

Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-onen und -thionen. Diaziridinone und Carbodiimide mit Alkenylsubstituenten¹⁾

Helmut Quast* und Uwe Nahr

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

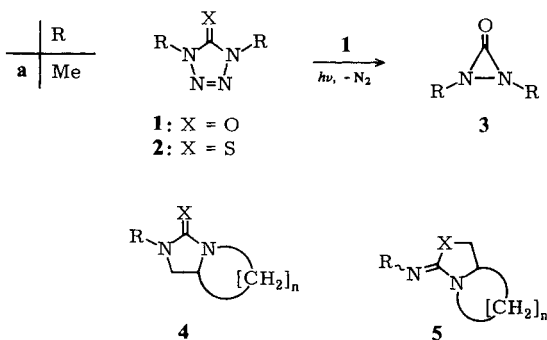
Eingegangen am 10. Februar 1983

Um zu prüfen, ob aus Tetrazolonen und Tetrazolthionen durch photochemische Stickstoff-Eliminierung Zwischenstufen entstehen, die sich durch intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition an C=C-Doppelbindungen abfangen lassen, wurden einige Tetrazolone **8** und -thione **13** mit Alkenylsubstituenten dargestellt und photolysiert. Mit Licht von $\lambda = 254$ nm erhielt man aus den Tetrazolonen **8** in [D₃]Acetonitril, [D₁₂]Cyclohexan und [D₁₄]Methylcyclohexan Stickstoff und 80–90% Diaziridinone **17** neben geringen Mengen Nebenprodukten (<10%), die sich in [D₃]Acetonitril als Photoreduktionsprodukt, Harnstoff **18**, und als Hydrolyseprodukt von **17** erwiesen. Die Thione **13** eliminierten beim Belichten Stickstoff und Schwefel und gaben Carbodiimide. In keinem Fall beobachtete man intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition einer Zwischenstufe.

Photoextrusion of Nitrogen from 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-ones and -thiones. Diaziridinones and Carbodiimides with Alkenyl Substituents¹⁾

To test the possibility that tetrazolones and tetrazolthiones photoextrude nitrogen producing intermediates which can be trapped *via* intramolecular [3 + 2]-cycloaddition to C=C double bonds, several tetrazolones **8** and -thiones **13** with alkenyl substituents were synthesized and subjected to photolysis. On 254 nm photolysis of the tetrazolones **8** in [D₃]acetonitrile, [D₁₂]cyclohexane, and [D₁₄]methylcyclohexane as solvents, nitrogen was extruded and diaziridinones **17** were formed in 80–90% yield besides small amounts of by-products (<10%). When the photolysis was carried out in [D₃]acetonitrile, the latter were identified as urea **18** (photoreduction product) and as the hydrolysis product of **17**. The thiones **13** photoextruded nitrogen and sulfur producing carbodiimides. Trapping of an intermediate *via* [3 + 2]-cycloaddition was not observed.

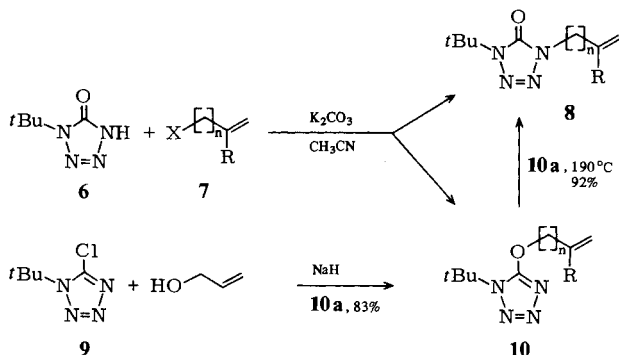
Intramolekulare [3 + 2]-Cycloadditionen sind wertvolle Schlüsselreaktionen zahlreicher Synthesen²⁾. Neuerdings wurden dazu auch Trimethylenmethan-Diradikale verwendet, die durch thermische Stickstoff-Abspaltung aus 7-Alkyliden-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-enen erzeugt und durch intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition an C=C-Doppelbindungen abgefangen wurden³⁾. 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-one **1** eliminieren beim Belichten glatt Stickstoff und geben 1,2-Dialkyldiaziridinone **3**. Die entsprechenden Thione **2** spalten photochemisch Stickstoff und Schwefel ab und gehen in Carbodiimide über⁴⁾. Es erschien reizvoll zu prüfen, ob bei diesen Photolysen Zwischenstufen auftreten, die sich durch intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition an C=C-Doppelbindungen abfangen lassen. Dabei könnten die kondensierten [n.3.0]Bicyclen vom Typ **4**, **5** und – allerdings weniger wahrscheinlich – die isomeren überbrückten [n.2.1]Bicyclen entstehen. Durch photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 5-Aryl-(4-pentenyl)-2H-tetra-



zolen wurden nämlich schon Nitrilimine erzeugt und durch intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition an verschiedene C = C-Doppelbindungen abgefangen. Dabei bildete sich in keinem Fall der überbrückte [3.2.1]Bicyclus, sondern stets das isomere kondensierte bicyclische 1,2-Diazabicyclo-[3.3.0]oct-2-en-System⁵⁾. Wir berichten hier über Synthese und Photolyse einiger 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-one (**8**) und -thione (**13**).

