

## Synthese und Photolyse von 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-onen und -thionen: Neue Wege zu Diaziridinonen und Carbodiimiden<sup>1)</sup>

Helmut Quast\* und Lothar Bieber

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 2. Februar 1981

Durch regioselektive Alkylierung des 1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-ons (**7**) erhält man die 1,4-Dialkyltetrazolone **8b** und **c**. Der elektronenstoßinduzierte Zerfall des bekannten, einfachsten Tetrazolons **8a** verläuft im Sinne einer [3 + 2]Cycloeliminierung in Methylazid und Methylisocyanat. Die Photolyse der Tetrazolone **8** in Acetonitril oder Pentan ergibt unter Stickstoffabspaltung 1,2-Dialkyldiaziridinone **24**, von denen **24c** in reiner Form isoliert wird. Besonders reaktive Alkylierungsmittel wie Fluorsulfonsäure-methylester, Trimethyloxonium-tetrafluorborat oder *tert*-Butylalkohol/Tetrafluoroborsäure in Ether alkylieren 1-Methyl-5-(methylthio)-1*H*-tetrazol (**9a**) bevorzugt an N-3, Dimethylsulfat reagiert zu etwa gleichen Teilen mit N-3 oder N-4. In der so erhaltenen Mischung der Salze **10a** und **11a** wird nur **11a** durch Triethylamin in Acetonitril am Schwefel entmethylt, wobei das leicht abtrennbare Tetrazolthion **5a** entsteht. 1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-thion (**18b**) wird durch Diazomethan überwiegend am Schwefel, durch 2-Diazopropan aber in ungefähr gleichem Umfang am Schwefel oder an N-4 zum Tetrazolthion **5c** alkyliert. Neben den durch [3 + 2]Cycloeliminierung in Methylazid und Methylisothiocyanat entstandenen Fragment-Ionen beobachtet man beim elektronenstoßinduzierten Zerfall des einfachsten Tetrazolthions **5a** auch Ionen, die sich auf eine Stickstoffabspaltung von dem Molekül-Ion zurückführen lassen. Die Photolyse der Tetrazolthione **5** in Alkanen oder Acetonitril bei +20 bis -40°C spaltet Stickstoff ab und ergibt hohe Ausbeuten an Carbodiimiden **30** und Schwefel.

### Synthesis and Photolysis of 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-ones and -thiones.

#### A Novel Approach to Diaziridinones and Carbodiimides<sup>1)</sup>

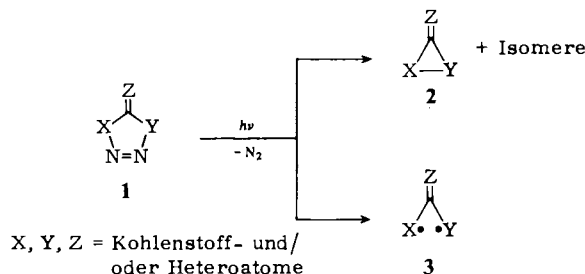
The regioselective alkylation of the 1-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-one (**7**) produced the 1,4-dialkyltetrazolones **8b** and **c**. The electron impact induced decomposition of the known, most simple tetrazolone **8a** proceeded via a [3 + 2]cycloelimination into methyl azide and methyl isocyanate. On photolysis in acetonitrile or pentane, the tetrazolones **8** lost nitrogen and formed 1,2-dialkyldiaziridinones **24**, of which **24c** was isolated in pure form. Very reactive alkylating reagents, e. g. methyl fluorosulfonate, trimethyloxonium tetrafluoroborate, or *tert*-butyl alcohol/tetrafluoroboric acid in ether, preferentially alkylated N-3 of 1-methyl-5-(methylthio)-1*H*-tetrazole (**9a**); dimethyl sulfate reacted almost equally at N-3 or N-4. In the mixture of the salts **10a** and **11a** obtained in this way, only **11a** was demethylated at the sulfur atom by triethylamine in acetonitrile affording the easily separable tetrazolethione **5a**. Diazomethane methylated 1-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazole-5-thione (**18b**) predominantly at the sulfur atom. In contrast, 2-diazopropane gave approximately equal fractions of *S*-alkylation and *N*-4-alkylation producing the tetrazolethione **5c**. Besides fragment ions resulting from [3 + 2]cycloelimination products, in

the electron impact induced decomposition of the most simple tetrazolethione **5a**, ions were observed which correspond to loss of nitrogen from the molecular ion. On photolysis in alkanes or acetonitrile in the temperature range between +20 and -40°C the tetrazolethiones lost nitrogen furnishing high yields of sulfur and the carbodiimides **30**.

Die photochemische Abspaltung von Stickstoff oder anderen stabilen Fragmenten aus cyclischen Azoverbindungen bzw. anderen Ringverbindungen (Photo-Extrusion)<sup>2)</sup> dient zur Synthese energiereicher, gespannter Moleküle<sup>3)</sup> und zur Erzeugung instabiler Spezies wie Trimethylen-Diradikale<sup>4)</sup>, Trimethylenmethan-Diradikale<sup>5)</sup> und Trisimino-methan-Diradikale<sup>6)</sup>. Die besonderen Vorteile der Photo-Extrusion liegen dabei in der Bildung stabiler, gasförmiger Nebenprodukte und in dem sehr „sauberen“ und meistens selektiven „Reagenz“ ( $h\nu$ ), das in völlig inerten Medien verwendet werden kann und meistens auch bei tiefer Temperatur erfolgreich ist.

Methylencyclopropane und Heteromethylencyclopropane **2** zählen mit einer Spannung von ca. 170 kJ/mol<sup>3b)</sup> zu den stark gespannten Molekülen. Deswegen sind Heteromethylencyclopropane **2** hochreaktive Verbindungen mit vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten und können meist nur in Anwesenheit großer, abschirmender Alkylgruppen isoliert werden<sup>7,8)</sup>.

Um das bekannte Spektrum der Heteromethylencyclopropane **2** durch solche mit kleinen Substituenten zu erweitern und noch ganz unbekannte Systeme zu erschließen, haben wir mit einer systematischen Studie der Photo-Extrusion von Stickstoff aus Azoverbindungen vom Typ **1** begonnen<sup>9,10)</sup>. Ein zweites Ziel war dabei die photochemische Erzeugung und spektroskopische Beobachtung von Heterotrimethylenmethan-Diradikalen **3** in einer inerten Matrix bei tiefer Temperatur<sup>6)</sup>. Wir teilen hier die Synthese und Photolyse einiger 1,4-disubstituierter Tetrazolone **8** und -thione **5** mit. Da Arylsubstituenten und Substituenten mit Kohlenstoff- oder Heterodoppelbindungen Komplikationen durch Beteiligung am photochemischen Prozeß und den Folgereaktionen bewirken können, haben wir zunächst gesättigte Alkylgruppen als Substituenten der Tetrazolone **8** und -thione **5** gewählt. Um sterische Effekte beobachten zu können, sollte die Raumerfüllung der Substituenten möglichst stark variieren.

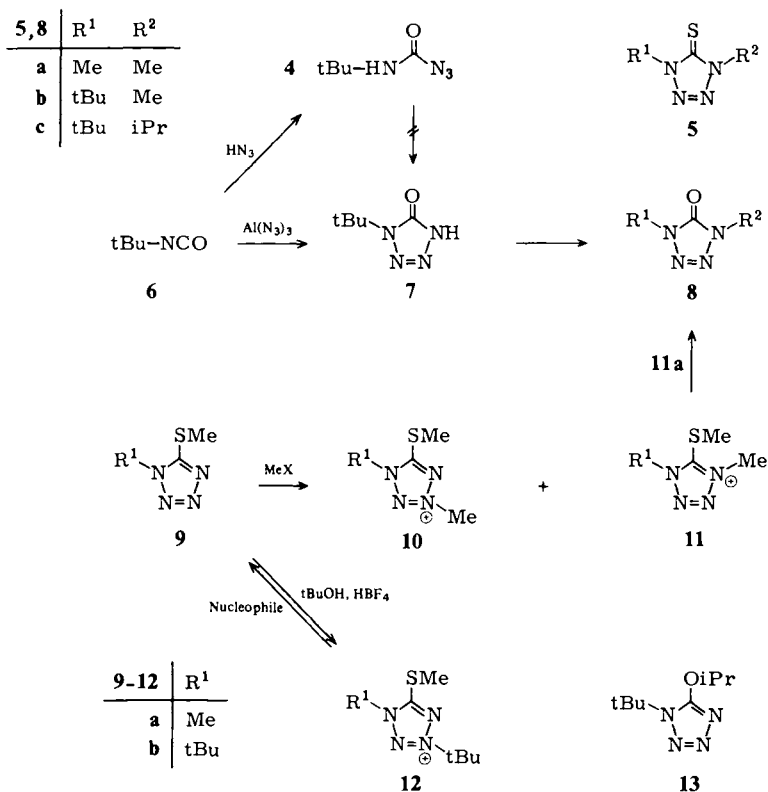


### Synthese von 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-onen

Unter den zahlreichen 1,4-disubstituierten Tetrazolonen **8**<sup>11-17)</sup> finden sich nur wenige mit zwei gesättigten Alkylsubstituenten<sup>12-16)</sup>. 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-one **8** erhält man allgemein durch Alkylierung<sup>18)</sup> von 1-Alkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-onen<sup>12,13)</sup>, die aus

Isocyanaten und Aluminiumazid<sup>12,13</sup>) oder durch [3+2]Cycloaddition von Alkylaziden und Chlorsulfonylisocyanat und anschließende reduktive Abspaltung der Chlorsulfonylgruppe<sup>19</sup>) leicht zugänglich sind. **8a** entstand außerdem durch Hydrolyse des Quartärsalzes **11a**<sup>14a)</sup> und von Derivaten des 1,4-Dihydro-5-imino-1,4-dimethyl-5*H*-tetrazols<sup>14b)</sup> und auf einem nicht verallgemeinerungsfähigen Weg durch Ringschluß eines Tetrazen-Derivats<sup>15)</sup>.

Schema 1



Während aus *tert*-Butylisocyanat (**6**) und Stickstoffwasserstoffsäure *N-tert*-Butylcarbamoylazid (**4**) entstand, erhielten wir aus **6** und Aluminiumazid glatt das Tetrazolon **7**. **4** ähnelte in seinen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften dem *N*-Butylcarbamoylazid<sup>20)</sup>. Im Gegensatz zu Iminoaziden<sup>21)</sup> schließt **4** wie auch andere Acylazide<sup>22)</sup> nicht den Ring zum Tetrazolon **7**. Das aus **7** und Kaliumcarbonat gebildete ambidente Anion ließ sich regioselectiv mit Dimethylsulfat zu **8b** methylieren. Dagegen entstand bei der Umsetzung von **7** mit 2-Diazopropan ein Gemisch aus **8c** und **13** im Verhältnis 83:17, aus dem sich jedoch **8c** leicht durch Destillation und Kristallisation abtrennen ließ. Auch bei der Reaktion von 1,4-Dihydro-1-methyl-5*H*-tetrazol-5-on mit Diazomethan wurde in geringem Umfang *O*-Alkylierung neben überwiegender *N*-Alkylierung zu **8a** beobachtet<sup>12)</sup>.

