

Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1-(1-Alkenyl)-4-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-onen. Konkurrenz zwischen Methanol-Addition und Cyclisierung einer dipolaren Zwischenstufe¹⁾

Helmut Quast* und Uwe Nahr

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

Eingegangen am 27. Oktober 1983

Aus dem 5-Chlortetrazol **7** und dem Tetrazolon **9** werden auf verschiedenen Wegen die 4-*tert*-Butyl-1-vinyltetrazolone **12a** – **c** sowie die Tetrazolone **13** und **14** hergestellt. Bei der 254-nm-Photolyse der 1-Vinyltetrazolone **12** erhält man in Abhängigkeit von Struktur und Reaktionsbedingungen das Imidazolone **16**, die 4-Methoxyimidazolidinone **20** und/oder die *N*-(1,2-Dimethoxyalkyl)harnstoffe **22**. Die Ergebnisse sprechen für eine Konkurrenz zwischen Cyclisierung (\rightarrow **15b** \rightarrow **20b**) und Methanol-Addition (\rightarrow **21b** \rightarrow **22b**) einer dipolaren Photozwischenstufe. Die Struktur der Photoprodukte wird durch unabhängige Synthese von **16** sowie Hochfeld-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bewiesen.

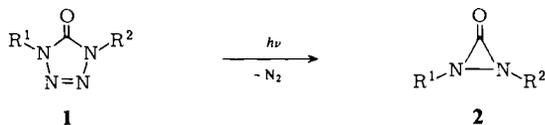
Photochemical Elimination of Nitrogen from 1-(1-Alkenyl)-4-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-ones.

Competition between Addition of Methanol and Cyclization of a Dipolar Intermediate¹⁾

The 4-*tert*-butyl-1-vinyltetrazolones **12a** – **c** and the tetrazolones **13** and **14** are synthesized from the 5-chlorotetrazole **7** and the tetrazolone **9** via several routes. Bis(benzonitrile)palladium dichloride catalyses the *O* \rightarrow *N*-Claisen rearrangement **8** \rightarrow **11**, the allyl \rightarrow vinyl rearrangements **11a** \rightarrow **12b** and **11b** = **12c**, as well as the equilibration **13** = **14**. On 254 nm photolysis of the vinyltetrazolones **12** nitrogen is extruded and cyclic and/or acyclic products of primary photo-intermediates are formed: In [D₃]acetonitrile as solvent, 77% of 1-*tert*-butylimidazolone **16** arises from **12a**, while the tetrazolones **12b**, **c** produce only complex mixtures. In methanol as solvent, the methanol adduct **20a** (23%) of the intermediate imidazolone **15a** and the acyclic *N*-(1,2-dimethoxyethyl)urea **22a** (32%) are obtained besides 45% of **16**. In contrast, from **12c** in methanol the corresponding urea **22c** is formed almost quantitatively as the only product. In [D₄]methanol solution of (*E,Z*)-**12b** a ratio of 4-methoxyimidazolidinone **20b** to the diastereomeric ureas **22b** of 22: 78 is observed. With decreasing amounts of [D₄]methanol in [D₄]methanol/[D₃]acetonitrile mixtures, the imidazolidinone **20b** increases at the expense of the ureas **22b**. A **20b**: **22b** ratio of 98: 2 is reached in [D₃]acetonitrile containing 3 – 6% [D₄]methanol. This indicates a competition between the cyclization (affording **20b** via **15b**) and the methanol addition (producing **22b** via **21b**) of a dipolar photo-intermediate. The structure of the photo-products are confirmed by independent synthesis of **16** and by their high field proton and carbon-13 NMR spectra.

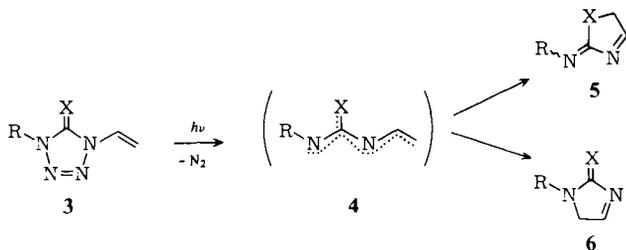
Die photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1,4-Dialkyltetrazolonen **1a** ergibt glatt 1,2-Dialkyldiaziridinone **2a**²⁾. Das gilt auch für Tetrazolone **1b** mit ungesättigten Alkylgruppen, deren nichtaktivierte C = C-Doppelbindungen demnach *nicht* in der Lage sind, hypothetische Photo-

zwischenstufen vom Heterotrimethylenmethan-Typ durch intramolekulare Cycloaddition abzufangen³⁾. Das war nicht zu erwarten, denn ähnliche Zwischenstufen, nämlich Triplett-Trisimino-methane wurden ESR-spektroskopisch identifiziert⁴⁾, und Trimethylenmethan-Diradikale ließen sich intramolekular an nichtaktivierte C=C-Doppelbindungen addieren⁵⁾. Aus 1-Vinyltetrazolen **3** mit exocyclischer Doppelbindung könnten durch photochemische Stickstoff-Eliminierung die Vinylogen **4** von Heterotrimethylenmethanen entstehen, die die Möglichkeit zur 1,5-Cyclisierung⁶⁾ (\rightarrow **5**, **6**) besitzen. Wir berichten hier über die Cyclisierung von Photoproducten der Vinyltetrazolone **12**. Dabei beobachteten wir in Abhängigkeit von Struktur und Reaktionsbedingungen Cyclisierung und/oder Methanol-Addition.



