65%) zerfällt darnach das Benzoldiazo-azid schon bei tiefer Temperatur — in Methanol ist sie bei  $-50^\circ$  meßbar — in Phenylazid und Primär-Stickstoff. Mit dem Zerfall konkurriert ein *Ringschluß der offenen Stickstoffkette* des Benzoldiazo-azids zum Phenyl-pentazol. In wesentlich langsamerer Reaktion — sie ist bei  $0^\circ$  bequem meßbar — liefert IV die gleichen Spaltstücke wie das Benzoldiazo-azid. Die *Gleichheit der Ringpositionen 2 und 5* des Phenyl-pentazols hat aber bei Isotopenmarkierung eine andersartige Verteilung des  $^{15}\text{N}$  auf die Reaktionsprodukte zur Folge. Wenn man von kinetischen Isotopeneffekten absieht, sollte der Zerfall des Phenyl-pentazols zu gleichen Teilen markierten und nichtmarkierten Stickstoff liefern. Die Übereinstimmung der auf Grund des kinetischen Resultats vorausgesagten und der gefundenen Isotopenverteilung ist überraschend gut.

Das Reaktionsschema mit Phenyl-pentazol als Zwischenstufe X fordert, daß im endständigen Stickstoff markiertes Diazoniumsalz einen nichtmarkierten, „natürlichen“ Primär-Stickstoff ergibt, während im Sekundär-Stickstoff das markierte Atom mit dem Dreifachen an natürlichem Stickstoff verdünnt auftreten sollte. Wir haben dieses *experimentum crucis* in Gemeinschaft mit dem Züricher Laboratorium, das die Isotopenanalyse vornahm, ausgeführt. Das Arbeiten in Methylglykol als Solvens ermöglichte ein getrenntes Auffangen des Primär- und Sekundär-Stickstoffs in der Hochvakuumapparatur bei  $-25^\circ$  bzw. bei  $0-10^\circ$ . Das positive Resultat, über das

bereits berichtet wurde<sup>10)</sup>, zeigt Tab. 2. Um Täuschungen durch den Zufall — ein Zusammenspiel vielleicht komplizierterer Reaktionswege — auszuschließen, haben wir einen entsprechenden Versuch mit <sup>15</sup>N-markiertem *p*-Äthoxy-benzoldiazoniumchlorid durchgeführt; auch hier stimmten die Resultate mit der Annahme eines *p*-Phenetyl-pentazols als Zwischenstufe X überein.

Tab. 2. Reaktion von <sup>15</sup>N-markierten Aryl-diazonium-Salzen (2,68 % <sup>15</sup>N) mit Azid in Methylglykol<sup>10)</sup>

	<sup>15</sup> N Ber.	<sup>15</sup> N Gef.
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{15}{\text{N}} + \text{N}_3^-$ (Primär- : Sekundär-N <sub>2</sub> = 74:26 %)		
Primär-Stickstoff	0.37	0.40, 0.415, 0.39, 0.40
Sekundär-Stickstoff	0.95	0.93, 0.95, 0.92, 0.91
N <sub>2</sub> aus Phenylazid <sup>9)</sup>	1.38	1.40, 1.44
$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{15}{\text{N}} + \text{N}_3^-$ (Primär- : Sekundär-N <sub>2</sub> = 64:36 %)		
Primär-Stickstoff	0.37	0.41, 0.40
Sekundär-Stickstoff	0.95	0.92, 0.94
N <sub>2</sub> aus <i>p</i> -Äthoxy-phenylazid	1.32	1.37, 1.35, 1.37

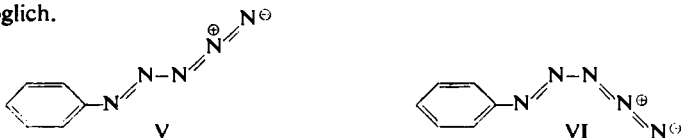
Die Kombination der kinetischen und der Isotopenmarkierungsversuche ermöglichte so einen Konstitutionsbeweis des Phenyl-pentazols, bevor die Isolierung und Kristallisation gelungen war. Man wird schwerlich eine andere Formel für die Zwischenstufe X finden, die den Symmetrieforderungen der oben beschriebenen Experimente gerecht wird. Den Rückblickenden erfüllt das sichere „chemische Gefühl“ A. HANTZSCHS<sup>6)</sup>, der vor über 50 Jahren mittels der gleichen Reaktionsfolge Aryl-pentazole bereiten wollte, mit Bewunderung. Die damals geläufige Methodik erlaubte den Nachweis des Phenyl-pentazols noch nicht. Es hätte viel Glück dazu gehört, geeignet substituierte Abkömmlinge ohne besondere Kautelen mit „klassischen Methoden“ zu isolieren; von solchen Fällen wird in den folgenden Arbeiten berichtet.

