

# Vergleich 1- und 2-substituierter 5-(Diazomethyl)tetrazole

Dietrich Moderhack\* und Karl-Heinz Goos

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig

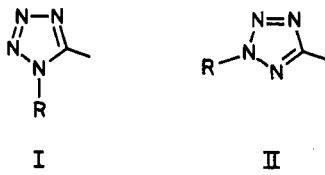
Eingegangen am 2. Januar 1987

Die bisher nicht bekannten Titelverbindungen **1** und **2** — gut zugänglich durch Amin-Diazotierung (**1**) bzw. Bamford-Stevens-Reaktion (**1**, **2**) — zeigen neben planmäßigen Unterschieden im spektroskopischen Verhalten (UV/VIS, IR) erwartete Reaktivitätsabstufungen gegenüber (a) Säuren und Elektrophilen, (b) Cycloaddenden, (c) Nucleophilen sowie (d) bei der thermolytischen Carbenbildung. Dem stärkeren Elektronenzug des Tetrazolylsystems **I** zufolge reagieren die Isomeren **1** bei (a) und (b) langsamer als **2**, bei (c) und (d) hingegen schneller. — Die Verbindungen **1** zeigen eine gewisse Alkaliempfindlichkeit (Verlust der  $\text{CHN}_2$ -Funktion).

## 5-(Diazomethyl)tetrazoles Substituted in Position 1 or 2 — A Comparative Study

The hitherto unknown title compounds **1** and **2** — readily obtained by amine diazotation (**1**) and Bamford-Stevens reaction (**1**, **2**), respectively — show expected differences in both spectroscopic (UV/VIS, IR) and reactive behaviour towards (a) acids and electrophiles, (b) cycloaddition partners, (c) nucleophiles as well as (d) under thermolytic conditions leading to carbenes. Due to the more pronounced electron-withdrawal of the tetrazolyl system **I**, the isomers **1** react more slowly than **2** in cases (a) and (b), while with (c) and (d) the order is reverse. — The compounds **1** exhibit a certain sensitivity towards aqueous alkali (loss of the  $\text{CHN}_2$  function).

Bedingt durch Resonanz- und elektrostatische Feldeffekte, geht vom 1-substituierten 5-Tetrazolyl-System (**I**) ein stärkerer Elektronenzug aus als vom 2-substituierten (**II**)<sup>1)</sup>. Hiervon zeugt in anschaulicher Weise die relative Reaktivität zahlreicher **I**- und **II**-verknüpfter funktioneller Gruppen<sup>2)</sup>. Nach eigenen Erfahrungen solcherart mit isomeren Tetrazolcarbaldehyden<sup>3)</sup> und -carbonitrilen<sup>4)</sup>, ferner bestimmten Tetrazolylnitronen<sup>5)</sup> und Pyridinium-(tetrazolylmethyliden)<sup>6)</sup> sowie mit (Chlormethyl)tetrazolen<sup>1a)</sup>, interessierten uns als weitere Demonstrationsobjekte die bisher nicht beschriebenen Diazoverbindungen **1** und **2**: das Verhalten der auf Änderungen der Bindungsnachbarschaft empfindlich reagierenden Funktion  $-\text{CHN}_2$ <sup>7)</sup> sollte den verschiedenen Einfluß der beiden Heterocyclen besonders klar hervortreten lassen. Von entsprechenden Beobachtungen<sup>8)</sup> handelt der folgende Bericht.



## Synthese

Wie zu erwarten, wird die unterschiedliche Aktivierung seitens der Tetrazolringe **I** und **II** bereits bei der Herstellung der gewünschten Verbindungen sichtbar:

Wendet man auf die z.T. bekannten<sup>9)</sup> Salze **7** und **8** das Verfahren der *Amin-Diazotierung* an und extrahiert die Ansätze sofort mit Dichlormethan, so findet man von den stärker elektronegativ substituierten Diazoverbindungen **1** stets größere Mengen als von den Isomeren **2**. Im ersten Fall beträgt der Quotient Diazoalkanbildung:Desaminierung etwa 1.7–2.5, im zweiten schwankt er zwischen den Extremwerten ca. 0.3 ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und 1.3 ( $\text{R} = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ). Der präparative Nutzen der Methode erstreckt sich damit

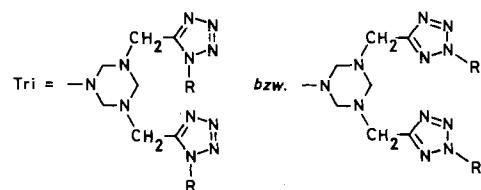
vornehmlich auf die Isomerenreihe **1**. Führt man hier die Reaktion im Essigsäure-Acetat-Puffer ohne organisches Solvens durch (Schema 1, Tab. 5), entfallen Trennungen, da die Desaminierungsprodukte (hauptsächlich **11**, etwas **13** und vereinzelt wenig **3** — ihr Anteil steigt von  $\text{R} = \text{Aryl}$  nach  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) weitgehend in Lösung bleiben. Die weniger sauerfesten Verbindungen **2** (vgl. Tab. 1), allerdings auch der wasserlösliche Vertreter **1a**, sind nach dieser bequemen Variante jedoch nicht erhältlich: das Ergebnis entsprechender Versuche waren im wesentlichen **11a**, **12** und **13a**, **14**.

Anders als beim voranstehenden Verfahren hatte man durchgehend Erfolg mit der *Bamford-Stevens-Reaktion*<sup>10)</sup> (Schema 1, Tab. 5). Für die Titelverbindungen **1** genügt bereits die Einwirkung von Natriumcarbonat auf die betreffende Vorstufe **17**, und zwar auf deren (*E*)-Isomeres (s.u.). In der Reihe der Tetrazole **2** reichen ähnlich milde Bedingungen nur noch zur Gewinnung von **2d** und **f** aus; für die Vertreter **2a–c**, **e** bedarf es vielmehr des Einsatzes stärkerer Basen. Dabei müssen die Anfangsglieder beider Serien, **1a** und **2a**, während der Bildung laufend entfernt werden, weil sonst der Zerfall des Hydrazon-Anions vorzeitig stockt.

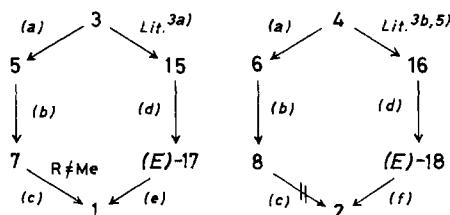
Zur Herstellung der benötigten (*E*)-Tosylhydrazone (*E*)-**17** und (*E*)-**18** sei ergänzt, daß diese in den meisten Fällen isomerenfrei anfallen, nämlich bei Verwendung der Aldehyde **15a–f** und **16a–c, e, f**. Lediglich aus **16d** erhält man neben (*E*)-**18d** auch etwas (*Z*)-**18d**; Säurezusatz bei der Hydrazonbereitung liefert jedoch ausschließlich die letztgenannte Komponente. Das gleiche gilt übrigens für (mehrständiges) Erwärmen von (*E*)-**18d** in Chloroform — eine Behandlung, durch die (in weniger als 1 Stunde) auch (*E*)-**17d** umgelagert wird (Schema 2)<sup>11)</sup>. Bei der folgenden Bamford-Stevens-Reaktion stellte sich freilich heraus, daß die Umsetzung von (*Z*)-**17d** und (*Z*)-**18d** erheblich schärfere Bedingungen erfordert. Dies entspricht dem früher registrierten Reaktivitätsunterschied konfigurationsisomerer Tosylhydrazone bestimmter Glyoxylsäure-ester<sup>12)</sup> — ein bislang selten beobachtetes Phänomen.

Schema 1

		Q
1	2	CH=N <sub>2</sub>
3	4	CH <sub>2</sub> Cl
5	6	CH <sub>2</sub> Tri
7	8	CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ]Cl
9	10	CH <sub>2</sub> N(NO)CO <sub>2</sub> Me
11	12	CH <sub>2</sub> OH
13	14	CH <sub>2</sub> OAc
15	16	CH=O
17	18	CH=NNHTos
19	20	CH=NN=PPPh <sub>3</sub>
21	22	CH <sub>2</sub> OCOPh
23	24	CH <sub>2</sub> OEt



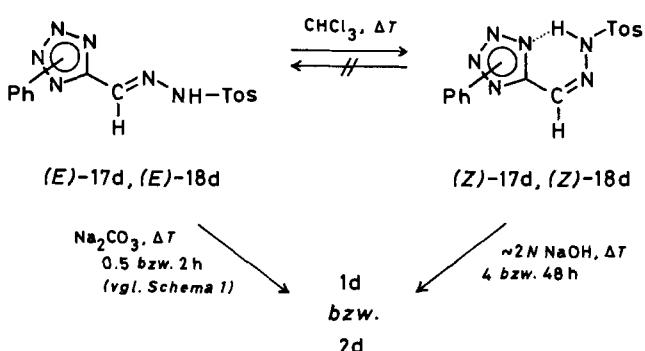
1-24	R
a	Me
b	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
c	CH <sub>2</sub> Ph
d	Ph
e	4-Me C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
f	4-O <sub>2</sub> N C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



(a) = Hexamin (60proz. EtOH); (b) = HCl / EtOH; (c) = NaNO<sub>2</sub> (HOAc / NaOAc); (d) = Tos NHNNH<sub>2</sub> [für (E)-17f H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]; (e) = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ΔT; (f) = (s. Tab. 5).

Orientierende Versuche<sup>8)</sup> zur Nitrosourethan-Spaltung als dritter Synthesemethode für **1** und **2** haben ergeben, daß **1b** und ebenso **1d** innerhalb 30 Minuten quantitativ entstehen, wenn verdünnte Alkalilauge (0.1 N) bei 40–50°C, im Fall **1d** schon bei Raumtemperatur, auf die Verbindungen **9b, d** einwirkt. Das reaktionsträgere Isomere **10d** wird dagegen erst durch Methanolat gespalten.

Schema 2



### Eigenschaften

Die (Diazomethyl)tetrazole **1** und **2** sind gut kristallisierende, hellgelbe bis orangefarbene Verbindungen, die mit Triphenylphosphin leicht die üblichen Derivate **19** und **20** ergeben. Während die Isomeren **1** unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur offenbar über Jahre gelagert werden können, ist bei den Vertretern der Reihe **2** (besonders **2a–c**) eine Langzeitaufbewahrung auch im Kühlschrank nicht möglich. Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wurde nur bei **1a** und **2a** festgestellt: auf Schlag oder Reibung reagierten Kristalle dieser Verbindungen mit deutlicher Detonation bzw. leichtem Verpuffen.