Bei der Quartärisierung des Tetrazols **9a** fanden wir im Widerspruch zu Literaturangaben<sup>14a)</sup> neben der gewünschten Vorstufe für **8a**, nämlich **11a**, erhebliche Mengen des 1,3-Dimethyltetrazoliumsalzes **10a**. Bei 1,5-disubstituierten Tetrazolen ist grundsätzlich mit ambidentem Verhalten zu rechnen<sup>23)</sup>, was aber, besonders in der älteren Literatur, meistens übersehen worden ist<sup>24)</sup>. Wegen der Schlüsselstellung der 1,4-Dialkyltetrazoliumsalze mit guten Abgangsgruppen in 5-Stellung für die Synthese von Tetrazolen **8**, Tetrazolthionen **5** und 5-Aminotetrazoliumsalzen<sup>9)</sup> untersuchten wir den Einfluß von Alkylierungsmittel und Reaktionsbedingungen auf das Verhältnis von *N*-3- zu *N*-4-Alkylierung einiger 1,5-disubstituierter Tetrazole **9** und **14**.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis bei der Quartärisierung des Tetrazols **9a** unter verschiedenen Bedingungen

Reagenz MeX	Solvens	Reaktions- temp. [°C]	Dauer [h]	<b>11a</b> : <b>10a</b>
MeOTos	—	100–120	0.5	47:53
(MeO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	—	100–120	0.5	49:51
(MeO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Toluol	110 <sup>a)</sup>	2	40:60
Me <sub>3</sub> O <sup>⊕</sup> BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	1,2-Dichlorethan	25	15	30:70
MeOSO <sub>2</sub> F	Dichlormethan	–25 bis +25	2.5	17:83

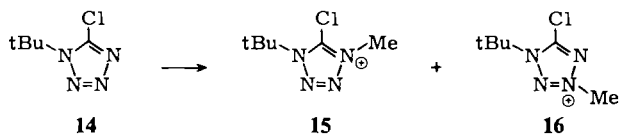
a) Unter Rückfluß.

Reaktivere Methylierungsmittel bevorzugen danach den Angriff an *N*-3 des Tetrazols **9a** (Tab. 1). Durch fraktionierende Kristallisation der explosiven Perchlorate oder (bevorzugt) der ungefährlichen Tetrafluorborate gelingt es aber, das symmetrische Tetrazoliumsalz **11a** rein zu erhalten, dessen Hydrolyse glatt das Tetrazolon **8a** ergibt.

Wie bei der Quartärisierung anderer 2-Alkylthio-*N*-heterocyclen<sup>25)</sup> beobachtet man auch im Falle von **9a** teilweise Vertauschung der Alkylgruppen. Quartärisierung von **9a** mit *p*-Toluolsulfonsäure-[D<sub>3</sub>]methylester und nachfolgende Entmethylierung mit Triethylamin in Acetonitril (siehe unten) ergab nämlich ein Produkt, das nur zu 70% aus dem erwarteten, markierten Tetrazolthion [D<sub>3</sub>]-**5a** bestand, dafür aber 30% der nichtmarkierten Verbindung **5a** enthielt.

Bei Versuchen, das 1-*tert*-Butyltetrazol **9b** mit Dimethylsulfat zu quartärisieren, trat Zersetzung ein. Mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 1,2-Dichlorethan entstanden nur 3% **11b** neben 97% **10b**. Offenbar bevorzugt die Methylthiogruppe von **9b** wegen der 1-*tert*-Butylgruppe Konformationen, in denen der Angriff des Reagenz an *N*-4 sterisch gehindert wird. Bei der *tert*-Butylierung der Tetrazole **9** mit *tert*-Butylalkohol und Tetrafluoroborsäure<sup>26)</sup> wurden nur noch die 1,3-Dialkyltetrazoliumsalze **12** gebildet, deren 3-*tert*-Butylgruppe durch Nucleophile wie Azid-, Iodid-, Hydroxylionen und Wasser leicht wieder abgespalten wurde (Schema 1).

Das aus *tert*-Butylisocyanidchlorid<sup>27)</sup> und Natriumazid<sup>28)</sup> zugängliche 5-Chlor-tetrazol **14** ließ sich mit Dimethylsulfat oder *p*-Toluolsulfonsäure-methylester nicht mehr alkylieren. Vielmehr trat bei höherer Temperatur Zersetzung ein. Mit Fluorsulfonsäure-methylester in [D]Chloroform erhielt man die beiden Salze **15** und **16** im Verhältnis 2:1.

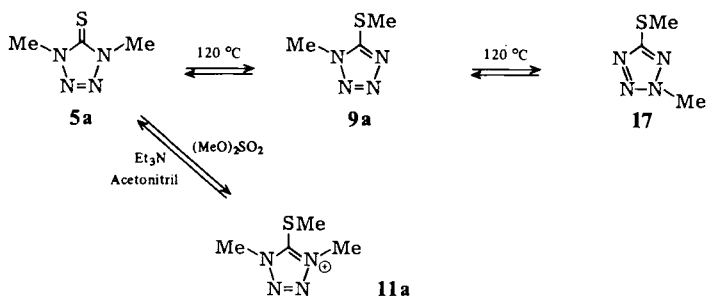


In Verbindung mit früheren Ergebnissen<sup>23)</sup> zeigen diese Versuche, daß bei der Alkylierung 1,5-disubstituierter Tetrazole unabhängig von der Natur des 5-Substituenten fast stets ambidenten Verhalten anzutreffen ist, das durch das Alkylierungsreagenz und sterische Faktoren in gewissem Umfang beeinflusst werden kann.

### Synthese von 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-thionen

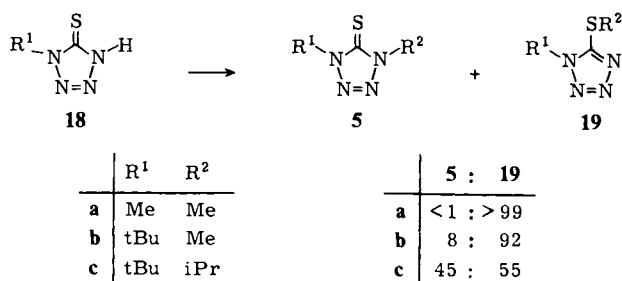
Zu Beginn dieser Arbeit waren keine 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-thione **5**, sondern nur Tetrazolthione mit Aryl- und Acylgruppen bekannt<sup>29)</sup>. Inzwischen wurde **5a** auf einem theoretisch interessanten, mehrstufigen Weg dargestellt<sup>30)</sup>. 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-thion erhielt man aus dem entsprechenden Tetrazolon mit Diphosphorpentasulfid in siedendem Toluol<sup>31)</sup>.

Da 2-Methylthio-*N*-heterocyclen z. B. unter Iodid-Ionen-Katalyse in *N*-Methylthioxoheterocyclen umgelagert werden können<sup>32)</sup>, erhitzen wir **9a** mit einer Spur Methyljodid im Einschlußrohr auf 120 °C. Dabei trat in 7 Stunden offenbar nur Äquilibrierung zu einem Isomerenmisch aus dem gesuchten **5a**, **9a** und **17** im Verhältnis 25:64:11 ein, das sich auch in weiteren 33 Stunden bei 120 °C nicht änderte. Erfolgreicher verliefen Versuche zur selektiven Entmethylierung des Schwefels des Quartärsalzes **11a**. Dazu wurde das bei der Quartärisierung von **9a** mit Dimethylsulfat anfallende Gemisch aus **10a** und **11a** mit der dem Anteil an **11a** entsprechenden Menge Triethylamin in Acetonitril behandelt, wobei nach drei Tagen **11a** vollständig zu **5a** entmethyliert war, das leicht von **10a** abgetrennt werden konnte. Da **5a** sich glatt zu **11a** quartärisieren ließ, ergab sich für die Reindarstellung von **11a** auf diese Weise eine bequeme Alternative zur fraktionierenden Kristallisation der isomeren Quartärsalze **10a** und **11a**.



Wegen der überragenden Nucleophilie des Schwefels werden die im basischen Medium vorliegenden Anionen der 1-Alkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazolthione **18** durch Alkylierungsmittel nur am Schwefel angegriffen. Auch das weniger selektive Diazomethan<sup>12)</sup> reagierte mit **18a** ausschließlich unter Methylierung am Schwefel zu **19a** = **9a**. Dagegen beobachtete man bei der Umsetzung des vergleichbaren 2,4-Dihydro-2,5-dimethyl-

3*H*-1,2,4-triazol-3-thions mit Diazomethan in Dioxan fast soviel *N*-4-Methylierung wie *S*-Methylierung<sup>33)</sup>. Der sterische Effekt der *tert*-Butylgruppe an *N*-1 von **18b** bewirkte bei der Reaktion mit Diazomethan bereits zu einem kleinen Teil Alkylierung von *N*-4, die bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren 2-Diazopropane ein präparativ sinnvolles Ausmaß annahm. So erhielt man aus **18b** unmittelbar **5c**, das sich von dem schwerer flüchtigen **19c** abtrennen ließ. Die Konstitutionen aller neuen Verbindungen wurden spektroskopisch gesichert, wobei die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 3) für die Kontrolle von Reaktionsabläufen und die Identifizierung von Isomeren besonders nützlich waren. Dabei bestätigten sich die von anderen Tetrazolen her bekannten Trends<sup>34)</sup>.



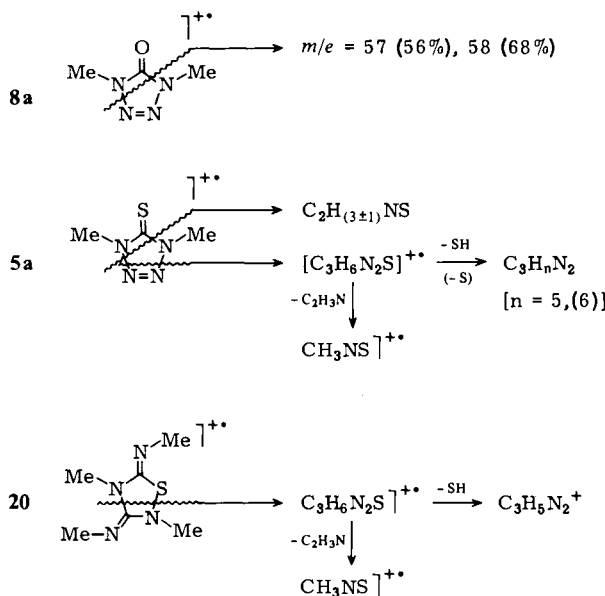
### Elektronenstoßinduzierter Zerfall von 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-onen **8** und -thionen **5**

Wiederholt wurden Analogien zwischen dem elektronenstoßinduzierten Zerfall und thermischen oder photochemischen Reaktionen diskutiert<sup>35)</sup>. Im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Tetrazolen **8** und **5** war der Befund von besonderem Interesse, daß 1,3-Cyclobutandione, deren Photolyse unter anderem Cyclopropanone ergibt<sup>10)</sup>, eine deutliche Parallelität zwischen photochemischem und elektronenstoßinduziertem Zerfall zeigen<sup>35b)</sup>. Das gleiche gilt für Azetidin-2,4-dione<sup>35c)</sup>, nicht aber für 1,3-Diazetidin-2,4-dione<sup>35d)</sup>. Wir untersuchten daher auch den Zerfall der Tetrazolone **8** und -thione **5** im Massenspektrometer. Zwar waren Massenspektren von anderen Tetrazolonen<sup>13,17)</sup> schon gemessen worden, doch sollte gerade das einfachste Tetrazolon **8a** die für das System *charakteristischen* Zerfallswege aufzeigen.

