



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 294 249 A5

5(51) C 07 D 257/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 340 628 8	(22)	14.05.90	(44)	26.09.91
(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Fischer, Gerhard W., Dr. rer. nat. habil.; Olk, Bernhard, Dr. rer. nat., DE				
(73)	Akademie der Wissenschaften, Forschungsstelle für chemische Toxikologie, O - 7050 Leipzig; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, O - 7050 Leipzig, DE				
(74)	Akademie der Wissenschaften, Institut für Biotechnologie, AG Patentwesen, Permoserstraße 15, O - 7050 Leipzig, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 5-(1-Acyl-2-dialkylamino-vinyl)-1-aryl-1H-tetrazolen				

(55) 5-(1-Acyl-2-dialkylamino-vinyl)-1-aryl-1H-tetrazole; Enaminoketon; Zwischenprodukte: Tetrazolderivate; Aminovinyltetrazole; Carbonsäurehalogenide; Triethylamin; Pyridin

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-(1-Acyl-2-dialkylamino-vinyl)-1-aryl-1H-tetrazolen der Formel III, in der R¹ und R² gleiche, unterschiedliche oder miteinander verknüpfte Alkylreste, R³ einen Arylrest und R⁴ einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten. Verbindungen dieses Typs eignen sich auf Grund der Abwandlungsmöglichkeiten der Enaminoketon-Gruppierung als Zwischenprodukte zur Synthese neuartig substituierter Tetrazolderivate. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aminovinyltetrazole der Formel I, in der R¹–R³ die obengenannte Bedeutung haben, in Lösungsmitteln wie Benzen oder Acetonitril mit Carbonsäurehalogeniden der Formel II, in der R⁴ einen Alkyl- oder Arylrest und X ein Halogenatom bedeuten, in Gegenwart äquimolarer Mengen einer Hilfsbase wie Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches umsetzt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 5-(1-Acyl-2-dialkylamino-vinyl)-1-aryl-1H-tetrazolen der allgemeinen Formel III, in der R^1 und R^2 gleiche, unterschiedliche oder miteinander verknüpfte Alkylreste, R^3 einen Arylrest und R^4 einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Aminovinyltetrazole der Formel I, in der R^1 - R^3 die obengenannte Bedeutung haben, in Lösungsmitteln wie Benzen oder Acetonitril mit Carbonsäurehalogeniden der Formel II, in der R^4 einen Alkyl- oder Arylrest und X ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, bedeuten, in Gegenwart äquimolarer Mengen einer Hilfsbase wie Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches umsetzt.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetrazolen der allgemeinen Formel III, in der R^1 und R^2 gleiche, unterschiedliche oder miteinander verknüpfte Alkylreste, R^3 einen Arylrest und R^4 einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten. Auf Grund vielfältiger Abwandlungsmöglichkeiten der Enaminoketon-Gruppierung eignen sich Verbindungen dieses Typs als Zwischenprodukte zur Synthese neuartig substituierter Tetrazolderivate. Substituierte Tetrazole sind insbesondere als biologisch aktive Verbindungen (z. B. Pharmaka, Pestizide, Wachstumsregulatoren) von Interesse.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Tetrazolylsubstituierte Enaminoketone der Formel III sind bisher nicht bekannt (vgl. F. R. BENSON, Chem. Rev. **41** [1947] 1; F. R. BENSON in „Heterocyclic Compounds“ [Hrsg. R. C. Elderfield], Bd. 8, S. 1, Wiley, New York, 1967; R. N. BUTLER, Adv. Heterocycl. Chem. **21** [1977] 324; R. N. BUTLER in „Comprehensive Heterocyclic Chemistry“ [Hrsg. A. R. Katritzky und C. W. Rees], Bd. 5, Teil 4 A, S. 791, Pergamon Press, Oxford, 1984).

