

Stickstoffheterocyclen, 1<sup>1)</sup>

## Zur Reaktion von Bis(5-tetrazolyl)-disulfiden mit Diazoalkanen

Werner Tochtermann\*, Hartmut Gustmann und Christian Wolff

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40/60, D-2300 Kiel

Eingegangen am 28. April 1977

---

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und Abbaureaktionen zeigen, daß den von Stollé und Mitarbb. aus Bis-(5-tetrazolyl)-disulfiden und Diazoalkanen erhaltenen Verbindungen die *N,S*-Acetal-Struktur **3** zukommt. Daneben entstehen die *S,S*-Acetale **4**. Ein möglicher Mechanismus und die Anwendungsbreite der Titelreaktion werden diskutiert.

Nitrogen Heterocycles, 1<sup>1)</sup>

### The Reaction of Bis(5-tetrazolyl) Disulfides with Diazoalkanes

<sup>13</sup>C NMR spectra and degradation reactions show that the reaction products from bis(5-tetrazolyl) disulfides and diazoalkanes, obtained by Stollé and co-workers, have the *N,S*-acetal structure **3**. *S,S*-acetals **4** are formed as by-products. A possible mechanism and the scope of the title reaction are discussed.

---

Ab 1927 berichteten Stollé und Mitarbb.<sup>2-5)</sup> im Rahmen ihrer Tetrazol-Arbeiten<sup>6)</sup> über die Einwirkung von Diazoalkanen auf 1-substituierte Bis(5-tetrazolyl)-disulfide **1**. Danach reagierte Bis(1-phenyl-5-tetrazolyl)-disulfid (**1a**) mit Diazomethan (**2a**) bereits unterhalb Raumtemperatur in 92proz. Ausb. unter Stickstoffabspaltung zu einem Methylen-Einschiebungsprodukt, für das mehrere Konstitutionen diskutiert wurden<sup>2-5)</sup>. Aufgrund der reduktiven Spaltung von **3a** mit Zink in Eisessig/Salzsäure<sup>4)</sup> zu 1-Methyl-4-phenyl-2-tetrazolin-5-thion (**6c**) wurde der *N,N*-Acetal-Struktur **5a** der Vorzug gegeben<sup>3,4)</sup>.

Das in Analogie zur damals schon bekannten Reaktion von Diphenyldisulfid mit Diphenyldiazomethan<sup>7)</sup> eigentlich zu erwartende Einschiebungsprodukt in die S–S-Bindung **4a** wurde nur zu 1.5% gefunden. Der Konstitutionsbeweis für **4a** beruhte auf einer unabhängigen Synthese aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thions (**6a**, Na statt H) und Dichlormethan.

---

<sup>1)</sup> Zugleich 1. Mitteil. der Serie: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Heterocyclen.

<sup>2)</sup> R. Stollé, *Angew. Chem.* **40**, 604 (1927).

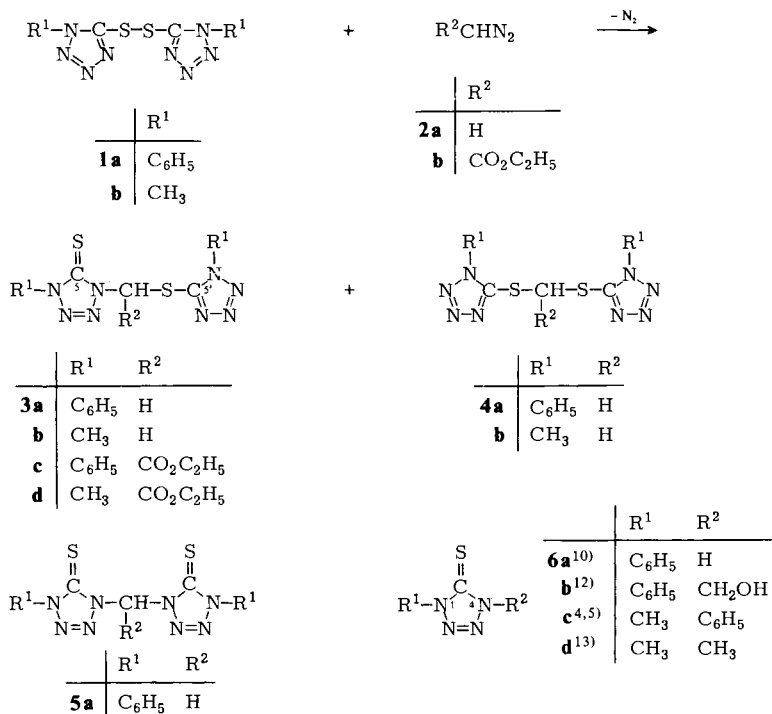
<sup>3)</sup> R. Stollé, F. Henke-Stark und H. Perrey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 1112 (1929).