Der stärkere Abzug negativer Ladung aus der Diazomethylgruppe von **1**, Hauptgegenstand des Interesses dieser Arbeit, zeigt sich in folgendem:

1) In den UV/VIS-Spektren von **1** ist die langwellige Bande gegenüber **2** um ca. 20 nm hypsochrom verschoben (Tab. 6). Dies entspricht dem Verhalten der von uns untersuchten isomeren Pyridinium(tetrazolylmethylide)<sup>6)</sup>. Im IR-Bereich erscheint die (antisymmetrische) „Diazobande“ bei **1** meist um  $15-25 \text{ cm}^{-1}$  höherfrequent als bei **2** (Tab. 6). Ähnliches findet sich übrigens beim Isomerenpaar 4-/5-(Diazomethyl)-1,2,3-triazol (5- bzw. 4-phenylsubstituiert)<sup>13a)</sup>.

2) Mit überschüssiger Benzoesäure reagiert **1** unter identischen Bedingungen wesentlich langsamer als **2**; besonders groß ist der Unterschied bei den aryl- und aralkylsubstituierten Vertretern (Tab. 1)<sup>14)</sup>. Über den Tetrazoltyp hinaus bestimmt innerhalb beider Reihen auch der *N*-Substituent die Reaktionsgeschwindigkeit; dies trifft vor allem für die Isomeren **1** zu und deutete sich schon bei der Herstellung durch Amin-Diazotierung an. Trotz formaler Nähe von **1** zu primären  $\alpha$ -Carbonyldiazoalkanen liefert der kinetische Isotopeneffekt keinen Anhaltspunkt für einen Zerfall der protonierten Diazoverbindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt<sup>15)</sup>. Auffällig sind der an den Beispielen **1a, d** und **2a, d** nachgewiesene hohe Anteil der Ether **23** und **24** (65–72%) bei der Umsetzung in Ethanol, ferner die Beeinflussbarkeit des Verhältnisses Ester (**21, 22**):Ether (**23, 24**) durch Zusatz fremder Nucleophile (z.B. Thiocyanat) sowie die extrem negative Aktivierungsentropie (Tab. 1).

3) Entsprechend der größeren Beständigkeit gegenüber Säuren laufen auch Reaktionen mit Elektrophilen wie Isatin<sup>16)</sup> und *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin bei den Isomeren

Tab. 1. Daten der Reaktion von 1/2 mit Benzoësäure<sup>a)</sup>

Verb.	$10^5 k_{\text{exp}} [\text{s}^{-1}]$ I II	$t_{1/2} [\text{min}]$ I II	$k_{\text{rel}} (1:2)$ I II	$k_{\text{H}}:k_{\text{D}}^{\text{b)}$ I II	$E_a [\text{kcal mol}^{-1}]$ I II	$\Delta S^* [\text{cal mol}^{-1} \text{ grd}^{-1}]$ I II
1a	3.08	375.1	1	1.3	15.4	-27.6
1b	2.25	16.6	513.5	69.6	16.4	8.8
1c	0.778	1485		1	16.8	-24.9
1d	0.241	4794		1	16.8	-28.0
1e	0.307	3763		1		
2a	105	11.0	34.1	1.6	13.8	-26.0
2b	127	745	1.55	56.4	44.9	1.9
2c	78.5	14.7		101		13.5
2d	34.8	33.2	7.3	144		9.7
2e	35.4	32.6		115		14.2

<sup>a)</sup> In absolut. Ethanol (Spalte I) bzw. Acetonitril (Spalte II) bei 25°C; Diazoalkankonzentration 0.03 mol l<sup>-1</sup>, Säurekonzentration 0.3 mol l<sup>-1</sup>. — <sup>b)</sup>  $k_{\text{D}}$  = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit [D<sub>1</sub>]Benzoësäure in [D<sub>1</sub>]Ethanol.

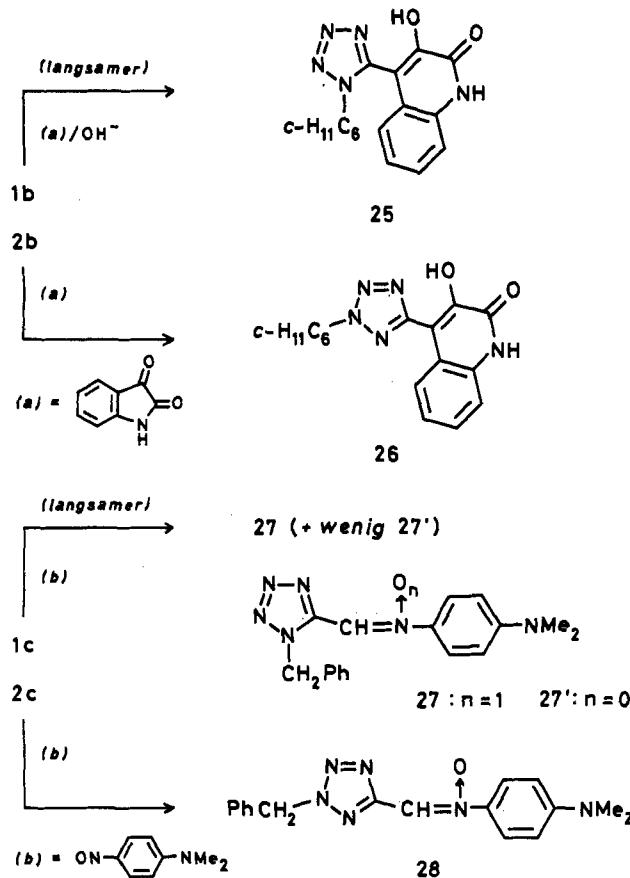
1 weniger bereitwillig ab (Schema 3). Arbeitet man im Fall 1b → 25 ohne die hier nötige Basenkatalyse, ist die Umsetzungsgeschwindigkeit noch wesentlich niedriger; 1d reagiert dann im Gegensatz zu 2d überhaupt nicht mehr<sup>8)</sup>. — Die leichte Bildung von 28 und ebenso die der Analoga mit Me oder *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> statt CH<sub>3</sub>Ph<sup>8)</sup> hat präparative Bedeutung, da Nitrone dieses Typs (d.h. Vertreter mit 2-Alkyl- sowie 2-Aralkyl-5-tetrazolyl-Rest) durch Kröhnke-Reaktion<sup>17)</sup> bisher nicht rein erhalten werden konnten<sup>18)</sup>.

4) Cycloadditionen mit Dipolarophilen, hier mit Dimethylmaleat zu 29, 30 und mit Dehydrobenzol zu 31, 32, gehören ebenfalls zu jenen Reaktionen, die in der Isomeren-

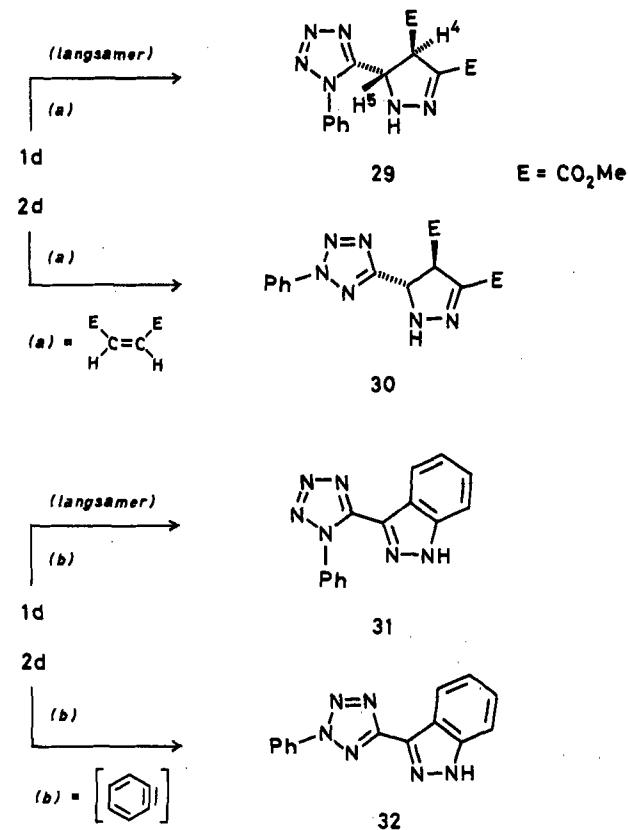
reihe 1 erwartungsgemäß langsamer ablaufen (Schema 4, Tab. 2). Wegen der im Vergleich zu 2d geringeren Säureempfindlichkeit von 1d kann bei der Herstellung des Indazols 31 die Erzeugung des Arins aus Anthranilsäure sogar *in situ* erfolgen.

Das Vorliegen strukturisomerer 3-(5-Tetrazolyl)-2-pyrazoline an Stelle von 29, 30 konnte spektroskopisch auf Grund der starken Entschirmung von 5-H (vgl. Lit.<sup>19)</sup>) sowie wegen der im Protonengekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachteten Aufspaltung des Tetrazolkohlenstoffs in ein Doppeldublett mit <sup>2</sup>J<sub>C,S-H</sub> = 7.4 Hz und <sup>3</sup>J<sub>C,4-H</sub> = 3.7 Hz ausgeschlossen werden. Die *trans*-Anordnung von Tetrazolyl- und Esterfunktion ergibt sich aus <sup>3</sup>J = 7.5 Hz für 4-H

Schema 3



Schema 4



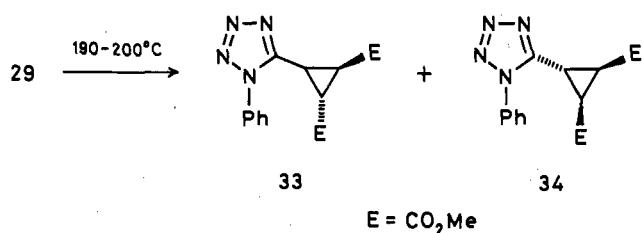
Tab. 2. Daten der Cycloaddition von 1/2 an Dimethylmaleat<sup>a)</sup>

Verb.	$10^5 k_{\text{exp}}$ [s <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]	$k_{\text{rel}}$ (1:2)	$E_a$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^{\ddagger}$ [cal mol <sup>-1</sup> grd <sup>-1</sup> ]
1a	5.46	211.6	1	12.3	-36.9
1d	1.68	687.8	1		
2a	44.2	26.1	8.1	11.7	-34.7
2d	19.8	58.4	11.8		

<sup>a)</sup> In absol. Ethanol bei 25°C; Diazoalkankonzentration 0.03 mol l<sup>-1</sup>, Olefinkonzentration 0.3 mol l<sup>-1</sup>.

