

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

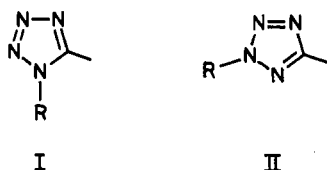
Eingegangen am 2. Januar 1987

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 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 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**)¹⁾. Hiervon zeugt in anschaulicher Weise die relative Reaktivität zahlreicher I- und II-verknüpfter funktioneller Gruppen²⁾. Nach eigenen Erfahrungen solcherart mit isomeren Tetrazolcarbaldehyden³⁾ und -carbo-nitrilen⁴⁾, ferner bestimmten Tetrazolnitrilen⁵⁾ und Pyridinium-(tetrazolymethylidenen)⁶⁾ sowie mit (Chlormethyl)tetrazolen^{1a)}, interessierten uns als weitere Demonstrationsobjekte die bisher nicht beschriebenen Diazoverbindungen **1** und **2**: das Verhalten der auf Änderungen der Bindungsnachbarschaft empfindlich reagierenden Funktion $-\text{CHN}_2$ ⁷⁾ sollte den verschiedenen Einfluß der beiden Heterocyklen besonders klar hervortreten lassen. Von entsprechenden Beobachtungen⁸⁾ 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. bekannten⁹⁾ 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

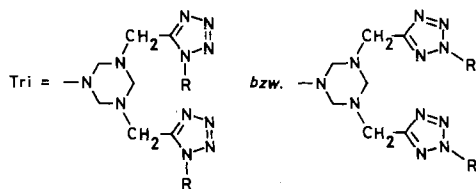
vornehmlich auf die Isomerenreihe **1**. Führt man hier die Reaktion im Essigsäure-Acetat-Puffer ohne organisches Solvens durch (Schema 1, Tab. 5), entfallen Trennungen, da die Desaminierungsprodukte (hauptsächlich **11**, etwas **13** und vereinzelt wenig **3** — ihr Anteil steigt von $\text{R} = \text{Aryl}$ nach $\text{R} = \text{Alkyl}$) weitgehend in Lösung bleiben. Die weniger säurefesten 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*¹⁰⁾ (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.

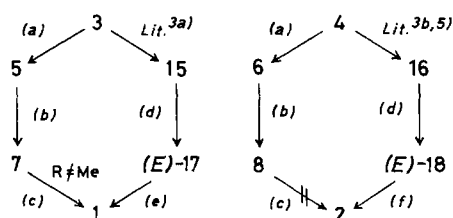
Zur Herstellung der benötigten (*E*)-Tosylhydrazone (*E*)-**17** und (*E*)-**18** sei ergänzt, daß diese in den meisten Fällen isomerenfrei anfallen, nämlich bei Verwendung der Aldehyde **15a–f** und **16a–c**, **e**, **f**. Lediglich aus **16d** erhält man neben (*E*)-**18d** auch etwas (*Z*)-**18d**; Säurezusatz bei der Hydrazonbereitung liefert jedoch ausschließlich die letztgenannte Komponente. Das gleiche gilt übrigens für (mehrstündiges) Erwärmen von (*E*)-**18d** in Chloroform — eine Behandlung, durch die (in weniger als 1 Stunde) auch (*E*)-**17d** umgelagert wird (Schema 2)¹¹⁾. 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-ester¹²⁾ — ein bislang selten beobachtetes Phänomen.

Schema 1

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

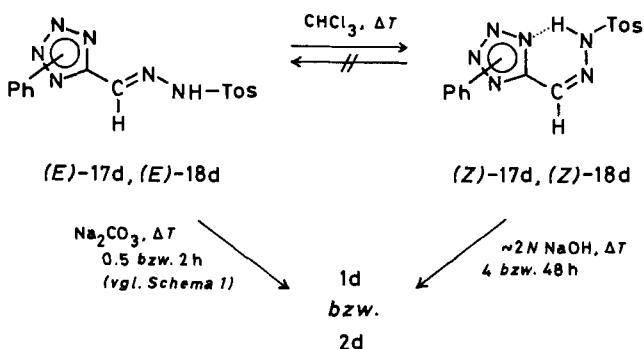


1-24	R
a	Me
b	c-C ₆ H ₁₁
c	CH ₂ Ph
d	Ph
e	4-Me C ₆ H ₄
f	4-O ₂ N C ₆ H ₄



(a) = Hexamin (60proz. EtOH); (b) = HCl / EtOH;
 (c) = NaNO₂ (HOAc / NaOAc); (d) = TosNHNH₂ [für
 (E)-17f H₃O⁺]; (e) = Na₂CO₃, ΔT; (f) = (s. Tab. 5).

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)⁶⁾. Im IR-Bereich erscheint die (antisymmetrische) „Diazobande“ bei 1 meist um 15–25 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)^{13a)}.

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)¹⁴⁾. 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 α-Carbonyldiazoalkanen liefert der kinetische Isotopeneffekt keinen Anhaltspunkt für einen Zerfall der protonierten Diazoverbindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt¹⁵⁾. 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 Isatin¹⁶⁾ und N,N-Dimethyl-4-nitrosoanilin bei den Isomeren

Orientierende Versuche⁸⁾ 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.