<sup>4)</sup> R. Stollé und H. Perrey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 670 (1930); R. Stollé, F. Pollecoff und F. Henke-Stark, ebenda **63**, 965 (1930).

<sup>5)</sup> H. Perrey, Inaug.-Dissertation, Univ. Heidelberg 1929.

<sup>6)</sup> Übersichten über Tetrazole: F. R. Benson in R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Bd. 8, S. 1–104, John Wiley and Sons, New York 1967. E. Lippmann und A. Könnicke, *Z. Chem.* **16**, 90 (1976). R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21**, 323 (1977).

<sup>7)</sup> A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 440 (1929).



Geht man einmal von der Richtigkeit der Konstitution **4a** aus (vgl. dazu S. 569), so bleiben für das Hauptprodukt der Titelreaktion neben **5a** immer noch vier weitere, a priori in Frage kommende Strukturen, da hier jeder Tetrazolring grundsätzlich drei Verknüpfungspositionen (N-2, N-4 und C-5-S) besitzt<sup>8)</sup>. Außerdem blieb die Frage ungeklärt, warum Tetrazolyldisulfide aus Diazalkanen unter recht milden Bedingungen Stickstoff abspalten, wobei es sich gemäß Lit.<sup>3-5)</sup> um eine verallgemeinerungsfähige Umsetzung mit einer großen Variationsbreite bei **1** und **2** handelte.

Ein Hinweis<sup>9)</sup> auf diese, unseres Wissens bislang wenig beachteten Arbeiten von *Stollé* veranlaßte uns zu der folgenden Studie. Wir berichten hier vor allem über die Konstitutionsaufklärung der Produkte der Titelreaktion mit Hilfe von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>10)</sup> und Abbaureaktionen sowie über deren mögliche präparative Verwendung.

## A. Untersuchungen in der 1-Phenyl- und 1-Methyl-tetrazol-Reihe

Das Disulfid **1a** und dessen Reaktionsprodukte mit Diazomethan, d. h. **3a** und **4a**, wurden nach *Stollé* und *Perrey*<sup>3-5)</sup> dargestellt. Die Massenspektren bestätigten, daß es sich hierbei um Isomere ( $M^+$  jeweils bei  $m/e = 368$ ) handelt, die gegenüber **1a** eine zu-

<sup>8)</sup> Über weitere, früher diskutierte Strukturen s. Lit.<sup>2-5)</sup>.

<sup>9)</sup> Frau Dr. *Hertha Fehrenbach*, geb. *Perrey*, die uns auf Lit.<sup>2-5)</sup> aufmerksam machte, sei auch an dieser Stelle für ihre Anregung zu dieser Arbeit herzlich gedankt.

<sup>10)</sup> Zur Anwendung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie auf Konstitutionsprobleme bei Tetrazolen s. *A. Könecke, E. Lippmann* und *E. Kleinpeter*, *Z. Chem.* **15**, 402 (1975); *G. Labbe, G. Vermeulen, J. Flémal* und *S. Toppet*, *J. Org. Chem.* **41**, 1875 (1976). Vgl. auch *M. Begtrup*, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **28**, 61 (1974).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den Tetrazol-Derivaten 1, 3, 4 und 6;  $\delta$ -Werte in ppm, bez. auf TMS als internen Standard. Phenylkohlenstoffatome in Tetrazolin-5-thionen werden, beginnend an der N-C-Bindung mit a, b, c, d, in 5-Thiotetrazolen entsprechend mit a', b', c', d' bezeichnet. Zur Zuordnung vgl. Lit. <sup>10)</sup> Methylkohlenstoffatome in 1b, 3b und 6d erscheinen dementsprechend unter a und/oder a'.