Synthese der 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-one **8** und -thione **13**

Die Alkylierung des leicht zugänglichen 1-*tert*-Butyltetrazolons **6**^{4b)} mit den Alkenylhalogeniden **7** ergab in allen Fällen überwiegend die 1,4-Dialkyltetrazolone **8**. Daneben trat aber stets in geringem Umfang *O*-Alkylierung zu den 5-Alkoxytetrazolen **10** ein, die durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden konnten (Tab. 1). Das 4-(2-Propenyl)tetrazolon **8a** wurde in Anlehnung an die Synthese des entsprechenden 1-Phenyl-4-(2-propenyl)tetrazolons⁶⁾ auch durch thermische *O* → *N*-Claisen-Umlagerung aus dem 5-(2-Propenyloxy)tetrazol **10a** erhalten, das aus dem 5-Chlortetrazol **9**^{4b)} bequem zugänglich war. Für solche Claisen-Umlagerungen vom exocyclischen Sauerstoffatom zum Ringstickstoffatom von Heterocyclen kennt man bereits etliche Beispiele^{6,7)}.

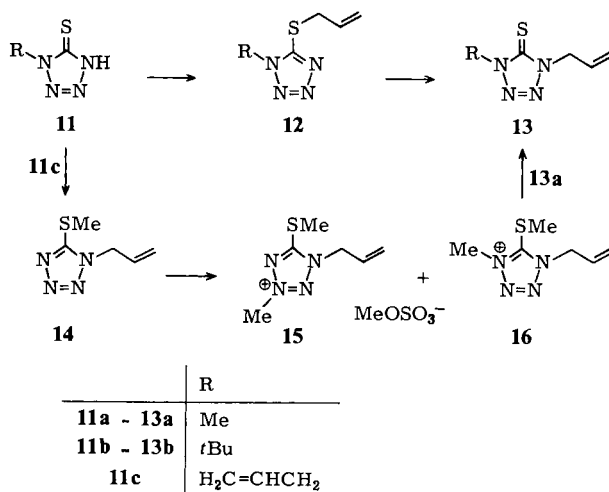


	n	R
7a (X = Br), 8a , 10a	1	H
7b (X = Cl), 8b , 10b	1	Me
7c (X = Br), 8c , 10c	2	H
7d (X = Br), 8d , 10d	3	H

Tab. 1. Ausbeuten, Siedepunkte, Schmelzpunkte (in Klammern) sowie IR- und UV-Daten einiger 4-Alkenyl-1-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-one **8**, 5-Alkenyloxy-1-*tert*-butyl-1*H*-tetrazole **10**, 1-Alkyl-5-alkylthio-1*H*-tetrazole **12**, **14** und 1-Alkyl-1,4-dihydro-4-(2-propenyl)-5*H*-tetrazol-5-thione **13**

Verb.	Ausb. ^{a)} [%]	Isomeren- verhältnis 8 : 10 ^{a)} (GC)	Sdp. ^{a)} [°C/10 ⁻² Torr] (Schmp. [°C])	IR ^{b)} [cm ⁻¹]		UV [nm] (Hexan)	
				C=O	C=C	λ_{\max}	(log ϵ)
8a	87 84 ^{c)}	88:12	50–53	1720	1654	227	(3.66)
10a	83 ^{d)}						
8b	87	87:13	60–62	1745	1674	225	(3.66)
10b					1670		
8c	88	80:20	53–57	1720	1654	228	(3.67)
10c					1645		
8d	97	83:17	65–68	1722	1653	227	(3.66)
10d					1648		
12a	88		102–106		1630		
12b	91		(26–27)		1635		
14	83		68–75		1650		
13a	24 ^{e)} 82 ^{f)} 80 ^{g)}		81–85		1650	205	(3.76)
13b	47 ^{e)} 74 ^{f)}		79–82		1648	249	(4.09)
						206	(3.76)
						253	(3.97)

^{a)} Einmal destilliertes Produkt. – ^{b)} Film. – Die Frequenz der Streckschwingungen aller Vinylprotonen beträgt 3080 cm⁻¹. – ^{c)} Durch Claisen-Umlagerung aus **10a** bei 190°C. – ^{d)} Aus **9** und 2-Propen-1-ol. – ^{e)} Durch Thio-Claisen-Umlagerung bei 190°C (Methode A). – ^{f)} Durch (PhCN)₂PdCl₂-katalysierte Thio-Claisen-Umlagerung bei 80°C in Benzol (Methode B). – ^{g)} Durch Entmethylierung von **16** mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; Ausbeute bezogen auf **16**.