Tetrazolone mit Arylresten oder ungesättigten Substituenten zerfallen überwiegend im Sinne einer [3 + 2]Cycloeliminierung in Isocyanat und Azid<sup>13,17)</sup>. Verlust von Stickstoff wurde nicht beobachtet. An den primären Zerfallswegen von 1-Butyltetrazolonen ist die Butylgruppe beteiligt<sup>13)</sup>. Sie sind daher *nicht* charakteristisch für das Tetrazolonsystem. Das gleiche fanden wir bei den 1-*tert*-Butyltetrazolonen **8b**, **c** und **7**, deren Molekül-Ionen zuerst C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> abspalten. Daneben trat stets ein Ion mit *m/e* = 84 auf, das (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN<sub>3</sub> oder, wahrscheinlicher, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CNCO entspricht. Überraschend ist die hohe thermische Stabilität des einfachsten Tetrazolons **8a**, das sich noch nicht einmal oberhalb 300 °C zersetzte<sup>15)</sup>. Sie spiegelte sich auch in seinem Massenspektrum wider, in dem das Molekül-Ion den Basispeak ausmachte. Die einzigen größeren Fragment-Ionen besaßen die Massenzahlen *m/e* = 57 (56%) und 58 (68%). Somit zerfällt auch das einfachste Tetrazolon (**8a**) im Massenspektrometer im Sinne einer [3 + 2]Cycloeliminierung in Isocyanat und Azid. Bei keinem der untersuchten Tetrazolone **7** und **8** wurde Stickstoff vom Molekül-Ion abgespalten.

Auf zwei Wegen zerfiel das Tetrazolthion **5a**, dessen Fragmentierungsschema durch Einbeziehung des in einer Methylgruppe markierten [ $D_3$ ]-**5a** gestützt wurde. Auch hier bildete das Molekül-Ion den Basispeak. Die Ionen der Zusammensetzung  $C_2H_{(3\pm 1)}NS$  ( $m/e = 72, 73, 74$ ) sprachen für einen Zerfall entsprechend einer [3 + 2]Cycloeliminierung in Methylazid und Methylisothiocyanat. Daneben traten Fragmente der Zusammensetzung  $C_3H_nN_2$  ( $n = 5, 6$ ;  $m/e = 69, 70$ ) und  $CH_3NS$  ( $m/e = 61$ ) auf, die sich von dem hypothetischen Fragment  $C_3H_6N_2S$  ableiten lassen, das durch Stickstoffabspaltung aus **5a** entsteht. Ein Ion dieser Zusammensetzung, das auf die gleiche Weise weiter zerfiel, wurde bereits im Massenspektrum des 1,2,4-Thiadiazol-Derivats **20** beobachtet<sup>36)</sup>. Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall des Tetrazolthions **5c** dominiert wie im Falle der *tert*-Butyltetrazolone **7** und **8b, c** die Abspaltung der Alkylreste. Der [3 + 2]Cycloeliminierung in Isothiocyanat und Azid entsprechende Fragmente fehlen. Ein Bruchstück mit  $m/e = 139$  entsteht durch Verlust von  $N_2$  und SH aus dem Molekül-Ion.

Schema 2

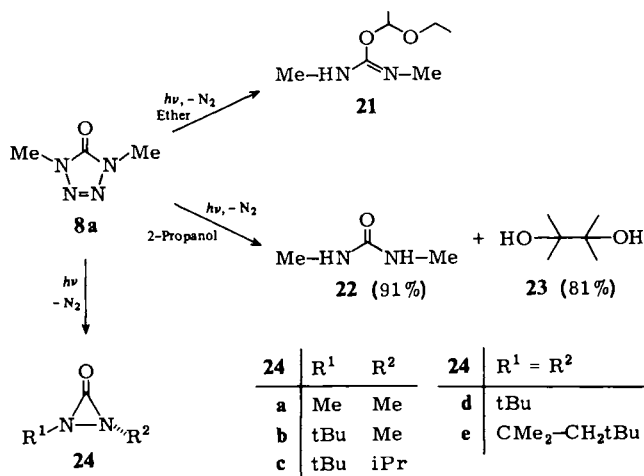


Diese Ergebnisse zeigen unter anderem, daß Aussagen über die für das System charakteristischen Zerfallswege tatsächlich nur mit den einfachsten Vertretern zu erhalten sind und zweitens, daß die Tetrazole **8** und **5** *nicht* wie die 1,3-Cyclobutandione<sup>35b)</sup> und Azetidin-2,4-dione<sup>35c)</sup> eine Parallelität zwischen elektronenstoßinduziertem und photochemischem Zerfall aufweisen.

### Photolyse der Tetrazolone **8**

Die bisherigen Untersuchungen der Photochemie von Tetrazolonen hatten wenig ermutigende Ergebnisse. 1-Alkyltetrazolone waren stabil gegenüber Belichtung<sup>19)</sup>. Die

ungefilterte Bestrahlung des Tetrazolons **8a** mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe<sup>37)</sup> lieferte Produkte unter Mitwirkung des Lösungsmittels, wobei die UV-spektroskopisch verfolgte Geschwindigkeit des photochemischen Zerfalls von **8a** in der Reihenfolge der Lösungsmittel Diethylether < Tetrahydrofuran < Wasser, Ethanol, 2-Propanol anstieg<sup>15)</sup>. In Diethylether entstanden 51 % Isoharnstoff **21**, in 2-Propanol bildete sich in hoher Ausbeute *N,N'*-Dimethylharnstoff (**22**) und 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (**23**). Während die thermisch labilen Produktgemische in Ethanol oder Wasser nicht weiter charakterisiert wurden, konnte eine Isoharnstoffstruktur auch für das aus **8a** in Tetrahydrofuran gebildete Produkt gesichert werden. Hinweise auf das Auftreten des Diaziridinons **24a** wurden nicht erhalten<sup>15)</sup>. Die Produkte **21**, **22** und **23** sind ein sicheres Indiz für das Auftreten von Radikalen, die wahrscheinlich aus triplett-angeregten Photoprodukten entstanden<sup>39)</sup>. Angesichts dieser Ergebnisse und der zu erwartenden Empfindlichkeit des Diaziridinons **24a** gegenüber hydroxylhaltigen Lösungsmitteln schieden die Photolysebedingungen von *Wadsworth*<sup>15)</sup> für eine Suche nach anderen Photoprodukten der Tetrazolone **8** aus. Die wenig charakteristischen UV-Spektren von **8a** und der anderen Tetrazolone sowie des 1,2-Di-*tert*-butyldiaziridin-3-ons (**24d**), das oberhalb 200 nm nur Endabsorption zeigt<sup>40)</sup>, legten ferner eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Photolyse der Tetrazolone **8** nahe.



Da unsere Suche nach neuen Photolyseprodukten der Tetrazolone **8** in erster Linie Diaziridinonen **24** galt, war deren Photochemie hier von besonderem Interesse. Beim Bestrahlen in Cyclohexan mit Licht einer Wellenlänge von über 230 nm erwies sich das Diaziridinon **24d**<sup>40)</sup> als praktisch völlig stabil<sup>35d)</sup>. Nur Spuren *tert*-Butylisocyanat (**6**) und als dessen Folgeprodukt Di-*tert*-butylharnstoff waren nach 20 Stunden nachweisbar<sup>35d)</sup>. Wir belichteten **24d** unter den gleichen Bedingungen wie die Tetrazolone **8**. Bei Bestrahlung mit einer Corex-gefilterten<sup>41)</sup> Quecksilber-Mitteldrucklampe<sup>37)</sup> in -40 °C kaltem [D<sub>3</sub>]Acetonitril nahm **24d** in 48 Stunden um 20% ab, ohne daß dabei neu entstandene Photoprodukte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar gewesen wären. Viel-



leicht zerfiel **24d** dabei wie Aziridinone<sup>42)</sup> im Sinne einer [2 + 1]Cycloeliminierung langsam in Kohlenmonoxid und 1,2-Di-*tert*-butyldiazen, das rasch weiter photolysiert<sup>2a)</sup> wurde.

Wegen seiner Photostabilität und seines auch bei tiefer Temperatur guten Lösungsvermögens benutzten wir [D<sub>3</sub>]Acetonitril als Solvens. Belichtete man darin **8a** bei -40°C in einem entgasten und abgeschmolzenen NMR-Rohr (Quecksilber-Mitteldrucklampe<sup>37)</sup>, Corex-Filter<sup>41)</sup>), war nur ein Photoprodukt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar, dessen spektroskopische Daten an der Diaziridinonstruktur **24a** keinen Zweifel ließen (Tab. 2). **24a** war selbst etwas photolabil, wie seine Abnahme gegen Ende des Versuchs zeigte, blieb aber ohne Belichtung bei -20°C tagelang unverändert. **8b** zeigte das gleiche photochemische Verhalten wie **8a** (Tab. 2).

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an Diaziridinonen **24** bei der Photolyse der Tetrazolone **8** sowie IR- und <sup>1</sup>H-NMR-a) spektroskopische Daten der Diaziridinone **24**

Verb.	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz [%]	Ausb. an <b>24</b> [%]	IR [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> C=O
<b>8a</b>	CD <sub>3</sub> CN	-40	20	45	53 <sup>c)</sup>	<b>24a</b> 1883
		-40	60	65	39 <sup>c)</sup>	
<b>8b</b>	CD <sub>3</sub> CN Pentan	-40	60	39	35 <sup>c)</sup>	<b>24b</b> 1870 1960 (m), 1878 (s)
		10-15				
<b>8c</b>	Pentan	10-15	2.5	98	42 <sup>e)</sup>	<b>24c</b> 1912 (m), 1884 (s) 1853 (m)

a) <sup>1</sup>H-NMR: **24a** (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.98. - **24b** (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.19 (tBu), 2.94 (Me)<sup>d)</sup>. - **24c** (-26°C, [D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 0.98 (d, J = 6.3 Hz, Me), 1.04 (d, J = 6.3 Hz, Me), 1.07 (tBu), 2.78 (sept, J = 6.3 Hz, 1H). - <sup>b)</sup> In den angegebenen Lösungsmitteln. - <sup>c)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt mit TMS als Standard. - <sup>d)</sup> Ein Singulett geringer Intensität bei 1.35 ppm stammt von einem nicht identifizierten Produkt. - <sup>e)</sup> Im präparativen Versuch nach Destillation.