Einige weitere Versuche boten eine vorläufige Orientierung über die Eigenschaften des Phenyl-pentazols; nach Abklingen der primären Stickstoffentwicklung kann man bei -20° mit der methanolischen Lösung von IV ohne Schwierigkeit experimentieren. Das Phenyl-pentazol ist farblos; die Unfähigkeit zur Pikratbildung teilt es mit den Isomeren des Phenyl-tetrazols. Weder Mineralsäuren noch Alkalien noch Kupferionen beeinflussen die Zerfallsgeschwindigkeit. Da bereits dem Tetrazol nur Säurecharakter zukommt, konnte man a priori keine Basizität des Pentazols erwarten.

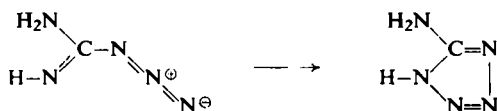
Die Chemismen der Bildung und des Zerfalls des Pentazolsystems bedürfen kurzer Diskussion. Wie steht es mit den kinetischen Voraussetzungen für den Ringschluß des Benzoldiazo-azids? Man wird wohl nicht mit einer linearen „Pentazid“-Struktur des Benzoldiazo-azids zu rechnen haben. Die zahlreichen freien Elektronenpaare sorgen für eine Winkelung. Die Konfigurationen V und VI ergeben sich aus der Kenntnis des räumlichen Baues kovalenter Diazoverbindungen und organischer Azide. Die Verschmelzung des Diazo- und Azidsystems führt zum Auftreten zusätzlicher mesomerer Grenzformeln. Man darf aber annehmen, daß der Verlust an Mesomerieenergie, der

<sup>10)</sup> I. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS und M. VECCHI, Angew. Chem. 68, 753[1956].

mit der Rotation um einzelne der NN-Bindungen verbunden ist (vorübergehender Verlust der Koplanarität), nicht allzu groß ist; die Umlagerung von V in VI und in zahlreiche andere Plankonfigurationen, *auch in zum Ringschluß geeignete*, erscheint somit möglich.

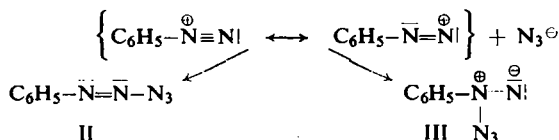


Die stabile Lagerung der Stickstoffatome des Azids ist zweifellos die lineare<sup>11)</sup>; man sollte aber die Formstabilität nicht überschätzen. Jedenfalls bietet der *Übergang der Imid-azide in Tetrazole*<sup>12)</sup> eine vollkommene Analogie zum Pentazol-Ringschluß; das am gründlichsten untersuchte Beispiel ist die unimolekulare Isomerisierung des Guanylazids zum 5-Amino-tetrazol<sup>13)</sup>:



Obwohl das durch Analogien gestützte „Aufrollen“ der offenen Stickstoffkette des Benzoldiazo-azids somit dem Verständnis kaum Schwierigkeiten bereitet, sei noch auf eine zweite Möglichkeit eingegangen. K. CLUSIUS und M. VECCHI<sup>14)</sup> deuteten neue Isotopenversuche mit substituierten Benzoldiazoniumsalzen bereits mit dem Aryl-pentazol als für die „Nebenreaktion“ verantwortlicher Zwischenstufe, wobei sie sich auf unsere kinetische Beweisführung bezogen. Diese Autoren nahmen das System Benzoldiazonium-Ion + Azid-Ion als Ausgangspunkt der Reaktionsverzweigung an, was ebenfalls mit den kinetischen Resultaten vereinbar ist. Nur die „Hauptreaktion“ (S. 2917) erfolgt dabei über Benzoldiazo-azid; für die Pentazolbildung soll III Zwischenstufe sein.

Wir messen diesem Bildungsweg des Pentazols über III keine große Wahrscheinlichkeit zu. Während die Anlagerung des Azid-Anions an den äußeren Stickstoff des Benzoldiazonium-Ions mit einem Ausgleich der Ladung verbunden ist, führt die „Kupplung“ am inneren Stickstoff zu *neuen Formalladungen*:



<sup>11)</sup> J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2522 [1911]; T. C. SUTTON, Nature [London] **128**, 872 [1931]; L. O. BROCKWAY und L. PAULING, Proc. nat. Acad. Sci. USA **19**, 860 [1933]; I. E. KNAGGS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **150**, 576 [1935]; L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **59**, 13 [1937]; K. CLUSIUS und H. R. WEISSER, Helv. chim. Acta **35**, 1548 [1952]; K. CLUSIUS und H. HÜRZELER, ebenda **37**, 383 [1954].

<sup>12)</sup> G. SCHROETER, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3356 [1909]; R. STOLLÉ und F. HELWERTH, ebenda **47**, 1132 [1915]; vgl. auch F. R. BENSON, Chem. Reviews **41**, 1 [1941].

<sup>13)</sup> J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. **270**, 1, 54 [1892]; A. HANTZSCH und A. VAGT, ebenda **314**, 339 [1901]; R. A. HENRY, W. G. FINNEGAN und E. LIEBER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2264 [1955]. <sup>14)</sup> Helv. chim. Acta **39**, 1469 [1956].