Tab. 1. Daten der Reaktion von 1/2 mit Benzoesäure^{a)}

Verb.	$10^5 k_{\text{exp}} [\text{s}^{-1}]$		$t_{1/2} [\text{min}]$		$k_{\text{rel}} (1:2)$		$k_{\text{H}}:k_{\text{D}}^{\text{b)}}$		$E_{\text{a}} [\text{kcal mol}^{-1}]$		$\Delta S^\ddagger [\text{cal mol}^{-1} \text{grd}^{-1}]$	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1a	3.08		375.1		1		1.3		15.4		−27.6	
1b	2.25	16.6	513.5	69.6	1	1		1.5	16.4	8.8	−24.9	−46.4
1c	0.778		1485		1							
1d	0.241		4794		1		1.7		16.8		−28.0	
1e	0.307		3763		1							
2a	105		11.0		34.1		1.6		13.8		−26.0	
2b	127	745	9.1	1.55	56.4	44.9		1.9	13.5	9.7	−26.6	−35.8
2c	78.5		14.7		101							
2d	34.8	158	33.2	7.3	144		1.45	1.9	14.2	8.5	−26.8	−42.9
2e	35.4		32.6		115							

^{a)} In absol. Ethanol (Spalte I) bzw. Acetonitril (Spalte II) bei 25°C; Diazoalkankonzentration 0.03 mol l⁻¹, Säurekonzentration 0.3 mol l⁻¹. — ^{b)} k_{D} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit [D₁]Benzoesäure in [D₁]Ethanol.

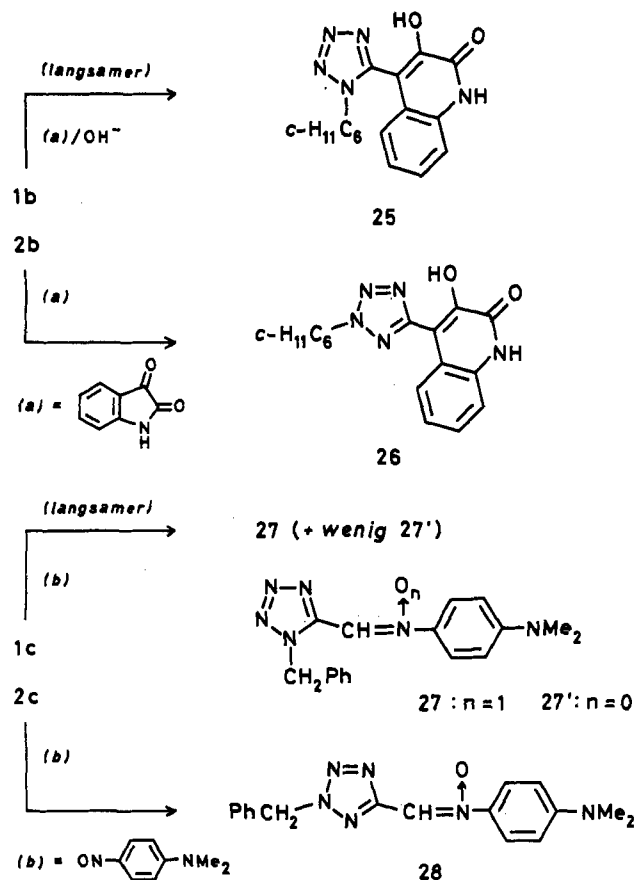
1 weniger bereitwillig ab (Schema 3). Arbeitet man im Fall 1b→25 ohne die hier nötige Basenkatalyse, ist die Umsetzungsgeschwindigkeit noch wesentlich niedriger; 1d reagiert dann im Gegensatz zu 2d überhaupt nicht mehr⁸⁾. — Die leichte Bildung von 28 und ebenso die der Analoga mit Me oder *c*-C₆H₁₁ statt CH₂Ph⁸⁾ hat präparative Bedeutung, da Nitrone dieses Typs (d.h. Vertreter mit 2-Alkyl- sowie 2-Aralkyl-5-tetrazolyl-Rest) durch Kröhnke-Reaktion¹⁷⁾ bisher nicht rein erhalten werden konnten¹⁸⁾.

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-

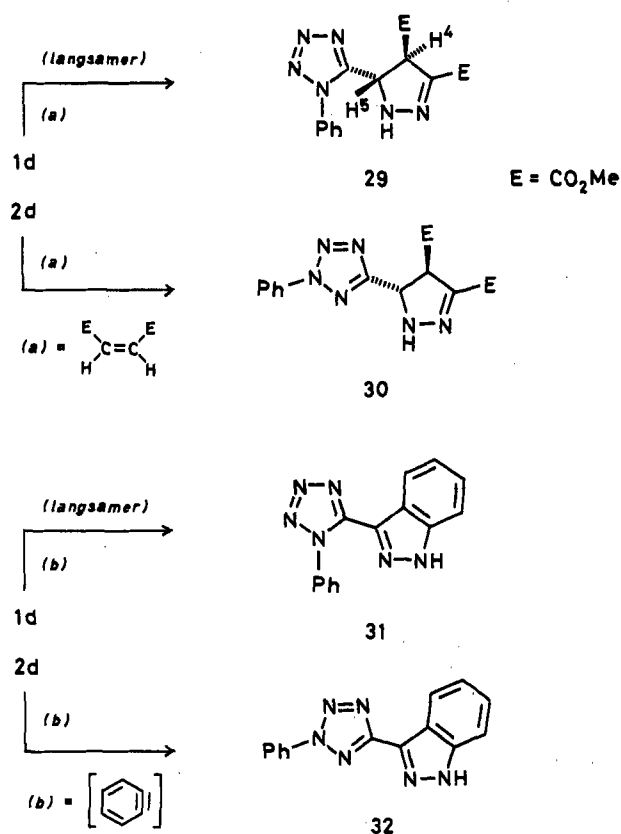
reihe 1 erwartungsgemäß langsamer ablaufen (Schema 4, Tab. 2). Wegen der im Vergleich zu 2d geringeren Säureempfindlichkeit von 1d kann bei der Herstellung des Indazols 31 die Erzeugung des Arins aus Anthranilsäure sogar *in situ* erfolgen.