Allgemein können Enaminoketone hergestellt werden

- durch Umsetzung sekundärer Amine mit 1,3-Diketonen (vgl. H. HENECKA, „Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen“, S. 189 ff., Springer-Verlag, Berlin, 1950), β -Chlorvinylketonen (N. K. KOCHETKOV, Usp. Khim. **24** [1955] 32; Chem. Techn. **7** [1955] 518; Prakt. Chem. **12** [1966] 336; A. E. POHLAND und W. R. BENSON, Chem. Rev. **66** [1966] 161; M. I. RYBINSKAYA, A. N. NESMEYANOV und N. K. KOCHETKOV, Usp. Khim. **38** [1969] 961; R. GIPP in „Methoden der organischen Chemie“ [Houben-Weyl, Hrsg. E. Müller], Bd. VII/2 a, Ketone I, S. 480 ff., Bd. VII/2 c, Ketone III, S. 2430 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973 bzw. 1977) oder β -Alkoxyvinylketonen (K. DIXON und J. V. GREENHILL, J. Chem. Soc. Perkin I, **1976**, 2207; F. BREITMAIER, W. ULLRICH, B. POTTHOFF, R. BÖHME und H. BASTIAN, Synthesis **1987**, 1);
- durch Addition sekundärer Amine an Ethinylketone (K. BOWDEN, E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON, J. Chem. Soc. **1946**, 45);
- durch Acylierung von Enaminen mit Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden oder anderen Acylierungsreagentien (z. B. Ketenen) (A. G. COOK, Hrsg., „Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions“, S. 135 ff. und 384 ff., Marcel Dekker, New York, 1969; S. HÜNIG und H. HOCH, Fortschr. chem. Forsch. **14** [1970] 235; P. W. HICKMOTT, Tetrahedron **38** [1982] 1975, 3363);
- durch Umaminierung bereits vorliegender Enaminoketone mit sekundären Aminen (L. MARCHETTI und V. PASSALACQUA, Ann. Chem. **56** [1966] 905; C. KASHIMA und Y. YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52** [1979] 1735; M. KÖHL, E. GEITA und W. FLEISCHHACKER, Arch. Pharm. **316** [1983] 544).

Die unter a), b) und d) genannten Verfahren sind für die Synthese von tetrazolylsubstituierten Enaminoketonen der Formel III nicht ohne weiteres anwendbar, da die hierzu erforderlichen, entsprechend substituierten Tetrazole bislang unbekannt sind. Potentielle Ausgangsstoffe für Acylierungsreaktionen gemäß c) bilden die nach DD 268690 herstellbaren 1-Aryl-5-(2-dialkylamino-vinyl)-1H-tetrazole. Letztere repräsentieren Enamine von (1-Aryl-1H-tetrazol-5-yl)-acetaldehyden, die elektrophilen Reaktionspartnern Angriffsmöglichkeiten sowohl an der Enaminogruppe als auch am Tetrazolkern bieten. Beispiele für Reaktionen an der Enaminogruppe sind die säurekatalysierte Hydrolyse und Derivatisierung der in situ gebildeten (1-Aryl-1H-tetrazol-5-yl)-acetaldehyde (DD 268692) sowie die säurekatalysierte Umaminierung unter Bildung sekundärer (DD 268691) oder tertiärer Tetrazolylvinylamine (DD 268689), während die Umsetzung mit Alkylierungsmitteln zu 4-Alkyl-1-aryl-5-(2-dialkylamino-vinyl)-1H-tetrazoliumsalzen (G. W. FISCHER, J. prakt. Chem. **331** [1989] 885) ein Beispiel für den elektrophilen Angriff am Tetrazolkern darstellt. Über das Verhalten von 1-Aryl-5-(2-dialkylamino-vinyl)-1H-tetrazolen gegenüber Acylierungsmitteln liegen bisher keine Informationen vor.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat ein Verfahren zum Ziel, mit dem tetrazolylsubstituierte Enaminoketone der Formel III in einfacher Weise aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Tetrazole der Formel III, in der R^1 und R^2 gleiche, unterschiedliche oder miteinander verknüpfte Alkylreste, R^3 einen Arylrest und R^4 einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten, mittels eines Eintopfverfahrens aus geeigneten 1,5-disubstituierten Tetrazolen herzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Aminovinyltetrazole der Formel I, in der R^1 – R^4 die obengenannte Bedeutung haben, in Lösungsmitteln wie Benzen oder Acetonitril mit Carbonsäurehalogeniden der Formel II, in der R^4 einen Alkyl- oder Arylrest und X ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, bedeuten, in Gegenwart äquimolarer Mengen einer Hilfsbase wie Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches umsetzt.