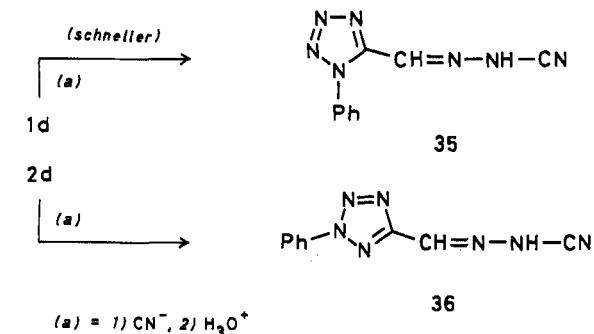
und 5-H<sup>19</sup>. – Das Maleat-Cycloaddukt 29 wurde auf thermische Beständigkeit geprüft: bei 190–200°C entstanden die diastereomeren Cyclopropane 33 und 34 (Schema 5; Strukturzuordnung s. Exp. Teil).

Schema 5



5) Im Gegensatz zu den bisher geschilderten Reaktionen verlaufen Umsetzungen mit Nucleophilen wie z.B. Cyanid bei 1 programmgemäß schneller als bei 2 (Schema 6). Die Produkte 35 und 36, Beispiele für die kaum bekannte Stoffklasse der Cyanhydrone<sup>20</sup>, wurden durch Hydrolyse zu den entsprechenden Semicarbazonen ergänzend charakterisiert. Geschwindigkeitsunterschiede bei der eingangs erwähnten Derivatisierung von 1 und 2 mit Triphenylphosphin fielen übrigens nicht auf.

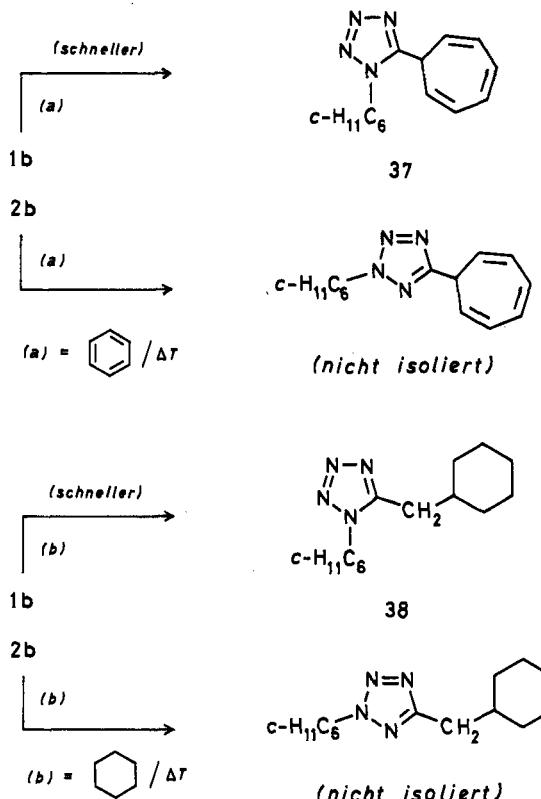
Schema 6



6) Stickstoffeliminierung unter Carbenbildung ist ein bei den Diazoverbindungen 1 leichter auszulösender Prozeß. Während Thermolyse von 1b in siedendem Benzol sowie Cyclohexan innerhalb einiger Tage die Cycloheptatrienyl- bzw. (Cyclohexylmethyl)tetrazole 37 und 38 liefert (Schema 7), benötigt die analoge Fragmentierung des Isomeren 2b unter gleichen Bedingungen die drei- bis fünffache Zeit (in

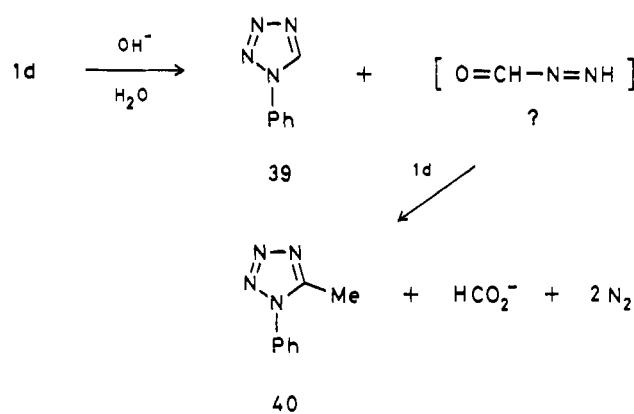
den hier entstandenen Stoffgemischen kamen die 37 und 38 entsprechenden Insertionsprodukte zudem in weit geringerer Menge vor und waren nicht analysenrein abzutrennen). Verglichen mit der spektakulär niedrigen Zerfallstemperatur ( $\geq 40^{\circ}\text{C}$ ) von 5-(Diazomethyl)-1,4-diphenyl-1,2,3-triazol<sup>13</sup> erscheinen die Titelverbindungen 1 allerdings wenig reaktionsfreudig und ähneln eher dem Verhalten des kürzlich bekannt gewordenen Diazo(1-phenyl-5-tetrazolyl)-essigsäure-methylesters, sofern man davon absieht, daß dieser anders als 1b oder auch 1d<sup>8</sup> ein Norcaradien-Derivat ergibt<sup>21</sup>.

Schema 7



Außerhalb des vorangehenden Katalogs planmäßiger Eigenschaften von 1 und 2 steht als besonderes Merkmal der Isomeren 1 (vor allem deren arylsubstituierter Vertreter) eine für Diazoalkane ungewöhnliche Alkaliempfindlichkeit. So führte Behandlung von 1d mit Natronlauge – je nach Basenkonzentration mit unterschiedlicher Geschwindigkeit – zum Auftreten der beiden Tetrazole 39 und 40 wie von Formiat (Schema 8; Reaktionsbedingungen für 0.1 N, 1 N und methanolische 14 N Lauge waren 24 h/60–65°C, 5 h/60–65°C bzw. 1 h/Raumtemperatur; das Verhältnis 39:40 hing gleichfalls von der Laugenstärke ab, nämlich 59:41 bei 0.1 N, 72:28 bei 1 N und 88:12 bei 14 N). Über die genaue Bildung dieser Produkte kann vorläufig nur spekuliert werden<sup>8</sup>. Denkbar erscheint eine nach dem Spaltungsmuster von 5-Acyltetrazolen (1-substituiert)<sup>3a,5,22</sup> erfolgende Ablösung der Diazomethylgruppe als Diimid-Intermediat<sup>23</sup>, welches intaktes 1d zu 40 reduziert – ein Vorgang, der sich

Schema 8



durch Hexacyanoferrat(III) zurückdrängen lässt<sup>24</sup>). Die geringere Alkalibeständigkeit von **1d**, bezogen auf **2d**, erklärt im übrigen die niedrige Diazoalkanausbeute bei der Bamford-Stevens-Reaktion mit (Z)-**17d** (Schema 2, Tab. 5), ist aber für die rasch eintretende Spaltung des Urethans **9d** (vgl. Synthesekapitel) ohne Belang.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung durch Sachmittel gedankt. Für die Diskussion einiger NMR-Spektren gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. L. Ernst, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, D-3300 Braunschweig-Stöckheim.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Linström-Block. — IR-Spektren: Pye-Unicam SP 1100. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390 oder Bruker AM-300 (TMS innerer Standard). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL-100, Bruker AM-300 oder WM-400 (TMS innerer Standard). — Massenspektren: Varian MAT CH-7. — UV/VIS-Spektren: Pye-Unicam SP 3-800. — Brechungsindizes: Zeiss-Abbe-Refraktometer A. — Petrolether: Siedebereich 30–40°C. — Umsetzungen von **1** und **2** erfolgten i. allg. unter Lichtausschluß.

**1-/2-Substituierte 5-(Aminomethyl)tetrazol-hydrochloride 7/8.** — *Allgemeine Vorschrift:* 0.1 mol des betreffenden (Chlormethyl)tetrazols **3a–d, f**<sup>9a</sup>, **3e**<sup>3a,25</sup>, **4a, c, d**<sup>3b</sup> bzw. **4f**<sup>5</sup> wurden mit 16.5 g (0.118 mol) Hexamin in 90 ml 60proz. Ethanol (**3f, 4f**: 180 ml) unter Rühren 2 h rückfließend erwärmt. Man dampfte auf ein Drittel ein (Festprodukt<sup>28</sup>) saugte man vorher ab), extrahierte wiederholt mit Dichlormethan und trocknete mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das nach Einengen resultierende, z. T. kristallisierende Öl<sup>28</sup> wurde zusammen mit eventuellem Feststoff (s.o.) in folgender Mischung warm gelöst; für **7a–d, 8a, c, d**, 155 ml Ethanol/12 N HCl (14 + 1.5); **7e, 145 ml** 2-Propanol/12 N HCl (13 + 1.5); **7f, 380 ml** 80proz. 2-Propanol/12 N HCl (17.5 + 1.5); **8f, 630 ml** 80proz. 2-Propanol/12 N HCl (30 + 1.5). Man kühlte auf 0–5°C (im Fall **7a, 8a, c** nach Zusatz von Ether) und filtrierte ab. Daten s. Tab. 3.

**2-(p-Tolyl)- und 2-(4-Nitrophenyl)-5-tetrazolcarbaldehyd (**16e, f**):** In Anlehnung an Lit.<sup>3b</sup> wurden 34 mmol des betreffenden *N*-(2-Aryl-5-tetrazolyl)methylen]-4-(dimethylamino)anilin-*N*-oxids<sup>5</sup> mit 100 ml 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 min gerührt. Man saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete an der Luft. Die Produkte wurden aus Wasser umkristallisiert [IR (KBr): keine Carbonylbande<sup>8j</sup>] und durch Vakuumsublimation in die freien Aldehyde übergeführt. Ausb. jeweils 88%.