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.¹⁹⁾) sowie wegen der im Protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten Aufspaltung des Tetrazolkohlenstoffs in ein Doppeldublett mit ²J_{C,5-H} = 7.4 Hz und ³J_{C,4-H} = 3.7 Hz ausgeschlossen werden. Die *trans*-Anordnung von Tetrazolyl- und Esterfunktion ergibt sich aus ³J = 7.5 Hz für 4-H

Schema 3



Schema 4



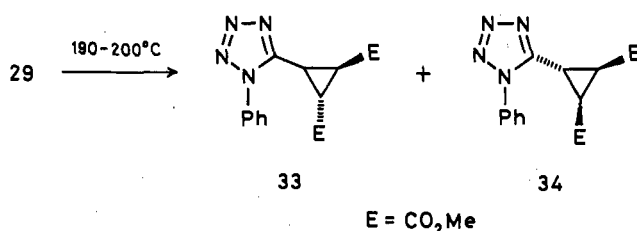
Tab. 2. Daten der Cycloaddition von 1/2 an Dimethylmaleat^{a)}

Verb.	$10^5 k_{\text{exp}}$ [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]	k_{rel} (1:2)	E_a [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ grd ⁻¹]
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		

^{a)} In absol. Ethanol bei 25°C; Diazoalkankonzentration 0.03 mol l⁻¹, Olefinkonzentration 0.3 mol l⁻¹.

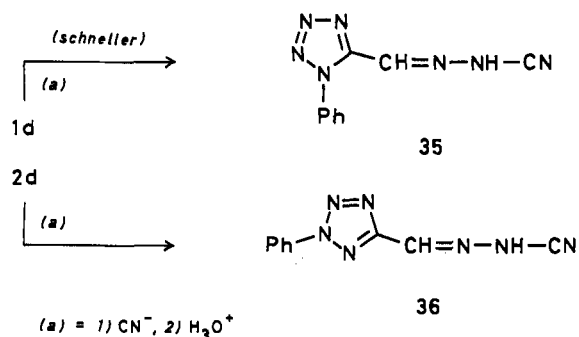
und 5-H¹⁹⁾. — Das Maleat-Cycloaddukt **29** wurde auf thermische Beständigkeit geprüft: bei 190–200°C entstanden die diastereomeren Cyclopropane **33** und **34** (Schema 5; Strukturzuordnung s. Exp. Teil).

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 Cyanhydrazone²⁰⁾, 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.

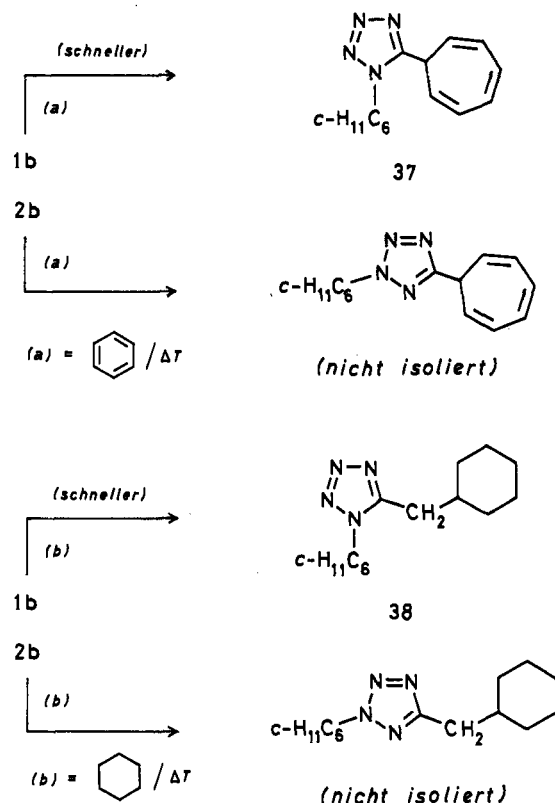
Schema 6



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

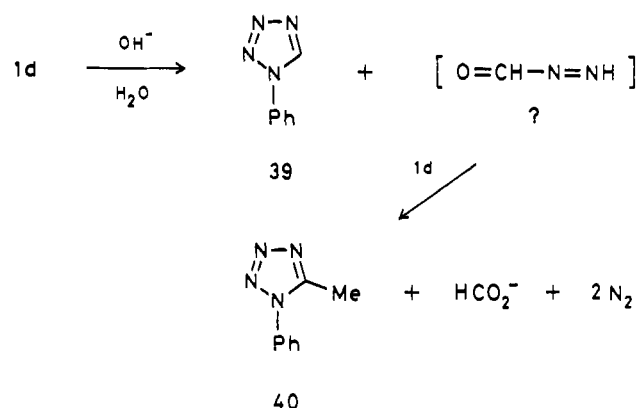
den hier entstandenen Stoffgemischen kamen die **37** und **38** entsprechenden Insertionsprodukte zudem in weit geringerer Menge vor und waren nicht analysenrein abzutrennen). Verglichen mit der spektakulär niedrigen Zerfallstemperatur ($\geq 40^\circ\text{C}$) von 5-(Diazomethyl)-1,4-diphenyl-1,2,3-triazol¹³⁾ 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**⁸⁾ ein Norcaradien-Derivat ergibt²¹⁾.