Das *N*-(2-Propenyl)tetrazolthion **13a** wurde durch selektive Entmethylierung des 1,4-Quartärsalzes **16** hergestellt, das gemeinsam mit dem 1,3-Quartärsalz bei der Methylierung von **14** entstand (**15**:**16** = 3:2). Die Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) anstelle des früher für 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5*H*-tetrazol-5-

thion benutzten Triethylamins^{4b)} erhöhte dabei die Ausbeute auf 80% (bezogen auf 16). Die $S \rightarrow N$ -Claisen-Umlagerung der 5-(2-Propenylthio)tetrazole 12 zu den Tetrazolthionen 13 verlief erst bei 190°C mit hinreichender Geschwindigkeit, so daß daneben bereits in erheblichem Umfang Zersetzung eintrat. Die Umlagerung ließ sich jedoch durch Bis(benzonitril)palladiumdichlorid katalysieren⁸⁾, ohne daß dabei Doppelbindungsverschiebung zum N -(1-Propenyl)tetrazolthion auftrat, und gab bereits in siedendem Benzol glatt die Tetrazolthione 13 (Tab. 1). Die $S \rightarrow N$ -Claisen-Umlagerung wurde bereits zur Synthese zahlreicher 2-Thione herangezogen, die sich von anderen Stickstoffheterocyclen ableiten^{8,9)}.

Die Strukturen aller Verbindungen wurden durch IR- (Tab. 1), MS- und ¹H-NMR-Spektren (Tab. 5) gesichert. In den 70-eV-Massenspektren der Tetrazolone 8 und Tetrazolthione 13 beobachtete man Molekül-Ionen niedriger bis mittlerer Intensität (5–30%). Erwartungsgemäß war Verlust der *tert*-Butylgruppe stets der Hauptweg des Elektronenstoß-induzierten Zerfalls ($m/e = M^+ - C_4H_9 = 100\%$, $M - C_4H_8 = 20 - 70\%$). Abspaltung von Stickstoff, die man in den Massenspektren der N,N' -Dimethylverbindungen 1a und 2a ($R = Me$) beobachtete^{4b)}, trat in keinem Fall ein.

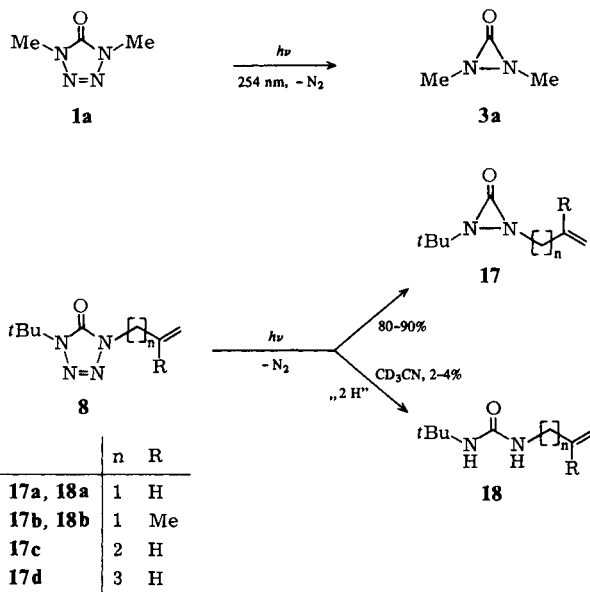
Photolyse der 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-one 8 und -thione 13

Die Photolyse des 1,4-Dimethyltetrazolons 1a in [D₃]Acetonitril mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bei -40°C hatte nur maximal 53% 1,2-Dimethyldiaziridinon (3a) ergeben. Wir suchten daher für die Photolyse der Tetrazolone 8 und Tetrazolthione 13 bessere Bedingungen. Dabei fanden wir, daß sich 3a sehr viel rascher und mit über 90% Ausbeute bildete, wenn man in Quarz-NMR-Probenrohren bei 20°C belichtete (Tab. 3). Dabei gaben eine 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe und eine 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe im wesentlichen die gleichen Resultate. In beiden Fällen mußte die Reaktion spektroskopisch verfolgt werden (¹H-NMR, IR), da bei längerer Belichtung die Ausbeute an 3a wieder abnahm.

Im Gegensatz zur direkten Photolyse von 1a waren Versuche zur photosensibilisierten Stickstoff-Eliminierung durch Belichten in Benzol [$E_T = 84.3 \text{ kcal/mol}^{10)}$] oder Dicyclopropylketon [$E_T = 78.5 \text{ kcal/mol}^{11)}$, $\lambda_{\text{max}} 276 \text{ nm}$, $\log \epsilon 1.40$ in Tetrachlormethan¹²⁾] als Lösungsmittel oder in Benzol in Gegenwart von 3 M Benzophenon [$E_T = 69.2 \text{ kcal/mol}^{10)}$] ohne Erfolg: 1a blieb unter diesen Bedingungen 20 Stunden völlig unverändert.