**16e:** Nadeln mit Schmp. 64–65°C (aus Petrolether). — IR (KBr): 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (s; 3H, Me), 7.39, 8.08 (AA'BB'-Signal, *J* = 8 Hz; 4H, Ar), 10.31 (s; 1H, CHO).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O (188.2) Ber. C 57.44 H 4.28 N 29.77  
Gef. C 57.37 H 4.29 N 29.77

**2,4-Dinitrophenylhydrazone von 16e:** Schmp. 208–209°C (Zers.; aus Ethylacetat).

Tab. 3. 1-/2-Substituierte 5-(Aminomethyl)tetrazol-hydrochloride 7/8

Verb.	% Ausb.	Schmp. [°C]	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup> (CDCl <sub>3</sub> /DMSO; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
				C H N	
<b>7a</b> <sup>c)</sup>	50	167–169 <sup>d)</sup>	4.46; 9.12	[C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl (149.6)	Ber. 24.09 5.39 46.82 Gef. 23.92 5.38 46.97
<b>7b</b>	86	231 <sup>d, e)</sup>	4.48; 9.07		
<b>7c</b>	87	225–232 <sup>d, f)</sup>	4.46; 9.11		
<b>7d</b>	87	110–120 <sup>d, g)</sup>	4.37; 9.10		
<b>7e</b>	85	210–220 <sup>h)</sup>	4.34; 9.08	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl · H <sub>2</sub> O (243.7)	Ber. 44.36 5.79 28.74 Gef. 44.30 5.76 28.75
<b>7f</b>	74	226–229 <sup>i)</sup>	4.51; 9.17	[C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl · H <sub>2</sub> O (274.7)	Ber. 34.98 4.04 30.60 Gef. 34.91 4.00 30.64
<b>8a</b>	57	168–173 <sup>k)</sup>	4.30; 6.96	[C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl (149.6)	Ber. 24.09 5.39 46.82 Gef. 24.28 5.35 47.13
<b>8c</b>	40	167–169 <sup>k)</sup>	4.30; 9.00	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl (225.7)	Ber. 47.90 5.36 31.03 Gef. 47.73 5.45 31.10
<b>8d</b>	60	220–224 <sup>d)</sup>	4.45; 9.04	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl (211.7)	Ber. 45.40 4.76 33.09 Gef. 45.38 4.73 32.82
<b>8e</b>	85	ca. 230 <sup>i, l)</sup>	4.51; 9.17	[C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl (256.7)	Ber. 37.44 3.53 32.74 Gef. 37.27 3.53 32.83

<sup>a)</sup> Meist unter Zers. — <sup>b)</sup> 1. Wert: s; 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>. 2. Wert: br. s; 3H, NH<sub>3</sub> (verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz). — <sup>c)</sup> In Lit.<sup>9a</sup> keine Daten. — <sup>d)</sup> Aus Ethanol. — <sup>e)</sup> Lit.<sup>9a</sup> Schmp. 231°C. — <sup>f)</sup> Lit.<sup>9b</sup> Schmp. 228–229°C. — <sup>g)</sup> Bei weiterem Erhitzen Rekristallisation, dann Schmp. 205–210°C (Lit.<sup>9a</sup> 211–212°C). — <sup>h)</sup> Aus 90proz. 2-Propanol. — <sup>i)</sup> Aus 80proz. 2-Propanol. — <sup>j)</sup> Aus Ethanol/Ether. — <sup>k)</sup> Unvollständig unter starker Dunkelfärbung.

Tab. 4. 1-/2-Substituierte 5-Tetrazolcarbaldehyd-tosylhydrazone (*E*)-17/(*E*)-18

Verb. <sup>a)</sup>	δ Ausb.	Schmp. <sup>b)</sup> [°C]	<sup>1</sup> H-NMR <sup>c)</sup> (CDCl <sub>3</sub> /DMSO; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
				C H N	
<b>17a</b>	89	147	8.12; 12.40	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (280.3)	Ber. 42.84 4.32 29.98 Gef. 42.71 4.30 29.89
<b>17b</b>	96	154–155	8.15; 12.47	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (348.4)	Ber. 51.71 5.79 24.12 Gef. 51.93 5.90 24.42
<b>17c</b>	82	148–149	8.20; 12.3–13.0	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.38 Gef. 54.02 4.53 23.73
<b>17d</b>	84	141–142	8.05; 12.30 <sup>d)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (342.4)	Ber. 52.62 4.12 24.55 Gef. 52.70 4.11 24.82
<b>17e</b>	92	143	7.98; 12.29	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (355.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 53.94 4.41 23.41
<b>17f</b>	80	141–142	8.10; 12.45	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S (387.4)	Ber. 46.51 3.58 25.31 Gef. 46.46 3.36 25.43
<b>18a</b>	96	155–157	8.10; 12.11	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (280.3)	Ber. 42.84 4.32 29.98 Gef. 42.93 4.30 30.22
<b>18b</b>	70	140–142	8.09; 12.08	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S · H <sub>2</sub> O (366.4)	Ber. 49.17 6.05 22.93 Gef. 49.10 6.05 22.90
<b>18c</b>	87	134–136	8.10; 12.14	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 53.68 4.47 23.52
<b>18d</b>	90	138–142	8.15; 12.30 <sup>e)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S · H <sub>2</sub> O (360.4)	Ber. 49.99 4.48 23.32 Gef. 50.13 4.43 23.63
<b>18e</b>	89	171	8.20; 12.28	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 53.59 4.49 23.25
<b>18f</b>	90	173–174	8.22; 12.34	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S (387.4)	Ber. 46.51 3.58 25.31 Gef. 46.58 3.34 25.28

<sup>a)</sup> Durchgehend (*E*)-Form. — <sup>b)</sup> Meist unter Zers. — <sup>c)</sup> 1. Wert: s; 1H, CH=N. 2. Wert: br. s; 1H, NH (verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz). — <sup>d)</sup> CDCl<sub>3</sub>; δ = 8.10; 10.38/9.68 (20proz./10proz. Lösung). — <sup>e)</sup> CDCl<sub>3</sub>; δ = 8.17; 9.20/8.61 (20proz./10proz. Lösung).

**16f:** Nadeln mit Schmp. 137–138°C (Zers.; aus Ether/Petrolether). – IR (KBr): 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.51 (s; 4H, Ar), 10.35 (s; 1H, CHO).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (219.2) Ber. C 43.84 H 2.30 N 31.96  
Gef. C 43.85 H 2.24 N 32.14

**2,4-Dinitrophenylhydrazone von 16f:** Schmp. 200°C (Zers.; aus Ethylacetat).

(E)-1-/2-Alkyl-/Aryl-5-tetrazolcarbaldehyd-tosylhydrazone (E)-17(E)-18. – Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 10 mmol **15a–f**<sup>3a)</sup>, **16a–d**<sup>3b)</sup> bzw. **16e, f** und 1.90 g (10.2 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 10–20 ml Ethanol wurde 20 min rückfließend erhitzt (bei **15f** unter Zusatz von 2 Tropfen 3 N HCl<sup>29)</sup>). Man be- wahrte bis zur vollständigen Kristallisation bei 0–5°C auf, saugte ab und kristallisierte aus Ethanol bzw. Methanol [(E)-17d] um. Daten s. Tab. 4.

(Z)-1-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-tosylhydrazone [(Z)-17d]: Eine Lösung von 1.00 g (2.92 mmol) (E)-17d in 50 ml Chloroform wurde 45 min unter Rückfluß gekocht. Man engte ein und wusch den Rückstand mit wenig Methanol sowie Ether. Ausb. quant.; Nadeln mit Schmp. 166–168°C (Zers.; aus Dichlormethan/Petrolether). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO bzw. CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.57 bzw. 7.32 (s; 1H, CH=N), 11.82 bzw. 12.10 (br. s; 1H, NH) [bei Verdünnung keine Hochfeldverschiebung; verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz].

(Z)-2-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-tosylhydrazone [(Z)-18d]: 0.45 g (2.58 mmol) **16d**<sup>3b)</sup> und 0.49 g (2.6 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid wurden in 5 ml Ethanol nach Zusatz von 1 Tropfen 3 N HCl 20 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 0.80 g (91%); Nadeln mit Schmp. 162–163°C (Zers.; aus Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO bzw. CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 bzw. 7.67 (s; 1H, CH=N), jeweils 11.30 (br. s; 1H, NH) [bei Verdünnung keine Hochfeldverschiebung; verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz].

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (342.4) Ber. C 52.62 H 4.12 N 24.55  
Gef. C 52.75 H 4.09 N 24.60

1-/2-Substituierte 5-(Diazomethyl)tetrazole 1/2. – Allgemeine Vorschrift: A) Durch Amin-Diazotierung: a) **1b–f:** Eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 0.1 mol **7b–f** und 41.0 g (0.5 mol) Natriumacetat in 300 ml (**7d**), 500 ml (**7b, c**) bzw. 1000 ml Wasser (**7e, f**) wurde im Eisbad unter Rühren zunächst mit 20.0 g (0.29 mol) Natriumnitrit, dann mit 17 ml (ca. 0.29 mol) Eisessig versetzt. Nach 30 min saugte man ab (Filtrat s. u.) und wusch mit 5proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser. Daten s. Tab. 5 und 6.

b) **2f:** 1.28 g (5.0 mmol) **8f** in 50–60 ml Wasser wurden mit 75 ml Dichlormethan unterschichtet. Nach Zugabe einer Lösung von 1.0 g (14.5 mmol) Natriumnitrit in 8 ml Wasser sowie von 1 Tropfen 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schüttelte man 3 min, trennte die organische Phase ab und wiederholte die Extraktion mit Dichlormethan (2 × 30 ml plus 1 Tropfen 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Trocknung (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) engte man ein und kristallisierte zweimal aus wenig Ethanol (Mutterlauge s. u.). Daten s. Tab. 5 und 6.