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 werden⁸⁾. Denkbar erscheint eine nach dem Spaltungsmuster von 5-Acyltetrazolen (1-substituiert)^{3a,5,22)} erfolgende Ablösung der Diazomethylgruppe als Diimid-Intermediat²³⁾, welches intaktes **1d** zu **40** reduziert — ein Vorgang, der sich

Schema 8



durch Hexacyanoferrat(III) zurückdrängen läßt²⁴⁾. 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. — ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 oder Bruker AM-300 (TMS innerer Standard). — ^{13}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**^{9a)}, **3e**^{3a,25)}, **4a**, **c**, **d**^{3b)} bzw. **4f**⁵⁾ 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 (Festprodukt²⁸⁾ saugte man vorher ab), extrahierte wiederholt mit Dichlormethan und trocknete mit Na_2SO_4 . Das nach Einengen resultierende, z. T. kristallisierende Öl²⁸⁾ 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.^{3b)} wurden 34 mmol des betreffenden *N*-[(2-Aryl-5-tetrazolyl)methylen]-4-(dimethylamino)anilin-*N*-oxids⁵⁾ mit 100 ml 5 N H_2SO_4 15 min gerührt. Man saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete an der Luft. Die Produkte wurden aus Wasser umkristallisiert [IR (KBr): keine Carbonylbande⁸⁾] und durch Vakuumsublimation in die freien Aldehyde übergeführt. Ausb. jeweils 88%.

16e: Nadeln mit Schmp. 64–65°C (aus Petrolether). — IR (KBr): 1725 cm^{-1} (C=O). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.48 (s; 3H, Me), 7.39, 8.08 (AA'BB'-Signal, J = 8 Hz; 4H, Ar), 10.31 (s; 1H, CHO).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (188.2) Ber. C 57.44 H 4.28 N 29.77
Gef. C 57.37 H 4.29 N 29.77

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

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

Verb.	% Ausb.	Schmp. ^{a)} [°C]	^1H -NMR ^{b)} ($[\text{D}_2\text{O}]/\text{DMSO}$; δ -Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
					C H N
7a ^{c)}	50	167–169 ^{d)}	4.46; 9.12	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3]\text{Cl}$ (149.6)	Ber. 24.09 5.39 46.82 Gef. 23.92 5.38 46.97
7b	86	231 ^{d,e)}	4.48; 9.07		
7c	87	235–232 ^{d,f)}	4.46; 9.11		
7d	87	110–120 ^{d,g)}	4.37; 9.10		
7e	85	210–220 ^{h)}	4.34; 9.08	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (243.7)	Ber. 44.36 5.79 28.74 Gef. 44.30 5.76 28.75
7f	74	226–229 ⁱ⁾	4.51; 9.17	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (274.7)	Ber. 34.98 4.04 30.60 Gef. 34.91 4.00 30.64
8a	57	168–173 ^{k)}	4.30; 8.96	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3]\text{Cl}$ (149.6)	Ber. 24.09 5.39 46.82 Gef. 24.28 5.35 47.13
8c	40	167–169 ^{k)}	4.30; 9.00	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3]\text{Cl}$ (149.6)	Ber. 24.09 5.39 46.82 Gef. 24.28 5.35 47.13
8d	60	220–224 ^{d)}	4.45; 9.04	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3]\text{Cl}$ (149.6)	Ber. 24.09 5.39 46.82 Gef. 24.28 5.35 47.13
8f	85	ca. 230 ^{i,l)}	4.51; 9.17	$[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2]\text{Cl}$ (256.7)	Ber. 37.44 3.53 32.74 Gef. 37.27 3.53 32.83

^{a)} Meist unter Zers. — ^{b)} 1. Wert: s; 2H, CH_2NH_3 . 2. Wert: br. s; 3H, NH_3 (verschwindet nach D_2O -Zusatz). — ^{c)} In Lit.^{9d)} keine Daten. — ^{d)} Aus Ethanol. — ^{e)} Lit.^{9a)} Schmp. 231°C. — ^{f)} Lit.^{9b)} Schmp. 228–229°C. — ^{g)} Bei weiterem Erhitzen Rekristallisation, dann Schmp. 205–210°C (Lit.^{9a)} 211–212°C). — ^{h)} Aus 90proz. 2-Propanol. — ⁱ⁾ Aus 80proz. 2-Propanol. — ^{k)} Aus Ethanol/Ether. — ^{l)} Unvollständig unter starker Dunkelfärbung.

