



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 689 A1**

4(51) C 07 D 257/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

in der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 312 904 1	(22)	15.02.88	(44)	07.06.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Fischer, Gerhard W., Dr. rer. nat. habil.; Olk, Bernhard, Dr. rer. nat., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung tertiärer Tetrazolylvinylamine
------	--

(55) Synthesechemie, tertiäre Tetrazolylvinylamine, Alkalimetallazide, Natriumazid, 3-Halogen-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminiumsalze, Dimethylaminovinyl-1H-tetrazole, sekundäre Amine, Zwischenprodukte

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der organischen Synthesechemie und hat ein Verfahren zum Ziel, mit dem tertiäre Tetrazolylvinylamine der Formel III gewonnen werden können. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Titelverbindungen aus nichtheterocyclischen Ausgangsstoffen mit vorgebildetem Aminovinyl-Skelett herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man mindestens zwei Moläquivalente eines Alkalimetallazides, z. B. Natriumazid, in niederen aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol bei 50 bis 100 °C, vorzugsweise bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, mit einem Moläquivalent 3-Halogen-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminiumsalz der Formel I, in der R¹ einen Arylrest, Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, und X ein beliebiges Anion bedeuten, zu arylsubstituierten Dimethylaminovinyl-1H-tetrazolen II umsetzt und diese nach Isolierung mit sekundären Aminen der Formel R²R³NH, in der R² eine Alkylgruppe, die Substituenten tragen kann, und R³ eine mit R² identische oder nichtidentische Alkylgruppe oder einen Arylrest bedeuten, wobei R² und R³ auch ein gemeinsames Ringsystem bilden können, in siedender alkoholischer (z. B. methanolischer oder ethanolischer) Lösung in Gegenwart von Säure zur Reaktion bringt. Die Titelverbindungen eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung neuartig substituierter Tetrazolderivate.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung tertiärer Tetrazolylvinyllamine der allgemeinen Formel III, in der R^1 einen Arylrest, R^2 eine Alkylgruppe, die Substituenten tragen kann, und R^3 eine mit R^2 identische oder nichtidentische Alkylgruppe oder einen Arylrest bedeuten, wobei R^2 und R^3 auch ein gemeinsames Ringsystem bilden können, **gekennzeichnet dadurch**, daß man eine Suspension von mindestens zwei Moläquivalenten eines Alkalimetallazides, z. B. Natriumazid, in niederen aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol bei 50 bis 100°C, vorzugsweise bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, unter Rühren anteilweise mit einem Moläquivalent 3-Halogen-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminiumsalz der Formel I, in der R^1 einen Arylrest, Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, und X ein beliebiges Anion darstellen, versetzt und die hierbei gebildeten arylsubstituierten Dimethylaminovinyl-1H-tetrazole II nach ihrer Isolierung mit sekundären Aminen der Formel R^2R^3NH , in der R^2 und R^3 die obengenannte Bedeutung haben, in siedender alkoholischer (z. B. methanolischer oder ethanolischer) Lösung in Gegenwart von Säure zur Reaktion bringt.
2. Verfahren nach Pkt. 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sich bei Verwendung bifunktioneller sekundärer Amine R^2R^3NH , in denen R^2 oder R^3 eine zweite sekundäre Aminofunktion enthält, Systeme mit zwei verbrückten tertiären Tetrazolylvinyllaminogruppen herstellen lassen.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung tertiärer Tetrazolylvinyllamine der allgemeinen Formel III, in der R^1 einen Arylrest, R^2 eine Alkylgruppe, die Substituenten tragen kann, und R^3 eine mit R^2 identische oder nichtidentische Alkylgruppe oder einen Arylrest bedeuten, wobei R^2 und R^3 auch ein gemeinsames Ringsystem bilden können. Verbindungen dieses Typs repräsentieren Enamine substituierter Tetrazolylacetaldehyde, die sich auf Grund ihrer Abwandlungsmöglichkeiten als Zwischenprodukte zur Synthese neuartig substituierter Tetrazolderivate eignen. Substituierte Tetrazole sind insbesondere als biologisch aktive Verbindungen (z. B. Pharmaka, Pestizide, Wachstumsregulatoren) von Interesse.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Tertiäre Tetrazolylvinyllamine der allgemeinen Formel III sind bisher nicht bekannt. Auch die ihnen zugrunde liegenden Tetrazolylacetaldehyde, die gegebenenfalls als Ausgangsstoffe zur Herstellung von III dienen könnten, wurden bislang nicht in der Literatur beschrieben (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 4a, Kap. 13, Pergamon Press, Oxford, 1984). Strukturell nahestehend sind Tetrazolderivate mit einer funktionalisierten C_2 -Seitenkette wie substituierte Tetrazolylethylamine (E. K. HARVILL, R. M. HERBST und E. G. SCHREINER, J. Org. Chem. 17 [1952] 1597) oder Tetrazolylethylsäurederivate (C. R. JACOBSON und E. D. AMSTUTZ, J. Org. Chem. 18 [1953] 1183), doch ist nicht bekannt, ob sich Verbindungen dieses Typs in tertiäre Tetrazolylvinyllamine überführen lassen.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, tertiäre Tetrazolylvinyllamine der Formel III, in der R^1 einen Arylrest, R^2 eine Alkylgruppe, die Substituenten tragen kann, und R^3 eine mit R^2 identische oder nichtidentische Alkylgruppe oder einen Arylrest bedeuten, wobei R^2 und R^3 auch ein gemeinsames Ringsystem bilden können, aus nichtheterocyclischen Ausgangsstoffen mit vorgebildetem Aminovinyl-Skelett herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man eine Suspension von mindestens zwei Moläquivalenten eines Alkalimetallazides, z. B. Natriumazid, in niederen aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol bei 50 bis 100°C, vorzugsweise bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, unter Rühren anteilweise mit einem Moläquivalent 3-Halogen-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminiumsalz der Formel I, in der R^1 einen Arylrest, Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, und X ein beliebiges Anion darstellen, versetzt und die hierbei gebildeten arylsubstituierten Dimethylaminovinyl-1H-tetrazole II nach ihrer Isolierung mit sekundären Aminen der Formel R^2R^3NH , in der R^2 und R^3 die obengenannte Bedeutung haben, in siedender alkoholischer (z. B. methanolischer oder ethanolischer) Lösung in Gegenwart von Säure zur Reaktion bringt.