B) Durch Bamford-Stevens-Reaktion: a) **1b–f, 2d, f:** 50 mmol fein gepulvertes Tosylhydrazone (E)-17b–f bzw. (E)-18d, f wurden in einer Lösung von 15.9 g (0.15 mol) Natriumcarbonat in 900 ml Wasser gerührt; Reaktionsbedingungen waren im einzelnen folgende: für **1b, c** 1 h/70°C, **1d–f** 30 min/50°C, **2d** 2 h/60°C sowie **2f** 1 h/60°C. Man saugte ab und ließ trocknen. Im Fall **2d** zog man das Rohprodukt mit siedendem Petrolether aus, filtrierte vom Un- gelösten und engte ein. Daten s. Tab. 5 und 6.

b) **1a, 2a:** Eine Lösung von 5.60 g (20 mmol) (E)-17a und 6.36 g (60 mmol) Natriumcarbonat bzw. 5.60 g (20 mmol) (E)-18a und 2.40 g (60 mmol) Natriumhydroxid in 110 ml Wasser wurde 30 min

bei 40°C bzw. 1 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. extrahierte man zwei- bzw. einmal mit Dichlormethan. Den gesamten Vorgang (Erhitzen, Abkühlen, Extrahieren) wiederholte man noch vier- bzw. dreimal. Die vereinigten Auszüge wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Im Fall **1a** zog man den Rückstand mit 400 ml siedendem Ether aus und brachte zur Trockne [das so erhaltene Produkt ist für Umsetzungen ausreichend rein, jedoch erst nach Umkristallisieren (s. Tab. 5) lagerbeständig]. Bei **2a** nahm man das Rohprodukt mit etwas Ether auf, trennte wenig 2-Methyl-5-tetrazolcarbaldehyd-azin [Schmp. 229–231°C (aus Ethanol)]<sup>4)</sup> ab und entfernte das Lösungsmittel. Den Rückstand behandelte man mit siedendem Petrolether (3 × 50 ml) und engte ein. Daten s. Tab. 5 und 6.

Achtung: Kristalle von **1a** und **2a** erwiesen sich als empfindlich gegenüber Schlag oder Reibung!

c) **2b, c, e:** Die aus 8.0 mmol (E)-18b, c, e, 0.184 g (8.0 mmol) Natrium und 30 ml wasserfreiem Methanol bereitete Lösung wurde i. Vak. vorsichtig eingeengt. Den Rückstand suspendierte man in 100 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan und rührte für **2b** 6 h, **2c** 3 h sowie **2e** 1 h bei 75°C. Man ließ abkühlen, filtrierte, engte ein, zog den Rückstand mit 100 ml siedendem Petrolether aus (im Fall **2c** 2 × 100 ml) und destillierte das Lösungsmittel ab. Daten s. Tab. 5 und 6.

Tab. 5. 1-/2-Substituierte 5-(Diazomethyl)tetrazole 1/2

Verb.	↓ Ausb. (Methode)	Schmp. a) [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analysen		
				C	H	N
<b>1a</b>	85 (Bb)	68–73 b)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> (124,1)	Ber. 29.03	3.25	67.72
<b>1b</b>	42 (Aa), 92 (Ba)	150–152 c)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> (192,2)	Ber. 49.99	6.29	43.72
<b>1c</b>	53 (Aa), 88 (Ba)	118–119 c)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> (200,2)	Ber. 53.99	4.03	41.98
<b>1d</b>	67 (Aa), 93 (Ba) d)	131–133 c)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> (216,2)	Ber. 51.01	3.25	45.14
<b>1e</b>	44 (Aa), 93 (Ba)	118–120 c)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> (200,2)	Ber. 53.99	4.03	41.98
<b>1f</b>	66 (Ab), 91 (Ba)	161–163 c)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (231,2)	Ber. 41.57	2.18	42.41
<b>2a</b>	65 (Bb)	38–41 f)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N <sub>6</sub> (124,1)	Ber. 29.07	3.25	67.72
<b>2b</b>	78 (Bc)	49–52 f)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> (191,2)	Ber. 49.99	6.29	43.72
<b>2c</b>	80 (Bc)	48–51 f)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> (200,2)	Ber. 53.99	4.03	41.98
<b>2d</b>	85 (Ba) g)	79–81 f)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> (216,2)	Ber. 51.01	3.25	45.14
<b>2e</b>	76 (Bc)	71–73 f)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> (200,2)	Ber. 53.99	4.03	41.98
<b>2f</b>	40 (Ab), 93 (Ba)	128 c)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (231,2)	Ber. 41.57	2.18	42.41

a) **1b–f, 2d, f** unter Zers. – b) Aus Ether. – c) Aus Ethanol.

d) 23% aus (Z)-17d [3 Äquivv. Natriumhydroxid, 4 h/60°C]. –

e) Aus Acetonitril. – f) Aus Petrolether. – g) 64% aus (Z)-18d [3 Äquivv. Natriumhydroxid, 48 h/60°C].

Aus den mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisierten Filtraten der Ansätze Aa) erhielt man durch Extraktion mit Dichlormethan und Kristallisation der eingeengten Auszüge die substituierten (5-Tetrazolyl)methanole **11:** **11b**, aus Ether 32%, Schmp. 96–97°C (Lit.<sup>9a</sup>) 100–100.5°C; **11c**, aus Benzol 27%, Schmp. 116–118°C (weitere Daten s. Lit.<sup>8)</sup>); **11d**, aus Wasser 16%, Schmp. 97–99°C (Lit.<sup>26</sup>) 99.5–101.5°C; **11e**, aus Dichlormethan/Petrolether 18%, Schmp. 130–136°C (Lit.<sup>27</sup>) 134–136°C; **11f**, aus Wasser 8%, Schmp. 145–147°C (weitere Daten s. Lit.<sup>8)</sup>). Die Anwesenheit geringer

Tab. 6. Spektroskopische Daten von 1/2

Verb.	IR (KBr) <sup>a)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	UV/Vis (ε) <sup>b)</sup> [nm]	NMR <sup>c)</sup> (CDCl <sub>3</sub> ; δ-Werte)		MS (70 eV) <sup>d)</sup> (rel. Intensität [%])						Basispeak (m/z)
			<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	I	II	III	IV	V		
<u>1a</u>	3065, 2105, 1555	260 (20300), 417 (28)	5.17	37.9	82	—	1	17	75	43	
<u>1b</u>	3045, 2115, 1550	260 (20600), 417 (28)	5.24 <sup>e)</sup>	38.3	57	—	4	15	65	55	
<u>1c</u>	3095, 2110, 1540	262 (20500), 415 (29)	4.90	38.6	—	—	13	48	32	91	
<u>1d</u>	3125, 2125, 1530	271 (18800), 412 (32)	5.20 <sup>f)</sup>	39.1	77	—	45	51	48	103	
<u>1e</u>	3115, 2125, 1540	270 (19700), 412 (33)	5.14	39.0	61	—	28	50	59	91	
<u>1f</u>	3120, 2125, 1520	260 (23200), 440 (32) <sup>g)</sup>	5.20	39.7	82	—	55	—	90	75/102	
<u>2a</u>	3145, 2100, 1530	249 (18100), 438 (22)	5.24	39.3	86	20	59	9	100	53	
<u>2b</u>	3060, 2095, 1525	249 (18300), 438 (22)	5.24	39.5	40	41	33	1	66	82	
<u>2c</u>	3125, 2090, 1520	250 (19500), 437 (23)	5.21	39.7	17	—	—	—	18	91	
<u>2d</u>	3075, 2090, 1530	252 (22800), 304 (10700), 429 (34)	5.33 <sup>h)</sup>	39.8	44	50	100	15	76	130	
<u>2e</u>	3105, 2110, 1540	253 (23600), 303 (12300), 429 (34)	5.31	39.7	23	47	97	13	70	91	
<u>2f</u>	3110, 2105, 1540	257 (23900), 340 (14500), 460 (37) <sup>g)</sup>	5.39	40.0	19	32	100	—	67	175	

<sup>a)</sup> 1. Wert: CH von CHN<sub>2</sub> (vgl. Lit.<sup>30</sup>). 2. und 3. Wert: CN<sub>2</sub>[v<sub>as</sub> und v<sub>sy</sub> (?); vgl. Lit.<sup>10</sup>, dort S. 13, sowie v<sub>sy</sub>(N<sub>2</sub>) = 1530 cm<sup>-1</sup> bei 5-Azido-1-phenyltetrazol<sup>31</sup>]. — <sup>b)</sup> 1a–e, 2a–e in Ethanol, 1f, 2f in Acetonitril. — <sup>c)</sup> <sup>1</sup>H (s) und <sup>13</sup>C (d); jeweils CHN<sub>2</sub>. — <sup>d)</sup> Temperatur der Ionenquelle [°C]: 2a, b, e, 30; 1e, 2d, 50; 1b, 2c, 60; 1a, d, 70; 2f, 105; 1c, f, 120. Spalten I–V: M<sup>+</sup>, [M – N<sub>2</sub>]<sup>±</sup>, [M – 2 N<sub>2</sub>]<sup>±</sup>, [M – 2 N<sub>2</sub> – H]<sup>+</sup>, [C<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. — <sup>e)</sup> 10proz. Lösung; Lage konzentrationsabhängig. — <sup>g)</sup> [D<sub>6</sub>]DMSO: δ = 6.10. — <sup>h)</sup> Schulter. — <sup>i)</sup> [D<sub>6</sub>]DMSO: δ = 6.27.

Mengen der substituierten f(5-Tetrazolyl)methylacetate **13** und vereinzelt der substituierten 5-(Chlormethyl)tetrazole **3** in den Filtratauszügen wurde IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch erkannt, z.T. mit authentischem Material<sup>19a,26</sup> wie im Fall der Umsetzung von **7d** (vgl. auch Daten von **11a**<sup>8</sup> sowie **13a**<sup>8</sup>). — Der Rückstand der eingeengten Mutterlauge des Ansatzes Ab) lieferte durch Kristallisation aus Benzol 30% f(2-(4-Nitrophenyl)-5-tetrazolyl)methanol (**12f**); Nadeln mit Schmp. 129–134 °C. — IR (KBr): 3400 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.82 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.5–6.0 (br. s; 1H, OH) [verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz], 8.32, 8.44 (AA'BB'-Signal, J = 9 Hz; 4H, Ar).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (221.2) Ber. C 43.44 H 3.19 N 31.66  
Gef. C 43.80 H 3.20 N 31.90

*1-/2-Methyl-5-tetrazolcarbaldehyd-f(triphenylphosphoranylidene)-hydrazen* (**19a/20a**): Man ließ eine Lösung von 0.124 g (1.0 mmol) **1a** bzw. **2a** und 0.34 g (1.3 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) 30 min bei Raumtemp. stehen, engte ein und kristallisierte den Rückstand aus THF/Petrolether; Ausb. quant.