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

Verb. ^{a)}	% Ausb.	Schmp. ^{b)} [°C]	^1H -NMR ^{c)} ($[\text{D}_2\text{O}]/\text{DMSO}$; δ -Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
					C H N
17a	89	147	8.12; 12.40	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (280.3)	Ber. 42.84 4.32 29.98 Gef. 42.71 4.30 29.89
17b	96	154–155	8.15; 12.47	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (280.3)	Ber. 42.84 4.32 29.98 Gef. 42.93 4.30 30.22
17c	82	148–149	8.20; 12.3–13.0	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 54.02 4.53 23.73
17d	84	141–142	8.05; 12.30 ^{d)}	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (342.4)	Ber. 52.62 4.12 24.55 Gef. 52.70 4.11 24.82
17e	92	143	7.98; 12.29	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 53.94 4.41 23.41
17f	80	141–142	8.10; 12.45	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}$ (387.4)	Ber. 46.51 3.38 25.31 Gef. 46.46 3.36 25.43
18a	96	155–157	8.10; 12.11	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (280.3)	Ber. 42.84 4.32 29.98 Gef. 42.93 4.30 30.22
18b	70	140–142	8.09; 12.08	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (366.4)	Ber. 49.17 6.03 22.93 Gef. 49.10 6.05 22.90
18c	87	134–136	8.10; 12.14	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 53.68 4.47 23.52
18d	90	138–142	8.15; 12.30 ^{e)}	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (360.4)	Ber. 49.99 4.48 23.32 Gef. 50.13 4.43 23.63
18e	89	171	8.20; 12.28	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (356.4)	Ber. 53.92 4.53 23.58 Gef. 53.59 4.49 23.25
18f	90	175–174	8.22; 12.34	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}$ (387.4)	Ber. 46.51 3.38 25.31 Gef. 46.58 3.34 25.28

^{a)} Durchgehend (E)-Form. — ^{b)} Meist unter Zers. — ^{c)} 1. Wert: s; 1H, CH=N. 2. Wert: br. s; 1H, NH (verschwindet nach D_2O -Zusatz). — ^{d)} CDCl_3 ; δ = 8.10; 10.38/9.68 (20proz./10proz. Lösung). — ^{e)} CDCl_3 ; δ = 8.17; 9.20/8.61 (20proz./10proz. Lösung).

16f: Nadeln mit Schmp. 137–138°C (Zers.; aus Ether/Petrol-ether). — IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.51 (s; 4H, Ar), 10.35 (s; 1H, CHO).

C₈H₅N₃O₃ (219.2) Ber. C 43.84 H 2.30 N 31.96
Gef. C 43.85 H 2.24 N 32.14

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

(*E*)-1-/2-Alkyl-/Aryl-5-tetrazolcarbaldehyd-tosylhydrazon (*E*)-**17**/(*E*)-**18**. — *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung von 10 mmol **15a–f**^{a)}, **16a–d**^{b)} 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 HCl²⁹⁾). Man bewahrte 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-tosylhydrazon [(*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/Petrol-ether). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO bzw. CDCl₃): 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 D₂O-Zusatz].

(*Z*)-2-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-tosylhydrazon [(*Z*)-**18d**]: 0.45 g (2.58 mmol) **16d**^{b)} 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). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO bzw. CDCl₃): δ = 7.95 bzw. 7.67 (s; 1H, CH=N), jeweils 11.30 (br. s; 1H, NH) [bei Verdünnung keine Hochfeldverschiebung; verschwindet nach D₂O-Zusatz].

C₁₅H₁₄N₆O₂S (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. NaHCO₃-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 H₂SO₄ schüttelte man 3 min, trennte die organische Phase ab und wiederholte die Extraktion mit Dichlormethan (2 × 30 ml plus 1 Tropfen 2 N H₂SO₄). Nach Trocknung (Na₂SO₄) 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 Tosylhydrazon (*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 Ungelösten 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 Na₂SO₄ 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)]⁸⁾ 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 eingengt. 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.	1. Ausb. (Methode)	Schmp. ^{a)} [°C]	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
					C	H	N
1a	85 (Bb)	68–70 ^{b)}	C ₈ H ₄ N ₆ (124.1)	Ber.	29.03	3.25	67.72
				Gef.	29.17	3.16	67.38
1b	42 (Aa), 92 (Ba)	150–152 ^{c)}	C ₈ H ₄ ·2N ₆ (192.2)	Ber.	49.99	6.29	43.72
				Gef.	49.83	6.34	43.60
1c	53 (Aa), 88 (Ba)	118–119 ^{c)}	C ₈ H ₈ N ₆ (200.2)	Ber.	53.99	4.03	41.98
				Gef.	53.83	4.00	42.18
1d	67 (Aa), 93 (Ba) ^{d)}	131–133 ^{c)}	C ₈ H ₈ N ₆ (186.2)	Ber.	51.61	3.25	45.14
				Gef.	51.61	3.23	45.15
1e	44 (Aa), 93 (Ba)	118–120 ^{c)}	C ₈ H ₈ N ₆ (200.2)	Ber.	53.99	4.03	41.98
				Gef.	53.99	4.00	41.96
1f	66 (Aa), 91 (Ba)	161–163 ^{e)}	C ₈ H ₈ N ₆ O ₂ (231.2)	Ber.	41.57	2.18	42.41
				Gef.	41.60	2.17	42.50
2a	65 (Bb)	38–41 ^{f)}	C ₈ H ₄ N ₆ (124.1)	Ber.	29.03	3.25	67.72
				Gef.	29.09	3.29	67.39
2b	78 (Bc)	49–52 ^{f)}	C ₈ H ₄ ·2N ₆ (192.2)	Ber.	49.99	6.29	43.72
				Gef.	50.28	6.42	47.98
2c	80 (Bc)	48–51 ^{f)}	C ₈ H ₈ N ₆ (200.2)	Ber.	53.99	4.03	41.98
				Gef.	53.87	4.00	42.16
2d	85 (Ba) ^{g)}	79–81 ^{f)}	C ₈ H ₈ N ₆ (186.2)	Ber.	51.61	3.25	45.14
				Gef.	51.59	3.08	44.65
2e	76 (Bc)	71–73 ^{f)}	C ₈ H ₈ N ₆ (200.2)	Ber.	53.99	4.03	41.98
				Gef.	53.98	3.98	41.81
2f	40 (Ab), 93 (Ba)	128 ^{g)}	C ₈ H ₈ N ₆ O ₂ (231.2)	Ber.	41.57	2.18	42.41
				Gef.	41.28	2.12	42.30