Neben li entstehen bei der Umsetzung von I mit Alkalimetallaziden in untergeordneter Menge stellungsisomere 5-Aryl-1-(2-dimethylamino-vinyl)-1H-tetrazole, die jedoch bei der Isolierung von I größtenteils in der Mutterlauge verbleiben und in der anschließenden Folgereaktion nur zu Spuren entsprechender isomerer Nebenprodukte führen; durch Reinigung (z. B. Umkristallisation) der II-Rohkristallisate läßt sich die Nebenproduktbildung ausschalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es

- die z. B. aus Dimethylformamid, Phosphoroxidchlorid und Arylmethylketonen besonders leicht zu erhaltenden 3-Halogen-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminiumsalze I (vgl. J. LIEBSCHER und H. HARTMANN, Synthesis 1979, 241) als Ausgangsverbindungen benutzt und die gewünschte R^2R^3N -Gruppe erst im zweiten Reaktionsschritt einführt, wodurch sich die (andernfalls erforderliche) He Stellung entsprechender Formamide R^2R^3NCHO bzw. Iminiumsalze $R^2R^3N=CH-CH=CR^1-Hal X^-$ erübrigt;
- darüber hinaus vor allem die Einführung von R^2R^3N -Gruppen in solchen Fällen gestattet, wo entsprechende Ausgangsstoffe $R^2R^3N=CH-CH=CR^1-Hal X^-$ nicht problemlos zugänglich sind (z. B. $R^2 = R^3 = HOCH_2CH_2$) oder mit Alkalimetallaziden nicht in gewünschter Weise reagieren (z. B. $R^2 = Alkyl$, $R^3 = A_1, A_2$);
- bei Einsatz bifunktionaler sekundärer Amine im zweiten Reaktionsschritt zu Systemen mit zwei verbrückten tertiären Tetrazolylvinylaminogruppen führt;
- durchweg (E)-konfigurierte Tetrazolylvinylamine liefert.

