

IVAR UGI, HANS PERLINGER und LISELOTTE BEHRINGER

Pentazole, IV¹⁾

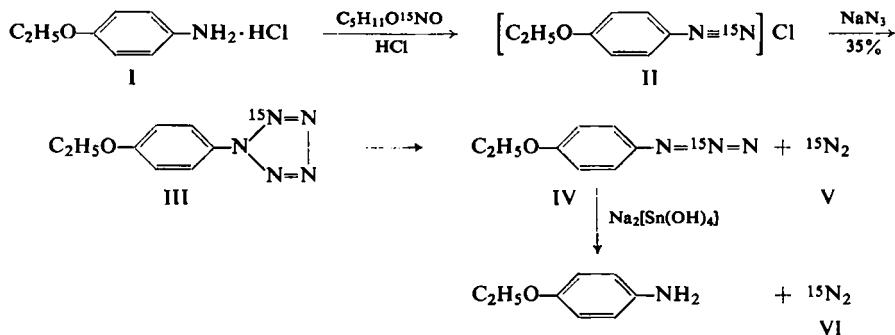
**Der Konstitutionsbeweis für kristallisiertes
[*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 19. März 1959)

Die Isolierung von ¹⁵N-markiertem [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol wird beschrieben. Bei dessen Zerfall verteilt sich die Markierung zu gleichen Teilen auf die gebildeten Bruchstücke [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid und Stickstoff. Daraus und aus der Molekulargewichtsbestimmung geht die Struktur des [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols eindeutig hervor.

Die Existenz von Aryl-pentazolen konnte ohne Isolierung bewiesen werden²⁻⁴⁾. Kurz darauf gelang es, Aryl-pentazole in kristallisierter Form zu erhalten¹⁾. Es lag nun nahe, für ein kristallisiertes Aryl-pentazol die Struktur zu beweisen.

Da aus Vorversuchen hervorging, daß [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol¹⁾ relativ stabil und in besonders guter Ausbeute darstellbar ist, wurde die Untersuchung an letzterem durchgeführt. Aus *p*-Phenetidin-hydrochlorid (I) wurde durch Diazotieren mit ¹⁵N-markiertem Isoamylnitrit (1.85% ¹⁵N) endständig markiertes *p*-Äthoxy-benzoldiazoniumchlorid (II) erhalten, welches sich mit Natriumazid zum Teil in markiertes [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol (III) überführen läßt^{2,4)}. Dieses wurde isoliert.



Als Folge der Symmetrie des [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols ergibt sich, daß beim Zerfall (III → IV + V) die ¹⁵N-Markierung sich zu gleichen Teilen auf den entbundenen Stickstoff (V) und das gebildete [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid (IV) verteilt^{2,3 b)}.

1) III. Mitteil.: I. UGI, H. PERLINGER und L. BEHRINGER, Chem. Ber. 91, 2324 [1958].

2) R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. 90, 2914 [1957].

3) Vgl. auch a) R. HUISGEN und I. UGI, Angew. Chem. 68, 705 [1956]; b) I. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS und M. VECCHI, Angew. Chem. 68, 753 [1956].

4) I. UGI und R. HUISGEN, Chem. Ber. 91, 531 [1958].

Die in der Tab. wiedergegebenen Ergebnisse stehen in bestem Einklang mit der Struktur des [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols (III).

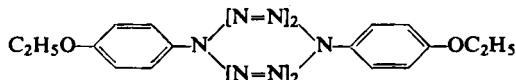
Verteilung der ^{15}N -Markierung beim Zerfall (III \rightarrow IV + V)

	^{15}N (%)	Gef. Markierung (%)	^{15}N (%)	Ber. Markierung (%)
Isoamylnitrit	1.85	100		
Stickstoff V	0.73	24.4	0.74	25.0
Stickstoff VI	0.74	25.0	0.74	25.0
Stickstoff VII	1.08	47.9	—	50 (41)

Der Stickstoff VII wurde durch reduktiven Abbau von [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid erhalten, welches aus den Mutterlaugen von [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol stammte. Die Tatsache, daß der Stickstoff VII zu 47.9 % markiert⁵⁾ war, läßt auf eine gute Ausbeute bei der Isolierung des [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols schließen.

Eine Markierung von 50 % entspricht einer vollständigen Trennung von Pentazol und dem Azid-Anteil, der über die Diazo-azid-Stufe gebildet worden ist^{2,4)}. Hätte man das [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol nicht isoliert, sondern zerfallen lassen und dann das gesamte gebildete [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid auf seinen ^{15}N -Gehalt hin untersucht, so wäre eine Markierung von 41 % zu erwarten gewesen^{2,4)}.