Es ist leicht zu sehen, daß nicht nur III im Vergleich mit II energetisch benachteiligt sein muß; auch der Übergangszustand der Bildung von III liegt auf einem höheren Energieniveau als der der zu II führenden Ionenkombination. Die Bildung von III erfordert somit die höhere Aktivierungsenergie. Steigert man nun durch geeignete Substitution den *elektrophilen Charakter* des Benzoldiazonium-Ions, macht also diesen Reaktionspartner „heißer“, dann sollte die Selektivität bezüglich der zu II und III führenden Reaktionswege nachlassen; Haupt- und Nebenreaktion sollten sich dem statistischen Verhältnis nähern. Im Gegensatz dazu wiesen aber die Experimente von CLUSIUS und VECCHI<sup>14)</sup> sogar auf eine mit der elektrophilen Reaktionsbereitschaft steigende Selektivität: *p*-Nitro- und 2,4,6-Tribrom-benzoldiazonium-Ion gaben nur noch wenig Aryl-pentazol; beim *o*-Nitro- und 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumsalz wurde dieser Weg überhaupt nicht mehr beschritten. Im übrigen ist unter den vielfältigen Additionsprodukten nucleophiler Agenzien an Aryldiazonium-Ionen nicht ein einziges Beispiel gemäß III bekannt; die Ursache für die höhere, ja ausschließliche elektrophile Aktivität des *äußeren* Diazostickstoffs wurde oben bereits mit den unterschiedlichen *Energieprofilen der Anlagerung* geklärt.

Dagegen ist eine unmittelbare, *einstufige* Vereinigung des Benzoldiazonium-Ions mit dem Azid in einem „Vierzentren-Prozeß“ über das Ionenpaar zu erörtern. Wir stellen die Entscheidung zurück, bis neue Experimente über den Ausgangspunkt der Reaktionsverzweigung Aufschluß geben.

Die Messung des *Phenyl-pentazol-Zerfalls* in Methanol bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen  $-15$  und  $+5^{\circ}\text{C}$  (Tab. 4 auf S. 2926) führte zu folgenden Arrhenius-Parametern:

$$E_A = 21.4 \pm 0.2 \text{ kcal; } \log A = 14.0$$

Daneben wiesen Messungen in Wasser und Methylglykol auf einen nur geringen Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls (Tab. 4).

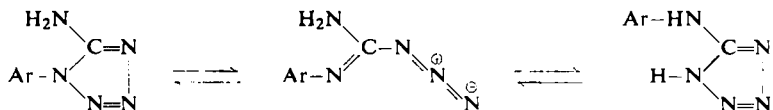
Auch für den Zerfall des Pentazol-Abkömmlings müssen wir zwei Möglichkeiten offenlassen: *Die Ein- und die Zweistufenreaktion*. Wenn der Pentazolring aus der offenen Diazo-azid-Kette geschlossen wird, dann fordert das *Prinzip der mikroskopischen Reversibilität* die Möglichkeit der Umkehrreaktion: Zerfall nach Ringöffnung über die Stufe des Benzoldiazo-azids gemäß Schema B von S. 2917. Dieses kinetische Schema trägt den Isotopenversuchen genau so Rechnung; es enthält das Pentazolderivat im „Nebenschluß“ und ergibt für die Zerfallsgeschwindigkeit mit  $k'_2 \ll k_1, k_2$ :

$$+ \frac{d(\text{N}_2)}{dt} = k'_2 \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} (\text{Phenyl-pentazol})$$

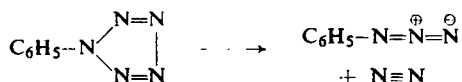
Eine enge Analogie zu dieser Ringöffnung im Zuge des zweistufigen Pentazol-Zerfalls bieten die von E. LIEBER<sup>15)</sup> in den letzten Jahren gemessenen *Gleichgewichte* zwischen 1-Aryl-5-amino- und 1-Arylamino-tetrazolen; die Ringöffnung zum substituierten Guanyl-azid leitet die Umwandlung jeweils ein:

<sup>15)</sup> W. G. FINNEGAN, R. A. HENRY und E. LIEBER, *J. org. Chemistry* **18**, 779 [1953]; W. L. GARBRECHT und R. M. HERBST, *ebenda* **18**, 1269 [1953]; R. A. HENRY, W. G. FINNEGAN und E. LIEBER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 88 [1954]; **77**, 2264 [1955].