Die Erfindung wird nachstehend an 7 Ausführungsbeispielen erläutert; die hierin angegebenen Ausbeuten an III beziehen sich auf die eingesetzten 3-Halogen-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminiumsalze I.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

(E)-5-(2-Diethylamino-vinyl)-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-Me-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = Et$)

In eine Suspension von 1,50 g (23 mmol) Natriumazid in 25 ml Methanol trägt man unter Rückflußerhitzen und intensivem magnetischen Rühren 3,08 g (10 mmol) 3-Chlor-3'-methyl-phenyl-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = 4-Me-C_6H_4$, Hal = Cl, X = ClO_4) durch einen weiten Liebigkühler anteilweise so ein, daß sich die mit der Umsetzung verbundene N_2 -Entwicklung in Grenzen hält und nicht zum Übersäumen führt. Anschließend wird mit 5 ml Methanol nachgespült und unter fortgesetztem Rühren die Hauptmenge des Methanols (etwa 25 ml) abdestilliert. Die sich beim Anreiben der erkaltenden eingedampften Reaktionslösung bildende Kristallmasse wird abgesaugt, zur Entfernung anhaftender dunkler Mutterlauge zuerst mit eiskaltem 70%igen wäßrigen Methanol, dann zur Entfernung von anorganischem Salz (Natriumperchlorat) mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Lösung des so erhaltenen Zwischenproduktes II ($R^1 = 4-Me-C_6H_4$) in 15 ml Ethanol wird nach Zugabe von 5,49 g (75 mmol) Diethylamin und 4,50 g (75 mmol) Essigsäure 1 Stunde unter magnetischem Rühren am Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man 12 ml Ethanol ab und bringt den erkalteten Rückstand durch portionsweise Wasserzugabe und Anreiben zur Kristallisation; weitere Wasserzugabe vervollständigt die Abscheidung. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen resultieren 1,70 g (66%) Rohprodukt; Umkristallisation aus Diethylether liefert farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 102–103°C.

Analog werden aus Natriumazid, entsprechend substituierten 3-Chlor-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchloraten (I, Hal = Cl, X = ClO_4) und sekundären Aminen R^2R^3NH erhalten:

(E)-5-(2-Diethylamino-vinyl)-1-(4-methoxy-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-MeO-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = Et$)

Ausbeute 67%. Farblose Kristalle (aus Diethylether), Schmelzpunkt 125–126°C.

(E)-5-(2-Diethylamino-vinyl)-1-(4-iod-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-I-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = Et$)

Ausbeute 59%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmelzpunkt 127–128°C.

(E)-1-(4-Biphenyl)-5-(2-diethylamino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-Ph-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = Et$)

Ausbeute 71%. Bläugelbe Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 157–158°C.

(E)-1-(4-Chlor-phenyl)-5-[2-bis(2-hydroxy-ethyl)amino-vinyl]-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-Cl-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = HOCH_2CH_2$)

Ausbeute 43%. Farblose Kristalle (aus Tetrahydrofuran/Diethylether), Schmelzpunkt 105–106,5°C.

(E)-1-(4-Brom-phenyl)-5-[2-bis(2-hydroxy-ethyl)amino-vinyl]-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-Br-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = HOCH_2CH_2$)

Ausbeute 56%. Farblose Kristalle (aus Tetrahydrofuran/Diethylether), Schmelzpunkt 122–123°C.

(E)-5-[2-Bis(2-hydroxy-ethyl)amino-vinyl]-1-(4-iod-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-I-C_6H_4$, $R^2 = R^3 = HOCH_2CH_2$)

Ausbeute 55%. Farblose Kristalle (aus Tetrahydrofuran/Diethylether), Schmelzpunkt 134–135°C.