Die Zielprodukte III fallen beim Einengen des Reaktionsgemisches in fester kristalliner Form zusammen mit dem Hydrohalogenid der Hilfsbase an und werden von diesem durch Waschen mit Wasser befreit. Die Ausgangsverbindungen I sind durch Umsetzung von 3-Halogen-propen-iminiumsalzen mit überschüssigem Natriumazid in alkoholischer Lösung leicht zugänglich (DD 268690; vgl. G. W. FISCHER und M. HERRMANN, J. prakt. Chem. 330 [1988] 963).

Die Erfindung wird nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = \text{Ph}$)
2,15 g (10 mmol) 5-(2-Dimethylaminovinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (I, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$) werden in 10 ml absol. Benzen mit 1,21 g (12 mmol) wasserfreiem Triethylamin und 1,69 g (12 mmol) Benzoylchlorid (II, $R^4 = \text{Ph}$, X = Cl) 4 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt. Anschließend destilliert man die reichliche Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. ab und läßt in der Kälte kristallisieren. Das Kristallgemisch wird abgesaugt und durch Waschen mit Wasser von Triethylaminhydrochlorid befreit. Nach dem Trocknen resultieren 1,41 g (88%) Rohprodukt. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Nadeln vom Schmp. 200–201°C.

Beispiel 2

5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Eine heiße Lösung von 2,29 g (10 mmol) 5-(2-Dimethylaminovinyl)-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (I, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$) in 5 ml absol. Acetonitril und 0,95 g (12 mmol) trockenem Pyridin wird mit 1,69 g (12 mmol) Benzoylchlorid (II, $R^4 = \text{Ph}$, X = Cl) versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Std. bei 80°C auf dem Wasserbad erhitzt. Danach zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab, digeriert den Rückstand mit kaltem Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet über P_2O_5 . Ausbeute 3,05 g (91%). Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 178–179°C.
Analog werden aus entsprechend substituierten 1-Aryl-5-(2-dialkylamino-vinyl)-1H-tetrazolen I und aromatischen Carbonsäurechloriden II ($R^4 = \text{Ar}$, X = Cl) erhalten:
5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-ethyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Et-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 93%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 159–160°C.
5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-fluor-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 88%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 174–175°C.
5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-methoxy-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 86%. Blaßgraue Kristalle (aus Methanol), Schmp. 143–144°C.
5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-chlor-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 94%. Blaßgraue Kristalle (aus Methanol), Schmp. 198–199°C.
5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-brom-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 90%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 201–202°C.
5-(1-Benzoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-iod-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-I-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 91%. Blaßgraue Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 187–188°C.
5-[2-Dimethylamino-1-(3-fluor-benzoyl)-vinyl]-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = 3\text{-F-C}_6\text{H}_4$)
Ausbeute 68%. Blaßgraue Nadeln (aus Methanol), Schmp. 171–172°C.
5-[1-(3-Chlor-benzoyl)-2-dimethylamino-vinyl]-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$)
Ausbeute 90%. Farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 180–181°C.
5-[1-(4-Chlor-benzoyl)-2-dimethylamino-vinyl]-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$)
Ausbeute 98%. Farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 176–177°C.
5-[2-Dimethylamino-1-(4-nitro-benzoyl)-vinyl]-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = 4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$)
Ausbeute 82%. Gelbe Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 232–233°C.
5-(1-Benzoyl-2-pyrrolidino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1/R^2 = (\text{CH}_2)_4$, $R^3 = R^4 = \text{Ph}$)
Ausbeute 87%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 187–188°C.