Ohne Filter lagen die Ausbeuten an Diaziridinon **24a** bzw. **b** erheblich niedriger. Ferner traten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Signale nicht identifizierter Produkte auf. In Einklang mit der begrenzten Photostabilität von **24d** handelt es sich dabei wahrscheinlich nicht um Nebenprodukte der Photolyse von **8**, sondern um Photolyseprodukte von **24a** bzw. **b**. Wie sich leicht IR-spektroskopisch verfolgen ließ, gelang in Pentan bei 20°C die photochemische Darstellung von **24b** aus dem Tetrazolon **8b** auch im präparativen Maßstab, doch zersetzte sich **24b** bei der Aufbereitung. Als wesentlich stabiler erwies sich **24c**, das unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt und in reiner Form isoliert werden konnte (Tab. 2). Seine Konstitution bewiesen IR- (Abb. 1), <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum.

Die IR-Spektren der Diaziridinone **24** (siehe zum Beispiel Abb. 1) zeigten bei 1900 cm<sup>-1</sup> ein ganz charakteristisches Bandensystem, das von der C=O-Schwingung herührt. Die hohe Frequenz läßt sich auf die starke kinetische Kopplung der C=O-Schwingung mit der symmetrischen Ringschwingung als Folge des großen Winkels zwischen C=O-Bindung und C-N-Ringbindung zurückführen<sup>43)</sup>.

Wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24e**<sup>40)</sup> war auch das von **24c** temperaturabhängig. Bei -26°C in [D<sub>8</sub>]Toluol gaben die diastereotopen Methylgruppen der Isopropylgrup-

pe zwei um 4.4 Hz (bei 60 MHz) voneinander getrennte Dubletts ( $^3J = 6.3$  Hz), die bei  $-6^\circ\text{C}$  koaleszierten und bei  $32^\circ\text{C}$  als ein Dublett erschienen. Das läßt sich auf die Inversion der beiden Stickstoffatome von **24c** zurückführen, die bei höherer Temperatur rasch bezüglich der  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala verläuft. Die für **24c** errechnete Inversionsbarriere<sup>44)</sup> ist mit  $\Delta G_{267}^\ddagger = 60$  kJ/mol annähernd so groß wie die Inversionsbarriere von **24e** ( $\Delta G_{312}^\ddagger = 69.5$  kJ/mol)<sup>40)</sup>.

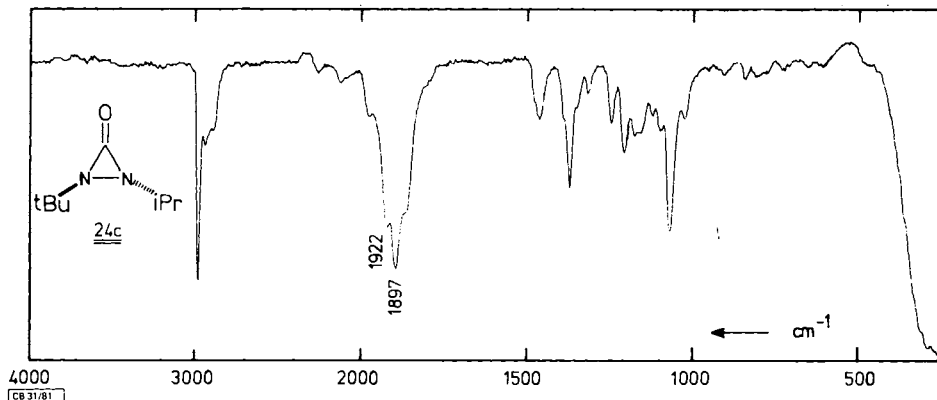


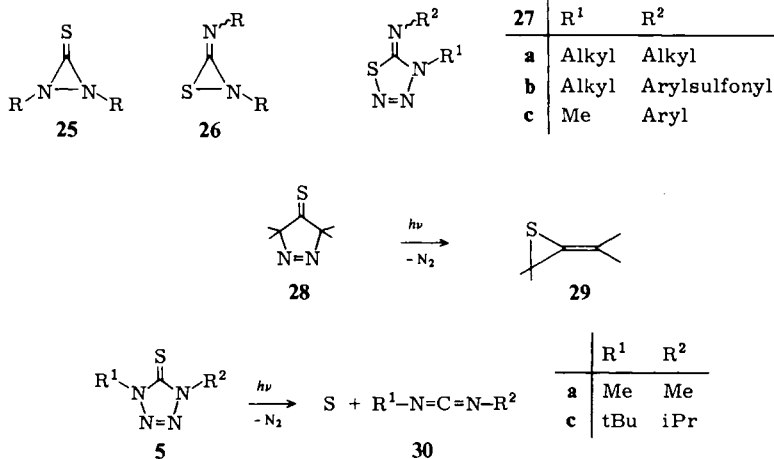
Abb. 1. IR-Spektrum des Diaziridins **24c** in der Gasphase, aufgenommen in einer KBr-Gasküvette mit 10 cm Schichtdicke

Die Suche nach möglichen Triplett-Diradikalen bei der Matrixphotolyse von **8a** blieb vergeblich. Belichtete man **8a** in einer Perfluormethylcyclohexan- oder Hexafluorbenzolmatrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einem ESR-Spektrometer, ließen sich nur Monoradikale, aber keine Triplett-Spezies nachweisen<sup>6)</sup>.

Durch die Photolyse von Tetrazolonen **8** sind erstmals Diaziridinone **24** mit anderen als tertiären Alkylsubstituenten, sogar das einfachste alkylsubstituierte Diaziridinon **24a**, leicht zu erzeugen.

### Photolyse von 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-thionen

Die bisher vergebliche Suche nach Diaziridinthionen **25** und ihren Isomeren, den Iminothiaziridinen **26**, begann bereits vor zehn Jahren<sup>45)</sup>. Als potentielle Vorstufen für **25** bzw. **26** wurden damals Imino-1,2,3,4-thiatriazoline **27** in Betracht gezogen. Die thermisch labilen Alkylimino-1,2,3,4-thiatriazoline **27a** zerfallen bereits ab  $40 - 60^\circ\text{C}$  in Stickstoff, Schwefel und Carbodiimid, wobei die Zersetzungstemperatur von der Reinheit der Proben abhängt<sup>46)</sup>. Arylsulfonylimino-1,2,3,4-thiatriazoline **27b** sind thermisch nicht wesentlich stabiler als **27a**. Sie zerfallen bei  $45 - 80^\circ\text{C}$  in gleicher Weise in Stickstoff, Schwefel und Arylsulfonylcarbodiimide<sup>47a)</sup>. In Gegenwart zahlreicher ungesättigter Verbindungen erhält man jedoch ohne Verlust des Schwefels aus **27b** Produkte, die durch Abfangen einer instabilen, strukturell ungeklärten Zwischenstufe in einer [3 + 2]Cycloaddition entstanden sein sollen<sup>45, 47)</sup>. Die Photolyse der Arylimino-1,2,3,4-thiatriazoline **27c** wurde ohne nähere Angaben erwähnt<sup>45)</sup>. Versuche, aus dem Diaziridinon **24d** das entsprechende Thion **25** zu gewinnen, waren gescheitert<sup>48)</sup>. Im Hinblick auf diese Fehlschläge gewinnt die Photolyse der 1,4-Dialkyltetrazolthione **5** Interesse, da dabei tiefe Temperaturen eingehalten werden können. Die Photolyse des ähnlichen Pyrazolinthions **28** führte nämlich zu dem Methylenthiran **29**<sup>49)</sup>.



Das Tetrazolthion **5a** absorbiert deutlich längerwellig als das entsprechende Tetrazol-**8a**. Belichtete man **5a** in [D<sub>12</sub>]Cyclohexan oder [D<sub>3</sub>]Acetonitril ohne Filter mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe<sup>37)</sup>, trübte sich schon nach wenigen Stunden die Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war nur ein Photoprodukt nachweisbar (Singulett bei 2.86 ppm in [D<sub>3</sub>]Acetonitril), dessen charakteristische IR-Absorption bei 2140 cm<sup>-1</sup> für das Vorliegen des Dimethylcarbodiimids (**30a**)<sup>50)</sup> sprach. Die Belichtung von **5a** im präparativen Maßstab bei -20°C in Acetonitril ergab nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure 87% Schwefel und 72% *N,N'*-Dimethylharnstoff, was die Carbodiimid-Struktur des Photoprodukts von **5a** bewies.

Auch durch Photolyse von **5a** bei -40°C in [D<sub>3</sub>]Acetonitril und Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bei gleicher Temperatur ließ sich kein anderes Photoprodukt als das Carbodiimid **30a** nachweisen. Seine Ausbeute betrug dabei 95–98% bei 10% Umsatz. Da große Alkylgruppen die Stabilität von Heteromethylencyclopropanen im allgemeinen erhöhen<sup>7,8)</sup>, photolysierten wir das Tetrazolthion **5c** in [D<sub>3</sub>]Acetonitril bei -40°C ohne Filter. Auch dabei entstand ausschließlich und quantitativ Schwefel und das Carbodiimid **30c**, das durch spektroskopischen Vergleich (IR, <sup>1</sup>H-NMR) mit authentischem **30c**<sup>51)</sup> identifiziert wurde.

Um das Carbodiimid **30a** bereits während der Photolyse von **5a** abzufangen, photolysierten wir **5a** in Dioxan/Wasser (88:12) mit 0.3proz. konz. Salzsäure. Dabei entstand jedoch nicht der erwartete *N,N'*-Dimethylharnstoff, vielmehr bildeten sich nicht identifizierte Produkte. Unter diesen Photolysebedingungen war offenbar gar kein Carbodiimid **30a** entstanden.

Die Photolyse der 1,4-Dialkyltetrazolthione **5** führt also zu den gleichen Produkten wie die Thermolyse der Alkylimino-1,2,3,4-thiaziridine **27a**. In beiden Fällen läßt sich über den Verlauf des Zerfalls nur spekulieren, nicht zuletzt deswegen, weil über den abgespaltenen Schwefel nichts bekannt ist<sup>52)</sup>. Es ist aber wahrscheinlich, daß Dialkyldiaziridinthione **25** und ihre Isomeren, die Alkyliminothiaziridine **26**, wenn überhaupt, dann nur flache Minima auf der entsprechenden Potentialfläche darstellen. Disubstituierte Carbodiimide **30** entstehen auch durch Stickstoffabspaltung aus Yliden, die durch Deprotonierung von 1,4-disubstituierten Tetrazoliumsalsen interme-

diär gebildet werden<sup>53</sup>). Die primäre photochemische Schwefelabspaltung aus den Tetrazolthionen **5** könnte zu den gleichen Yliden führen. Dieser Zerfallsweg erscheint aber im Hinblick auf die Photolyse des Pyrazolinthions **28**<sup>49</sup>) weniger wahrscheinlich.

Wie im Falle des Tetrazolons **8a** waren auch bei der Matrixphotolyse des Tetrazolthions **5a** Triplett-Diradikale nicht nachzuweisen. Bei der Bestrahlung von **5a** in einer Perfluormethylcyclohexan- oder Hexafluorbenzolmatrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zeigte das ESR-Spektrum nur das Vorliegen von Monoradikalen an<sup>6</sup>).

Obschon zahlreiche Synthesen für Carbodiimide **30** existieren<sup>54</sup>), dürfte die Photolyse von Tetrazolthionen **5** eine erwägenswerte Alternative darstellen; insbesondere dann, wenn sehr instabile Carbodiimide in einer völlig inerten Umgebung benötigt werden.