(E)-1-Phenyl-5-(2-piperidino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = Ph$, $R^2/R^3 = (CH_2)_5$)

Ausbeute 58%. Farblose Kristalle (aus Diethylether), Schmelzpunkt 86,5–87,5°C.

(E)-1-(4-Methoxy-phenyl)-5-(2-piperidino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-MeO-C_6H_4$, $R^2/R^3 = (CH_2)_5$)

Ausbeute 67%. Farblose Kristalle (aus Diethylether), Schmelzpunkt 125–126°C.

(E)-1-(4-Fluor-phenyl)-5-(2-piperidino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-F-C_6H_4$, $R^2/R^3 = (CH_2)_5$)

Ausbeute 55%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 140–141°C.

(E)-1-(4-Brom-phenyl)-5-(2-piperidino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-Br-C_6H_4$, $R^2/R^3 = (CH_2)_5$)

Ausbeute 59%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 154–155°C.

(E)-5-(2-Morpholino-vinyl)-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = Ph$, $R^2/R^3 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$)

Ausbeute 61%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 138–139°C.

(E)-1-(4-Methoxy-phenyl)-5-(2-morpholino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-MeO-C_6H_4$, $R^2/R^3 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$)

Ausbeute 73%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmelzpunkt 170–171°C.

(E)-1-(4-Brom-phenyl)-5-(2-morpholino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4-Br-C_6H_4$, $R^2/R^3 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$)

Ausbeute 59%. Farblose Blättchen (aus n-Propanol), Schmelzpunkt 213–214°C.

(E)-5-(2-Hexamethylenimino-vinyl)-1-(4-methoxy-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R^2/R^3 = (\text{CH}_2)_6$)

Ausbeute 68%. Farblose Nadeln (aus Methanol/Diethylether), Schmelzpunkt 107–108°C.

(E)-1-(4-Chlor-phenyl)-5-(2-hexamethylenimino-vinyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2/R^3 = (\text{CH}_2)_6$)

Ausbeute 57%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 159–160°C.

Beispiel 2

(E)-1-(4-Biphenyl)-5-[2-bis(2-hydroxy-ethyl)amino-vinyl]-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4\text{-Ph-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = R^3 = \text{HOCH}_2\text{CH}_2$)

1,50 g (23 mmol) Natriumazid und 3,70 g (10 mmol) 3-(4-Biphenyl)-3-chlor-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = 4\text{-Ph-C}_6\text{H}_4$, Hal = Cl, X = ClO_4) werden unter Verwendung von n-Propanol als Reaktionsmedium analog Beispiel 1 umgesetzt und zum Zwischenprodukt II ($R^1 = 4\text{-Ph-C}_6\text{H}_4$) aufgearbeitet. Dessen anschließende Umsetzung mit 7,89 g (75 mmol) Diethanolamin und 4,50 g (75 mmol) Essigsäure in 15 ml Ethanol gemäß Beispiel 1 liefert 2,39 g (68%) Reaktionsprodukt. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Methanol/Diethylether resultieren farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 165–166°C.

Beispiel 3

(E)-5-[2-Bis(2-chlor-ethyl)amino-vinyl]-1-phenyl-1H-tetrazol (III, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$)

Das analog Beispiel 1 aus 1,50 g (23 mmol) Natriumazid und 2,94 g (10 mmol) 3-Chlor-3-phenyl-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = \text{Ph}$, Hal = Cl, X = ClO_4) erhaltene Zwischenprodukt II ($R^1 = \text{Ph}$) wird zusammen mit 8,92 g (50 mmol) Bis(2-chlor-ethyl)-amin-hydrochlorid in 15 ml Ethanol 1 Stunde unter magnetischem Rühren rückfließend erhitzt. Nach Abdestillation von 10 ml Ethanol und Digerieren des Rückstandes mit Wasser kristallisieren 1,17 g (75%) Reaktionsprodukt. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether liefert farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 77,5–78,5°C.