Dank ihrer besseren Löslichkeit konnten die Tetrazolone 8a–d im Gegensatz zu 1a auch in Kohlenwasserstoffen belichtet werden (Tab. 2), was eine einfache IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Photolysen erlaubte. In allen Fällen tauchte dabei nur eine einzige neue Carbonylfrequenz im IR-Spektrum auf, deren Lage bei 1878–1886 cm^{-1} nur mit der Diaziridinon-Struktur 17 der Photolysenprodukte vereinbar war^{4b,13,14)}. Die ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der *tert*-Butylsignale bestimmte Ausbeute betrug 82–93%. Ein weiteres Singulett niedriger Intensität bei 1.26–1.29 ppm sprach für die Bildung von 4–7% eines Nebenprodukts, das aber nicht identifiziert wurde. Zugabe der authentischen Harnstoffe 18a und b schloß die Möglichkeit aus, daß in geringem Umfang Photoreduktion zu 18 eingetreten war, die bei der Belichtung von 1a in 2-Propanol 91% N,N' -Dimethylharnstoff geliefert hatte¹⁵⁾.

Auf die Isolierung der Diaziridinone **17** haben wir wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit verzichtet.



Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit TMS als Standard bestimmte Umsätze und Ausbeuten an Diaziridinonen **17** bei der 254-nm-Photolyse der Tetrazolone **8** bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ in verschiedenen Lösungsmitteln sowie IR-Carbonyl-Frequenzen und $^1\text{H-NMR}$ -*tert*-Butylsignale in den angegebenen Lösungsmitteln

Verb.	Lösungs- mittel	Dauer [h]	Umsatz [%]	Ausb. [%] 17	IR [cm^{-1}] C = O	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] 17	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] 18 ^{a)}	(<i>t</i> Bu)
8a	[D ₁₂]Cyclo- hexan	1	47	85				
		1.5	76	86				
	[D ₁₄]Methyl- cyclohexan	1.5	36	82	1878	1.13		1.26 ^{b)}
	[D ₃]Aceto- nitril	1.3	47	84		1.15	1.23	1.30 ^{c)}
8b	[D ₁₄]Methyl- cyclohexan	1.5	80	84	1882	1.17		1.29 ^{b)}
	[D ₃]Aceto- nitril	2	50	80		1.20	1.25	1.33 ^{c)}
8c	[D ₁₂]Cyclo- hexan	1.5	38	93	1886	1.18		1.26 ^{b)}
		3	81	92				
8d	[D ₁₄]Methyl- cyclohexan	2	46	89	1882	1.20		1.28 ^{b)}

^{a)} Nur in [D₃]Acetonitril beobachtet (Ausb. 2–4%). – ^{b)} Unbekanntes Nebenprodukt (Ausb. 4–7%). – ^{c)} Nicht identifiziertes Hydrolyseprodukt (Ausb. 8–10%).

Belichtung der Tetrazolone **8a, b** in [D₃]Acetonitril führte zum nahezu gleichen Ergebnis wie in [D₁₄]Methylcyclohexan. In [D₃]Acetonitril konnte aber ein Nebenprodukt (2–4% Ausbeute) als Harnstoff **18a** bzw. **b** identifiziert werden. Das zweite gab sich

als Hydrolyseprodukt der Diaziridinone **17a, b** dadurch zu erkennen, daß sein *tert*-Butylsignal nach Zugabe von wenig Wasser auf Kosten des *tert*-Butylsignals des Hauptprodukts zunahm.

Direkte 254-nm-Photolyse der Thione **13** in $[D_{14}]$ Methylcyclohexan oder $[D_3]$ Acetonitril bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ergab Schwefel, der die Lösung trübte und höhere Umsätze als 10–15% verhinderte sowie 50–80% Carbodiimide, die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wurden.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse erweitern den Anwendungsbereich der photochemischen Diaziridinon-Synthese aus Tetrazolonen. Sie zeigen ferner, daß dabei hypothetische Zwischenstufen, wenn solche überhaupt auftreten, jedenfalls nicht durch intramolekulare $[3+2]$ -Cycloaddition an *nichtaktivierte* C=C-Doppelbindungen abgefangen werden können. Es bleibt abzuwarten, ob andere Doppelbindungen dazu in der Lage sind.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Herrn Dr. W. von der Saal für die Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Acculab 4 der Fa. Beckman, Eichung mit Polystyrol. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer T 60 und EM 390 der Fa. Varian oder WM 400 der Fa. Bruker-Physik AG. – UV-Spektren: Spektrometer Cary 17 der Fa. Varian. – 70-eV-Massenspektren: Spektrometer CH 7 der Fa. Varian-MAT. – Gaschromatographie: Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian; $1/8'' \times 1.6\text{-m}$ -Stahlsäule mit 5% Silicon SE 30 auf Chromosorb W-AW-DMCS (80–100 mesh). – Präparative Gaschromatographie: Gaschromatograph 920 der Fa. Varian; $1/4'' \times 1.5\text{-m}$ -Glassäule mit 20% SE 30 auf Chromosorb P/DMCS, 60–80 mesh, 160–180 ml H_2/min , Säulentemp. 190°C , Injektortemp. 200°C und Detektortemp. 210°C .