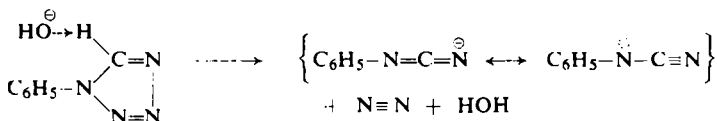


Daneben ist ein Herausbrechen des Stickstoffs aus Phenyl-pentazol *ohne Zwischenstufe* zu diskutieren (Schema A von S. 2917 sowie S. 2918). Die Bildung von Phenylazid und molekularem Stickstoff stellt dabei nicht nur das energetische Gefälle, sondern „bahnt auch den Weg“, der einem *Vierzentren-Prozeß* entspricht:



Beide diskutierten Chemismen ermöglichen eine konsequente Interpretation der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten *m*- und *p*-substituierter Phenyl-pentazole<sup>16)</sup>. Es ist eine Binsenweisheit, daß die Lösung *einer* Bindung einer geringeren Aktivierungsenergie bedarf als die gleichzeitige Lösung *zweier*. Wenn wir dennoch die einstufige Ablösung der Stickstoffmolekel überhaupt diskutieren, dann nur weil die Bildung der NN-Dreifachbindung des Stickstoffs energetisch extrem begünstigt ist. Wir möchten jedoch nicht verschweigen, daß wir den *zweistufigen* Pentazol-Zerfall als Arbeitshypothese bevorzugen.

Die recht beachtliche Aktivierungsenergie des Phenyl-pentazol-Zerfalls läßt an der Stabilisierung des 5-gliedrigen Ringes durch *aromatische Mesomerie* keinen Zweifel. Auch findet die Bereitschaft zur Abspaltung von Stickstoff in der *Tetrazol-Chemie* zahlreiche Parallelen. Der Zerfall des 1-Phenyl-tetrazols in siedender verd. Natronlauge<sup>17)</sup> führt im Phenyl-cyanamid-Anion zu einem Isosteren des Phenyl-azids:



In zahlreichen weiteren Beispielen der Tetrazol-Reihe<sup>18)</sup> kann der Chemismus des Zerfalls noch nicht als geklärt gelten. Eine nähere Untersuchung ist vielleicht im Zusammenhang mit der Alternative eines ein- oder zweistufigen Pentazol-Zerfalls aufschlußreich.

<sup>16)</sup> I. UGI und R. HUISGEN, Chem. Ber. 91 [1958] (im Druck).

<sup>17)</sup> R. STOLLÉ und F. HENKE-STARK, J. prakt. Chem. [2] 124, 261, 290 [1930]; vgl. auch die Säurebehandlung der 5-Amino-tetrazole: E. LIEBER, R. A. HENRY und W. G. FINNEGAN, J. Amer. chem. Soc. 75, 2023 [1953].

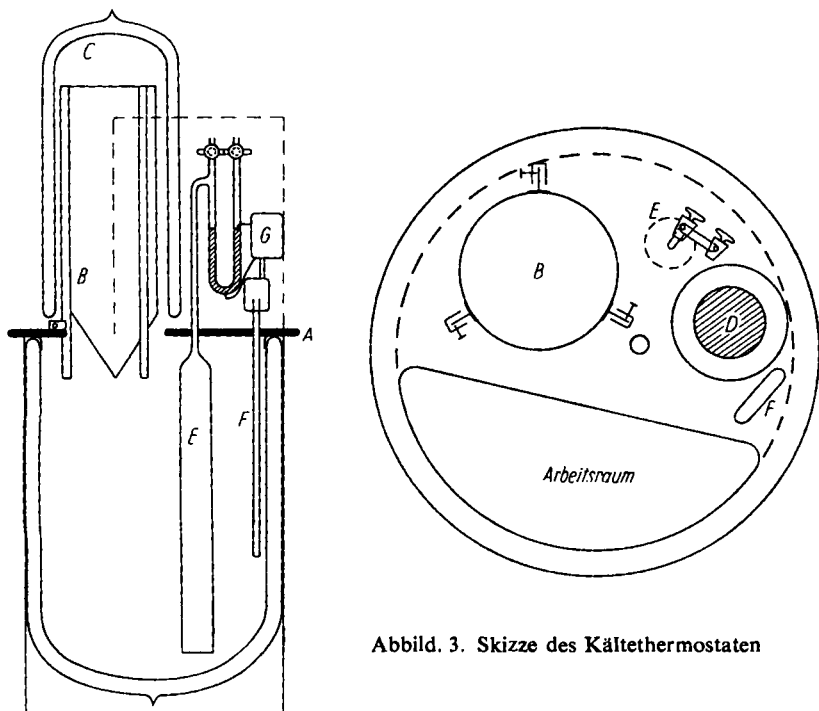
<sup>18)</sup> W. LOSSEN und C. LOSSEN, Liebigs Ann. Chem. 263, 101 [1891]; W. LOSSEN und F. STATIUS, ebenda 298, 91 [1897]; J. THIELE und H. INGLE, ebenda 287, 233 [1895]; A. PINNER, ebenda 298, 1 [1897]; H. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4199 [1909]; E. OLIVERI-MANDALA, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 19 I, 229 [1910]; G. HELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 114 [1907]; R. STOLLÉ, ebenda 62, 1118 [1929]; R. STOLLÉ und F. HENKE-STARK, J. prakt. Chem. [2] 124, 287 [1930]; R. O. ROBLIN, J. H. WILLIAMS, P. S. WINNEK und J. P. ENGLISH, J. Amer. chem. Soc. 62, 2002 [1940]; E. LIEBER, C. N. PILLAI und R. D. HITES, Canad. J. Chem. 35, 832 [1957].