1a, 2a: R¹, R² = Alkyl²⁾

1b, 2b: R¹ = *t*Bu, R² = 2-, 3- oder 4-Alkenyl³⁾



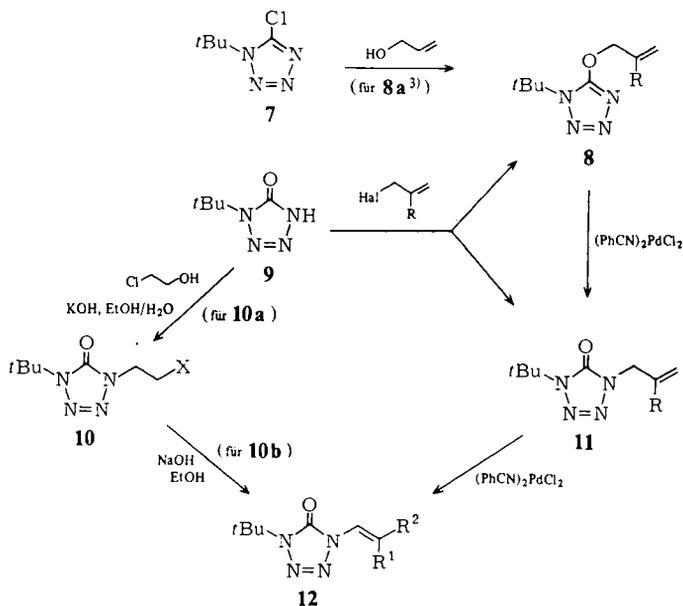
Synthese von 1-Vinyltetrazolonen

Einige 1-Vinyltetrazolone wurden bereits durch Dehydrohalogenierung von 1-(β -Halogenalkyl)tetrazolonen⁷⁾ oder aus Derivaten α,β -ungesättigter Carbonsäuren und Aluminiumazid⁸⁾ bzw. Trimethylsilylazid⁹⁾ hergestellt. Wir gingen stets von den bequem zugänglichen 1-*tert*-Butyltetrazolderivaten **7** oder **9**^{2,3)} aus, da eine *tert*-Butylgruppe eine einfache ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle erlaubt und instabile Zwischenstufen kinetisch stabilisieren sollte.

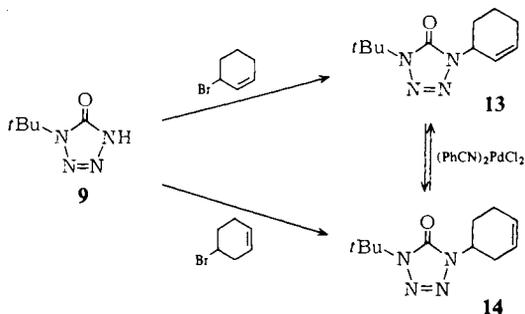
Zur Einführung der *unsubstituierten* Vinylgruppe benützten wir eine für andere 1-Vinyltetrazolone⁷⁾ bewährte Reaktionsfolge: Alkylierung von **9** mit 2-Chlorethanol (\rightarrow **10a**), Umsetzung von **10a** mit Thionylchlorid zu **10b**¹⁰⁾ und anschließende Dehydrohalogenierung mit Natriumhydroxid in Ethanol zu **12a**.

Eine elegante Synthese von Tetrazolen mit *substituierten* Vinylgruppen an N-1 aus Epoxiden, die auch für Tetrazolone anwendbar sein sollte, beschrieben kürzlich Rees und Mitarbeiter¹¹⁾. Wir gingen von Allylhalogeniden oder Allylalkohol aus. *tert*-Butyltetrazolon **9** wurde überwiegend am Stickstoff zu **11**³⁾ bzw. **13** alkyliert. Daneben entstanden 12–20% *O*-Alkylierungsprodukt **8**³⁾. *N*-(2-Propenyl)-Verbindungen können mit Natriumhydrid in Dioxan¹²⁾ oder durch Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen^{13,14,15)} in *N*-(1-Propenyl)-Verbindungen isomerisiert werden. Wir fanden nun, daß durch Bis(benzonitril)palladiumdichlorid¹⁵⁾ sowohl die Isomerisierung **11** \rightarrow **12** als

auch die $O \rightarrow N$ -Claisen-Umlagerung **8** \rightarrow **11** katalysiert wurde³⁾. Um dabei eine Isomerisierung der 5-(Allyloxy)tetrazole **8** in 5-(1-Propenyloxy)tetrazole zu vermeiden¹⁶⁾, wurde zunächst die $O \rightarrow N$ -Claisen-Umlagerung mit wenig Katalysator und anschließend die formale 1,3-H-Verschiebung mit einer größeren Katalysatormenge vorgenommen



	X		R ¹	R ²		R
10a	OH	12a	H	H	8a, 11a	H ³⁾
10b	Cl	(<i>E</i>)- 12b	H	Me	8b, 11b	Me ³⁾
		(<i>Z</i>)- 12b	Me	H		
		12c	Me	Me		



men. Mit dieser schrittweisen *O*-(2-Propenyl) → *N*-(1-Propenyl)-Umlagerung eröffnete sich ein weiterer Zugang zu 1-Vinyltetrazolonen, da 5-(Allyloxy)tetrazole sehr einfach aus 5-Chlortetrazolen, zum Beispiel **7**, und Allylalkohol zu erhalten sind.

Zwar wurde die *O* → *N*-Claisen-Umlagerung des 5-Methallyloxytetrazols **8b** in das Tetrazolon **11b** durch Bis(benzonitril)palladiumdichlorid in siedendem Toluol katalysiert, die Isomerisierung von **11b** zum Vinyltetrazolon **12c** blieb jedoch selbst in siedendem Chlorbenzol unvollständig. Sie ließ sich nur durch Basenkatalyse mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol weiter treiben. Daß die Bis(benzonitril)palladiumdichlorid-Katalyse empfindlich auf sterische Effekte anspricht, steht in Einklang mit früheren Erfahrungen bei der *O*-(2-Propenyl) → *O*-(1-Propenyl)-Umlagerung von Allylphenylethern¹⁶⁾. Versuche, die *N*-(2-Propenyl) → *N*-(1-Propenyl)-Umlagerung der Tetrazolone **11a, b** und **13** in siedendem Toluol mit Tris(triphenylphosphan)rhodiumchlorid zu katalysieren, das sich dafür bei acyclischen tertiären Aminen bereits bewährt hat¹³⁾, schlugen fehl, wofür ebenfalls sterische Effekte verantwortlich sein können.