Aus Umlauffapparaturen unter Stickstoff wurden destilliert: Benzol und Acetonitril über Calciumhydrid, Tetrahydrofuran über Natriumhydrid und Dichlormethan über Diphosphorpentoxid. $[D_3]$ Acetonitril wurde über Calciumhydrid, $[D_{12}]$ Cyclohexan und $[D_{14}]$ Methylcyclohexan über Natriumhydrid getrocknet. Stickstoff wurde über Diphosphorpentoxid getrocknet, Argon über einem BTS Kupfer-Katalysator (BASF) bei 120°C von Sauerstoffspuren befreit und über Kieselgel, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Diphosphorpentoxid getrocknet.

Für die Photolysen wurden die deuterierten Lösungsmittel bei 10^{-5} Torr in sorgfältig gereinigte und bei 160°C getrocknete Quarz-NMR-Probenrohre einkondensiert, die 3–4mal bei 10^{-5} Torr entgast und unter Argon oder Stickstoff verschlossen wurden. Die Probenrohre wurden im Abstand von 4 cm vom Zentrum der Lampe am Quarztauchrohr in einem Kühlwasserstrom angebracht. Photolysen bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ wurden mit einer 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe TQ 150 bzw. 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe TNN 15 der Fa. Original Hanau Heraeus durchgeführt. Photolysen bei 5°C wurden mit einer Osram HBO 500-W/2 Quecksilber-Höchstdrucklampe (Fokussierung mit Quarz-Optik) im Glas-NMR-Probenrohr durchgeführt. Die Produktanalyse wurde an den Spektrometern T 60 bzw. EM 390 der Fa. Varian vorgenommen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 5 Integrationen bzw. je 5 Peakhöhen in beiden Richtungen.

Folgende Vorstufen wurden nach Literaturangaben hergestellt: 2-Methyl-2-propen-1-amin durch Gabriel-Synthese^{16a)} aus 2-Methyl-2-propenylchlorid; Ausb. 37%, Sdp. $73-75^\circ\text{C}$ (Lit.^{16b)} Sdp. 78°C).

1-tert-Butyl-5-chlor-1H-tetrazol (**9**)^{4b}), *1,4-Dihydro-1-methyl-5H-tetrazol-5-thion* (**11a**)¹⁷), *1-tert-Butyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-thion* (**11b**)^{4b}), *1,4-Dihydro-1-(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-thion* (**11c**)¹⁷). Die Literaturvorschrift für *1-tert-Butyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on* (**6**)^{4b}) wurde vereinfacht: Die aus 97.5 g (1.5 mol) Natriumazid, 73.0 g (0.55 mol) Aluminiumchlorid und 49.5 g (0.50 mol) *tert*-Butylisocyanat in 250 ml Tetrahydrofuran erhaltene Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung mit 120 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach Zugabe von 500 ml gesättigter Natriumchloridlösung trennte man die organische Phase ab. Weitere Aufarbeitung siehe Lit. ^{4b}). Die ¹H-NMR-Spektren und Schmelzpunkte von **6**, **9**, **11a–c** stimmten mit den Literaturangaben überein.

Tab. 3. ¹H-NMR-spektroskopisch mit TMS als Standard bestimmte Umsätze und Ausbeuten an Diaziridinon **3a** bei der Photolyse des Tetrazolons **1a** in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen

Temp. [°C]	Lichtquelle	Dauer [h]	Umsatz [%]	Ausb. [%]
– 40 ^{4b})	450-W-Hg-Mitteldrucklampe ^{a)}	20	45	53
		60	65	39
5	500-W-Hg-Höchst- drucklampe ^{b)}	6	5	100
		19	9	100
20	150-W-Hg-Mitteldrucklampe ^{c)}	0.5	40	95
		1.5	91	91
		2.5	98	51
21	15-W-Hg-Niederdrucklampe ^{d)}	1	41	100
		2	84	92

- ^{a)} Canrad Hanovia Typ L, Nr. 679-A-36, Quarz-Tauchschaft, Glas-NMR-Probenrohre. –
^{b)} Osram HBO 500 W/2, Fokussierung mit Quarz-Optik, Glas-NMR-Probenrohre. – ^{c)} Original Hanau Heraeus Labortauchlampe TQ 150, Quarz-Tauchschaft, Quarz-NMR-Probenrohre. –
^{d)} Original Hanau Heraeus Labortauchlampe TNN 15/32, Quarz-Tauchschaft, Quarz-NMR-Probenrohre.

Vergleichsverbindungen

Die *N*-Alkenyl-*N'*-*tert*-butylharnstoffe **18a**, **b** sowie *N*-Butyl-*N'*-*tert*-butylharnstoff wurden aus 4.95 g (50 mmol) *tert*-Butylisocyanat und 50 mmol des entsprechenden primären Amins in 50 ml Dichlormethan in nahezu quantitativer Ausb. erhalten^{18a)}.