**19a**: Schmp. 198–202 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.62 (d, J<sub>HP</sub> = 2 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>6</sub>P (386.4) Ber. C 65.28 H 4.96 N 21.75

**19a** Gef. C 65.34 H 4.95 N 21.72

**20a** Gef. C 65.00 H 4.91 N 21.83

**20a**: Schmp. 163–165 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.57 (d, J<sub>HP</sub> = 2 Hz; 1H, CH=N).

Auf analoge Weise wurden die Derivate **19b–f** und **20b–f** erhalten (Daten s. Lit.<sup>8</sup>).

*Umsetzung von 1/2 mit Benzoesäure.* — A) In Ethanol (qualitative Untersuchung): Man löste **1a**, **d** bzw. **2a**, **d** und Benzoesäure im Molverhältnis 1:10 in wasserfreiem Ethanol und ließ bis zur Entfärbung stehen. Nach Einengen und nach Zugabe von Sproz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert, der Auszug mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Mit Hilfe authentischer Proben von **21d/22d** sowie **23d/24d** (Herstellung s.u.) wurde folgendes Produktverhältnis (21:23 bzw. 22:24) ermittelt: im Fall **1a** (35:65), **1d** (32:68), **2a** (28:72) sowie **2d** (30:70) [nach Zusatz von 10 Äquivv. Natriumthiocyanat (bezogen auf 1/2) im Fall **1d** (12:88), **2d** (18:82); nach Zusatz von 10 Äquivv. Natriumbenzoat (in wenig Wasser) im Fall **1d** (54:46), **2d** (41:59)].

B) In Ethanol sowie Acetonitril (kinetische Untersuchung): In einer dicht schließenden, temperierbaren 1-cm-Quarzküvette mischte man bei 25 °C je 1 ml 0.06 M Lösung von **1** bzw. **2** und 0.6 M Lösung von Benzoesäure im angegebenen Solvens (Beginn der Zeitmessung) und verfolgte beim jeweiligen Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich (s. Tab. 6) die Abnahme der Extinktion (Beobachtungsdauer mindestens zwei Halbwertszeiten). Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden zusätzlich Messungen bei 35 °C durchgeführt. k-Werte wurden mit Hilfe eines linearen Regressionsprogramms erhalten; für die Berechnung von ΔS<sup>+</sup> nach der Eyring-Gleichung setzte man ΔH<sup>+</sup> = E<sub>a</sub>. Ergebnisse s. Tab. 1.

*f(1-/2-Phenyl-5-tetrazolyl)methylbenzoat* (**21d/22d**): Eine Lösung von 0.372 g (2.0 mmol) **1d** bzw. **2d** und 2.44 g (20 mmol) Benzoesäure in 50 ml wasserfreiem Acetonitril blieb bei Raumtemp. bis zur Entfärbung stehen. Man engte ein und setzte Sproz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung hinzu. Der Ester **21d** wurde darauf abgesaugt;

das ölige Produkt **22d** nahm man in Ether auf, trocknete ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), dampfte ein und kristallisierte den Rückstand aus verd. Ethanol.

**21d:** 0.53 g (95%); Nadeln mit Schmp. 77–79 °C (aus verd. Ethanol). – IR (KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.66 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.3–8.0 (m; 10H, Ph).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$  (280.3) Ber. C 64.28 H 4.32 N 19.99  
**21d** Gef. C 64.28 H 4.30 N 19.99  
**22d** Gef. C 64.20 H 4.35 N 19.94

**22d:** 0.24 g (43%); Nadeln mit Schmp. 57–59 °C. – IR (KBr): 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.74 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.3–7.7 (m; 6H, Ph), 8.0–8.3 (m; 4H, Ph).

*5-(Ethoxymethyl)-1-/2-phenyltetrazol* (**23d/24d**): 1.95 g (10 mmol) **3d**<sup>9a)</sup> bzw. **4d**<sup>3b)</sup> wurden in einer Lösung von 0.30 g (13 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Ethanol 5 h unter Rückfluß erwärmt. Darauf engte man ein, versetzte mit 50 ml Wasser und nahm in Ether auf. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Entfernen des Lösungsmittels wurde i. Vak. destilliert.

**23d:** 1.16 g (57%); farbloses Öl mit Sdp. 122 °C/0.08 Torr;  $n_D^{20}$  = 1.5361. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.19 (t,  $J$  = 6 Hz; 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.61 (q,  $J$  = 6 Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.80 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.5–7.7 (m; 5H, Ph).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$  (204.2) Ber. C 58.81 H 5.92 N 27.43  
**23d** Gef. C 59.12 H 6.05 N 27.61  
**24d** Gef. C 58.78 H 5.92 N 27.42

**24d:** 1.20 g (59%); farbloses Öl mit Sdp. 105 °C/0.09 Torr;  $n_D^{20}$  = 1.5435. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t,  $J$  = 6 Hz; 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.73 (q,  $J$  = 6 Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.88 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.4–7.7 (m; 3H, Ph), 8.0–8.3 (m; 2H, Ph).

*4-(1-/2-Cyclohexyl-5-tetrazolyl)-3-hydroxy-2(1H)-chinolinon* (**25/26**): Man löste 0.46 g (2.4 mmol) **1b** bzw. **2b** unter Erwärmen in 30 ml Methanol, versetzte nach dem Abkühlen mit 0.30 g (2.04 mmol) Isatin sowie im Fall **1b** mit 2 Tropfen methanolischer 2 N KOH und ließ bei Raumtemp. stehen. Die Produkte wurden nach **3d** (**26**) bzw. **5d** (**25**) abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Eisen(III)-chlorid-Test in Ethanol: blaugrün.

**25:** 0.34 g (54%); Nadeln mit Schmp. 276–288 °C (Zers.). – IR (KBr): 3260  $\text{cm}^{-1}$  (br.; NH, OH), 1675 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 1.0–2.3 (m; 10H,  $\text{CH}_2$  von *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 3.9–4.4 (m; 1H, CH von *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 6.8–7.5 (m; 4H, Ar), 10.3–11.1, 12.52 (je br. s; 1H, OH bzw. NH) [verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz].

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  (311.3) Ber. C 61.72 H 5.50 N 22.49  
**25** Gef. C 61.75 H 5.53 N 22.14  
**26** Gef. C 61.80 H 5.50 N 22.49

**26:** 0.40 g (63%); Nadeln mit Schmp. 216–219 °C (Zers.). – IR (KBr): 3600–2400  $\text{cm}^{-1}$  (br.; NH, OH), 1665 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 1.1–2.5 (m; 10H,  $\text{CH}_2$  von *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 4.7–5.1 (m; 1H, CH von *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 7.0–7.5 (m; 4H, Ar), 10.12, 12.43 (je br. s; 1H, OH bzw. NH) [verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz].

*N-[(1-/2-Benzyl-5-tetrazolyl)methylen]-4-(dimethylamino)anilin-N-oxid* (**27/28**): Man löste jeweils 0.15 g (1.0 mmol) *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin und 0.20 g (1.0 mmol) **1c** bzw. **2c** in 10 bzw. 5 ml wasserfreiem Ethanol und bewahrte 21 bzw. 3d bei Raumtemp. auf. Das Nitron **27** wurde direkt abgesaugt [die Anwesenheit geringerer Mengen von *N-[(1-Benzyl-5-tetrazolyl)methylen]-4-(dimethylamino)anilin* (**27**)] erkannte man  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an Hand authentischen Materials<sup>3a)</sup>; **28** wurde erst nach Verdünnen des Ansatzes mit Wasser und 24stdg. Stehenlassen bei 0–5 °C abgetrennt.

**27:** 0.064 g (20%); gelbe Nadeln mit Schmp. 129 °C (Zers.; aus Ethanol; Lit.<sup>3a)</sup> 130–131 °C).

**28:** 0.24 g (74%); gelbe Nadeln mit Schmp. 135 °C (Zers.; aus Dichlormethan/Petrolether). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.04 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 5.89 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.69, 7.77 (AA'BB'-Signal,  $J$  = 9 Hz; 4H, Ar), 7.3–7.6 (m; 5H, Ar), 8.33 (s; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$  (322.4) Ber. C 63.34 H 5.63 N 26.07  
Gef. C 63.50 H 5.65 N 26.00

*trans-4,5-Dihydro-5-(1-/2-phenyl-5-tetrazolyl)-1H-pyrazol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (**29/30**): Eine Lösung von 0.50 g (2.7 mmol) **1d** bzw. **2d** und 0.39 g (2.7 mmol) Maleinsäure-dimethylester in 25 ml Chloroform bzw. 40 ml Ether wurde 4.5 d rückfließend erwärmt bzw. 4d bei Raumtemp. belassen. Man engte ein, nahm **29** in wenig Benzol auf und versetzte mit Petrolether; **30** wurde in wenig Ether gelöst. Nach mehrtagigem Aufbewahren bei 0–5 °C saugte man ab und kristallisierte aus Tetrahydrofuran/Petrolether um.

**29:** 0.65 g (73%); Prismen mit Schmp. 138–153 °C. – IR (KBr): 3300  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1730, 1710 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.72, 3.82 (je s; 3H,  $\text{OMe}$ ), 4.47 (d,  $J$  = 7.5 Hz; 1H, 4-H), 5.62 (dd,  $J_{\text{HCH}} = 7.5$  Hz,  $J_{\text{HCNH}} = 2$  Hz; 1H, 5-H) [d nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz,  $J$  = 7.5 Hz], 6.98 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz], 7.4–7.7 (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 52.5, 53.3 (je q;  $\text{OMe}$ ), 54.7 (d; C-4 von Pyrazolin), 59.0 (d; C-5 von Pyrazolin), 125.4, 130.3, 131.2 (je d; CH von Ph), 133.0 (s; C-1 von Ph), 139.4 (s; C-3 von Pyrazolin), 153.4 (s; C-5 von Tetrazol);  $^2J_{\text{CH}} = 7.4$  Hz und  $^3J_{\text{CH}} = 3.7$  Hz), 161.3, 169.2 (je s; C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$  (330.3) Ber. C 50.91 H 4.27 N 25.44  
**29** Gef. C 50.90 H 4.25 N 25.42  
**30** Gef. C 51.05 H 4.16 N 25.37

**30:** 0.72 g (81%); Prismen mit Schmp. 99–103 °C. – IR (KBr): 3305  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1730 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.83, 3.88 (je s; 3H,  $\text{OMe}$ ), 4.75 (d,  $J$  = 7.5 Hz; 1H, 4-H), 5.69 (dd,  $J_{\text{HCH}} = 7.5$  Hz,  $J_{\text{HCNH}} = 2$  Hz; 1H, 5-H) [d nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz,  $J$  = 7.5 Hz], 7.25 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz], 7.4–7.7 (m; 3H, Ph), 8.0–8.2 (m; 2H, Ph).