In allen Fällen verlief die *N*-(2-Propenyl) → *N*-(1-Propenyl)-Umlagerung nicht ganz vollständig, vielmehr konnten in den Produkten noch geringe Mengen der Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden (Tab. 2). Durch Isomerisierung des *N*-(2-Cyclohexenyl)tetrazolons **13** mit Bis(benzonitril)palladiumdichlorid in siedendem Toluol entstand überraschenderweise *nicht* das erwartete Enamin, sondern neben geringen Mengen (ca. 10%) nicht identifizierter Produkte das Isomere **14** [**13**:**14** = (60 ± 5):(40 ± 5), (400-MHz-¹H-NMR, 100-MHz-¹³C-NMR)], dessen Struktur durch unabhängige Synthese aus dem *tert*-Butyltetrazolon **9** und 3-Cyclohexenylbromid bewiesen wurde. Aus dem reinen Isomeren **14** erhielt man mit Bis(benzonitril)palladiumdichlorid nach 120 h in siedendem Toluol die gleiche Mischung der isomeren Tetrazolone **13** und **14**.

Die Strukturen der Vinyltetrazolone **12a** und **b** wurden durch LAOCOON-III-Analyse¹⁷⁾ der ¹H-NMR-Spektren (Tab. 4) bestätigt. Damit gelang auch eine sichere Konfigurationszuordnung für die Diastereomeren (*E*)-**12b** und (*Z*)-**12b**, die bei der Isomerisierung von **8a** und **11a** stets im gleichen Verhältnis von (85 ± 5):(15 ± 5) anfielen und so für die Photolyseversuche verwendet wurden.

Tab. 1. Ausbeuten und Siedepunkte sowie Schmelzpunkte (in Klammern) und IR- und UV-Daten einiger 1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazolone

Verb.	Ausb. [%]	Sdp./10 ⁻² Torr [°C] (Schmp. [°C])	IR [cm ⁻¹] ^{a)}		UV (Hexan)	
			C=O	C=C	λ _{max}	(log ε)
10a	69	b)	1700 ^{c)}			
10b	98	79 – 83	1730			
12a	79	41 – 42	1720	1650	246 201	(3.830) (3.721)
13	84	(58 – 59)	1715 ^{d)}			
14	69	96 – 99	1713			

a) Ohne Lösungsmittel. – b) Reines **10a** wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert. – c) 3410 cm⁻¹ (breit, OH). – d) In Tetrachlormethan.

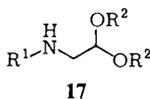
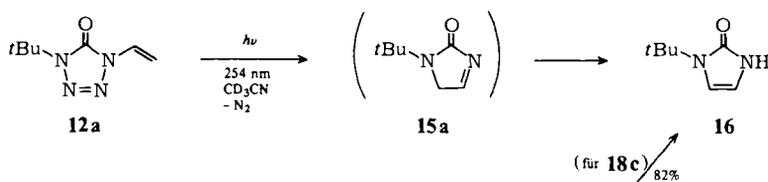
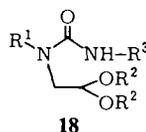
Tab. 2. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Produktverhältnisse der Bis(benzonitril)palladiumdichlorid- bzw. Kalium-*tert*-butylat-katalysierten Isomerisierung einiger 4-(2-Alkenyl)-1-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-one sowie IR- und UV-Daten der reinen 4-(1-Alkenyl)-1-*tert*-butyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-one

Verb.	Vorstufe	Reaktionsbedingungen			Ausb. [%]	Produktverhältnis	Sdp./ 10 ⁻² Torr [°C]	IR [cm ⁻¹] ^{a)} C=O	UV (Hexan) λ _{max} (log ε)
		Solvens	Temp. [°C]	Dauer [h]					
12b ^{b)}	8a: 11a (12:88) ^{b)}	Benzol	81	72	87	11a: 12b ^{c)} 7:93	60-64	1728	249 204 (3.901) (3.881)
		Toluol	111	102	87	2:98			
11b ^{b)}	8a 8b: 11b (13:87)	Toluol	111	102	78	2:98			
		Toluol	111	72	90	8b: 11b ^{c)} 1:99	66-69		
12c	11b 11b: 12c (24:76)	Chlorbenzol	132	96	93	11b: 12c ^{c)} 40:60	67-70	1725	247 205 (3.861) (3.853)
		<i>t</i> BuOH ^{d)} <i>t</i> BuOH ^{d)}	83 83	72 48	86 64	24:76 13:87			
14	13	Toluol	111	120	83	13: 14 ^{e)} (60 ± 5):(40 ± 5)	80 ^{o)}	1713	
		Chlorbenzol	132	120	76	(60 ± 5):(40 ± 5)			
13	14	Toluol	111	120		(60 ± 5):(40 ± 5)	80 ^{o)}		

a) Ohne Lösungsmittel. — b) (*E*)-12b: (*Z*)-12b = (85 ± 5):(15 ± 5)^{c,e)}. — c) Kapillar-GC. — d) Kalium-*tert*-butylat als Katalysator. — e) 400-MHz-¹H-NMR. — o) Badtemperatur bei der Destillation in einer Sublimationsapparatur.