N-tert-Butyl-N'-(2-propenyl)harnstoff (**18a**): Farblose Kristalle mit Schmp. 124–125 °C aus 2-Propanol. – IR (CCl₄): 3340, 3310 (NH), 3080 (HC=), 1635–1575 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (*t*Bu), 3.6–3.9 (m, CH₂), 4.7–4.9 (NH), 4.9–5.4 (m, =CH₂), 5.5–6.3 (m, CH=). ([D₁₂]Cyclohexan): δ = 1.22 (*t*Bu).

C₈H₁₆N₂O (156.1) Ber. C 61.51 H 10.32 N 17.93 Gef. C 61.27 H 10.25 N 18.01

N-tert-Butyl-N'-(2-methyl-2-propenyl)harnstoff (**18b**): Farblose Kristalle mit Schmp. 128–130 °C aus 2-Propanol. – IR (CCl₄): 3360, 3300 (NH), 3070 (HC=), 1655–1580 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (*t*Bu), 1.72–1.78 (m, CH₃), 3.5–3.8 (m, CH₂), 4.5–4.7 (NH), 4.75–4.92 (m, =CH₂). ([D₁₄]Methylcyclohexan): δ = 1.23 (*t*Bu).

C₉H₁₈N₂O (170.2) Ber. C 63.49 H 10.65 N 16.45 Gef. C 63.73 H 11.07 N 16.02

N-Butyl-N'-tert-butylharnstoff^{18b)}: Farblose Kristalle mit Schmp. 75–76 °C aus 2-Propanol (Lit.^{18b)} 77.7–78.2 °C). – IR (CCl₄): 3360, 3340 (NH), 1660–1585 cm⁻¹ (C=O) [Lit.^{18b)} ([D]Chloroform): 3362, 3332, 1630, 1564 cm⁻¹]. – ¹H-NMR ([D₁₂]Cyclohexan): δ = 1.29 (*t*Bu).

1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-one **8** und 5-Alkenyloxy-1-alkyl-1H-tetrazole **10**

Allgemeine Vorschrift: **6** und Kaliumcarbonat wurden 0.5 h in trockenem Acetonitril unter Rückfluß gerührt. Man tropfte **7** zu und rührte die angegebene Zeit (Tab. 4) unter Rückfluß. Das Verhältnis **8:10** in dem einmal destillierten Produkt wurde gaschromatographisch ermittelt (Tab. 1). Präparative Gaschromatographie ergab **8** in einer Reinheit von über 99% (GC), **10** konnte in einer Reinheit von 93–97% (GC) erhalten werden. Ansatzgrößen, Reaktionsdauer und analytische Daten siehe Tab. 4, weitere Daten Tab. 1 und 5.

1-Alkyl-5-alkylthio-1H-tetrazole **12, 14**

Allgemeine Vorschrift: Zu **11** und Kaliumcarbonat in Dichlormethan (**12a, b**) bzw. Ethanol/Wasser (1:3) (**14**) tropfte man in 0.5–1 h unter Rühren das Alkylierungsmittel und rührte danach die angegebene Zeit (Tab. 4) bei 20–25°C (**12b, 14**) bzw. unter Rückfluß (**12a**). Nach Filtrieren destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. und den Rückstand bei 10⁻² Torr. Zur weiteren Reinigung destillierte man an einen auf –78°C gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur bei 10⁻²

Tab. 4. Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen bei der Darstellung sowie analytische Daten der Tetrazole **8, 10, 12** und **14**

	Tetra- zol [mmol]	Lö- sungs- mittel [ml]	Alky- lierungs- mittel [mmol]	K ₂ CO ₃ [mmol]	Reakt.- Dauer [h]	Summen- formel (Molmasse)	Analyse				
							C	H	N	S	
8a						C ₈ H ₁₄ N ₄ O (182.2)	Ber. 52.73 Gef. 52.76	7.74 7.69	30.74 31.04		
	6	50	100	55	110	15					
10a							Gef. 52.86	7.92	30.30		
8b^{a,b}	6	5	20	8	11	72	C ₉ H ₁₆ N ₄ O (196.2)	Ber. 55.08 Gef. 54.59	8.21 8.25	28.54 29.00	
8c							Ber. 55.08 Gef. 55.53	8.21 8.79	28.54 28.94		
	6	20	50	32	44	16					
10c							Gef. 55.21	8.38	29.01		
8d^c							Ber. 57.11 Gef. 56.97	8.62 8.95	26.64 27.15		
	6	5	20	8	11	23					
10d^d							Gef. 57.38	8.56	26.97		
12a	11a	50	100	110	55	24	C ₅ H ₈ N ₄ S (156.2)	Ber. 38.44 Gef. 38.82	5.16 5.36	35.86 35.68	20.52 20.44
12b	11b	200	300	220	220	48	C ₈ H ₁₄ N ₄ S (198.2)	Ber. 48.45 Gef. 48.31	7.11 6.95	28.25 28.69	16.17 16.27
14^e	11c	200	200	230	220	2	C ₅ H ₈ N ₄ S (156.2)	Ber. 38.44 Gef. 38.82	5.16 5.16	35.86 35.31	20.52 20.10