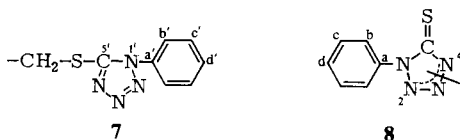
Verbindung	a	b	c	d	a'	b'	c'	d'	C-5	C-5'	CH <sub>2</sub>	Lösungsmittel
1b	q 34.7									s 152.3		[D <sub>6</sub> ]DMSO
3a	s 134.6	d 124.0	d 129.7	d 130.5	s 133.2	d 123.3	d 129.3	d 129.9	s 163.0	s 151.4	t 49.0	CDCl <sub>3</sub>
3b	q 34.6				q 34.1				s 163.5	s 150.4	t 49.5	[D <sub>6</sub> ]DMSO
4a					s 132.8	d 124.3	d 129.9	d 130.6		s 152.9	t 37.2	[D <sub>6</sub> ]DMSO
6a <sup>10)</sup>	s 134.1	d 124.2	d 129.2	d 129.5					s 162.9		t 71.1	[D <sub>6</sub> ]DMSO
6b <sup>12)</sup>	s 135.2	d 124.4	d 129.6	d 129.9					s 164.1			(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
6c	s 134.9	d 123.3	d 129.7	d 129.2	q 34.7 <sup>a)</sup>				s 163.5			CDCl <sub>3</sub>
6d <sup>13)</sup>	q 34.8								s 164.5			CDCl <sub>3</sub>
3a (C=O statt C=S)	s 133.9	d 119.4	d 129.0	d 128.0	s 132.9	d 124.7	d 129.8	d 130.6	s 147.5	s 151.4	t 46.7	[D <sub>6</sub> ]DMSO

a) 1-CH<sub>3</sub>-Kohlenstoff in 6c.

sätzliche Methylengruppe besitzen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen diese Methylenprotonen als Singulett bei  $\delta = 6.22$ <sup>11)</sup> für **3a** und 5.34 für **4a**, ein erster Hinweis darauf, daß sie sich in einer sehr unterschiedlichen chemischen Umgebung befinden. Die entscheidenden Hinweise zur Konstitution der Verbindungen **3a** und **4a** ergaben sich aus deren  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 1).

Während **4a** erwartungsgemäß sechs Kohlenstoffsignale zeigt, was mit der angegebenen Konstitution vereinbar ist, weist **3a** Signale für elf verschiedene Kohlenstoffkerne auf. Dadurch scheiden alle „symmetrischen“ Strukturen des Typs  $\text{R-CH}_2\text{-R}$  – damit auch **5a**<sup>3,4)</sup> – sowie alle weiteren unseres Wissens bislang diskutierten Formeln<sup>2-5,11)</sup> für das Hauptprodukt der *Stollé*-Reaktion aus. Die vorgeschlagene Konstitution **3a** enthält wie zu fordern 11 verschiedene Kohlenstoffatome und wird vor allem durch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der disubstituierten 2-Tetrazolin-5-thione **6a-c** gestützt.

Dabei kommt den Absorptionen bei tiefster Feldstärke, die im off-resonance-Spektrum als Singulett erscheinen, besondere Bedeutung zu. Aufgrund des Vergleiches mit Bis(1-methyl-5-tetrazolyl)-disulfid (**1b**)<sup>3,5,14)</sup> (C-5 bei  $\delta = 152.3$ ) sind die Signale bei  $\delta = 151.4$  in **3a** und 152.9 in **4a** eindeutig dem C-Atom 5 eines 5-Thiotetrazols zuzuordnen<sup>10)</sup>. Hieraus folgt für **3a** und **4a** die gemeinsame Partialstruktur **7**, die auch durch Ähnlichkeit der Phenylkohlenstoffresonanzen a'–d' in diesen beiden Verbindungen gestützt wird.



Durch die C-5-Signale um 151–152 ppm werden auch die Disulfid-Strukturen von **1b** und wegen der analogen Darstellung auch von **1a**<sup>14)</sup> sowie die Dithiomethan-Struktur von **4a** endgültig bestätigt, da alle anderen konstruierbaren Möglichkeiten zu einem hier nicht vorhandenen Thion-Kohlenstoff<sup>10)</sup> führen müßten. Dies ist insofern wichtig (siehe S. 571) als von der Synthese her<sup>3,5)</sup> für das Methylen-Derivat **4a** grundsätzlich auch eine *N,N*-Acetal-Struktur **5a** in Frage gekommen wäre.

Der Kohlenstoff in allen Tetrazolin-5-thionen (**6**) zeigt in Einklang mit dem Befund von *Könnecke* und *Lippmann*<sup>10)</sup> für **6a** ein charakteristisches Signal um  $\delta = 163-164$  (s. Tab. 1).