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit mit einer Sachbeihilfe. Frau M. RENNER gilt unser Dank für fleißige Hilfe bei den kinetischen Messungen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Apparatives

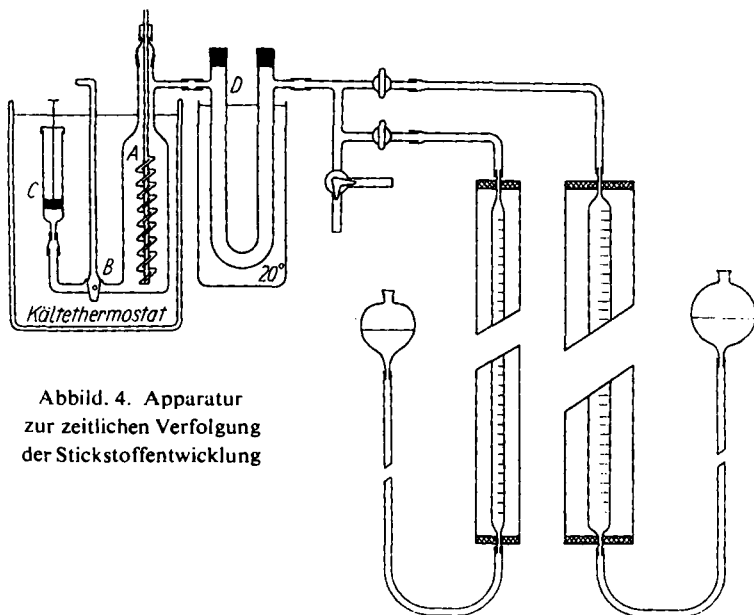
**Kältethermostat:** Da der Handel keine einfachen und preiswerten Modelle bietet, sei eine leicht herstellbare und zuverlässige Anordnung beschrieben (Abbild. 3). Auf ein Dewar-Gefäß von 3 l Inhalt und 15 cm Innendurchmesser wurde eine Kunststoffplatte als Deckel eingepaßt; sie nimmt als Montageplatte die folgenden Bauelemente auf. Der Wärmeabfuhr dient ein cylindrisches, unten konisch endendes, hartgelötetes Kupfergefäß B, dessen Eintauchtiefe in die Badflüssigkeit (Methanol) mittels Führungsschienen und Klemmschraube reguliert werden kann. Das Kupfergefäß wird mit Trockeneis und Methanol beschickt und mittels eines übergestülpten Dewar-Gefäßes C wärmeisoliert. Ein Elektromotor D treibt einen Propeller-Rührer mit 6 Flügeln aus Kupferblech. Einstellung und Regulierung der Temperatur des Methanolbades erfolgt über ein mit Kontaktmanometer verbundenes Gas-



Abbild. 3. Skizze des Kältethermostaten

thermometer E, ein hartgelötetes, dünnwandiges Kupfergefäß von 150 ccm Inhalt; dieses steuert über ein Electronic-Relais G die Heizung F, einen 70-Watt-Tauchsieder (Bierwärmer). Zur Einstellung der Temperatur wird zunächst bei abgeschalteter Heizung, aber laufendem Rührer das Kühlgefäß so weit in das Bad eingetaucht, daß sich eine ca. 5° unter dem Soll liegende Badtemperatur einstellt. Das kontaktregulierte Heizelement hält dann die gewünschte

Temperatur innerhalb von  $\pm 0.05^\circ$ . Da Luftdruckschwankungen die Funktion des Gas-thermometers beeinträchtigen, haben wir auch ein mit Toluol gefülltes Kontaktthermometer (COLORA, Lorch) verwendet; bei Schwankungen von  $\pm 0.1^\circ$  ist die Konstanz des Mittelwertes über längere Zeit besser. Es werden 3–4 kg Trockeneis benötigt, um den Thermostaten einen Tag lang bei  $-40^\circ$  zu betreiben.



Abbild. 4. Apparatur zur zeitlichen Verfolgung der Stickstoffentwicklung

*Die volumetrische Stickstoffbestimmung:* In dem 60 ccm fassenden Reaktionsgefäß A (Abbild. 4) wird die Lösung des Benzoldiazoniumsalzes bzw. des Chinon-diazids vorgelegt. Über den Hahn B ist die Reaktionslösung mit einer 5-ccm-Inaltera-Injektionspritze C (gleicher thermischer Ausdehnungskoeffizient von Glas und Stahlkolben) verbunden, die die Lösung des anorganischen Azids enthält. Schon beim Thermostatisieren bedarf es eines gelegentlichen Bewegens des mit Silikonfett geschmierten Hahnes B. Mit Öffnen von B und Einführen des Azids beginnt die Reaktion, wobei ein hochoffener Spirallührer die Gasretention unterbindet. Das Totvolumen des Gasraumes über der Reaktionslösung wird möglichst gering gehalten. Zum Dampfdruckausgleich von Lösungsmittel und Absperrflüssigkeit passiert der freigesetzte Stickstoff ein U-Rohr D, gefüllt mit Glaswolle, die mit Diglykol-Wasser 60:40 befeuchtet ist. Über einen Hahnrechen gelangt der Stickstoff in das temperaturkonstante Nitrometer mit starker Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit. Zwei Gasbüretten von 130 bzw. 25 ccm dienen dem Sammeln des primären und sekundären Stickstoffs.