^a) ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.43 (tBu), 1.46–1.52 (m, CH₃), 4.06–4.15 (m, NCH₂), 4.73–4.76 (m, =CH₂). – ^b) **10b** konnte aus dem Gemisch mit **8b** durch präparative Gaschromatographie nicht rein erhalten werden. – ^c) ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.64 (tBu), 1.8–2.2 (2CH₂), 3.8–4.0 (NCH₂), 4.9–5.1 (=CH₂), 5.6–6.0 (CH=). – ^d) ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (tBu), 2.0–2.3 (2CH₂), 4.5–4.7 (OCH₂), 5.0–5.2 (=CH₂), 6.4–6.8 (CH=). – ^e) Von dem zweimal destillierten Produkt [Reinheit 87% (GC)] wurde durch präparative Gaschromatographie eine Probe mit 97% Reinheit (GC) gewonnen.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 90- bzw. 400-MHz-¹H-NMR-Spektren einiger Tetrazole. Die Parameter der 2-Propenyl-[-C(H_X)₂-CH_C=CH_AH_B] und 3-Butenylgruppen [-C(H_Y)₂-C(H_X)₂-CH_C=CH_AH_B] wurden mit dem Programm LAOCOON III⁽⁹⁾ optimiert

Verb.	H _A ^{a)}	H _B ^{a)}	H _C	H _X	H _Y	² J _{AB}	³ J _{AC}	³ J _{BC}	⁴ J _{AX}	⁴ J _{BX}	³ J _{CX}	³ J _{XY}	Alkyl	Lösungs- mittel
2-Propenylverbindungen														
12a	5.153	4.970	5.812	3.721		1.30	17.00	10.04	-1.22	-0.87	7.10		Me	[D ₆]Benzol
13a	5.087	5.048	5.952	4.543		1.00	17.00	10.20	-1.35	-1.27	6.01			[D ₆]Benzol
14	5.363	5.244	5.933	4.861		1.20	17.10	9.90	-1.32	-1.15	5.90			CDCl ₃
8a	5.200	5.160	5.869	4.365		1.03	17.01	10.15	-1.55	-1.37	5.98		<i>t</i> Bu	[D ₁₄]Methyl- cyclohexan
10a	5.481	5.377	6.083	5.021		1.21	17.18	10.45	-1.53	-1.19	5.83			CDCl ₃
12b	5.371	5.204	6.015	4.046		1.27	17.00	10.10	-1.24	-0.86	7.12			CDCl ₃
13b	5.366	5.367	6.001	4.889		1.23	16.91	10.31	-1.35	-1.15	6.00			CDCl ₃
3-Butenylverbindungen														
8c	5.121	5.072	5.791	2.581	3.986	1.80	17.50	10.11	-1.35	-1.15	6.93	7.14		CDCl ₃
10c	5.161	5.130	5.863	2.615	4.602	1.60	17.00	10.30	-1.35	-1.15	6.93	6.30		CDCl ₃

a) H_A steht *trans* zu H_C, H_B steht *cis* zu H_C.

Torr und 90°C (**12a**), 60°C (**12b**) bzw. 80°C (**14**) Badtemperatur. Ansatzgröße, Reaktionsdauer und analytische Daten siehe Tab. 4, weitere Daten Tab. 1 und 5.

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (8a) und 1-Alkyl-1,4-dihydro-4-(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-thione 13a,b

Allgemeine Vorschriften: Methode A: 5.0 mmol **10a**, **12a** bzw. **12b** wurden auf $190 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt. Die gelben (**8a**) bzw. schwarzen (**13a,b**) Rohprodukte wurden bei 10^{-2} Torr destilliert. Die so gewonnenen blaßgelben Öle mit einer Reinheit von 70–90% (GC) wurden durch präparative Gaschromatographie zu 96–99% (GC) rein erhalten.

Methode B: In Anlehnung an Lit.⁸⁾ wurden 40 bzw. 10 mmol **12a** bzw. **b** und 40 mg (0.1 mmol) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid in 20 ml trockenem Benzol 8 d (**12a**) bzw. 5 d (**12b**) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde wie nach Methode A aufgearbeitet. Ausbeuten und weitere Daten siehe Tab. 1 und 5.

1,4-Dihydro-1-methyl-4-(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-thion (13a)

a) Zu 1.92 ml (20 mmol) Dimethylsulfat tropfte man unter Rühren bei 100°C in 5 min 3.12 g (20 mmol) **11c** und rührte 15 min bei 100–110°C. Produktverhältnis **15:16** = 3:2 (¹H-NMR). Nach Erkalten löste man das viskose Öl in 50 ml trockenem Acetonitril und gab portionsweise 890 mg (8 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) zu. Nach 3 d Rühren bei 20°C destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, behandelte den Rückstand mit Ether und schüttelte mit 2 N H₂SO₄ aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Destillation des Rückstandes bei 81–85°C/ 10^{-2} Torr erhielt man 1.01 g **13a** (80%, bez. auf **16**) mit einer Reinheit von 87% (GC). Siedepunkt, IR und UV siehe Tab. 1.

b) Nach Methoden A und B der allgemeinen Vorschriften. Farbloses Öl.