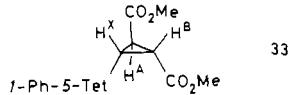
*Kinetische Untersuchung der Reaktion von 1/2 mit Maleinsäure-dimethylester:* Man verfuhr entsprechend der oben beschriebenen Umsetzung mit Benzoësäure. Ergebnisse s. Tab. 2.

*3-(1-Phenyl-5-tetrazolyl)indazol* (**31**): Zu einer gerührten Lösung von 0.50 g (2.7 mmol) **1d** und 0.62 g (5.3 mmol) Isopentylnitrit in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropfte man bei 40 °C 0.84 g (6.1 mmol) Anthranilsäure in 10 ml THF. Man rührte weitere 6 h bei 40 °C, engte ein, wusch den Rückstand mit Ether und saugte 0.55 g (78%) ab; Nadeln mit Schmp. 243–251 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3320  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.3–7.9 (m; 8H, Ar), 8.3–8.4 (m; 1H, Ar), 13.88 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz].

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6$  (262.3) Ber. C 64.11 H 3.84 N 32.04  
**31** Gef. C 63.85 H 3.77 N 32.22  
**32** Gef. C 64.28 H 3.83 N 31.76

*3-(2-Phenyl-5-tetrazolyl)indazol* (**32**): Man löste 0.30 g (1.6 mmol) **2d** in 30 ml Dichlormethan, gab 0.27 g (1.8 mmol) Benzoldiazonium-2-carboxylat<sup>31)</sup> hinzu und rührte 1 h bei 40 °C. Durch Einengen und Waschen des Rückstands mit Ether erhielt man 0.30 g (71%); Blättchen mit Schmp. 215–216 °C (Zers.; aus Ethanol). – IR (KBr): 3240  $\text{cm}^{-1}$  (br; NH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.2–7.9 (m; 6H, Ar), 8.2–8.5 (m; 3H, Ar), 13.83 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zusatz].

**Thermolyse von 29:** Man erhitzte 2.51 g (7.6 mmol) **29** ohne Lösungsmittel 30 min auf 190–195°C und ließ abkühlen. Der ölige Rückstand wurde unter Erwärmen in Ethanol gelöst. Nach mehrätigem Aufbewahren bei 0–5°C kristallisierten 0.65 g (28%) *c*-3-(1-Phenyl-5-tetrazolyl)-*r*-1,2-cyclopropanedicarbonsäure-dimethylester (**33**); derbe Prismen mit Schmp. 106–108°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz): δ = 2.64, 3.00, 3.04 (ABX-Signal, J<sub>AB</sub> = 5.9 Hz, J<sub>AX</sub> = 5.3 Hz, J<sub>BX</sub> = 9.2 Hz; je 1 H, CH von Cyclopropan), 3.49, 3.76 (je s; 3 H, OMe), 7.50–7.53 (m; 2 H, Ph), 7.59–7.62 (m; 3 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.7, 26.6, 28.2 (je d; Cyclopropan), 52.5, 52.8 (je q; OMe), 124.3, 129.9, 130.4 (je d; CH von Ph), 133.5 (s; C-1 von Ph), 150.1 (s; C-5 von Tetrazol), 167.5, 170.1 (je s; C=O).



C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (302.3)	Ber. C 55.63	H 4.67	N 18.53
33	Gef. C 55.48	H 4.66	N 18.60
34	Gef. C 55.54	H 4.67	N 18.55

Aus der Mutterlauge von **33** schieden sich 0.21 g (9%) *t*-3-(1-Phenyl-5-tetrazolyl)-*r*-1,2-cyclopropanedicarbonsäure-dimethylester (**34**) ab; Nadeln mit Schmp. 130–132°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz): δ = 2.97 (d, J = 5.7 Hz; 2 H, 1-H und 2-H von Cyclopropan), 3.18 (t, J = 5.7 Hz; 1 H, 3-H von Cyclopropan), 3.75 (s; 6 H, OMe), 7.62 (s; 5 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.0, 30.0 (je d; Cyclopropan), 52.7 (q; OMe), 124.4, 130.1, 130.5 (je d; CH von Ph), 133.2 (s; C-1 von Ph), 152.5 (s; C-5 von Tetrazol), 167.7 (s; C=O).

**1-/2-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-cyanhydrazon (35/36):** Eine Lösung von 0.19 g (ca. 1 mmol) **1d** bzw. **2d** in 20 ml Ethanol wurde bei Raumtemp. portionsweise mit 0.09 g (1.4 mmol) Kaliumcyanid in 3 ml Wasser versetzt. Man ließ 5 h bzw. 2 d stehen und engte vorsichtig ein. Den Rückstand nahm man in Wasser auf, säuerte mit 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und saugte ab.

**35:** 0.20 g (92%); Blättchen mit Schmp. ab 125°C (Zers. 180–195°C; aus Tetrahydrofuran/Petrolether). – IR (KBr): 3240 cm<sup>-1</sup> (br.; NH), 2210 (C≡N). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.5–5.3 (br.; 1 H, NH) [verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz], 7.71 (s; 5 H, Ph), 8.11 (s; 1 H, CH=N).

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> (213.2)	Ber. C 50.70	H 3.31	N 45.99
35	Gef. C 50.83	H 3.31	N 45.98
36	Gef. C 50.41	H 3.28	N 45.53

**36:** 0.18 g (83%); Prismen mit Schmp. ab 133°C (Zers. 144–150°C; durch mehrfaches Umlösen mit 0.1 N NaOH/0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). – IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup> (NH), 2230 (C≡N). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 5.5–7.0 (br.; 1 H, NH) [verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zusatz], 7.6–7.9 (m; 3 H, Ph), 8.0–8.3 (m; 2 H, Ph), 8.30 (s; 1 H, CH=N).

Durch 2–3tägiges Stehenlassen von **35** bzw. **36** in Ethanol/12 N HCl (4+1) bei 20°C erhielt man *1*- bzw. *2*-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-semicarbazone mit Schmp. 223–227°C (Zers.) bzw. 234–236°C (Zers.) [weitere Daten s. Lit.<sup>8)</sup>].

**5-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1-cyclohexyltetrazol (37):** Eine Lösung von 0.50 g (2.6 mmol) **1b** in 150 ml wasserfreiem Benzol wurde 4 d unter Rückfluß erhitzt. Man engte ein, löste das erhaltene Öl in wenig Ethanol, filtrierte mit Kohle und ließ nach Wasserzusatz bei 0°C auskristallisieren. Ausb. 0.21 g (33%); Blättchen mit Schmp. 69–70°C (Lit.<sup>32)</sup> 71–73°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tropiliden-Protonen übereinstimmend mit den Angaben für 1-*tert*-Butyl-5-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)tetrazol.<sup>32)</sup>

**1-Cyclohexyl-5-(cyclohexylmethyl)tetrazol (38):** Man erhitzte eine Lösung von 0.50 g (2.6 mmol) **1b** in 150 ml frisch destilliertem Cyclohexan 48 h unter Rückfluß und engte darauf ein. Ausb. 0.47 g (73%); Blättchen mit Schmp. 134–136°C (aus Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.8–2.3 (m; 21 H, CH<sub>2</sub> und CH von c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 2.76 (d, J = 7 Hz; 2 H, 5-CH<sub>2</sub>), 3.9–4.3 (m; 1 H, CH von N-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (248.4) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56  
Gef. C 67.78 H 9.72 N 22.57