#### *Reaktion des 4.6-Dibrom-benzochinon-(1.2)-diazids-(2) mit Aluminiumazid in Tetrahydrofuran*

*Aluminiumazid:* Schonender als die Lit.-Vorschrift<sup>8)</sup> und in der Ausbeute überlegen ist folgende Arbeitsweise: 8.00 g reines, wasserfreies Aluminiumchlorid (60 mMol) werden in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und mit 17.5 g staubfein gemahlenem, bei  $120^\circ$  getrocknetem Natriumazid (270 mMol) bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt;

nach 15 Stdn. ist die Lösung chlorfrei. Nach Stehenlassen über Nacht wird zur Lagerung in eine „Phenyllithium-Bürette“ abdekantiert. Der Gehalt an  $\text{Al}(\text{N}_3)_3$  ergab sich bei der Titration mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein zu 0.177 *m* (89 % d. Th.).

**2-Hydroxy-3.5-dibrom-phenylazid:** Das 4.6-Dibrom-*o*-chinon-diazid-(2)<sup>19)</sup> ist unlöslich in Tetrahydrofuran, löst sich aber rasch in Gegenwart des Azids. Die dunkelrote Reaktionslösung von 300 mg Chinon-diazid, mit 1.1 Moläquiv. Aluminiumazid in wasserfreiem Tetrahydrofuran durch 20 Min. Rühren bei  $-70^\circ$  bereitet, begann bereits bei dieser tiefen Temperatur zu gasen. Im  $-20^\circ$ -Bad erfolgte die Stickstoffentwicklung in Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 16.5 Min.; dabei fiel auf, daß mehr als die Hälfte des erwarteten Stickstoffs beim Aufheizen auf  $-20^\circ$  freigesetzt wurde. Stickstoff-Endvolumen: 21.6 ccm (82 % d. Th.). Die Reaktionslösung wurde mit Benzol-Wasser gewaschen. Der dunkelbraune Rückstand der Benzollösung kristallisierte aus Cyclohexan. Nach mehrfachem Umlösen wurden 191 mg vom Schmp.  $73-74^\circ$  erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_3\text{Br}_2$  (292.9) Ber. C 24.60 H 1.04 Gef. C 24.84 H 1.03

In 6 Wiederholungsversuchen wurden folgende Halbwertszeiten der sekundären Stickstoffentwicklung gemessen: 14.0, 16.7, 16.7 und 18.1 Min. bei  $-20^\circ$ ; 1.3 und 1.9 Min. bei  $+1^\circ$ .

Die analoge Umsetzung des 3.5-Dibrom-benzochinon-(1.4)-diazids-(4)<sup>19)</sup> mit Aluminiumazid in Tetrahydrofuran ergab Halbwertszeiten der sek.  $\text{N}_2$ -Freisetzung von 13.3 und 13.0 Min. bei  $+1^\circ$ . Für 4.6-Dinitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) (diazotierte Pikraminsäure) wurden 6.7 Min. bei  $-20.0^\circ$  gemessen.

### Reaktion des Benzoldiazoniumchlorids mit Lithiumazid in Methanol

**Lithiumazid-Lösung:** 8.5 g Lithiumchlorid wurden in 200 ccm wasserfreiem Methanol gelöst und mit 15.0 g gepulvertem Natriumazid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehenlassen im Kühlschrank wurde filtriert. Laut Jodtitration in Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff<sup>20)</sup> war die Lösung 0.92 *m* an Azid.

**Bruttoreaktion:** 562 mg reines krist. Benzoldiazoniumchlorid (4.00 Mol) wurden bei  $-12^\circ$  in 20 ccm Methanol in der oben beschriebenen Apparatur gelöst; dann fügte man mittels Injektionsspritze 6.5 ccm obiger Lithiumazid-Lösung zu. Die Stickstoffentwicklung wurde bei  $0^\circ$  zu Ende gebracht. Sie betrug nach erneuter Einstellung des Reaktionsgefäßes auf  $-12^\circ$  105.1 ccm bei 709 Torr und  $23^\circ\text{C}$  (100 % d. Th.). Bei  $0^\circ$  wurde das Reaktionsgemisch zur reduktiven Stickstoff-Freisetzung aus dem Phenylazid mit der Lösung von 1.0 g Arsenik und 1.7 g KOH in 6 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Stdn., zuletzt bei  $50^\circ$ , wurde auf  $0^\circ$  abgekühlt und das  $\text{N}_2$ -Volumen abgelesen: 103.4 ccm (98.5 % d. Th.). Die Zuverlässigkeit dieser Analysenmethode wurde zuvor an reinem Phenylazid erprobt. Tags darauf wurde die Reduktionslösung von einem farblosen, kristallinen Niederschlag abgesaugt: 540 mg Dikalium-hydrogenarsenat. Aus dem Filtrat wurden als basischer Anteil 338 mg Anilin isoliert, das als Acetanilid identifiziert wurde (91 % d. Th.).