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 NaHCO₃-Lösung neutralisierten Filtraten der Ansätze Aa) erhielt man durch Extraktion mit Dichlormethan und Kristallisation der eingengten Auszüge die substituierten (5-Tetrazolyl)methanole **11**: **11b**, aus Ether 32%, Schmp. 96–97°C (Lit.^{9a)} 100–100.5°C; **11c**, aus Benzol 27%, Schmp. 116–118°C (weitere Daten s. Lit.⁸⁾); **11d**, aus Wasser 16%, Schmp. 97–99°C (Lit.²⁶⁾ 99.5–101.5°C; **11e**, aus Dichlormethan/Petrolether 18%, Schmp. 130–136°C (Lit.²⁷⁾ 134–136°C; **11f**, aus Wasser 8%, Schmp. 145–147°C (weitere Daten s. Lit.⁸⁾). Die Anwesenheit geringer

Tab. 6. Spektroskopische Daten von 1/2

Verb.	IR (KBr) ^{a)} [cm ⁻¹]	UV/Vis (ϵ) ^{b)} [nm]	NMR ^{c)}		MS (70 eV) ^{d)}					
			(CDCl ₃ ; δ -Werte)		I	II	III	IV	V	Basispeak (m/z)
			¹ H	¹³ C						
<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 ^{e)}	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 ^{f)}	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) ^{g)}	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	<1	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 ^{h)}	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) ^{g)}	5.39	40.0	19	32	100	—	67	175

^{a)} 1. Wert: CH von CHN₂ (vgl. Lit.³⁰⁾. 2. und 3. Wert: CN₂[ν_{as} und ν_{sy} (?); vgl. Lit.¹⁰⁾, dort S. 13, sowie $\nu_{sy}(\text{N}_2) = 1530 \text{ cm}^{-1}$ bei 5-Azido-1-phenyltetrazol⁸⁾]. — ^{b)} 1a–e, 2a–e in Ethanol, 1f, 2f in Acetonitril. — ^{c)} ¹H (s) und ¹³C (d): jeweils CHN₂. — ^{d)} 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⁺, [M – N₂]⁺, [M – 2 N₂]⁺, [M – 2 N₂ – H]⁺, [C₂HN₂]⁺. — ^{e)} 10proz. Lösung; Lage konzentrationsabhängig. — ^{f)} [D₆]DMSO: $\delta = 6.10$. — ^{g)} Schulter. — ^{h)} [D₆]DMSO: $\delta = 6.27$.

Mengen der substituierten [(5-Tetrazolyl)methyl]acetate 13 und vereinzelt der substituierten 5-(Chlormethyl)tetrazole 3 in den Filtratauszügen wurde IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch erkannt, z.T. mit authentischem Material^{19a,26)} wie im Fall der Umsetzung von 7d (vgl. auch Daten von 11a⁸⁾ sowie 13a⁸⁾). — Der Rückstand der eingeeengten Mutterlauge des Ansatzes Ab) lieferte durch Kristallisation aus Benzol 30% /2-(4-Nitrophenyl)-5-tetrazolyl]methanol (12f); Nadeln mit Schmp. 129–134°C. — IR (KBr): 3400 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.82$ (s; 2H, CH₂), 5.5–6.0 (br. s; 1H, OH) [verschwindet nach D₂O-Zusatz], 8.32, 8.44 (AA'BB'-Signal, J = 9 Hz; 4H, Ar).

C₈H₇N₅O₃ (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)-hydrazon] (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. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.62$ (d, ⁴J_{HP} = 2 Hz; 1H, CH=N).

C₂₁H₁₉N₅P (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. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.57$ (d, ⁴J_{HP} = 2 Hz; 1H, CH=N).

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

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 5proz. NaHCO₃-Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert, der Auszug mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels ¹H-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 Äquiv. Natriumthiocyanat (bezogen auf 1/2) im Fall 1d (12:88), 2d (18:82); nach Zusatz von 10 Äquiv. 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^\ddagger nach der Eyring-Gleichung setzte man $\Delta H^\ddagger = E_a$. Ergebnisse s. Tab. 1.

[(1-/2-Phenyl-5-tetrazolyl)methyl]benzoat (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 5proz. NaHCO₃-Lösung hinzu. Der Ester 21d wurde darauf abgesaugt;

das ölige Produkt **22d** nahm man in Ether auf, trocknete (Na_2SO_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 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.66 (s; 2H, 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 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.74 (s; 2H, 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**^{9a)} bzw. **4d**^{3b)} 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 (Na_2SO_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. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.19 (t, J = 6 Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.61 (q, J = 6 Hz; 2H, CH_2CH_3), 4.80 (s; 2H, 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. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.30 (t, J = 6 Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.73 (q, J = 6 Hz; 2H, CH_2CH_3), 4.88 (s; 2H, 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 cm^{-1} (br.; NH, OH), 1675 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.0–2.3 (m; 10H, 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 D_2O -Zusatz].

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ (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 cm^{-1} (br.; NH, OH), 1665 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.1–2.5 (m; 10H, 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 D_2O -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 geringer Mengen von *N-[(1-Benzyl-5-tetrazolyl)methylen]-4-(dimethylamino)anilin* (**27'**) erkannte man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an Hand authentischen Materials^{3a)}]; **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.^{3a)} 130–131°C).