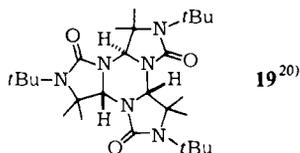
Photolyse der 1-*tert*-Butyl-4-vinyltetrazolone **12** in [D₃]Acetonitril

Zur photochemischen Stickstoff-Eliminierung aus 1,4-Dialkyltetrazolonen **1** hatte sich Licht der Wellenlänge 254 nm am besten bewährt. Dabei entstanden definierte Photoprodukte in guten Ausbeuten, wenn der Verlauf der Photolyse spektroskopisch verfolgt wurde (IR, ¹H-NMR)³⁾. Unter diesen Bedingungen erhielten wir jetzt durch Belichtung von **12a** in [D₃]Acetonitril 77% 1-*tert*-Butylimidazolone **16**, das durch Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit denen der authentischen Verbindung identifiziert wurde. Diese konnte *nicht* in Anlehnung an eine Synthese von 1,3-Dihydro-2*H*-imidazol-2-thionen^{18,19)} durch Hydrolyse und Ringschluß aus den *N-tert*-Butyl-*N*-(2,2-dialkoxyethyl)harnstoffen **18a, b** dargestellt werden, da diese stets wieder zu den *N-tert*-Butylaminen **17a, b** gespalten wurden. Erst nach der formalen Vertauschung der *N*-Substituenten, durch die man zum *N-tert*-Butyl-*N*'-(2,2-dimethoxyethyl)harnstoff (**18c**) gelangte, verliefen Hydrolyse der Acetalgruppierung von **18c** und Ringschluß zum Imidazolone **16** problemlos.

**17****18**

	R ¹	R ²
17a	<i>t</i> Bu	Me
17b ²⁸⁾	<i>t</i> Bu	Et
17c	H	Me

	R ¹	R ²	R ³
18a	<i>t</i> Bu	Me	H
18b	<i>t</i> Bu	Et	H
18c	H	Me	<i>t</i> Bu

**19**²⁰⁾

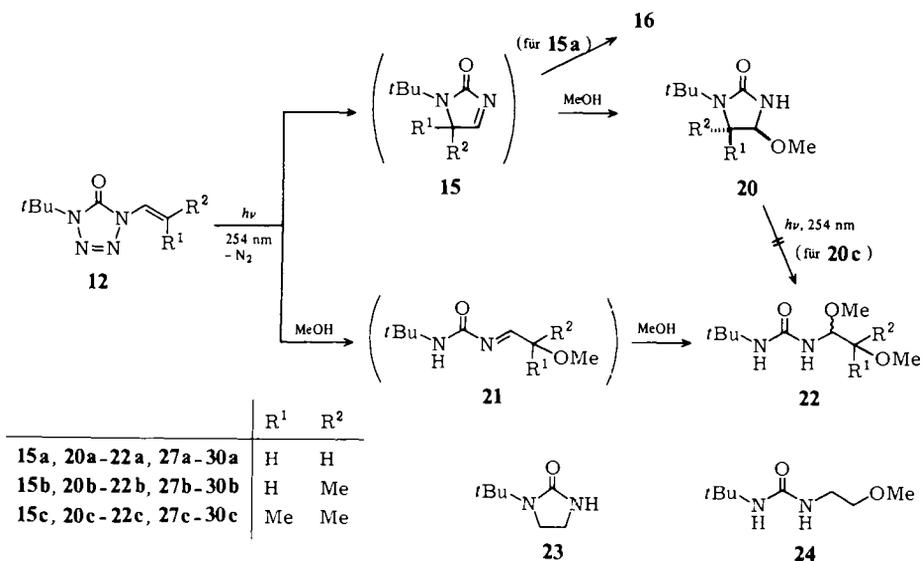
Im Gegensatz zum Vinyltetrazolon **12a** ergaben die Tetrazolone **12b** und **c** mit *substituierten* Vinylgruppen bei der 254-nm-Belichtung unter aprotischen Bedingungen in [D₃]Acetonitril ein komplexes Gemisch nicht identifizierter Produkte (400-MHz-¹H-NMR). Auch das bekannte Trimerisierungsprodukt **19** des Dihydroimidazolons **15c**, das durch thermische Methanolabspaltung aus **20c** entsteht²⁰⁾, konnte bei der Photolyse von **12c** nicht beobachtet werden.

1-*tert*-Butylimidazolone **16** dürfte durch Isomerisierung unter H-Wanderung aus dem 1,5-Dihydro-2*H*-imidazol-2-on **15a** entstanden sein, das als Cyclisierungsprodukt einer primären Photozwischenstufe zu betrachten ist. Wenn diese Stabilisierung von **15** durch H-Wanderung zu Imidazolonen vom Typ **16** wie bei **15b** aus sterischen Gründen ungünstig oder wie bei **15c** überhaupt ausgeschlossen ist, laufen offenbar unübersichtliche (photochemische?) Folgereaktionen ab. Wie weiter gezeigt wird, gelang es aber, die 1,5-Dihydro-2*H*-imidazol-2-one **15a** und **b** durch Addition von Methanol abzufangen.

Photolyse der 1-*tert*-Butyl-4-vinyltetrazolone **12** in Gegenwart von Methanol oder [D₄]Methanol

Als Abfangreagenz für die hypothetischen 1,5-Dihydro-2*H*-imidazol-2-one **15** bot sich Methanol an, da es ein geeignetes Lösungsmittel bei der 254-nm-Photolyse ist und sich der Photolyseverlauf in [D₄]Methanol bequem ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen läßt. Ferner war das Methanol-Addukt **20c** von **15c** schon bekannt²¹⁾. Tatsächlich ergab die 254-nm-Photolyse der Vinyltetrazolone **12** in Methanol bzw. [D₄]Methanol selbst bei vollständigem Umsatz noch farblose, klare Lösungen und eine Stoffbilanz von über 90% (Tab. 3).