Da sich ein solches auch in **3a** bei  $\delta = 163.0$  findet, folgt die Partialstruktur **8** für den zweiten an die Methylengruppe gebundenen Heterocyclus.

<sup>11)</sup> Durch diese starke Tieffeldverschiebung der  $\text{CH}_2$ -Protonen scheiden auch zwei andere, früher in Lit.<sup>2)</sup> und <sup>5)</sup> diskutierte Möglichkeiten mit Dreiring- oder Schwefel-Ylid-Struktur eindeutig aus.

<sup>12)</sup> *I. Ya. Postovskii* und *V. L. Nirenburg*, *J. Gen. Chem.* **34**, 2540 (1964).

<sup>13)</sup> *H. Quast* und *L. Bieber*, *Angew. Chem.* **87**, 422 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 428 (1975). Wir danken Herrn Prof. *Quast*, Würzburg, für die IR- und UV-Spektren von 1,4-Dimethyl-2-tetrazolin-5-thion (**6d**).

<sup>14)</sup> Aus Löslichkeitsgründen konnte vom Disulfid **1a** bislang noch kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden, so daß hierfür **1b** verwendet wurde.

Die Ähnlichkeit der Phenylkohlenstoffatome a – d in **3a** und in **6a** – c sowie die bekannte Reaktivität von Tetrazolin-5-thionen<sup>2–5, 12, 15, 16</sup>) führt zum 1,4-disubstituierten Thion **3a** als der wahrscheinlichsten Struktur für das Hauptprodukt der Umsetzung von **1a** mit **2a**.

Die zwar weniger wahrscheinliche, aber spektroskopisch nicht mit Sicherheit auszuschließende Alternative eines 1,2-disubstituierten 3-Tetrazolin-5-thions, d. h. die Verknüpfung der Partialstrukturen **7** und **8** über den 2-ständigen Stickstoff konnten wir in der 1-Methylreihe ausschließen.

Aus **1b**<sup>3, 5</sup>) und Diazomethan erhielten wir nach säulenchromatographischer Trennung das Dithiomethan **4b**<sup>3, 5</sup>) (44%) und ein zweites, früher noch nicht eindeutig charakterisiertes Produkt<sup>3, 5</sup>) vom Schmp. 133°C (Ausb. 22%), bei dem es sich aufgrund seines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums (Tab. 1) um das zu **3a** analoge Formaldehyd-*N,S*-Acetal **3b** handelt. Reduktive Spaltung von **3b** mit Zink führte zum 1,4-Dimethyl-2-tetrazolin-5-thion (**6d**), dessen Konstitution durch ein Vergleichspräparat<sup>13</sup>) und durch sein linienarmes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zweifelsfrei gesichert ist.

Somit ist auch die ursprüngliche Methylengruppe an N-4 gebunden und damit die Konstitution **3b** festgelegt. Die Methylgruppe des analog aus **3a** erhältlichen Methylphenyl-tetrazolin-5-thions **6c**<sup>4, 5</sup>) zeigt nahezu die gleiche chemische Verschiebung ( $\delta = 34.7$ ) wie diejenige von **6d** ( $\delta = 34.8$ ) und befindet sich demnach auch zweifelsfrei neben der Thiongruppe, d. h. nicht am N-2, was die angegebenen Formeln **3a** und **6c** sichert.

Schließlich sei erwähnt, daß auch die Signallagen der Methylen-C-Atome in **3a**, **3b**, **4a** und **6b** mit allen Konstitutionen im Einklang sind, da durch den Elektronegativitätseinfluß der verschiedenen Heteroatome eine deutliche Tieffeldverschiebung in der Reihe **4a** < **3a** < **6b** erfolgt (s. Tab. 1).

Durch die obige Konstitutionsermittlung für **3a** wird auch der früher nicht deutbare und als „sehr eigentümlich“ bezeichnete<sup>4</sup>) Ersatz eines Schwefels durch Sauerstoff bei der Umsetzung mit Bromwasser verständlich: Aus dem in Tab. 1 aufgeführten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (C-5:  $\delta = 147.5$ )<sup>17</sup>) und dem IR-Spektrum ( $\nu_{\text{C=O}}$  bei  $1721 \text{ cm}^{-1}$ ) geht hervor, daß es sich hierbei um das analoge Tetrazolinon **3a** (C=O statt C=S) handeln muß. Dieser mit 92% Ausb.<sup>4</sup>) verlaufende Versuch erschließt somit einen einfachen Zugang zu den entsprechenden 1,4-disubstituierten 2-Tetrazolin-5-onen.