**Kinetik der primären Stickstoffentwicklung:** Die schlechte Reproduzierbarkeit der *RG*-Konstanten der primären Stickstoff-Freisetzung veranlaßte uns zum Studium der Fehlerquellen. Die zum Benzoldiazo-azid führende „Kupplungsreaktion“ des Diazoniumsalzes mit Azid ist kräftig exotherm. Nur durch Arbeiten in recht verdünnter Lösung konnte die Verzerrung im Anfangsteil der Zeitkurve in mäßigen Grenzen gehalten werden. Mit sinkender Konzentration nimmt auf der anderen Seite die Gefahr zu hoher Stickstoff-Retention und zu großer Löslichkeit des Gases im Solvens zu. Folgende Bedingungen schließen einen Kompromiß

<sup>19)</sup> C. BÖHMER, J. prakt. Chem. [2] 24, 449 [1881].

<sup>20)</sup> F. FEIGL und E. CHARGAFF, Z. analyt. Chem. 74, 376 [1928].

ein: 150 mg Benzoldiazoniumchlorid in 55 ccm Methanol ließen wir nach Einstellung der Temperaturkonstanz mit 2.0 ccm der Lithiumazid-Lösung in der oben skizzierten Apparatur reagieren. Die 15–20 Volumenablesungen jeder Messung wurden im  $\log(V_\infty - V_t)$ -Diagramm graphisch ausgewertet. Nach Abklingen des anfänglichen „Wärmestoßes“ lagen die Meßpunkte über 2–3 Halbwertszeiten auf Geraden (Tab. 3). Nach Volumenkonstanz über 10 Minuten wurde  $V_\infty$  abgelesen.

Zusätze von Eisen-, Kupfer-, Nickel- oder Hydroxyl-Ionen sowie solche von Glaspulver oder Nitrilo-triessigsäure waren ohne deutlichen Einfluß. Salzeffekte sind vorhanden. Die Temperaturabhängigkeit der  $RG$ -Konstante ( $k_1$ ) scheint klein zu sein; jedoch sind hier noch weitere Messungen erforderlich.

*Verhältnis Primär-:Sekundär-Stickstoff ( $k_1/k_2$ ):* Nach Abklingen der Primärreaktion bei z. B.  $-40^\circ$  und Ablesen des Endwertes wurde das Reaktionsgefäß aus dem Kältebad herausgenommen; im Zuge der Temperatursteigerung bis  $20^\circ$  kam der Pentazol-Zerfall zum Abschluß. Nach erneutem Thermostatisieren auf  $-40^\circ$  wurde das Nitrometer abgelesen.

Tab. 3. Kinetische Daten der primären Stickstoffentwicklung in Methanol

Temp. in $^\circ\text{K}$	Zusatz	$k \cdot 10^3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	% Primär-Stickstoff
233.7	ohne	2.50, 2.51	76.3, 75.7
233.7	2 mg, 8 mg $\text{CuCl}_2$	1.92, 2.18	77.2, 76.4
233.7	10 mg, 32 mg $\text{CuCl}_2$	2.77, 2.39	76.2
232.8	2 mg $\text{FeCl}_3$	2.52	76.3
232.8	2 mg $\text{NiCl}_2$	2.65	
242.7	ohne	5.89	74.5

*Kinetik der sekundären Stickstoffentwicklung:* Nur in wenigen Versuchen wurde, wie Abbild. 1 zeigt, an ein- und derselben Probe die Entwicklung des primären und sekundären Stickstoffs in ihrer Zeitabhängigkeit verfolgt. Die Genauigkeit der Messung der Zerfallskonstanten des Phenyl-pentazols war größer, wenn man folgendermaßen verfuhr: 350 bis 550 mg krist. Benzoldiazoniumchlorid wurden in 58 ccm Methanol thermostatisiert. Nach Einspritzen von 3.5 ccm Lithiumazid-Lösung wurde der Primär-Stickstoff rasch freigesetzt;