Wir danken Herrn Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren und der Fa. *Bayer Aktiengesellschaft* für die Überlassung größerer Mengen Methylisothiocyanat und *tert*-Butylisocyanat. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 157 G der Fa. Perkin-Elmer und IR 20 A der Fa. Beckman, Eichung gegen Polystyrol. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: NMR-Spektrometer A60 und T60 der Fa. Varian. – UV-Spektren: Spektrometer Cary 17 der Fa. Varian. – 70-eV-Massenspektren: Geräte CH7 und SM1-BH der Fa. Varian-MAT. – Gaschromatogramme: Gaschromatograph 1445 der Fa. Varian, Säule: 1/8" × 2 m mit 5% Silicon GE-SE 52 auf Chromosorb W-AW-DMCS (80–100 mesh).

Nachgereinigter Stickstoff wurde über Diphosphorpentoxid getrocknet. Argon wurde über einem BTS Kupfer-Katalysator (BASF) bei 120 °C von Sauerstoffspuren befreit und über Kieselgel, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Diphosphorpentoxid getrocknet. Dioxan, Tetrahydrofuran und Diisopropylether wurden über Lithiumtetrahydridoaluminat unter Stickstoff aus Umlaufapparaturen destilliert, Dichlormethan über Diphosphorpentoxid. [D<sub>3</sub>]Acetonitril wurde über Calciumhydrid, [D<sub>8</sub>]Toluol und [D<sub>12</sub>]Cyclohexan wurden über Lithiumtetrahydridoaluminat getrocknet.

Für die *Photolysen* wurden die deuterierten Lösungsmittel bei 10<sup>-5</sup> Torr in sorgfältig gereinigte und bei 150 °C getrocknete NMR-Rohre einkondensiert, die 3–4mal bei 10<sup>-5</sup> Torr entgast und abgeschmolzen wurden. Die NMR-Rohre wurden unmittelbar am Quarztauschschacht der Lampe in einem Kühlwasserstrom angebracht. Für *Tiefemperaturphotolysen* wurde ein vakuumisolierter Quarztauschschacht in einem durch eine Kühlschlange thermostatisierten Dewargefäß verwendet. Die NMR-Rohre wurden dabei in einem Filterrohr am Tauschschacht befestigt, durch das mit einer Umlaufpumpe die Badflüssigkeit Methanol gepumpt wurde. Photolysen wurden bei 15–20 °C mit einer 450-Watt-<sup>37</sup>) bei –20 und –40 °C mit einer 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe TQ 150 der Fa. Original Hanau Heraeus durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Produktanalyse wurde an dem Spektrometer Varian A60 vorgenommen, dessen Insert bei Tiefemperaturphotolysen vorher auf die Versuchstemperatur abgekühlt worden war. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 5 Integrationen in beiden Richtungen.

*tert*-Butyl(1-methylethyl)carbodiimid (**30c**) wurde aus *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(1-methylethyl)thioharnstoff und Bleioxid in siedendem Wasser<sup>55</sup>) mit 50% Ausbeute hergestellt. Sdp. 44–46 °C/15 Torr (Lit.<sup>51</sup>) 42–43 °C/10 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.18 (d; J = 6.4 Hz), 1.23 (s; tBu), 3.47 (sept.; J = 6.4 Hz).

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einiger 5-substituierter Tetrazole (in [D]Chloroform) und Tetrazoliumsalze (in Ameisensäure). Kopplungskonstanten sind nur einmal angegeben. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	N(1)-R	N-Substituenten		N(4)-R	Substituent an C-5
<b>8a</b>	Me	3.64		Me	=O
		[3.50 in CCl <sub>4</sub> <sup>15)</sup>			
<b>8b</b>	tBu	1.63	3.56	Me	=O
<b>8c</b>	tBu	1.65	1.47 (d, <i>J</i> = 6.8), 4.43 (sept)	iPr	=O
<b>7</b>	tBu	1.67		H	=O
<b>13</b>	tBu	1.65		–	–O <i>i</i> Pr 1.47 (d, <i>J</i> = 6.2), 5.21 (sept)
<b>18a</b>	Me	3.43		H	=S
<b>5a</b>	Me		3.92 [3.90 <sup>28)</sup>	Me	=S
<b>18b</b>	tBu	1.88		H	=S
<b>5b</b>	tBu	1.83	3.88	Me	=S
<b>5c</b>	tBu	1.85	1.53 (d, <i>J</i> = 7.0), 5.10 (sept)	iPr	=S
<b>9a = 19a</b>	Me	3.94		–	–SMe 2.80
<b>9b = 19b</b>	tBu	1.75		–	–SMe 2.84
<b>19c</b>	tBu	1.73		–	–S( <i>i</i> Pr) 1.50 (d, <i>J</i> = 7.0), 4.17 (sept)
<b>11a</b>	Me		4.48	Me	–SMe 2.96
<b>11b</b>	tBu	1.96	4.47	Me	–SMe 2.96
<b>14</b>	tBu	1.80		–	–Cl
<b>15<sup>b)</sup></b>	tBu	1.83	4.28	Me	–Cl
N(3)-R					
<b>10a</b>	Me	4.31	4.72	Me	–SMe 2.96
<b>10b</b>	tBu	1.88	4.68	Me	–SMe 2.96
<b>12a</b>	Me	4.27	1.85	tBu	–SMe 2.93
<b>12b<sup>a)</sup></b>	tBu	1.88	1.88	tBu	–SMe 2.98
<b>16<sup>b)</sup></b>	tBu	1.87	4.57	Me	–Cl
N(2)-R					
<b>17</b>	Me	4.30		–	–SMe 2.63

a) Die beiden *tert*-Butylgruppen besitzen zufällig die gleiche chemische Verschiebung. – b) In [D]Chloroform.

*p*-Toluolsulfonsäure-[D<sub>2</sub>]methylester: Das hier beschriebene Verfahren ist wesentlich billiger, einfacher und ergiebiger als die Umsetzung von *p*-Toluolsulfonylchlorid mit [D<sub>4</sub>]Methanol in 2,6-Dimethylpyridin<sup>56)</sup>. Unter Stickstoff suspendierte man unter Rühren bei 0–5°C 54 g (2.2 mol) mit Petrolether (30–50°C) gewaschenes und im Stickstoffstrom getrocknetes Natriumhydrid in einer Lösung von 189 g (1.0 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in ca. 0.5 l trockenem Tetrahydrofuran und tropfte langsam 38 g (1.05 mol) [D<sub>4</sub>]Methanol zu. Man rührte 4 d ohne Kühlung, gab 500 ml Ether zu und tropfte vorsichtig 350 ml Wasser zu. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 250 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung neutral, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Destillation im Ölpumpenvak. ergab 154 g (81%) farbloses Öl mit Sdp. 82–84°C/10<sup>–3</sup> Torr mit einer Reinheit von > 98% (GC). Massenspektrometrische Deuteriumanalyse: 1.5–2% [D<sub>2</sub>]Methylester, 98–98.5% [D<sub>3</sub>]Methylester.

*1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5H-tetrazol-5-on (8a)* wurde nach Literaturangaben<sup>14a)</sup> mit 27% Ausbeute erhalten. Schmp. 116–117°C (Lit.<sup>14a)</sup> 117–118°C), Reinheit > 99.5% (GC). – IR (Nujol): 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O) (Lit.<sup>15)</sup> 1695 cm<sup>-1</sup>). – UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> 230 (log ε 3.543), λ<sub>min</sub> 203 nm (3.025) (Lit.<sup>15)</sup> λ<sub>max</sub> 225 nm (3.793) in Diethylether). – MS: *m/e* = 114 (100%, M<sup>+</sup>), 58 (68), 57 (56), 56 (23), 43 (19).

*N-tert-Butylcarbamoylazid (4)*: Zu 3.25 g (50 mmol) Natriumazid und 4.95 g (50 mmol) *tert*-Butylisocyanat (**6**) in 50 ml Acetonitril tropfte man langsam unter Rühren 10 ml konz. Salzsäure. Nach 0.5 h destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand mit 50 ml Benzol und filtrierte. Nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. ergab die Destillation 4.27 g (64%) farblose Kristalle mit Sdp. 30–35°C/10<sup>-2</sup> Torr und Schmp. 21–22°C. – IR (ohne Lösungsmittel): 3430, 3320 (NH), 2140 (N<sub>3</sub>), 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (tBu), 5.14 (breit, NH). – MS: *m/e* = 142 (2%, M<sup>+</sup>), 127 (100, M – CH<sub>3</sub>), 99 (20, M – HN<sub>3</sub>), 84 (20, M – CH<sub>3</sub>, – HN<sub>3</sub>), 71 (10), 57 (88), 56 (82).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O (142.2) Ber. N 39.41 Gef. N 40.02

*1-tert-Butyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on (7)*: Zu einer Suspension von 97.5 g (1.50 mol) Natriumazid in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran gab man unter Rühren und Eiskühlung portionsweise 73.0 g (0.55 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid und erhitze 5 h unter Rückfluß. Danach tropfte man zu der siedenden Mischung langsam 49.5 g (0.50 mol) *tert*-Butylisocyanat und kochte weitere 20 h. Bei 0–5°C tropfte man unter Rühren 100 ml konz. Salzsäure zu, zentrifugierte das Unlösliche ab und wusch mit Aceton. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhitze man den Rückstand zweimal mit je 0.5 l Petrolether (50–70°C) 2 h unter Rückfluß, filtrierte die heiße Lösung und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt 56.4 g (80%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 100–102°C. Kristallisation aus Petrolether (50–70°C) ergab 50.2 g farblose Kristalle mit Schmp. 105–106°C. – IR (Nujol): 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> 215 nm (log ε = 3.553). – MS: *m/e* = 142 (4%, M<sup>+</sup>), 87 (25, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 84 (33), 57 (100).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O (142.2) Ber. C 42.25 H 7.09 N 39.41 Gef. C 42.36 H 6.72 N 39.92

*1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-methyl-5H-tetrazol-5-on (8b)*: 14.2 g (0.10 mol) **7** und 15 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat wurden in 100 ml Wasser gelöst. Bei 20–25°C tropfte man in 2 h unter kräftigem Rühren 10.5 ml (0.11 mol) Dimethylsulfat zu und extrahierte nach weiteren 15 h dreimal mit je 50 ml Ether. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat destillierte man i. Vak. das Lösungsmittel und das zurückbleibende, farblose Öl und erhielt 13.5 g (87%) farbloses Öl mit Sdp. 90–92°C/20 Torr mit einer Reinheit > 99% (GC). – IR (ohne Lösungsmittel): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> = 229 nm (log ε = 3.586). – MS: *m/e* = 156 (10%, M<sup>+</sup>), 101 (56, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 96 (14), 95 (24), 84 (12), 57 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (156.2) Ber. C 46.14 H 7.74 N 35.87 Gef. C 46.13 H 7.97 N 36.20