Schließlich konnten wir zeigen, daß auch mit einem funktionalisierten Diazoalkan die Stollé-Reaktion analog verläuft: Den aus **1a** und **1b** mit Diazoessigester in 56- bzw. 41 proz. Ausb. zugänglichen „Ethoxycarbonylmethylen-Einschiebungsprodukten“ kommt nach ihren charakteristischen Spektren (s. exp. Teil) gleichfalls die Thion-Struktur **3c** bzw. **d** zu.

## B. Möglicher Mechanismus und Anwendungsbereich

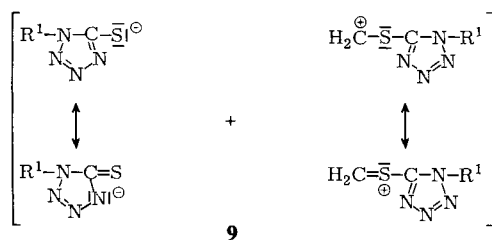
Als Arbeitshypothese diskutieren wir vorläufig folgenden Reaktionsmechanismus: Geht man aufgrund des Verlaufs der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Diphenyl-

<sup>15</sup>) S. dazu S. Hünig und K. Oette, Liebigs Ann. Chem. **641**, 94 (1961); E. Lippmann, D. Reifegerste und E. Kleinpeter, Z. Chem. **14**, 16 (1974); E. Lippmann und D. Reifegerste, ebenda **15**, 54 (1975); G. Labbé, S. Toppet, G. Verhelst und C. Martens, J. Org. Chem. **39**, 3770 (1974).

<sup>16</sup>) A. Vollmar und A. Hassner, J. Heterocycl. Chem. **11**, 491 (1974).

<sup>17</sup>) In Lit.<sup>10</sup>) werden für zwei verwandte Tetrazolinone  $\delta$ -Werte von 148.3 und 148.7 angegeben.

disulfid<sup>7)</sup> davon aus, daß Diazoalkane primär auch am Schwefel der Disulfide **1** angreifen, so könnte durch Stickstoffeliminierung und Spaltung der S—S-Bindung ein mesomeriestabilisiertes Ionenpaar **9** resultieren. Die *N*-Alkylierung des ambidenten Anions<sup>18)</sup> würde zu **3**, die *S*-Alkylierung zu **4** führen. Die unter 1,3-Verschiebung verlaufende Folge **1** → **3** ist formal mit beobachteten Umlagerungen bei 5-Alkoxy-<sup>16)</sup> und 5-Alkylthio-tetrazolen<sup>10)</sup> verwandt.



Die in den meisten Fällen beobachtete<sup>2-5)</sup> deutliche Bevorzugung der *N*-Alkylierung zu **3** wäre mit dem vorgeschlagenen Weg über das Ionenpaar durchaus im Einklang; im Unterschied dazu dürfte die ausschließlich unter *S*-Alkylierung zu **4**<sup>2-5)</sup> verlaufende Umsetzung der Natriumsalze von 1-substituierten 2-Tetrazolin-5-thionen des Typs **6a** mit Dihalogenmethanen eine S<sub>N</sub>2-Reaktion sein<sup>18)</sup>.

Die große Ausbildungstendenz des stabilisierten ambidenten Anions in **9** (vgl. dazu Lit.<sup>10)</sup>) könnte auch Ursache für die geringe Aktivierungsenergie der Titelreaktion sein.

Warum sich allerdings das **3**:**4**-Isomerenverhältnis bei **3b**/**4b** umkehrt, ist derzeit ebenso wenig geklärt wie die Frage einer denkbaren gegenseitigen **3** ⇌ **4**-Umlagerung<sup>10)</sup>.