Polymere des [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols wie z. B. VIII



VIII

erfüllen ebenfalls Symmetrieforderungen, die aus den Ergebnissen der Markierungsversuche hervorgehen. Sind auch solche Strukturen von vornherein unwahrscheinlich, so wurden sie doch durch eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen.

Dem FONDS DER CHEMIE und der DECHEMA danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN sei für hilfreiche Diskussion gedankt. Herrn Dr. K. HABFAST danken wir für die Durchführung der massenspektroskopischen ^{15}N -Bestimmung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzungen mit ^{15}N -markierten Verbindungen: 345 mg (5.00 Mol) markiertes Natriumnitrit (1.85 % ^{15}N) wurden in 1.00 ccm Wasser gelöst und mit 528 mg (6.00 mMol) Isoamylalkohol versetzt. Unter Röhren und Eiskühlung ließ man 0.48 ccm 12*n* HCl langsam eintropfen. Das Reaktionsprodukt wurde in 0.50 ccm Äther aufgenommen, die vereinigten äther. Lösungen mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet.

Die Lösung von 520 mg (3.00 mMol) *p*-Phenetidin-hydrochlorid in 5.00 ccm Methanol und 0.10 ccm gesättigter methanol. Salzsäure wurde unter Eiskühlung mit der frisch bereiteten äther. Isoamylnitritlösung diazotiert. Das Diazoniumsalz wurde mit 200 ccm absol. Äther ausgefällt und nach Dekantieren der überstehenden äther. Lösung in 20 ccm eiskaltem

⁵⁾ Die Markierung wurde errechnet zu $p = \frac{(^{15}\text{N}\%)_{\text{gef.}} - 0.37}{(^{15}\text{N}\%)_0 - 0.37} \cdot 100$

50-proz. wäßrigem Methanol gelöst. Die mit 10 ccm niedrigsiedendem Petroläther überschichtete Diazoniumsalzlösung versetzte man unter Rühren bei -30 bis -25° mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 345 mg (5.00 mMol) Natriumazid. Hierbei schied sich das gebildete [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol sofort an der Phasengrenze in farblosen Flocken ab. Es wurde auf der Kühlutsche bei -30° abgesaugt und mit wenig 50-proz. Methanol und niedrig siedendem Petroläther nachgewaschen.

Das kristalline [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol wurde bei -30° in 5.00 ccm Glykolmonomethyläther gelöst, in einer geschlossenen Apparatur bei 10^{-3} Torr entgast und anschließend auf 10 – 20° erwärmt. Hierbei gibt das [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol unter Bildung von [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid ein Mol. Stickstoff ab, der in einer Ampulle aufgefangen wurde (Probe V).

1.00 g (4.43 mMol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat und 2.00 g (50 mMol) Natriumhydroxyd wurden zusammen in 10 ccm 50-proz. wäßrigem Glykolmonomethyläther gelöst. Nach Entgasen beider Lösungen wurde die Stannit-Lösung in einer geschlossenen Apparatur mit der [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid-Lösung (s.o.) vereinigt. In rascher Reaktion wurde Stickstoff abgegeben, der in eine Ampulle übergeführt wurde⁶⁾ (VI).

Ganz analog wurde das aus den Mutterlaugen des ¹⁵N-markierten [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols (s.o.) durch Einengen i. Vak. erhaltene [*p*-Äthoxy-phenyl]-azid reduktiv abgebaut (Probe VII).

Der ¹⁵N-Gehalt der Stickstoffproben (V–VII) wurde mit Hilfe eines Atlas-Massenpektrometers ermittelt (vgl. Tab. S. 1865).

*Molekulargewicht des [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazols:* In einer mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlten BECKMANN-Apparatur wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer grob eingewogenen Probe von [*p*-Äthoxy-phenyl]-pentazol in reinstem Benzoësäure-methylester bestimmt ($\Delta T = 0.658 \pm 0.005^\circ$). Anschließend ließ man die Pentazol-Lösung bei 10 – 20° zerfallen, bis sie nicht mehr gaste. Nun wurde die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung bestimmt ($\Delta T = 0.671 \pm 0.005^\circ$).

6) I. UGI, H. PERLINGER und L. BEHRINGER, Chem. Ber. 91, 2330 [1958].