Beispiel 3

5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)
Eine heiße Lösung von 2,15 g (10 mmol) 5-(2-Dimethylaminovinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (I, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$) in 5 ml absol. Acetonitril und 0,95 g (12 mmol) trockenem Pyridin wird mit 0,94 g (12 mmol) Acetylchlorid (II, $R^4 = \text{Me}$, X = Cl) versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 2,5 Std. bei 80°C auf dem Wasserbad erhitzt. Aufarbeitung gemäß Beispiel 2 liefert 2,10 g (82%) Rohprodukt; nach Umkristallisation aus Methanol resultieren farblose Nadeln vom Schmp. 138–139°C.

Analog werden aus entsprechend substituierten 1-Aryl-5-(2-dialkylamino-vinyl)-1H-tetrazolen I und aliphatischen Carbonsäurechloriden II ($R^4 = \text{Alkyl}$, $X = \text{Cl}$) erhalten:

- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 92%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 151–152°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-ethyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Et-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 88%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 127–128°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-methoxy-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 97%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 146–147°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-fluor-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 90%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 153–154°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-chlor-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 79%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 162–163°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-brom-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 92%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 192–193°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-iod-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-I-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 94%. Farblose Nadeln (aus Propanol), Schmp. 219–220°C.
- 5-(1-Acetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-biphenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Ph-C}_6\text{H}_4$)
 Ausbeute 96%. Bläßgelbe Kristalle (aus Methanol), Schmp. 199–200°C.
- 5-(1-Chloracetyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{ClCH}_2$)
 Ausbeute 89%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 166–167°C.
- 1-Phenyl-5-(1-propionyl-2-dimethylamino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{Et}$)
 Ausbeute 90%. Farblose Kristalle (aus Benzen), Schmp. 119–120°C.
- 5-(2-Dimethylamino-1-propionyl-vinyl)-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Et}$)
 Ausbeute 94%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 145–146°C.
- 5-(1-Butyryl-2-dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{Pr}$)
 Ausbeute 89%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 120–121°C.
- 5-(1-Butyryl-2-dimethylamino-vinyl)-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Pr}$)
 Ausbeute 91%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 110–111°C.
- 5-(1-Acetyl-2-piperidino-vinyl)-1-(4-brom-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1/R^2 = [\text{CH}_2]_5$, $R^3 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, $R^4 = \text{Me}$)
 Ausbeute 63%. Farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 232–233°C.

Beispiel 4

5-[1-(α -Brompropionyl)-2-dimethylamino-vinyl]-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{BrCH}_2\text{CH}_2$)
 2,15 g (10 mmol) 5-(2-Dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (I, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$) in 5 ml absol. Acetonitril werden mit 0,95 g (12 mmol) trockenem Pyridin und 2,59 g (12 mmol) α -Brompropionylbromid (II, $R^4 = \text{BrCH}_2\text{CH}_2$, $X = \text{Br}$) 2 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 80°C auf dem Wasserbad erhitzt. Den nach Abziehen des Acetonitrils i. Vak. verbleibenden Rückstand digeriert man mit Methanol, saugt das Kristallgemisch ab und wäscht es mit Methanol. Nach dem Trocknen resultieren 2,60 g (74%) Rohprodukt; Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Kristalle vom Schmp. 145–146°C.

Beispiel 5

5-(1-Cinnamoyl-2-dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{Ph-CH=CH}$)
 2,15 g (10 mmol) 5-(2-Dimethylamino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (I, $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$) in 5 ml absol. Acetonitril werden mit 0,95 g (12 mmol) trockenem Pyridin und 2,00 g (12 mmol) Zimtsäurechlorid 3 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 80°C auf dem Wasserbad erhitzt. Den nach Abziehen des Acetonitrils i. Vak. verbleibenden zähen Rückstand digeriert man zuerst mit Wasser, dann mit Diethylether, wobei kristalline Verfestigung eintritt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Diethylether und Methanol und Trocknen resultieren 1,80 g (52%) Rohprodukt. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Kristalle vom Schmp. 160–161°C.

Formelseite