Die mögliche Bedeutung der Titel-Reaktion liegt unseres Erachtens darin, daß man mit ihrer Hilfe aus besonders leicht zugänglichen Startmaterialien zu vielen 1,4-disubstituierten Tetrazolin-5-thionen und Tetrazolin-5-onen (s. dazu S. 570) gelangt, die gleichzeitig eine *N,S*-Acetalfunktion von Aldehyden R—CHO enthalten. Wie die Glyoxylsäure-Derivate **3c** und **3d** zeigen, kann dabei auch R noch weitere funktionelle Gruppen enthalten. Die Zahl der so zugänglichen Tetrazolin-thione und -one wird dadurch vergrößert, daß sich aus **3** der 5-Thiotetrazol-Teil reduktiv unter Bildung von **6** entfernen läßt<sup>4,5)</sup>. Da z. B. Tetrazolin-5-thione nach neueren Arbeiten von *Quast* und *Bieber*<sup>13)</sup> bei der Bestrahlung unter Schwefel- und Stickstoff-Eliminierung in Carbodiimide übergehen, sollte somit über **3** ein allgemeiner Weg zu bislang unbekanntem, funktionalisierten Carbodiimiden erschließbar sein. Entsprechende Versuche sind im Gang.

Fräulein *U. Schütt* sei für die Aufnahme von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vielmals gedankt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, schulden wir Dank für die gewährte finanzielle Unterstützung.

<sup>18)</sup> S. dazu *R. Gompper*, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 560 (1964); *R. Gompper* und *H.-U. Wagner*, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 421; Massenspektren (70 eV): Atlas CH4;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (alle Werte in der  $\delta$ -Skala): Varian A-60;  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 R. Die durch off-resonance-Technik ermittelten Multiplizitäten werden mit s, d, t und q bezeichnet.

1. Die Verbindungen **1a**, **1b**, **3a**, **3c**, **4a**, **6a**, **6b**, **6c** und **3a** (C=O statt C=S) wurden nach Lit.<sup>3-5)</sup> dargestellt. Nachstehend werden Daten aufgeführt, die nicht in Tab. 1 enthalten sind.

a) *Bis(1-methyl-5-tetrazolyl)-disulfid (1b)*: Schmp. 110 °C (Lit.<sup>5)</sup> 113 °C).

b) *1-Phenyl-4-[(1-phenyl-5-tetrazolylthio)methyl]-2-tetrazolin-5-thion (3a)*: Schmp. 121 °C, Zers.-P. 158 °C (Lit.<sup>3)</sup> 124 °C/160 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.22 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.4–8.0 (m, 10H, arom. H). – MS: 368 ( $\text{M}^+$ , 73%), 223 (14), 194 (8), 178 (12), 135 (53), 131 (100).

Bei größeren Ansätzen wurde **4a** als Nebenprodukt nachgewiesen (IR).

c) *(1-Phenyl-5-thioxo-2-tetrazolin-4-yl)-(1-phenyl-5-tetrazolylthio)-essigsäure-ethylester (3c)*: Schmp. 104 °C (Lit.<sup>3)</sup> 104 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 1.23 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.32 (q,  $J$  = 7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.6–8.02 (m, insgesamt 11H, arom. H und C–H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  = 13.7 (q), 63.4 (d), 63.9 (t), 123.8 (d), 124.9 (d), 129.0 (d), 129.4 (d), 129.8 (d), 130.7 (d), 132.9 (s), 133.8 (s), 150.2 (s), 162.5 (s), 162.7 (s).

d) *Bis(1-phenyl-5-tetrazolylthio)methan (4a)*: Schmp. 132 °C (Lit.<sup>3)</sup> 136 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.56 („s“, 10H, arom. H). – MS: 368 ( $\text{M}^+$ , <1%), 367 (M – 1, 6%), 339 (5), 223 (21), 151 (42), 150 (7), 149 (91), 135 (12), 131 (17), 119 (8), 118 (39), 117 (52), 91 (27), 77 (100), 76 (13), 65 (63), 64 (15), 63 (10), 51 (43), 50 (10).

e) *1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion (6a)*: Schmp. 150 °C (Lit.<sup>5)</sup> 152 °C).

f) *1-Hydroxymethyl-4-phenyl-2-tetrazolin-5-thion (6b)*<sup>4, 12)</sup>: Schmp. 98 °C (Lit.<sup>4)</sup> 99 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.27 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.48–8.06 (m, insgesamt 6H, arom. H und OH bei 7.6 (austauschbar)).

g) *1-Methyl-4-phenyl-2-tetrazolin-5-thion (6c)*: Schmp. 47 °C (Lit.<sup>4)</sup> 49 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.55–8.23 (m, 5H, arom. H).

h) *1-Phenyl-4-[(1-phenyl-5-tetrazolylthio)methyl]-2-tetrazolin-5-on (3a, C=O statt C=S)*: Schmp. 134 °C (Lit.<sup>4)</sup> 134 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 5.83 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.47–7.91 (m, 10H, arom. H).