Überraschenderweise bildete sich bei der 254-nm-Photolyse des *N*-(2-Methyl-1-propenyl)tetrazolons **12c** in Methanol aber *nicht* das erwartete 4-Methoxyimidazolidinon **20c** sondern in fast quantitativer Ausbeute der gut kristallisierende Harnstoff **22c**, dessen Struktur durch MS, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren und durch spektroskopischen Vergleich mit dem authentischen Harnstoff **24** bewiesen wurde. Durch Belichtung des 4-Methoxyimidazolidinons **20c**²¹⁾ unter den gleichen Bedingungen entstand der Harnstoff **22c nicht**.



Tab. 3. Bedingungen und nach 3–4 h und vollständigem Umsatz bestimmte Stoffbilanzen und Produktverhältnisse sowie Ausbeuten bei der 254-nm-Photolyse von 0.5 M Lösungen der 1-*tert*-Butyl-4-vinyltetrazolone **12** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20–25 °C. Lösungsmittel: A = [D₃]Acetonitril, D = [D₄]Methanol, M = Methanol

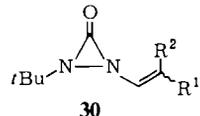
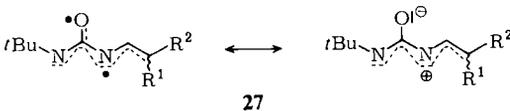
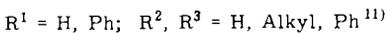
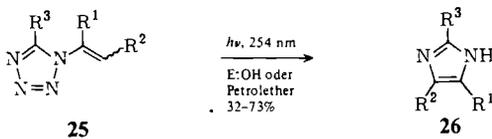
Vorstufe	Lösungsmittel (Vol./Vol.)	Molver- hältnis D/12b	Stoff- bilanz ^{a)} [%]	Photoprodukte		Verhältnis ^{c)} 16:20:22 22b(A):22b(B)
				Imidazol-Derivate 16	Ausbeute [%] ^{b)} Harnstoffe 22	
12a (<i>E</i>)- 12b : (<i>Z</i>)- 12b = (85 ± 5): (15 ± 5) ^{e)}	A		86 ^{d)}	16 (77) ^{d)}		45:23:32
	M		96	16	22a	42:27:31
	D		93	16	[D ₈]- 22a	21:79
	M		96		22b(A) , 22b(B)	22:78
	D		94		[D ₈]- 22b(A) [D ₈]- 22b(B)	35:65 46:54 68:32
	D/A (80:20)		94			57:43 46:54
	D/A (60:40)		94			55:45 54:46
	D/A (40:60)		18			69:31 98:2
	D/A (20:80)		9.0			
	D/A (6:94)		2.70			
D/A (3:97)		1.35				
12c	M		96		22c [96–98] [D ₈]- 22c [93]	
	D		96			

a) Summe der ¹H-NMR-spektroskopisch identifizierten Photoprodukte. — b) Wenn nur ein Photoprodukt identifiziert werden konnte, ist die Ausbeute in Klammern angegeben. Die Ausbeuten an isolierten, kristallisierten Produkten stehen in eckigen Klammern. — c) Aus den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren bestimmt. — d) Summe von **12a** (39%) und **16** (47%). Die Ausbeute von 77% ist auf 61% Umsatz bezogen (90-MHz-¹H-NMR, TMS als interner Standard). — e) Im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum der Photolyseprodukte erschien im Bereich von 1.25–1.51 ein Singulett eines unbekanntes Produktes. Dieses Signal entsprach 5–11% der *tert*-Butylsignale von **20b** und **22b**.

Anders als im Fall von **12c** beobachteten wir bei der 254-nm-Belichtung des Vinyltetrazolons **12a** in Methanol überwiegend die erwarteten Folgeprodukte des primären Photoproduktes **15a**, nämlich sein Isomeres **16** und sein Methanol-Addukt **20a**. Aber auch hier war wiederum ein *N*-(1,2-Dimethoxyethyl)harnstoff, nämlich **22a**, entstanden, der etwa ein Drittel der Photoprodukte ausmachte. In [D₄]Methanol mit 1% konzentrierter Schwefelsäure bzw. 0.2 M Natrium-[D₃]methanolat ergab die Belichtung von **12a** gelbe Lösungen, in denen etwa gleiche Mengen Imidazol **16** und Harnstoff [D₈]-**22a** bzw. nur [D₈]-**22a** (in basischem Medium) neben größeren Mengen nicht identifizierter Produkte vorlagen. Die Strukturen von **20a** und **22a**, die nicht in reiner Form isoliert wurden, waren leicht aus den Hochfeld-¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren abzuleiten, wobei die isolierten Verbindungen **20c**²¹ und **22c** sowie **23** und **24** zum Vergleich dienten. Die Multipletts im ¹H-NMR-Spektrum von **20a** und **22a** wurden mit Hilfe des Programms LAOCOON III¹⁷) analysiert (Tab. 5).

Nach dem Vorangegangenen erwartet man bei der Belichtung der Diastereomeren (*E*)-**12b** und (*Z*)-**12b** in Methanol Bildung diastereomerer Produkte. Tatsächlich fanden wir die diastereomeren Harnstoffe **22b(A)** und **22b(B)** (79%), aber nur ein 4-Methoxyimidazolidinon (21%), dem wir aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten ³J_{4,5} die *trans*-Konfiguration **20b** zuwiesen. Auch in diesen Fällen wurde die Struktur der Photoprodukte durch LAOCOON-III-Analyse der 400-MHz-¹H-NMR-Spektren und durch 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren aufgeklärt (Tab. 5 und 6).

Die Bildung des Imidazolons **16** und der 4-Methoxyimidazolidinone **20a, b** sprach dafür, daß bei der photochemischen Stickstoff-Eliminierung aus den Vinyltetrazolenen **12a, b** Zwischenstufen entstanden, die durch Cyclisierung die 1,5-Dihydro-2*H*-imidazol-2-one **15a, b** ergaben. Dieser Ringschluß fand auch in Methanol statt, jedoch nicht mehr im Fall des Tetrazolons **12c** mit dem höher substituierten Vinylrest. Eine ähnliche photochemische Synthese von Imidazolen **26** aus den 1-Vinyltetrazolen **25** teilten kürzlich Rees und Mitarbeiter mit¹¹⁾.