Tab. 4. Kinetik des Phenyl-pentazol-Zerfalls

Temp. in $^\circ\text{K}$	Lösungsmittel	$k \cdot 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	% Sekundär-Stickstoff
278.5	Methanol	200, 200	24.4, 25.2
273.2	Methanol	90.4	
272.9	Methanol	91.2	23.8
272.8	Methanol + 5 ccm 10 n HCl	71.8	
272.6	Methanol	87.6	
272.4	Methanol	85.3, 84.6	25.4, 25.5
267.3	Methanol	37.6	23.2
267.0	Methanol	35.0	26.2
262.3	Methanol	19.3	24.8
262.3	Methanol + 20 mg $\text{CuCl}_2$	18.0	23.4
262.2	Methanol	19.0, 17.8	24.1, 23.8
261.1	Methanol	16.3	22.8
260.9	Methanol	14.3	26.8
257.8	Methanol	8.93	24.3
256.8	Methanol	8.23	25.1
273.2	Wasser	90.2	34.6
275.7	Methylglykol	86.3	26.2
271.6	Methylglykol	37.0	26.2

nach 5–10 Min. war die Primärreaktion sowie deren Wärmetönung in der hochtourig gerührten Lösung abgeklungen; die Meßpunkte beim Auftragen des  $\log(V_\infty - V_t)$  mündeten in eine Gerade ein. Die 15–25 Volumenablesungen erstrecken sich jeweils auf 3–4 Halbwertszeiten;  $V_\infty$  wurde nach 10 Halbwertszeiten abgelesen und nach evtl. Luftdruckveränderungen korrigiert. Die Ermittlung der  $RG$ -Konstanten erfolgte graphisch. Die graphische Extrapolation der sekundären Stickstoffentwicklung auf die Nullzeit ermöglichte die Angabe des Verhältnisses Primär-:Sekundär-Stickstoff; die Wärmetönung der Primärreaktion macht diese Approximation etwas ungenau. Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Sekundärreaktion.

### Versuche mit $^{15}\text{N}$ -markierten Diazoniumsalzen

**Benzoldiazoniumchlorid-[ $^{15}\text{N}$ ]:** 303 mg Natriumnitrit mit 2.68 %  $^{15}\text{N}$  (4.06 mMol aktives Nitrit) wurden in 2 ccm Wasser gelöst und im Mikroscheidetrichter mit 2 ccm Isoamylalkohol und 0.5 ccm konz. Salzsäure geschüttelt. In die abgetrennte organische Phase wurden bei 0° 450 mg Anilin-hydrochlorid (3.47 mMol) eingetragen, was der in Vorversuchen mit nichtmarkiertem Material ermittelten Amylnitrit-Ausbeute entspricht. Nach 10 Min. wurde das Benzoldiazoniumchlorid mit Äther bei 0° kristallin ausgefällt und über Nacht im hoch-evakuierten Exsikkator im Kühlschrank getrocknet: 452 mg (79 %, bezogen auf Natriumnitrit).

Die Darstellung des *p*-Äthoxy-benzoldiazoniumchlorids-[ $^{15}\text{N}$ ] wurde etwas variiert. Das markierte Natriumnitrit wurde zunächst in Äthylnitrit übergeführt und dieses in die absol. alkoholische Lösung des Amin-hydrochlorids eindestilliert<sup>21)</sup>.

**Reaktion mit Lithiumazid:** Um eine Verunreinigung des getrennt aufzufangenden primären und sekundären Stickstoffs mit Lösungsmitteldämpfen einzuschränken, führten wir die Reaktion in Glykol-monomethyläther durch und sperrten den Stickstoff über Quecksilber ab. In der oben beschriebenen Apparatur wurde die Lösung des Diazoniumchlorids bei –25° i. Hochvak. unter Rühren sorgfältig entgast. Nach Einspritzen des Lithiumazids in gasfreiem Methylglykol lief die primäre Stickstoffentwicklung bei –25° innerhalb weniger Minuten ab. Alsdann wurde erneut 10 Min. i. Hochvak. entgast; nach Aufheizen auf 0–10° wurde der Sekundär-Stickstoff in der zweiten Gasbürette gesammelt. Von den Gasbüretten aus wurden über den Hahnrechen Stickstoffproben in dünnwandige, ca. 6 ccm fassende Gasampullen bis zum Atmosphärendruck eingefüllt und abgeschmolzen. Schließlich wurden die beiden endständigen Atome des gebildeten Arylazids mit Arsenit ebenfalls in Molekularstickstoff übergeführt und abgefüllt.

Das Verhältnis von Primär- zu Sekundär-Stickstoff wurde für die Reaktion des *p*-Äthoxybenzoldiazonium-Ions in Vorversuchen zu 64:36 % ermittelt.

Zur Deutung der aus Tab. 2 zu ersiehenden kleinen Diskrepanzen zwischen berechneten und gefundenen  $^{15}\text{N}$ -Werten braucht man kaum einen kinetischen Isotopeneffekt zu bemühen. Mit dem Abklingen der Primärreaktion bei –25° kam zweifellos schon in sehr geringem Ausmaß die langsame, sekundäre Stickstoffentwicklung zum Zug. Umgekehrt können auch über eine geringfügige Gasretention Reste des primären in den dem Pentazol-Zerfall entstammenden Stickstoff gelangen. Diese Erklärung schließt kinetische Isotopeneffekte nicht aus, bietet ihnen aber keine Stütze.

<sup>21)</sup> R. HUISGEN und H. J. KOCH, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 [1955].