Analog werden aus entsprechend substituierten 3-Chlor-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchloraten (I, Hal = Cl, X = ClO_4) erhalten:

(E)-5-[2-Bis(2-chlor-ethyl)amino-vinyl]-1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = R^3 = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$)

Ausbeute 61%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 110–111°C.

(E)-5-[2-Bis(2-Chlor-ethyl)amino-vinyl]-1-(4-chlor-phenyl)-1H-tetrazol (III, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = R^3 = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$)

Ausbeute 45%. Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmelzpunkt 139–140°C.

Beispiel 4

(E)-N-Methyl-N-{2-[1-(phenyl-1H-tetrazol-5-yl)-vinyl]-anilin (III, $R^1 = R^3 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$)

Eine Lösung des analog Beispiel 1 aus 1,50 g (23 mmol) Natriumazid und 2,94 g (10 mmol) 3-Chlor-3-phenyl-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = \text{Ph}$, Hal = Cl, X = ClO_4) erhaltenen Zwischenproduktes II ($R^1 = \text{Ph}$) und 1,61 g (15 mmol) N-Methyl-anilin in 7,5 ml Methanol wird mit 4,5 ml 50%iger Essigsäure versetzt und unter magnetischem Rühren 15 Minuten rückfließend erhitzt. Beim Digerieren des erkalteten Gemisches mit Wasser scheiden sich 1,16 g (60%) Reaktionsprodukt ab. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 101–102°C.

Analog werden aus Natriumazid, entsprechend substituierten 3-Chlor-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchloraten (I, Hal = Cl, X = ClO_4) und sekundären Aminen $R^2R^3\text{NH}$ erhalten:

(E)-N-Methyl-N-{2-[1-(4-methyl-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-anilin (III, $R^1 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 69%. Farblose Blättchen (aus Methanol), Schmelzpunkt 147–148°C.

(E)-N-{2-[1-(4-Ethyl-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-N-methyl-anilin (III, $R^1 = 4\text{-Et-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 38%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 107–108°C.

(E)-N-{2-[1-(4-Methoxy-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-N-methyl-anilin (III, $R^1 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 69%. Farblose Blättchen (aus Tetrahydrofuran), Schmelzpunkt 160–161°C.

(E)-N-{2-[1-(4-Fluor-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-N-methyl-anilin (III, $R^1 = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 55%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 140–141°C.

(E)-N-{2-[1-(4-Chlor-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-N-methyl-anilin (III, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 53%. Farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmelzpunkt 197–198°C.

(E)-N-{2-[1-(4-Iod-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-N-methyl-anilin (III, $R^1 = 4\text{-I-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 59%. Farblose Kristalle (aus Dioxan), Schmelzpunkt 190–191°C.

(E)-N-Benzyl-N-{2-[1-(phenyl-1H-tetrazol-5-yl)-vinyl]-anilin (III, $R^1 = R^3 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{PhCH}_2$)

Ausbeute 50%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 112–113°C.

(E)-N-Benzyl-N-{2-[1-(4-Brom-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-anilin (III, $R^1 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{PhCH}_2$, $R^3 = \text{Ph}$)

Ausbeute 38%. Farblose Kristalle (aus Methanol), Schmelzpunkt 146–147°C.

Beispiel 5

(E)-N-Ethyl-N-{2-[1-(4-chlor-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-anilin (III, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Ph}$)

1,50 g (23 mmol) Natriumazid und 3,28 g (10 mmol) 3-Chlor-3-(4-chlor-phenyl)-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, Hal = Cl, X = ClO_4) werden unter Verwendung von Ethanol als Reaktionsmedium analog Beispiel 1 umgesetzt und zum Zwischenprodukt II ($R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) aufgearbeitet. Dessen anschließende Umsetzung mit 1,82 g (15 mmol) N-Ethyl-anilin gemäß Beispiel 4 liefert 1,60 g (49%) hellgraues Reaktionsprodukt; nach Umkristallisation aus Methanol resultieren farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 122–123°C.