Als Vorstufen der *N*-(1,2-Dimethoxyalkyl)harnstoffe **22** kommen wohl nur die *N*-Alkyliidharnstoffe **21** in Frage, die ebenso wie **15a, b** leicht Methanol addieren sollten. Die *N*-Alkyliidharnstoffe **21** dürften selbst durch Methanol-Addition acyclischer Photozwischenstufen entstanden sein. Es erschien interessant zu prüfen, ob Cyclisierung zu **15a, b** und Addition von Methanol zu **21a, b** um *eine einzige* Zwischenstufe konkurrierten oder ob sich auf zwei unabhängigen photochemischen Wegen *zwei verschiedene* Zwischenstufen bildeten. Dazu belichteten wir **12b** in [D₄]Methanol/[D₃]Acetonitril-Mischungen (Tab. 3). Dabei änderte sich das Verhältnis von Cyclisierungsprodukt **20b** zu den acyclischen Harnstoffen **22b** von 22:78 in reinem [D₄]Methanol zu >98:2 in [D₃]Acetonitril mit 3–6% [D₄]Methanol. Dieses Ergebnis ist am besten mit einer Konkurrenz von Cyclisierung und Methanol-Addition um *eine einzige Photozwischenstufe* zu vereinbaren.

Bei jeder Cycloelimination von Stickstoff können *a priori* die beiden Einfachbindungen gleichzeitig oder nacheinander geöffnet werden. Die *konzertierte* [3 + 2]-Cycloelimination würde im vorliegenden Fall zu den vinylogenen Heterotrimethylenmethanen **27**, die *stufenweise* zu den dipolaren Zwischenstufen **28** oder **29** führen, die in mehreren Konfigurationen auftreten können. Bei **27** handelt es sich um Diradikale mit polarem Charakter²²⁾, die sich durch Heterosubstitution von einem konjugierten, alternierenden, topologischen Diradikal²³⁾, dem Vinyltrimethylenmethan, ableiten.

Beide beobachteten Reaktionsweisen, Cyclisierung zu **15** und nucleophile Addition von Methanol an das terminale Kohlenstoffatom der Vinylgruppe zu **21**, sind mit diesen Zwischenstufen prinzipiell zu vereinbaren. Die Cyclisierung von **27** kann als electrocyclische Reaktion eines 4 π -Systems wie die Nazarov-Cyclisierung²⁴⁾ betrachtet werden. Die von **29** entspricht einem ungünstigen 5-*endo-trig*-Ringschluß, während die von **28** einem günstigen 5-*exo*-Ringschluß ähnelt²⁵⁾. Schließlich ist noch die Bildung von *N*-Vinylidiaziridinonen **30** in Betracht zu ziehen, die sich unter den Reaktionsbedingungen in die Imidazolone **15** umlagern. Für diese Umlagerung gibt es bereits zahlreiche Beispiele in der Kohlenwasserstoff-Reihe²⁶⁾ (Vinylmethylencyclopropan-Methylen-cyclopenten-Umlagerung), aber auch bei Heterosystemen²⁷⁾. Nähere Einblicke in das Geschehen dürfte die Photolyse der Vinyltetrazolone **12** in einer Matrix bei sehr tiefer Temperatur eröffnen.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dr. W. von der Saal für die Hochfeld-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.³⁾, ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer WH 90 und WM 400 der Fa. Bruker Physik AG. Die Zuordnungen wurden durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert. Kapillar-Gaschromatographie: Gaschromatograph 1800 der Fa. Varian; 100-m-Stahlkapillare mit OV 101, 2 ml N₂/min, Säulentemp. 210 °C, Injektortemp. und Detektortemp. 300 °C. Die Auswertung erfolgte mit dem Integrator CDS 101 der Fa. Varian ohne Berücksichtigung von Korrekturfaktoren.

Folgende *Vorstufen* wurden nach Literaturangaben hergestellt: *1-tert-Butyl-5-(2-propenyloxy)-1H-tetrazol* (**8a**)³⁾, *1-tert-Butyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on* (**9**)^{2,3)}, *1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-*

(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (**11a**)³⁾, 1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-4-(2-methyl-2-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (**11b**)³⁾.

Vergleichsverbindungen

(*tert*-Butyl)(2,2-dimethoxyethyl)amin (**17a**) wurde in Anlehnung an Lit.²⁸⁾ aus 21.4 g (0.3 mol) *tert*-Butylamin und 12.5 g (0.1 mol) Chloracetaldehyd-dimethylacetal im zugeschmolzenen Rohr nach 20 h bei 140 °C mit 14.0 g (87%) Ausbeute als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 45–50 °C/16 Torr erhalten. – IR (Film): 3300 (NH), 2825 cm⁻¹ (OMe). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.00 (*t*Bu), 2.72 (d, *J* = 4.6 Hz, CH₂), 3.19 (s, 2 Me), 4.48 (t, *J* = 4.6 Hz, CH).

C₈H₁₉NO₂ (161.2) Ber. C 59.59 H 11.87 N 8.68 Gef. C 59.89 H 12.14 N 8.42

(*tert*-Butyl)(2,2-diethoxyethyl)amin (**17b**) wurde aus 21.4 g (0.3 mol) *tert*-Butylamin und 15.6 g (0.1 mol) Chloracetaldehyd-diethylacetal im zugeschmolzenen Rohr nach 20 h bei 140 °C erhalten²⁸⁾. Ausb. 18.7 g (99%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 187–189 °C (Lit.²⁸⁾ 90%, Sdp. 190 °C). – IR (Film): 3310 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR (CHCl₃): δ = 0.93 (*t*Bu), 1.1–1.2 (m, 2 Me), 1.28 (verbr., NH), 2.57 (d, *J* = 4.7 Hz, CH₂), 3.3–3.7 (m, 2 CH₂), 4.41 (t, *J* = 4.7 Hz, CH).