**Einwirkung von Natronlauge auf 1d:** Man suspendierte 3.55 g (ca. 19 mmol) fein gepulvertes **1d** in 450 ml 0.1 N NaOH, rührte 24 h bei 60–65°C und extrahierte die entstandene Lösung mit Dichlormethan. Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Einengen lieferten 1.80 g [62%; berechnet auf Gemisch aus 59% *1*-Phenyltetrazol (**39**) und 41% *5*-Methyl-*1*-phenyltetrazol (**40**)] kristallisierendes Öl [Identifizierung (DC, <sup>1</sup>H-NMR) mit Hilfe von authentischem Material]<sup>33,34)</sup>; Zusammensetzung durch Integration von s bei δ = 2.64 (Me) und 9.10 (Tetrazol-H)]; die wäßrige Phase reduzierte nach Ansäuern mit Eisessig Quecksilber(II)-chlorid. – Zur Isolierung von **40** aus dem erhaltenen Gemisch s. Lit.<sup>8)</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1a:** 107269-91-0 / **1b:** 107269-92-1 / **1c:** 107269-93-2 / **1d:** 107269-94-3 / **1e:** 107269-95-4 / **1f:** 107269-96-5 / **2a:** 107269-97-6 / **2b:** 107269-98-7 / **2c:** 107269-99-8 / **2d:** 107270-00-8 / **2e:** 107270-01-9 / **2f:** 107270-02-0 / **3a:** 57235-84-4 / **3b:** 73963-32-3 / **3c:** 73963-43-6 / **3d:** 64473-40-1 / **3e:** 37468-44-3 / **3f:** 107269-72-7 / **4a:** 55408-14-5 / **4c:** 55408-17-8 / **4d:** 55408-18-9 / **4f:** 65251-34-5 / **7a:** 55446-85-0 / **7b:** 54347-29-4 / **7c:** 107269-64-7 / **7d:** 107269-65-8 / **7e:** 107269-66-9 / **7f:** 107269-67-0 / **8a:** 107269-68-1 / **8c:** 107269-69-2 / **8d:** 107269-70-5 / **8f:** 107269-71-6 / **11b:** 37468-98-7 / **11c:** 107270-04-2 / **11d:** 99584-33-5 / **11e:** 94741-92-1 / **11f:** 107270-05-3 / **12f:** 107270-06-4 / **15a:** 37468-62-5 / **15b:** 37468-65-8 / **15c:** 37468-66-9 / **15d:** 37468-67-0 / **15e:** 37468-68-1 / **15f:** 37468-69-2 / **16a:** 55408-47-4 / **16b:** 55408-25-8 / **16c:** 55408-26-9 / **16d:** 55408-27-0 / **16e:** 107269-73-8 / **16e-2,4-Dinitrophenylhydrazone:** 107269-74-9 / **16f:** 107269-75-0 / **16f-2,4-Dinitrophenylhydrazone:** 107269-76-1 / **17a** (*E*-Isomer): 107269-77-2 / **17b** (*E*-Isomer): 107269-78-3 / **17c** (*E*-Isomer): 107269-79-4 / **17d** (*E*-Isomer): 107269-80-7 / **17d** (*Z*-Isomer): 107269-89-6 / **17e** (*E*-Isomer): 107269-81-8 / **17f**: (*E*-Isomer): 107269-82-9 / **18a** (*E*-Isomer): 107269-83-0 / **18b** (*E*-Isomer): 107269-84-1 / **18c** (*E*-Isomer): 107269-85-2 / **18d** (*E*-Isomer): 107269-86-3 / **18d** (*Z*-Isomer): 107269-90-9 / **18e** (*E*-Isomer): 107269-87-4 / **18f** (*E*-Isomer): 107269-88-5 / **19a:** 107270-07-5 / **19b:** 107270-09-7 / **19c:** 107270-10-0 / **19d:** 107270-11-1 / **19e:** 107270-12-2 / **19f:** 107270-13-3 / **20a:** 107270-08-6 / **20b:** 107270-14-4 / **20c:** 107270-15-5 / **20d:** 107270-16-6 / **20e:** 107270-17-7 / **20f:** 107270-18-8 / **21d:** 107270-19-9 / **22d:** 107270-20-2 / **23d:** 107270-21-3 / **24d:** 107270-22-4 / **25:** 107270-23-5 / **26:** 107270-24-6 / **27:** 37468-57-8 / **27':** 37468-70-5 / **28:** 107270-25-7 / **29:** 107270-26-8 / **30:** 107270-27-9 / **31:** 107270-35-9 / **32:** 107270-28-0 / **33:** 107270-29-1 / **34:** 107380-10-9 / **35:** 107270-30-4 / **36:** 107270-31-5 / **37:** 1975-95-7 / **38:** 107270-34-8 / **39:** 5378-52-9 / **40:** 14213-16-2 / **Benzoesäure:** 65-85-0 / **Maleinsäure-dimethylester:** 108-31-6 / **Anthranilsäure:** 118-92-3 / **1-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-semicarbazone:** 107270-32-6 / **2-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-semicarbazone:** 107270-33-7 / **Benzoyldiazonium-2-carboxylat:** 1608-42-0 / **N,N-Dimethyl-4-nitrosoanilin:** 138-89-6 / **Isatin:** 91-56-5 / **2-Methyl-5-tetrazolcarbaldehyd-azin:** 107270-03-1 / **N-[2-(4-Methyl)phenyl-5-tetrazolyl]-methylen]-4-(dimethylamino)anilin-N-oxid:** 65251-37-8 / **N-[2-(4-Nitro)phenyl-5-tetrazolyl)methylen]-4-(dimethylamino)anilin-N-oxid:** 65251-38-9 / **p-Toluolsulfonhydrazid:** 1576-35-8 / **Hexamin:** 100-97-0

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Substituentenkonstanten isomerer 5-Tetrazolylgruppen: <sup>1a)</sup> D. Moderhack, *Habilitationsschrift*, Techn. Univ. Braunschweig, 1978. – <sup>1b)</sup> M. A. Schroeder, R. A. Henry, *U.S. Army Ballistic Research Laboratories Technical Report ARBRL-TR-02371* (AD-A 107288), Aberdeen Proving Ground, Maryland 1981 [*Chem. Abstr.* **97** (1982) 22882u]. – <sup>1c)</sup> V. P. Shchipanov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1983**, 1130 [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 34050q].

- <sup>2)</sup> Übersichten: Lit.<sup>1a,b)</sup> sowie M. A. Schroeder, *U. S. Army Ballistic Research Laboratories Report No. 1848* (AD-A018652), Aberdeen Proving Ground, Maryland 1975 [*Chem. Abstr.* **84** (1976) 182188g; **86** (1977) 75448m].
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> D. Moderhack, *Liebigs Ann. Chem.* **758** (1972) 29 [Aldehyde **15**]. — <sup>3b)</sup> D. Moderhack, *Chem. Ber.* **108** (1975) 887 [Aldehyde **16**; zu **16d** s.a. E. Lippmann, A. Könnecke, G. Beyer, *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 443]. — <sup>3c)</sup> D. Moderhack, *Z. Naturforsch. Teil B*, **36** (1981) 656.
- <sup>4)</sup> D. Moderhack, *Chem.-Ztg.* **105** (1981) 194.
- <sup>5)</sup> D. Moderhack, *J. Heterocycl. Chem.* **14** (1977) 757.
- <sup>6)</sup> A. R. Katritzky, D. Moderhack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 909.
- <sup>7)</sup> M. Regitz, H. Heydt, *Diazoalkanes*, in: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Hrsg.), Vol. 1, S. 393–558, Wiley/Interscience, New York u.a. 1984; dort zit. Lit.<sup>7–22)</sup>.
- <sup>8)</sup> K.-H. Goos, *Dissertation*, Techn. Univ. Braunschweig, 1985.
- <sup>9)</sup> Die Ammoniumsalze **7b**, <sup>d</sup><sup>9a)</sup> sowie **7c**<sup>9b)</sup> (bisher durch Gabriel-Synthese hergestellt; **7b** wurde auch über ein Hydroxylamin-Derivat erhalten<sup>9c)</sup>; zu dem in Lit.<sup>9d)</sup> erwähnten Vertreter **7a** fehlen entsprechende Angaben: <sup>9a)</sup> E. K. Harvill, R. M. Herbst, E. G. Schreiner, *J. Org. Chem.* **17** (1952) 1597. — <sup>9b)</sup> J. M. McManus, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1643. — <sup>9c)</sup> G. Zinner, D. Moderhack, O. Hantelmann, W. Bock, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2947. — <sup>9d)</sup> C. R. Beddell, P. J. Fraser, D. Gilbert, P. J. Goodford, L. A. Lowe, S. Wilkinson, *J. Med. Chem.* **18** (1975) 417.
- <sup>10)</sup> M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977; dort S. 115–138.
- <sup>11)</sup> <sup>1H-NMR</sup>-spektroskopisches Verhalten (s. Exp. Teil) und Strukturzuordnung analog: M. Regitz, W. Anschütz, A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3734. — Weitere (E)-/(Z)-Isomerisierungen s. Lit.<sup>8)</sup>.
- <sup>12)</sup> H. O. House, C. J. Blankley, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 53. — Siehe dagegen Lit.<sup>10)</sup>, dort S. 134.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> P. A. S. Smith, J. G. Wirth, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 1145. — <sup>13b)</sup> P. A. S. Smith, E. M. Bruckmann, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1047. — <sup>13c)</sup> C. D. Bedford, E. M. Bruckmann, P. A. S. Smith, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 679.
- <sup>14)</sup> Die Vertreter **1f** und **2f** konnten wegen zu geringer Löslichkeit nicht einbezogen werden.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> Lit.<sup>10)</sup>, dort S. 51f. — <sup>15b)</sup> A. F. Hegarty, *Kinetics and Mechanisms of Reactions Involving Diazonium and Diazo Groups*, in: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* (S. Patai, Hrsg.), S. 511–591, Wiley/Interscience, Chichester u.a. 1978.
- <sup>16)</sup> Zur Verwendung dieses Ketons als Reaktionspartner gegenüber Hetaryl diazomethanen siehe z.B. B. Eistert, W. Kurze, G. W. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **732** (1970) 1.
- <sup>17)</sup> F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **75** (1963) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 380.
- <sup>18)</sup> D. Moderhack, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> A. Hassner, M. J. Michelson, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3974. — <sup>19b)</sup> R. Stustmann, R. Huisgen, H. Huber, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1802. — <sup>19c)</sup> T. Sasaki, S. Eguchi, A. Kojima, *J. Heterocycl. Chem.* **5** (1968) 243.
- <sup>20)</sup> L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **325** (1902) 129; L. Wolff, H. Lindenhayn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1903) 4126.
- <sup>21)</sup> G. L'abbé, P. Van Stappen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92** (1983) 913; s.a. G. L'abbé, S. Toppet, P. Van Stappen, J. H. Bieri, R. Prewo, *ibid.* **92** (1983) 915.
- <sup>22)</sup> C. R. Jacobson, E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1652.
- <sup>23)</sup> Neuere Übersicht: R. A. Back, *Rev. Chem. Intermed.* **5** (1984) 293.
- <sup>24)</sup> Siehe jedoch S. Hüning, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **77** (1965) 368 [dort S. 376]; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 271 [279].
- <sup>25)</sup> Die Reinigung des nach Lit.<sup>3a)</sup> erhaltenen Rohprodukts erfolgte durch schrittweise Überführung (vgl. Lit.<sup>9a,26)</sup>) in das bekannte Carbinol **11e**<sup>27)</sup>, das analog Lit.<sup>3)</sup> mit Thionylchlorid umgesetzt wurde.
- <sup>26)</sup> C. R. Jacobson, A. B. Kerr Jr., E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1909.
- <sup>27)</sup> R. M. Moriarty, K.-C. Hou, *Synthesis* **1984**, 683.
- <sup>28)</sup> D-h. substituiertes 1,3,5-Tris(5-tetrazolyl)methyl]-1,3,5-triazenan **5/6** (Daten dieser Zwischenprodukte — z.B. von **5a,b,d,f** und **6d,f** — s. Lit.<sup>8)</sup>).
- <sup>29)</sup> Bei fehlender Säure Isolierung eines stabilen „Halbhydrazinats“ mit Schmp. 144°C (Zers.)<sup>8)</sup>.
- <sup>30)</sup> C. O. Meese, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1711.
- <sup>31)</sup> L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1549.
- <sup>32)</sup> I. Ugi, W. Betz, K. Offermann, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3008.
- <sup>33)</sup> M. Freund, T. Paradies, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 3110.
- <sup>34)</sup> E. K. Harvill, R. M. Herbst, E. C. Schreiner, C. W. Roberts, *J. Org. Chem.* **15** (1950) 662.