28: 0.24 g (74%); gelbe Nadeln mit Schmp. 135°C (Zers.; aus Dichlormethan/Petrolether). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.04 (s; 6H, NMe_2), 5.89 (s; 2H, 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, CH=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. 4 d bei Raumtemp. belassen. Man engte ein, nahm **29** in wenig Benzol auf und versetzte mit Petrolether; **30** wurde in wenig Ether gelöst. Nach mehrtägigem 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 cm^{-1} (NH), 1730 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.72, 3.82 (je s; 3H, 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 D_2O -Zusatz, J = 7.5 Hz], 6.98 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach D_2O -Zusatz], 7.4–7.7 (m; 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 52.5, 53.3 (je q; 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 cm^{-1} (NH), 1730 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.83, 3.88 (je s; 3H, 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 D_2O -Zusatz, J = 7.5 Hz], 7.25 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach D_2O -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 Benzoesäure. 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 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.3–7.9 (m; 8H, Ar), 8.3–8.4 (m; 1H, Ar), 13.88 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach D_2O -Zusatz].

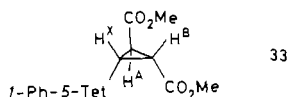
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6$ (262.3) Ber. C 64.11 H 3.84 N 32.04

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-carboxylat³¹⁾ 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 cm^{-1} (br; NH). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.2–7.9 (m; 6H, Ar), 8.2–8.5 (m; 3H, Ar), 13.83 (br. s; 1H, NH) [verschwindet nach D_2O -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 mehrstäglichem Aufbewahren bei 0–5 °C kristallisierten 0.65 g (28%) *c*-3-(1-Phenyl-5-tetrazolyl)-*r*-1,2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (**33**); derbe Prismen mit Schmp. 106–108 °C (aus Ethanol). — IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ = 2.64, 3.00, 3.04 (ABX-Signal, *J*_{AB} = 5.9 Hz, *J*_{AX} = 5.3 Hz, *J*_{BX} = 9.2 Hz; je 1H, CH von Cyclopropan), 3.49, 3.76 (je s; 3H, OMe), 7.50–7.53 (m; 2H, Ph), 7.59–7.62 (m; 3H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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).



$C_{14}H_{14}N_4O_4$ (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-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (**34**) ab; Nadeln mit Schmp. 130–132 °C (aus Ethanol). — IR (KBr): 1740 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ = 2.97 (d, *J* = 5.7 Hz; 2H, 1-H und 2-H von Cyclopropan), 3.18 (t, *J* = 5.7 Hz; 1H, 3-H von Cyclopropan), 3.75 (s; 6H, OMe), 7.62 (s; 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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-cyanhydrizon (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 H₂SO₄ 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⁻¹ (br.; NH), 2210 (C≡N). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.5–5.3 (br.; 1H, NH) [verschwindet nach D₂O-Zusatz], 7.71 (s; 5H, Ph), 8.11 (s; 1H, CH=N).

$C_9H_7N_7$ (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 H₂SO₄). — IR (KBr): 3300 cm⁻¹ (NH), 2230 (C≡N). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.5–7.0 (br.; 1H, NH) [verschwindet nach D₂O-Zusatz], 7.6–7.9 (m; 3H, Ph), 8.0–8.3 (m; 2H, Ph), 8.30 (s; 1H, CH=N).

Durch 2–3tägiges Stehenlassen von **35** bzw. **36** in Ethanol/12 N HCl (4 + 1) bei 20 °C erhielt man *t*- bzw. *2*-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-semicarbazon mit Schmp. 223–227 °C (Zers.) bzw. 234–236 °C (Zers.) [weitere Daten s. Lit.⁸¹].

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.³²) 71–73 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃): Tropiliden-Protonen übereinstimmend mit den Angaben für 1-*tert*-Butyl-5-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)tetrazol³².

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). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–2.3 (m; 21H, CH₂ und CH von C-C₆H₁₁), 2.76 (d, *J* = 7 Hz; 2H, 5-CH₂), 3.9–4.3 (m; 1H, CH von N-C-C₆H₁₁).

$C_{14}H_{24}N_4$ (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 (Na₂SO₄) 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, ¹H-NMR) mit Hilfe von authentischem Material^{33,34}]; 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.⁸¹.

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-Dinitrophenylhydrazon:** 107269-74-9 / **16f:** 107269-75-0 / **16f-2,4-Dinitrophenylhydrazon:** 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 / Benzoessäure: 65-85-0 / Maleinsäure-dimethylester: 108-31-6 / Anthranilsäure: 118-92-3 / 1-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-semicarbazon: 107270-32-6 / 2-Phenyl-5-tetrazolcarbaldehyd-semicarbazon: 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-Methylphenyl)-5-tetrazolylmethyl]-4-(dimethylamino)anilin-*N*-oxid: 65251-37-8 / *N*-[2-(4-Nitrophenyl)-5-tetrazolylmethyl]-4-(dimethylamino)anilin-*N*-oxid: 65251-38-9 / *p*-Toluolsulfonhydrazid: 1576-35-8 / Hexamin: 100-97-0

³¹ Siehe z. B. Substituentenkonstanten isomerer 5-Tetrazolylgruppen: ^{1a}) D. Moderhack, *Habilitationsschrift*, Techn. Univ. Braunschweig, 1978. — ^{1b}) 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]. — ^{1c}) V. P. Shchipanov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1983**, 1130 [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 34050q].