N-*tert*-Butyl-*N'*-(2-methoxyethyl)harnstoff (**24**) wurde in Anlehnung an Lit.²⁹⁾ aus 4.95 g (50 mmol) *tert*-Butylisocyanat und 3.75 g (50 mmol) 2-Methoxyethanamin in 50 ml Dichlormethan erhalten. Ausb. 8.02 g (92%) farblose Kristalle mit Schmp. 41–43 °C, Schmp. 42–43 °C aus 2-Propanol. – IR (CCl₄): 3350 (NH), 2820 (OMe), 1735–1675 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.39 (*t*Bu), 3.12 (s, Me), 3.18–3.52 (m, 2 CH₂), 6.18 (verbr., *t*BuNH), 6.40 (verbr. t, CH₂NH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.9, 49.9 (*t*Bu), 40.0 (CH₂NH), 58.4 (OMe), 72.6 (CH₂-O), 159.3 (C=O).

C₈H₁₈N₂O₂ (174.2) Ber. C 55.15 H 10.41 N 16.08 Gef. C 55.21 H 10.41 N 15.68

Die *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(2,2-dialkoxyethyl)harnstoffe **18a**, **b** wurden in Anlehnung an Lit.^{18,19)} aus 26 mmol Amin **17a**, **b**, 4.91 g (60 mmol) Kaliumcyanat und 3.86 ml (45 mmol) 70proz. Perchlorsäure in 50 ml Methanol in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

N-*tert*-Butyl-*N'*-(2,2-dimethoxyethyl)harnstoff (**18a**): Farblose Kristalle mit Schmp. 113 bis 114 °C aus Ether/Hexan (1 : 1). – IR (CCl₄): 3510 (NH), 3310 (assoz. NH), 2815 (OMe), 1725 bis 1690 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CHCl₃): δ = 1.21 (*t*Bu), 3.18 (d, *J* = 4.6 Hz, CH₂), 3.30 (s, 2 Me), 4.25 (t, *J* = 4.6 Hz, CH), 4.6–5.4 (verbr., NH₂).

C₉H₂₀N₂O₃ (204.3) Ber. C 52.92 H 9.86 N 13.71 Gef. C 52.60 H 9.61 N 13.84

N-*tert*-Butyl-*N'*-(2,2-diethoxyethyl)harnstoff (**18b**): Farbloses Öl mit Sdp. 70–74 °C/10⁻² Torr. – IR (Film): 3410–3280 (NH), 1730–1675 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.2 (m, 2 Me), 1.37 (*t*Bu), 3.22 (d, *J* = 4.7 Hz, CH₂), 3.3–3.9 (m, 2 CH₂), 4.43 (t, *J* = 4.7 Hz, CH), 4.8–5.3 (verbr., NH₂).

C₁₁H₂₄N₂O₃ (232.3) Ber. C 56.87 H 10.41 N 12.05 Gef. C 56.90 H 9.99 N 12.50

N-*tert*-Butyl-*N'*-(2,2-dimethoxyethyl)harnstoff (**18c**) wurde in Anlehnung an Lit.²⁹⁾ aus 4.95 g (50 mmol) *tert*-Butylisocyanat und 5.25 g (50 mmol) 2,2-Dimethoxyethanamin in 50 ml Dichlormethan erhalten. Ausb. 10.1 g (99%) farblose Kristalle mit Schmp. 75–78 °C, Schmp. 77–78 °C nach Kristallisation aus 2-Propanol. – IR (CCl₄): 3330 (NH), 2810 (OMe), 1710–1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (*t*Bu), 3.11 (d, *J* = 4.7 Hz, CH₂), 3.18 (s, 2 Me), 4.18 (t, *J* = 4.7 Hz, CH), 5.5–6.1 (verbr., 2 NH).

C₉H₂₀N₂O₃ (204.3) Ber. C 52.92 H 9.86 N 13.71 Gef. C 53.06 H 10.03 N 13.46

1-*tert*-Butylimidazolidin-2-on (**23**): In Anlehnung an die Synthese von *N*-*tert*-Butylharnstoff³⁰⁾ wurden bei 0–5 °C zu 21 ml (0.4 mol) konz. Schwefelsäure unter Rühren portionsweise 17.2 g

(0.2 mol) Imidazolidin-2-on gegeben. Nach Zutropfen von 38 ml (0.4 mol) *tert*-Butylalkohol rührte man 1 h bei 20–25°C, gab das Reaktionsgemisch in 300 ml Eiswasser, stellte mit 2 N NaOH auf pH 5–6 ein und filtrierte nach 1 h bei 16°C. Man erhielt 22.0 g (77%) farblose Kristalle mit Schmp. 128–134°C, Schmp. 135–136°C aus Ether/Hexan (1:1). – IR (CCl₄): 3240 (NH), 1715 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.36 (*t*Bu), 2.65–2.98 (m, 2 CH₂), 7.40 (verbr., NH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 27.6, 52.2 (*t*Bu), 37.9 (CH₂–N*t*Bu), 43.4 (CH₂–NH), 164.3 (C=O).