*1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(1-methylethyl)-5H-tetrazol-5-on (8c)*: Zu einer frisch destillierten Lösung von ca. 0.2 mol 2-Diazopropan<sup>57)</sup> in 250 ml Diisopropylether tropfte man bei –60°C unter Rühren eine Lösung von 8.80 g (62 mmol) **7** in 40 ml Dichlormethan, bis die rote Diazoalkan-Lösung entfärbt war. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man ein Gemisch aus Acetonazin sowie **8c** und **13** im Verhältnis 83:17 (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum). Bei der Fraktionierung bei 18 Torr und einer Kühlertemperatur von +40°C ging zunächst Acetonazin über. Die zweite Fraktion mit Sdp. 103–108°C/18 Torr bestand aus 8.58 g (75%) farblosen Kristallen mit Schmp. 38–40°C, die weniger als 10% **13** enthielten. Die dritte Fraktion [2.62 g (23%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 108–165°C/18 Torr] enthielt gleiche Mengen **8c** und **13**. Wiederholte Kristallisation der zweiten Fraktion aus Petrolether (30–50°C) bei –20°C und erneute Destillation ergab 2.53 g (27%, bez. auf **8c** im Rohprodukt) farblose Kristalle mit Schmp. 41–43°C und Sdp. 97–98°C/18 Torr mit einer Reinheit > 99% (GC). – IR (Nujol): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). –

UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  228 nm ( $\log \epsilon = 3.622$ ). – MS:  $m/e = 184$  (5%, M<sup>+</sup>), 129 (45, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 87 (82, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 84 (13), 70 (7), 57 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (184.2) Ber. C 52.15 H 8.75 N 30.41 Gef. C 52.42 H 8.60 N 30.24

*1-tert-Butyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-thion* (**18b**): Zu einer Lösung von 104 g (1.6 mol) Natriumazid in 500 ml siedendem Wasser tropfte man unter Rühren in 3h eine Lösung von 188 g (1.6 mol) *tert*-Butylisothiocyanat in 400 ml 2-Propanol und kochte noch 16h unter Rückfluß. Danach gab man unter Eiskühlung 240 ml konz. Salzsäure zu, engte i. Vak. auf ca. 500 ml ein und kühlte 12h auf 0°C. Durch Absaugen, Waschen mit Eiswasser und Trocknen i. Vak. erhielt man 220 g (87%) blaßgelbe bis farblose Kristalle mit Schmp. 93–94°C. Kristallisation aus Cyclohexan ergab 210 g mit Schmp. 94–95°C.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S (158.2) Ber. N 35.41 S 20.26 Gef. N 35.73 S 20.32

*1-Methyl-5-(methylthio)-1H-tetrazol* (**9a** = **19a**): Die getrennt beschriebenen Reaktionsschritte, die Umsetzung von Methylisothiocyanat mit Natriumazid und die Methylierung des 1,4-Dihydro-1-methyl-5*H*-tetrazol-5-thions (**18a**) mit Dimethylsulfat<sup>14a)</sup> werden vorteilhaft zu einem Eintopfverfahren kombiniert: Zu einer siedenden Lösung von 221 g (3.4 mol) Natriumazid in 300 ml Wasser und 30 ml Ethanol tropfte man unter Rühren in 2.5h eine Lösung von 248 g (3.4 mol) Methylisothiocyanat in 200 ml Ethanol, rührte noch 0.5h und kühlte auf 20–25°C ab. Man tropfte langsam 322 ml (3.4 mol) Dimethylsulfat zu, rührte 15h und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde 6mal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. destillierte man das blaßgelbe Öl im guten Ölpumpenvakuum und erhielt 369–384 g (83–87%) farblose Kristalle mit Schmp. 25–26°C, Sdp. 75–78°C/10<sup>-3</sup> Torr (Lit.<sup>14a)</sup> farbloses Öl mit Sdp. 139–140°C/10 Torr).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S (130.2) Ber. N 43.04 S 24.63 Gef. N 42.03 S 24.69

*1-tert-Butyl-5-(methylthio)-1H-tetrazol* (**9b** = **19b**): Zur Lösung von 15.5 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat und 17.7 g (0.11 mol) **18b** in 70 ml Wasser tropfte man bei 20–25°C 10.9 ml (0.115 mol) Dimethylsulfat. Nach 2h wurden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 18.3 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 91–93°C. Aus Petrolether (50–70°C)/Benzol kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 92–94°C.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S (172.3) Ber. N 32.53 S 18.61 Gef. N 32.57 S 18.90

*Quartärisierung von 9a: 1,3-Dimethyl-5-(methylthio)tetrazoliumsalze (10a) und 1,4-Dimethyl-5-(methylthio)tetrazoliumsalze (11a)*

a) *Mit Fluorsulfonsäure-methylester*: Zur Lösung von 1.60 g (12.3 mmol) **9a** in 10 ml trockenem Dichlormethan gab man in 0.5h bei –30 bis –25°C 1.58 g (14 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester und rührte noch 2h ohne Kühlung. Nach Zugabe von 20 ml Ether erhielt man 2.41 g (80%) farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 140–165°C, laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Gemisch der Fluorsulfonate **10a** und **11a** im Verhältnis 83:17.

b) *Mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat*: 6.51 g (50 mmol) **9a** in 30 ml trockenem Dichlormethan rührte man 15h mit 9.0 g (61 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat. Nach Zugabe von 50 ml Ether erhielt man 11.3 g (97%) farblose Kristalle mit Schmp. 80–86°C (Sintern ab 76°C), laut <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ein Gemisch der Tetrafluoroborate **10a** und **11a** im Verhältnis 70:30. Wiederholte Kristallisation aus Eisessig erhöhte den Schmelzbereich auf 91–122°C, änderte aber nicht das Isomerenverhältnis. Auch Kristallisation aus Acetonitril/Ether gab keine Isomerenentrennung.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S (232.0) Ber. N 24.15 S 13.82 Gef. N 24.20 S 14.03

c) *Mit Dimethylsulfat in Toluol*: 39.0 g (0.30 mol) **9a** und 39 ml (0.40 mol) Dimethylsulfat in 120 ml trockenem Toluol wurden 2h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man das

Lösungsmittel ab und wusch das viskose Öl mit 30 ml Ether. Es enthielt **10a** und **11a** im Verhältnis 60:40. Man löste es in 90 ml heißem Eisessig und gab eine Lösung von 32.0 g (0.33 mol) Lithiumperchlorat in 50 ml Eisessig zu. Ausb. 67.4 g (92%), farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 124–200 °C und einem Verhältnis der Perchlorate **10a** und **11a** = 60:40. Kristallisation aus Eisessig ergab keine Anreicherung eines Isomeren. **Vorsicht! Die Perchlorate verpuffen in der Flamme und können beim Verreiben mit großer Heftigkeit explodieren!**

$C_4H_9ClN_4O_4S$  (244.7) Ber. Cl 14.49 N 22.90 S 13.11 Gef. Cl 14.62 N 23.11 S 13.26

d) *Mit Dimethylsulfat ohne Lösungsmittel. Trennung der isomeren Perchlorate 10a und 11a:* Man erhitzte 39.0 g (0.30 mol) **9a** und 38.0 g (0.30 mol) Dimethylsulfat 0.5 h auf 120 °C, löste das Öl (**10a**:**11a** = 51:49) in 100 ml Eisessig und gab 28 ml (0.325 mol) 70proz. Perchlorsäure zu. Nach 12 h isolierte man 25.2 g farblose Kristalle mit **10a**:**11a** = 20:80, die nach wiederholter Kristallisation aus Eisessig 16.5 g (22%) **11a** als Perchlorat (*Vorsicht, siehe oben!*) mit Schmp. 161–163 °C ergaben.

$C_4H_9ClN_4O_4S$  (244.7) Ber. Cl 14.49 N 22.90 S 13.11 Gef. Cl 14.61 N 23.01 S 13.07

Ether fällt aus den Mutterlaugen 39.0 g (65%) Perchloratgemisch mit **10a**:**11a** = 70:30, aus dem durch fraktionierende Kristallisation aus Eisessig/Ether 2.53 g (3.5%) **10a** als Perchlorat mit Schmp. 203–205 °C isoliert wurde.

e) *Mit Dimethylsulfat. Abtrennung des Tetrafluoroborats 11a:* Zu 352 g (2.8 mol) Dimethylsulfat tropfte man in 1 h bei 85 °C 383 g (2.8 mol) **9a**, rührte noch 1 h, löste das heiße Öl in 500 ml 2-Propanol und gab 750 ml 35proz. Tetrafluoroborsäure zu. Nach 7 d bei –20 °C erhielt man 377 g (56%) farblose Kristalle mit Schmp. 80–85 °C und **10a**:**11a** = 36:64. Wiederholte Kristallisation aus Eisessig ergab ein Verhältnis der Tetrafluoroborate **10a** und **11a** = 30:70. 10 g dieser Mischung wurden in 10 ml Wasser bei 50–60 °C gelöst. In 12 h wurde langsam auf 20–25 °C abgekühlt. Man erhielt 5.41 g (54%) Tetrafluoroborat **11a** mit Schmp. 138–142 °C.

*1,4-Dimethyl-5-(methylthio)tetrazolium-tetrafluoroborat (11a):* 118 g (0.91 mol) **5a** und 87 ml (0.91 mol) Dimethylsulfat erhitzte man 0.5 h auf 70–80 °C. Nach Abkühlen löste man das Produkt in 200 ml 2-Propanol und gab 300 ml 35proz. Tetrafluoroborsäure zu. Die nach 6 h isolierten Kristalle gaben aus Eisessig 145 g (69%) farblose Nadeln mit Schmp. 141–143 °C.

$C_4H_9BF_4N_4S$  (232.0) Ber. N 24.15 S 13.82 Gef. N 24.14 S 13.93

*1-tert-Butyl-3-methyl-5-(methylthio)tetrazolium-tetrafluoroborat (10b):* Zu 15.25 g (88 mmol) **9b** in 50 ml trockenem Dichlormethan gab man unter Rühren 18 g (120 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, worauf sich die Mischung rasch zum Sieden erhitzte. Nach 12 h destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, gab Ether zu dem Rückstand und erhielt 23.1 g (95%) Tetrafluoroborat **10b** als farblose Kristalle, die weniger als 4% **11b** enthielten. Wiederholte Kristallisation aus Eisessig/Acetonitril ergab farblose Kristalle mit Schmp. 121–123 °C (*Zers.*, Sintern ab 117 °C).

$C_7H_{15}BF_4N_4S$  (274.1) Ber. N 20.44 S 11.70 Gef. N 20.48 S 11.72

*3-tert-Butyl-1-methyl-5-(methylthio)tetrazolium-tetrafluoroborat (12a):* Zu 27 ml einer 54proz. Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether (Fa. Merck) tropfte man eine Lösung von 17.5 g (0.135 mol) **9a** und 10.0 g (0.135 mol) *tert*-Butylalkohol in 135 ml trockenem Dichlormethan. Nach 15 h destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus 2-Propanol. Ausb. 24.9 g (67%) farblose Kristalle mit Schmp. 131–133 °C (*Zers.*).

$C_7H_{15}BF_4N_4S$  (274.1) Ber. N 20.44 S 11.70 Gef. N 20.79 S 12.21

*1,3-Di-tert-butyl-5-(methylthio)tetrazolium-tetrafluoroborat (12b):* Nach voranstehender Vorschrift erhielt man aus 1.72 g (10 mmol) **9b** und 0.74 g (10 mmol) *tert*-Butylalkohol in 10 ml



Dichlormethan und 2 ml 54proz. Tetrafluoroborsäure in Ether nach Kristallisation aus 2-Propanol 2.03 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 154–155°C (Zers.).