Beispiel 6

(E)-N-{2-[1-(4-Brom-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl}-N-methyl-anilin (III, $R^1 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$)

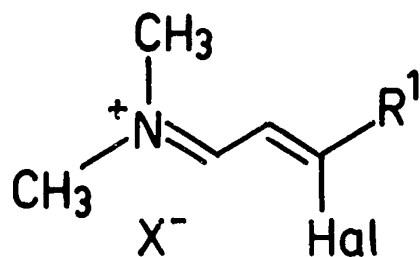
1,50 g (623 mmol) Natriumazid und 3,73 g (10 mmol) 3-(4-Brom-phenyl)-3-chlor-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, Hal = Cl, X = ClO_4) werden unter Verwendung von Isopropanol als Reaktionsmedium analog Beispiel 1 umgesetzt und zum Zwischenprodukt II ($R^1 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$) aufgearbeitet. Dessen anschließende Umsetzung mit 1,61 g (10 mmol) N-Methyl-anilin gemäß Beispiel 4 liefert 1,71 g (48%) Reaktionsprodukt; nach Umkristallisation aus Dioxan resultieren farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 204–205°C.

Beispiel 7

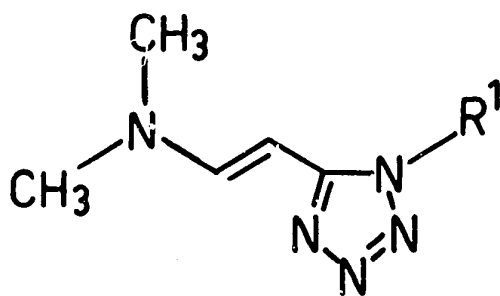
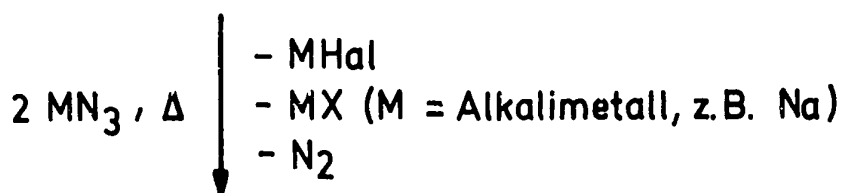
(E),(E)-N,N'-Bis(2-[1-(4-chlor-phenyl)-1H-tetrazol-5-yl]-vinyl)-N,N'-dimethyl-ethylendiamin (III, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)-CH=CH-NMe-CH}_2\text{CH}_2$)

Eine heiße Lösung des analog Beispiel 1 aus 1,50 g (23 mmol) Natriumazid und 3,28 g (10 mmol) 3-Chlor-3-(4-chlor-phenyl)-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (I, $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, Hal = Cl, X = ClO₄) erhaltenen Zwischenproduktes II ($R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) und 0,26 g (2,9 mmol) N,N'-Dimethyl-ethylendiamin wird mit 3,5 ml 50%iger Essigsäure versetzt und 15 Minuten unter magnetischem Rühren rückfließend erhitzt. Es resultieren 1,14 g (46%) kristallines Reaktionsprodukt; Umkristallisation aus Dimethylsulfoxid liefert farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 242–244°C.

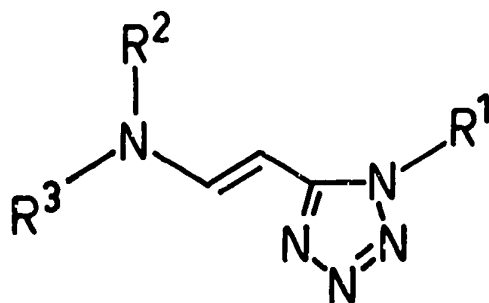
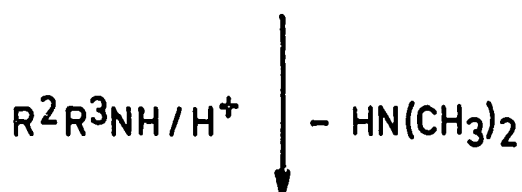
Formelseite



I



II



III