- ²⁾ Übersichten: Lit.^{1a,b)} sowie M. A. Schroeder, *U. S. Army Ballistic Research Laboratories Report No. 1848* (AD-A018652), Aberdeen Proving Ground, Maryland 1975 [*Chem. Abstr.* **84** (1976) 182188 g; **86** (1977) 75448 m].
- ³⁾ ^{3a)} D. Moderhack, *Liebigs Ann. Chem.* **758** (1972) 29 [Aldehyde **15**]. — ^{3b)} D. Moderhack, *Chem. Ber.* **108** (1975) 887 [Aldehyde **16**; zu **16d** s.a. E. Lippmann, A. Könnecke, G. Beyer, *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 443]. — ^{3c)} D. Moderhack, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 656.
- ⁴⁾ D. Moderhack, *Chem.-Ztg.* **105** (1981) 194.
- ⁵⁾ D. Moderhack, *J. Heterocycl. Chem.* **14** (1977) 757.
- ⁶⁾ A. R. Katritzky, D. Moderhack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 909.
- ⁷⁾ 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.^{7–22)}.
- ⁸⁾ K.-H. Goos, *Dissertation*, Techn. Univ. Braunschweig, 1985.
- ⁹⁾ Die Ammoniumsalze **7b**, **d**^{9a)} sowie **7c**^{9b)} (bisher durch Gabriel-Synthese hergestellt; **7b** wurde auch über ein Hydroxylamin-Derivat erhalten^{9c)}; zu dem in Lit.^{9d)} erwähnten Vertreter **7a** fehlen entsprechende Angaben: ^{9a)} E. K. Harvill, R. M. Herbst, E. G. Schreiner, *J. Org. Chem.* **17** (1952) 1597. — ^{9b)} J. M. McManus, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1643. — ^{9c)} G. Zinner, D. Moderhack, O. Hantelmann, W. Bock, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2947. — ^{9d)} C. R. Beddell, P. J. Fraser, D. Gilbert, P. J. Goodford, L. A. Lowe, S. Wilkinson, *J. Med. Chem.* **18** (1975) 417.
- ¹⁰⁾ M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977; dort S. 115–138.
- ¹¹⁾ ¹⁾H-NMR-spektroskopisches Verhalten (s. Exp. Teil) und Strukturzuordnung analog: M. Regitz, W. Anshütz, A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3734. — Weitere (E)-/(Z)-Isomerisierungen s. Lit.⁸⁾.
- ¹²⁾ H. O. House, C. J. Blankley, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 53. — Siehe dagegen Lit.¹⁰⁾, dort S. 134.
- ¹³⁾ ^{13a)} P. A. S. Smith, J. G. Wirth, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 1145. — ^{13b)} P. A. S. Smith, E. M. Bruckmann, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1047. — ^{13c)} C. D. Bedford, E. M. Bruckmann, P. A. S. Smith, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 679.
- ¹⁴⁾ Die Vertreter **1f** und **2f** konnten wegen zu geringer Löslichkeit nicht einbezogen werden.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} Lit.¹⁰⁾, dort S. 51f. — ^{15b)} 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.
- ¹⁶⁾ 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.
- ¹⁷⁾ F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **75** (1963) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 380.
- ¹⁸⁾ D. Moderhack, unveröffentlichte Versuche.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} A. Hassner, M. J. Michelson, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3974. — ^{19b)} R. Sustmann, R. Huisgen, H. Huber, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1802. — ^{19c)} T. Sasaki, S. Eguchi, A. Kojima, *J. Heterocycl. Chem.* **5** (1968) 243.
- ²⁰⁾ L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **325** (1902) 129; L. Wolff, H. Lindenhayn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1903) 4126.
- ²¹⁾ 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. Prewé, *ibid.* **92** (1983) 915.
- ²²⁾ C. R. Jacobson, E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1652.
- ²³⁾ Neuere Übersicht: R. A. Back, *Rev. Chem. Intermed.* **5** (1984) 293.
- ²⁴⁾ Siehe jedoch S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **77** (1965) 368 [dort S. 376]; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 271 [279].
- ²⁵⁾ Die Reinigung des nach Lit.^{3a)} erhaltenen Rohprodukts erfolgte durch schrittweise Überführung (vgl. Lit.^{9a,26)}) in das bekannte Carbinol **11e**²⁷⁾, das analog Lit.³⁾ mit Thionylchlorid umgesetzt wurde.
- ²⁶⁾ C. R. Jacobson, A. B. Kerr Jr., E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1909.
- ²⁷⁾ R. M. Moriarty, K.-C. Hou, *Synthesis* **1984**, 683.
- ²⁸⁾ D.h. substituiertes 1,3,5-Tris[(5-tetrazolyl)methyl]-1,3,5-triazinan **5/6** (Daten dieser Zwischenprodukte – z.B. von **5a, b, d, f** und **6d, f** – s. Lit.⁸⁾).
- ²⁹⁾ Bei fehlender Säure Isolierung eines stabilen „Halbhydrazinals“ mit Schmp. 144 °C (Zers.)⁸⁾.
- ³⁰⁾ C. O. Meese, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1711.
- ³¹⁾ L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1549.
- ³²⁾ I. Ugi, W. Betz, K. Offermann, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3008.
- ³³⁾ M. Freund, T. Paradies, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 3110.
- ³⁴⁾ E. K. Harvill, R. M. Herbst, E. C. Schreiner, C. W. Roberts, *J. Org. Chem.* **15** (1950) 662.

[1/87]