$C_{10}H_{21}BF_4N_4S$  (316.2) Ber. N 17.72 S 10.14 Gef. N 17.79 S 10.26

*1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5H-tetrazol-5-thion (5a)*: Zu 210 ml (2.2 mol) Dimethylsulfat tropfte man unter Rühren bei 100°C in 0.5h 290 g (2.2 mol) **9a** und rührte noch 15 min bei 100–110°C. Nach Erkalten löste man das viskose Öl in 600 ml trockenem Acetonitril, tropfte langsam 155 ml (1.1 mol) Triethylamin zu und rührte 3 d. Danach gab man 500 ml Benzol zu und destillierte i. Vak. das Lösungsmittel bis auf ca. 800 ml ab. Durch dreimal wiederholte Zugabe von je 300 ml Benzol und Einengen i. Vak. wurde das Acetonitril weitgehend entfernt. Man gab Benzol bis zu einem Gesamtvolumen von 1.3 l zu und rührte kräftig 15 h. Die obere Phase wurde dekantiert, die untere Phase noch dreimal mit je 300 ml Benzol extrahiert. Nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. und Kristallisation des Rückstands aus Cyclohexan erhielt man 130.2 g (45%) farblose Kristalle mit Schmp. 99–100°C. Chromatographie einer Probe an Kieselgel mit Dichlormethan und anschließende Sublimation bei 20–25°C/10<sup>-5</sup> Torr erhöhte den Schmp. auf 105–107°C (Lit.<sup>30</sup> 107°C). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  209 nm ( $\log \epsilon = 3.780$ ), 248 (4.094),  $\lambda_{\min}$  224 (3.215). – MS: *m/e* = 130 (100%, M<sup>+</sup>), 74 (50, M – CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 73 (77, M – CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>), 72 (35, M – CH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>), 70 (15, M – N<sub>2</sub> – S), 69 (62, M – N<sub>2</sub> – SH), 61 (50).

$C_3H_6N_4S$  (130.2) Ber. N 43.04 S 24.63 Gef. N 43.20 S 24.38

*1,4-Dihydro-1-methyl-4-(D<sub>3</sub>methyl)-5H-tetrazol-5-thion ([D<sub>3</sub>]-5a)*: Man erhitzte 6.50 g (50 mmol) **9a** und 9.75 g (50 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-[D<sub>3</sub>]methylester in 30 ml trockenem Acetonitril 60 h unter Rückfluß, gab nach Abkühlen 2.97 g (30 mmol) Triethylamin zu und rührte 2 d. Aufarbeitung wie im voranstehenden Versuch ergab 1.53 g (24%) farblose Kristalle mit Schmp. 99–100°C, die laut massenspektrometrischer D-Analyse aus [D<sub>3</sub>]-**5a** und **5a** im Verhältnis 70:30 bestanden.

*Umsetzung von 1-tert-Butyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-thion (18b) mit Diazomethan*: Zu einer Lösung von 0.32 g (2.0 mmol) **18b** in 5 ml Ether tropfte man eine Lösung von Diazomethan in Ether, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man Kristalle, die 92% **9b** = **19b** und 8% einer neuen Verbindung enthielten, der aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Tab. 3) die Konstitution **5b** zugeordnet wurde.

*Umsetzung von 18b mit 2-Diazopropan: 1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(1-methylethyl)-5H-tetrazol-5-thion (5c) und 1-tert-Butyl-5-(1-methylethylthio)-1H-tetrazol (19c)*: Unter Rühren und Eiskühlung gab man zu 6.32 g (40 mmol) **18b** in 20 ml Dichlormethan solange eine Lösung von 2-Diazopropan in Ether<sup>57)</sup>, bis die Rotfärbung bestehen blieb. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ergab die Destillation 7.87 g (98%) farbloses Öl mit Sdp. 65–85°C/10<sup>-3</sup> Torr, **5c** und **19c** (45:55). Durch wiederholte Fraktionierung i. Vak. und Kristallisation aus Petrolether (30–50°C) bei –78°C erhielt man **5c** als farblose Kristalle mit Schmp. 31–32°C und Sdp. 115–117°C/20 Torr. – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  210 nm ( $\log \epsilon = 3.685$ ), 253 (4.146). – MS: *m/e* = 200 (23%, M<sup>+</sup>), 145 (14, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 144 (18, M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 139 (5, M – N<sub>2</sub> – SH), 103 (100, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 102 (46, M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 83 (73), 74 (14), 57 (81).

$C_8H_{16}N_4S$  (200.3) Ber. C 47.97 H 8.05 N 27.97 S 16.00

**5c**: Gef. C 48.15 H 7.48 N 28.62 S 15.98

**19c**: Gef. C 48.10 H 8.35 N 28.06

Die Fraktion mit Sdp. 140–150°C/20 Torr wurde erneut fraktionierend destilliert und ergab **19c** als farbloses Öl mit Sdp. 80–82°C/10<sup>-2</sup> Torr.

*1-tert-Butyl-5-chlor-1H-tetrazol (14)*<sup>28)</sup>: 27.2 g (0.175 mol) *tert*-Butylisocyaniddichlorid<sup>27)</sup> und 13.0 g (0.20 mol) Natriumazid wurden in 100 ml trockenem Acetonitril 7 d kräftig gerührt. Man

filtrierte, wusch den Rückstand gründlich mit Benzol und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. 25.3 g (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 112–114°C. Kristallisation aus Cyclohexan erhöhte den Schmp. auf 115–116°C (Lit.<sup>26b</sup>) 114–115°C).

$C_3H_9ClN_4$  (160.6) Ber. Cl 22.07 N 34.88 Gef. Cl 22.15 N 35.07

*1-tert-Butyl-5-chlor-4-methyltetrazolium-fluorsulfonat (15) und 1-tert-Butyl-5-chlor-3-methyltetrazolium-fluorsulfonat (16)*: Zu einer Lösung von 80 mg (0.50 mmol) **14** in 0.5 ml [D]Chloroform gab man bei 20°C 57 mg (0.50 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester. Man erhielt eine Lösung von **15** und **16**, die im Verhältnis 2:1 vorlagen und durch Vergleich ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit denen ähnlicher Tetrazoliumsalze (Tab. 3) identifiziert wurden.

*1-tert-Butyl-2-(1-methylethyl)diaziridinon (24c)*: Eine sorgfältig mit Argon gespülte Lösung von 3.68 g (20 mmol) **8c** in 300 ml *n*-Pentan (Uvasol, Fa. Merck) wurde unter Rühren und Durchleiten von Argon bei 10–15°C mit einer 450-Watt-Quecksilber-Mitteldrucklampe<sup>37)</sup> unter Verwendung eines Corex-Filters<sup>41)</sup> bestrahlt, bis die C=O-Absorption von **8c** im IR-Spektrum verschwunden war (2.5 h). Unter striktem Feuchtigkeitsausschluß wurde das Lösungsmittel bis auf 20 ml bei Normaldruck abdestilliert, der Rest i. Vak. Destillation des hellgelben Öls ergab 1.30 g (42%) **24c** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 53–55°C/18 Torr und charakteristischem Geruch. – IR (Abb. 1), <sup>1</sup>H-NMR s. Tab. 2. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.20 (tBu), 1.22 (d; *J* = 6.3 Hz, 2Me), 3.02 (sept; *J* = 6.3 Hz, 1H). – MS: *m/e* = 156 (0.3%, M<sup>+</sup>), 141 (1.4, M – CH<sub>3</sub>), 128 (0.2, M – CO), 124 (0.9), 113 (1.3, M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 100 (0.5, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 99 (0.3, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 85 (10, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N), 84 (19), 57 (100).

$C_8H_{16}N_2O$  (156.2) Ber. C 61.61 H 10.32 N 17.93 Gef. C 61.04 H 10.78 N 18.05

*Photolyse von 5a*: Eine sorgfältig mit Argon gespülte Lösung von 0.65 g (5.0 mmol) **5a** in 160 ml trockenem Acetonitril wurde unter Rühren und Durchleiten von Argon bei –15 bis –20°C mit einer 150-Watt-Quecksilber-Mitteldrucklampe ohne Filter bestrahlt, bis die IR-Bande von **5a** bei 790 cm<sup>–1</sup> verschwunden war und die des Carbodiimids **30a** bei 2150 cm<sup>–1</sup> ihre maximale Intensität erreicht hatte (9 h). Man gab 20 ml 2 N HCl zu, rührte 15 h ohne Kühlung, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 30 ml Wasser auf und neutralisierte mit Kaliumhydrogencarbonat. Filtrieren ergab 140 mg (87%) Schwefel als braungelbe Kristalle mit Schmp. 115–119°C. Man destillierte vom Filtrat das Wasser i. Vak. ab, trocknete den Rückstand i. Vak., rührte ihn 0.5 h mit 20 ml Ethanol und filtrierte erneut. Die nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Kristalle kristallisierte man aus Benzol/Cyclohexan. Ausb. 316 mg (72%) *N,N'*-Dimethylharnstoff als farblose Kristalle mit Schmp. 103–104°C. Erneute Kristallisation erhöhte den Schmp. auf 105–106°C (Lit.<sup>58)</sup> 107°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.77 (d; *J* = 5.0 Hz, 2Me), 5.0 (m, 2H). Das Produkt war laut Misch.-Schmp., IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit authentischem *N,N'*-Dimethylharnstoff.

<sup>1)</sup> Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 5. Mitteil. Die Ergebnisse sind der Dissertation von L. Bieber, Univ. Würzburg 1975, entnommen. 4. Mitteil.: Lit.<sup>49)</sup>.

<sup>2)</sup> Neuere Zusammenfassungen: <sup>2a)</sup> P. S. Engel, Chem. Rev. **80**, 99 (1980). – <sup>2b)</sup> W. Adam und O. De Lucchi, Angew. Chem. **92**, 815 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 762 (1980); R. S. Givens, Photoextrusion of Small Molecules, in Organic Photochemistry, Herausgeber A. Padwa, Bd. 5, Kap. 3, S. 227, Marcel Dekker, New York und Basel 1981.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, 1. Aufl., Academic Press, New York 1978. – <sup>3b)</sup> K. B. Wiberg und R. A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3395 (1968); R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4315 (1968).

<sup>4)</sup> S. L. Buchwalter und G. L. Closs, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4688 (1979), und dort zitierte Literatur.