C₈H₈N₄S (156.2) Ber. C 38.44 H 5.16 N 35.86 S 20.52
Gef. C 38.97 H 5.51 N 35.90 S 20.50

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-thion (13b): Farbloses Öl.

C₈H₁₄N₄S (198.2) Ber. C 48.45 H 7.11 N 28.25 S 16.17
Gef. C 48.37 H 6.80 N 28.53 S 15.99

Photolyse der Tetrazol-5-thione 13: 50 mg **13** wurden in 0.5 ml entgastem [D₃]Acetonitril bzw. [D₁₄]Methylcyclohexan im Quarz-NMR-Probenrohr 12–16 h mit einer 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe belichtet. Der Umsatz erreichte nur 10–15%, da sich die Lösung durch Schwefel stark trübte. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren zeigten Bildung eines neuen Produkts an.

Photolyse von **13a** in [D₃]Acetonitril: IR (Film): 2135 cm⁻¹ (N=C=N). – ¹H-NMR: δ = 2.97 [Methylsignal des Methyl(2-propenyl)carbodiimids].

Photolyse von **13b** in [D₃]Acetonitril: IR (Film): 2135 cm⁻¹ (N=C=N). – ¹H-NMR: δ = 1.52 [tert-Butylsignal des tert-Butyl(2-propenyl)carbodiimids].

Photolyse von **13b** in [D₁₄]Methylcyclohexan: ¹H-NMR: δ = 1.46 [tert-Butylsignal des tert-Butyl(2-propenyl)carbodiimids].

1) Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 8. Mitteil. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von U. Nahr, Univ. Würzburg, entnommen. – 7. Mitteil.: H. Quast und B. Seiferling, Tetrahedron Lett. **23**, 4681 (1982).

2) Zusammenfassung: A. Padwa, Angew. Chem. **88**, 131 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 123 (1976).

3) R. D. Little, G. L. Carroll und J. L. Petersen, J. Am. Chem. Soc. **105**, 928 (1983), und dort zitierte frühere Arbeiten.

4) 4a) H. Quast und L. Bieber, Angew. Chem. **87**, 422 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 428 (1975). – 4b) H. Quast und L. Bieber, Chem. Ber. **114**, 3253 (1981).

- 5) A. Padwa, S. Nahm und E. Sato, *J. Org. Chem.* **43**, 1664 (1978); E. Sato, Y. Kanaoka und A. Padwa, ebenda **47**, 4256 (1982).
- 6) J. K. Elwood und J. W. Gates jr., *J. Org. Chem.* **32**, 2956 (1967).
- 7) R. B. Moffett, *J. Org. Chem.* **28**, 2885 (1963); F. J. Dinan und H. Tieckelmann, ebenda **29**, 892 (1964); H. J. Minnemeyer, P. B. Clarke und H. Tieckelmann, ebenda **31**, 406 (1966); A. Padwa und L. A. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 915; Zur O → N-Cope-Umlagerung acyclischer O-(2-Propenyl)imidate siehe O. Mumm und F. Möller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 2214 (1937); L. E. Overman, *Acc. Chem. Res.* **13**, 218 (1980); T. Ikariya, Y. Ishikawa, K. Hirai und S. Yoshikawa, *Chem. Lett.* **1982**, 1815.
- 8) Y. Tamaru, M. Kagotani und Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **45**, 5223 (1980).
- 9) K. M. Krivozheiko und A. V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **4**, 1114 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 52070s (1968)]; B. W. Bycroft und W. Landon, *Chem. Commun.* **1970**, 168; H. Kohn und J. H. Arceneaux, *J. Org. Chem.* **42**, 2339 (1977).
- 10) S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, 1. Aufl., S. 27, Marcel Dekker, New York 1973.
- 11) G. Steffan und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **100**, 3961 (1967).
- 12) H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **95**, 2280 (1962).
- 13) F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, *J. Org. Chem.* **34**, 2254 (1969).
- 14) H. Quast, P. Schäfer, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **113**, 1921 (1980).
- 15) W. S. Wadsworth jr., *J. Org. Chem.* **34**, 2994 (1969).
- 16) ^{16a}) G. Spielberger in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 79, Thieme, Stuttgart 1957. – ^{16b}) *Shell Development Co.* (Erf. M. W. Tamele und H. P. A. Groll), US-Pat. 2 172 822 (12. Sept. 1940) [*Chem. Abstr.* **34**, 448 (1940)].
- 17) E. Lieber und J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **37**, 101 (1959).
- 18) ^{18a}) J. C. Sheehan und P. A. Cruickshank, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **5**, 555 (1973). – ^{18b}) Y. Mi-do, *Spectrochim. Acta*, **28A** 1503 (1972).
- 19) A. A. Bothner-By und S. Castellano in *D. F. DeTar*, *Computer Programs for Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 1, A. W. Benjamin, New York 1968.

[41/83]