2. *1-Methyl-4-[(1-methyl-5-tetrazolylthio)methyl]-2-tetrazolin-5-thion (3b)* und *1,4-Dimethyl-2-tetrazolin-5-thion (6d)*

a) Zu einer etherischen Diazomethan-Lösung gab man unter Rühren bei Raumtemp. in kleinen Portionen 5.8 g (25 mmol) **1b**<sup>5)</sup>, wobei Stickstoffentwicklung eintrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde erneut so lange Diazomethan zugegeben, bis die Stickstoffentwicklung ausblieb. Nach 2 h wurde der Niederschlag abgesaugt und an Kieselgel (0.06–0.2 mm) mit Aceton/Chloroform (1:10) chromatographiert. Zunächst wurden 1.34 g (22%) **3b** vom Schmp. 132.5 °C (aus Ethanol) (Lit.<sup>3)</sup> 133 °C), dann 2.7 g (44%) **4b** vom Schmp. 153.5 °C (aus Ethanol) (Lit.<sup>3)</sup> 157 °C) eluiert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.98 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

b) Zu 2.4 g (10 mmol) **3b** in 60 ml Eisessig gab man 3 g Zinkpulver und erwärmte auf 60 °C. Nach 20 min fügte man tropfenweise 25 ml konz. Salzsäure zu und rührte anschließend 3 h bei 70 °C. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand an Kieselgel (0.06–0.3 mm) mit Dichlormethan chromatographiert.

Zunächst wurde **6d** vom Schmp. 107°C (aus Petrolether 60–90°C) (Lit.<sup>13)</sup> 99–100°C eluiert (Ausb. 0.72 g, 59%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.90 (s, CH<sub>3</sub>). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (log ε): 206 (3.77), 246 (4.13), 275 nm (3.19).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S (130.2) Ber. C 27.68 H 4.64 N 43.05 S 24.63  
 Gef. C 27.77 H 4.57 N 42.96 S 24.51  
 Molmasse 139.5 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

Die zweite isolierte Verbindung wurde durch IR-Vergleich als 1-Methyl-2-tetrazolin-5-thion (**6d**, 4-H statt 4-CH<sub>3</sub>)<sup>5)</sup> identifiziert.

3. (1-Methyl-5-thioxo-2-tetrazolin-4-yl)-(1-methyl-5-tetrazolythio)essigsäure-ethylester (**3d**): 4.6 g (20 mmol) Disulfid **1b** versetzte man unter Rühren langsam mit 8.7 g (70 mmol) frisch destilliertem Diazoessigester (**2b**)<sup>19)</sup>, wobei schon bei Raumtemp. Gasentwicklung beobachtet wurde. Innerhalb von 5 h erwärmte man dann langsam auf 80°C<sup>20)</sup>. Zur resultierenden Lösung gab man nach dem Abkühlen wenig Methanol und viel Petrolether (60–90°C), schüttelte, saugte den resultierenden Niederschlag ab, wusch ihn mit Ether und kristallisierte aus Ethanol um. Das farblose **3d** schmolz bei 94°C; Ausb. 2.0 g (41%).

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.23 (t, J = 7 Hz, 3 H, C–CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3 H, N–CH<sub>3</sub>), 4.08 (s, 3 H, N–CH<sub>3</sub>), 4.31 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.46 (s, 1 H, C–H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 13.7 (q), 34.4 (q), 34.6 (q), 63.0 (d)<sup>21)</sup>, 63.8 (t), 149.0 (s), 162.7 (s), 163.5 (s).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 30.37 H 3.82 N 35.41 S 20.27  
 Gef. C 30.26 H 4.31 N 35.39 S 20.32  
 Molmasse 326.5 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

Die Mutterlaugen von **3d** wurden nicht untersucht.

<sup>19)</sup> Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, W. de Gruyter und Co., Berlin 1952.

<sup>20)</sup> Da bei der analogen Darstellung von **3c** über eine heftige Verpuffung berichtet wurde<sup>5)</sup>, führte man alle Ansätze mit **2b** hinter einer Sicherheitsscheibe durch.

<sup>21)</sup> Die Methinprotonen von **3c** und **3d** zeigen auch im voll entkoppelten Spektrum eine schwache Dublettaufspaltung, deren Ursache zur Zeit geprüft wird.