- <sup>5)</sup> *F. Weiss*, *Q. Rev.*, *Chem. Soc.* **24**, 278 (1970); *P. Dowd*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 242 (1972); *J. A. Berson*, *Acc. Chem. Res.* **11**, 446 (1978), und spätere Arbeiten.
- <sup>6)</sup> *H. Quast*, *L. Bieber* und *W. C. Danen*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1306 (1978).
- <sup>7)</sup> *I. Lengyel* und *J. C. Sheehan*, *Angew. Chem.* **80**, 27 (1968); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **7**, 25 (1968); *H. H. Wasserman*, *G. M. Clark* und *P. M. Turley*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **47**, 73 (1974); *P. E. McGann*, *J. T. Groves*, *F. D. Greene*, *G. M. Stack*, *R. J. Majeste* und *L. M. Trefonas*, *J. Org. Chem.* **43**, 922 (1978), und frühere Arbeiten; *E. Schmitz*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **24**, 63 (1979); *T. H. Chan* und *B. S. Ong*, *Tetrahedron* **36**, 2269 (1980).
- <sup>8)</sup> *H. Quast*, *Heterocycles* **14**, 1677 (1980).
- <sup>9)</sup> Vorläufige Mitteilung: *H. Quast* und *L. Bieber*, *Angew. Chem.* **87**, 422 (1975); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **14**, 428 (1975).
- <sup>10)</sup> Siehe auch: *H. Quast* und *A. Fuß*, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- <sup>11)</sup> *J. K. Elwood* und *J. W. Gates jr.*, *J. Org. Chem.* **32**, 2956 (1967); *E. Lippmann*, *R. Widera* und *E. Kleinpeter*, *Z. Chem.* **13**, 429 (1973); *J. H. MacMillan* und *S. S. Washburne*, *J. Org. Chem.* **38**, 2982 (1973); *J.-M. Vandensavel*, *G. Smets* und *G. L'abbé*, ebenda **38**, 675 (1973); *A. Vollmar* und *A. Hassner*, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 491 (1974).
- <sup>12a)</sup> *K. Hattori*, *E. Lieber* und *J. P. Horwitz*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 411 (1956). – <sup>12b)</sup> *J. P. Horwitz*, *B. E. Fisher* und *A. J. Tomasewski*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3076 (1959).
- <sup>13)</sup> *G. Denecker*, *G. Smets* und *G. L'abbé*, *Tetrahedron* **31**, 765 (1975).
- <sup>14a)</sup> *S. Hünig* und *K. H. Oette*, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 94 (1961). – <sup>14b)</sup> *W. P. Norris* und *R. A. Henry*, *J. Org. Chem.* **29**, 650 (1964); *V. P. Shchipanov*, *Zh. Organ. Khim.* **2**, 1489 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 55441 n (1967)].
- <sup>15)</sup> *W. S. Wadsworth, jr.*, *J. Org. Chem.* **34**, 2994 (1969).
- <sup>16)</sup> *D. F. Percival* und *R. M. Herbst*, *J. Org. Chem.* **22**, 925 (1957).
- <sup>17)</sup> *N. W. Rokke*, *J. J. Worman* und *W. S. Wadsworth*, *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 1031 (1975).
- <sup>18)</sup> Zusammenfassungen der Alkylierung von Heterocyclen: <sup>18a)</sup> *R. Gompper*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2**, 245 (1963). – <sup>18b)</sup> *G. F. Duffin*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **3**, 1 (1964). – <sup>18c)</sup> *J. A. Zoltewicz* und *L. W. Deady*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **22**, 71 (1978). – <sup>18d)</sup> *P. Beak*, *Acc. Chem. Res.* **10**, 186 (1977); *K. Schofield*, *M. R. Grimmett* und *B. R. T. Keene*, *The Azoles*, 1. Aufl., S. 73, Cambridge University Press, Cambridge 1976.
- <sup>19)</sup> *H. Suschitzky*, *R. E. Walrond* und *R. Hull*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **1** **1977**, 47.
- <sup>20)</sup> *A. Heesing*, *G. Imsieke*, *G. Maleck*, *R. Peppmüller* und *H. Schulze*, *Chem. Ber.* **103**, 539 (1970).
- <sup>21)</sup> *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980).
- <sup>22)</sup> *E. Lieber*, *R. L. Minnis jr.* und *C. N. R. Rao*, *Chem. Rev.* **65**, 377 (1965).
- <sup>23)</sup> *H. Quast* und *L. Bieber*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1485; *A. Könnecke* und *E. Lippmann*, *Z. Chem.* **17**, 261 (1977).
- <sup>24)</sup> Zusammenfassungen: *F. R. Benson* in *Heterocyclic Compounds (R. C. Elderfield)*, 1. Aufl., Bd. 8, S. 1, Wiley, New York 1967; *R. N. Butler*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21**, 323 (1977).
- <sup>25)</sup> *J. D. Kendall* und *H. G. Suggate*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1503.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> *R. B. Woodward* und *D. J. Woodman*, *J. Org. Chem.* **31**, 2039 (1966). – <sup>26b)</sup> *R. A. Henry*, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 391 (1976).
- <sup>27)</sup> *E. Kühle*, *B. Anders* und *G. Zumach*, *Angew. Chem.* **79**, 663 (1967); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **6**, 649 (1967).
- <sup>28)</sup> In Anlehnung an die Synthese von 1-Aryl-5-chlortetrazolen: *Eastman Kodak Co.* (Erf. *C. A. Maggiulli* und *R. E. Paine*), *Belg. Pat.* 671402 (14. Febr. 1966) [*Chem. Abstr.* **65**, 8926 f (1966)]; *J. C. Kauer* und *W. A. Sheppard*, *J. Org. Chem.* **32**, 3580 (1967).
- <sup>29)</sup> *G. L'abbé*, *S. Toppet*, *G. Verhelst* und *C. Martens*, *J. Org. Chem.* **39**, 3770 (1974); *E. Lippmann*, *D. Reifegerste* und *E. Kleinpeter*, *Z. Chem.* **13**, 134 (1973); **14**, 16 (1974).
- <sup>30)</sup> *W. Tochtermann*, *H. Gustmann* und *C. Wolff*, *Chem. Ber.* **111**, 566 (1978).
- <sup>31)</sup> *G. L'abbé*, *G. Vermeulen*, *J. Flémal* und *S. Toppet*, *J. Org. Chem.* **41**, 1875 (1976); *G. L'abbé*, *G. Verhelst* und *S. Toppet*, ebenda **42**, 1159 (1977).
- <sup>32)</sup> Siehe z. B. *A. I. Kiprianov* und *Z. N. Pazenko*, *Zh. Obshch. Khim.* **19**, 1523 (1949) [*Chem. Abstr.* **44**, 3487 (1950)].
- <sup>33)</sup> *J.-L. Barascut*, *J. Daunis* und *R. Jacquier*, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1973**, 323. Vgl. auch *S. Kubota* und *M. Uda*, *Chem. Pharm. Bull.* **24**, 1336 (1976).
- <sup>34)</sup> *R. N. Butler*, *Can. J. Chem.* **51**, 2315 (1973); *A. Könnecke*, *E. Lippmann* und *E. Kleinpeter*, *Tetrahedron* **32**, 499 (1976); *Tetrahedron Lett.* **1976**, 533.
- <sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> *A. Maccoll* in *R. J. Reed*, *Modern Aspects of Mass Spectrometry*, 1. Aufl., S. 143, Plenum Press, New York 1968; *R. C. Dougherty*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **45**, 93 (1974). – <sup>35b)</sup> *N. J. Turro*, *D. C. Neckers*, *P. A. Leermakers*, *D. Seldner* und *P. D'Angelo*, *J. Am. Chem.*

- Soc. **87**, 4097 (1965). – <sup>35c)</sup> F. Compennolle und F. C. De Schryver, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3909 (1975). – <sup>35d)</sup> J. C. Stowell, F. D. Greene und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **36**, 3056 (1971).
- <sup>36)</sup> T. Kinoshita und C. Tamura, Tetrahedron Lett. **1969**, 4963; T. Kinoshita, S. Sato und C. Tamura, ebenda **1971**, 3695.
- <sup>37)</sup> 450-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe Canrad Hanovia Typ L, Nr. 679A-36. Relative Energieverteilung auf die einzelnen Spektrallinien siehe Lit. <sup>38)</sup>.
- <sup>38)</sup> S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, 1. Aufl., Marcel Dekker, New York 1973.
- <sup>39)</sup> Vgl. die photoinduzierte Addition von Tetrahydrofuran an Doppelbindungssysteme: M. D. Shetlar, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 653; G. Ahlgren, Acta Chem. Scand., Sect. B **29**, 399 (1975), und dort zitierte Literatur.
- <sup>40)</sup> F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **34**, 2254 (1969).
- <sup>41)</sup> Corex-Filter Corning Nr. 9700, Durchlässigkeit siehe Lit. <sup>38)</sup>.
- <sup>42)</sup> E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. und T. H. Golson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 49; J. C. Sheehan und M. M. Nafissi-V., J. Am. Chem. Soc. **91**, 1176 (1969).
- <sup>43)</sup> H. Quast, P. Schäfer, K. Peters und H. G. von Schnering, Chem. Ber. **113**, 1921 (1980).
- <sup>44)</sup> G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).
- <sup>45)</sup> R. Neidlein und J. Tauber, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **304**, 678 (1971); R. Neidlein und K. Salzmann, Synthesis **1975**, 52.
- <sup>46)</sup> N. H. Toubro und A. Holm, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 1440.
- <sup>47)</sup> <sup>47a)</sup> G. L'abbé, E. Van Loock, R. Albert, S. Toppet, G. Verhelst und G. Smets, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3973 (1974). – <sup>47b)</sup> G. L'abbé, G. Verhelst, C.-C. Yu und S. Toppet, J. Org. Chem. **40**, 1728 (1975); G. L'abbé und C.-C. Yu, J. Heterocycl. Chem. **13**, 883 (1976); Chem. Ind. (London) **1977**, 312; G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, G. S. D. King und J. Briers, J. Org. Chem. **41**, 3403 (1976); G. L'abbé, A. Van Asch, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 285 (1978).
- <sup>48)</sup> G. L'abbé und J. Flémal, Bull. Soc. Chim. Belg. **88**, 737 (1979).
- <sup>49)</sup> H. Quast und A. Fuß, Angew. Chem. **93**, 293 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 291 (1981).
- <sup>50)</sup> G. Rapi und G. Sbrana, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5213 (1971); G. Rapi, G. Sbrana und N. Gel-somini, J. Chem. Soc. C **1971**, 3827.
- <sup>51)</sup> E. Schmidt, W. Striewsky und F. Hitzler, Liebigs Ann. Chem. **560**, 222 (1948).
- <sup>52)</sup> H. E. Gunning in B. Meyer, Elemental Sulfur, 1. Aufl., S. 265, Interscience Publishers, New York 1965.
- <sup>53)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 359 (1960), und zwar S. 368; R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelman, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1865 (1964); A. C. Rochat und R. A. Olofson, Tetrahedron Lett. **1969**, 3377; D. M. Zimmerman und R. A. Olofson, ebenda **1970**, 3453.
- <sup>54)</sup> H. G. Khorana, Chem. Rev. **53**, 145 (1953); F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, ebenda **67**, 107 (1967); Y. Wolman in S. Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds, 1. Aufl., Teil 2, S. 721, Wiley, New York 1980.
- <sup>55)</sup> Celanese Corp., (Erf. G. T. White und K. B. Mullin), US-Pat. 3352908 (14. Nov. 1967) [Chem. Abstr. **68**, 39144 d (1968)].
- <sup>56)</sup> H. O. House und C. G. Pitt, J. Org. Chem. **31**, 1062 (1966).
- <sup>57)</sup> S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond und M. C. Whiting, Org. Synth. **50**, 27 (1970).
- <sup>58)</sup> J. W. Boehmer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 379 (1936).

[31/81]