C₇H₁₄N₂O (142.2) Ber. C 59.12 H 9.92 N 19.70 Gef. C 59.40 H 10.17 N 19.95

Hydrolyse der N-tert-Butyl-N-(2,2-dialkoxyethyl)harnstoffe 18a und 18b: In Anlehnung an eine Vorschrift¹⁹⁾ zur Synthese von 1-Alkyl-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-onen wurden 20 mmol **18a** bzw. **18b** in einem Gemisch aus 100 ml Methanol, 5 ml Wasser und 15 ml 2 N H₂SO₄ unter kräftigem Rühren 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation mit 2 N NaOH destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf und trocknete mit Kaliumcarbonat. Man erhielt 1.93 g (60%) **17a** bzw. 2.72 g (72%) **17b** als gelbe Öle, die ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

1-tert-Butyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on (16) wurde in Anlehnung an Lit.¹⁹⁾ aus 4.09 g (20 mmol) Harnstoff **18c** in einem Gemisch aus 100 ml Methanol, 5 ml Wasser und 15 ml 2 N H₂SO₄ nach 6 h Rühren bei 60°C erhalten. Ausb. 2.61 g (93%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 134–136°C. Kristallisation aus Benzol ergab 2.30 g (82%) farblose Kristalle mit Schmp. 136–137°C. – IR (CCl₄): 3110 (NH), 1695 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 1.56 (*t*Bu), 6.31 (m, CH), 6.51 (m, CH), 9.6 (verbr., NH); (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.54 (*t*Bu), 6.31 (d, *J* = 2.9 Hz, CH), 6.52 (d, *J* = 2.9 Hz, CH). – ¹³C-NMR: Tab. 6. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 50°C): *m/e* = 141 (13%, M + 1), 140 (9, M⁺), 86 (40), 85 (100, M – C₄H₇), 84 (70, M – C₄H₈).

C₇H₁₂N₂O (140.2) Ber. C 59.98 H 8.63 N 19.98 Gef. C 60.29 H 8.28 N 20.02

1-tert-Butyl-5,5-dimethyl-4-methoxy-imidazolidin-2-on (20c) wurde aus 2.00 g (12 mmol) *N*-(2-Chlor-2-methylpropyliden)-*tert*-butylamin und 2.50 g (30 mmol) Kaliumcyanat in 40 ml Methanol erhalten²¹⁾. Ausb. 1.01 g (42%), Schmp. 100–101°C aus Ether/Hexan (1:1) (Lit.²¹⁾ 53%, Schmp. 100–101°C). – IR (CCl₄, Schichtdicke 0.1 mm): 3210 (assoz. NH), 2825 (OMe), 1695 cm⁻¹ (C=O); (Schichtdicke 1 cm): 3480 (NH), 3210 cm⁻¹ (assoz. NH); Lit.²¹⁾ (KBr): 3200 (NH), 2825 (OMe), 1690 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: Tab. 5. – ¹³C-NMR: Tab. 6.

Versuche

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(2-hydroxyethyl)-5H-tetrazol-5-on (10a): Zu 7.10 g (50 mmol) **9** und 5.70 g (77 mmol) Kaliumhydroxid · H₂O in 70 ml Ethanol + 30 ml Wasser tropfte man unter Rühren und Rückfluß 8.06 g (100 mmol) 2-Chlorethanol und kochte noch 21 h unter Rückfluß. Man extrahierte mit 200 ml Dichlorethan, trocknete mit Calciumchlorid und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. 8.01 g blaßgelbes Öl mit einer Reinheit von 80% (GC), das unmittelbar weiter umgesetzt wurde. PGC lieferte **10a** als farbloses Öl mit einer Reinheit von 99.3% (GC). – IR: Tab. 1. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 (*t*Bu), 3.6–4.0 (m, 2 CH₂).

C₇H₁₄N₄O₂ (186.2) Ber. C 45.15 H 7.57 N 30.08 Gef. C 44.62 H 8.04 N 29.90

1-tert-Butyl-4-(2-chlorethyl)-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on (10b): Zu 6.00 g (25.6 mmol) 80proz. (GC) **10a** vom voranstehenden Versuch in 125 ml Chloroform tropfte man bei 20–25°C unter Rühren langsam 14.3 g (120 mmol) Thionylchlorid, rührte bei 20–25°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung (3 h), kochte 20 h unter Rückfluß und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das gelbe Öl wurde in Ether aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. und den fast farblosen Rückstand

bei 10^{-2} Torr. Man erhielt 5.13 g (98%) farbloses Öl mit einer Reinheit von 97% (GC). Sdp. und IR: Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.69$ (*t*Bu), 3.6–4.4 (m, 2 CH_2). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 90°C): $m/e = 204$ (4%, M^+), 149 (24), 57 (100, C_4H_9).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}$ (204.6) Ber. C 41.08 H 6.40 Cl 17.32 N 27.32
Gef. C 41.11 H 6.59 Cl 17.41 N 27.52

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-ethenyl-5H-tetrazol-5-on (**12a**): 2.05 g (10 mmol) **10b** und 800 mg (20 mmol) Natriumhydroxid rührte man in 20 ml Ethanol 1 h bei $20-25^\circ\text{C}$ und kochte danach 2 h unter Rückfluß. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste den Rückstand in 10 ml Wasser + 20 ml Ether, trocknete die Etherphase mit Calciumchlorid und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und den gelben Rückstand bei 10^{-2} Torr. Man erhielt 1.32 g (79%) farbloses Öl mit einer Reinheit von 99.3% (GC). – Sdp., IR und UV: Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 95°C): $m/e = 168$ (21%, M^+), 113 (43, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7$), 112 (10, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 83 (11), 57 (100, C_4H_9).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (168.2) Ber. C 49.98 H 7.19 N 33.31 Gef. C 49.71 H 7.44 N 33.19

1-tert-Butyl-4-(2-cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on (**13**): 7.10 g (50 mmol) **9**, 8.05 g (50 mmol) 3-Brom-1-cyclohexen, 15.0 g (55 mmol) Kaliumcarbonat und 3.32 g (20 mmol) Kaliumiodid wurden in 100 ml trockenem Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und sublimierte den Rückstand bei 80°C Badtemp./ 10^{-2} Torr. – Schmp. und IR: Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (*t*Bu), 1.1–2.1 (m, 3 CH_2), 5.55 (m, NCH), 5.75 (m, =CH–), 5.98 (m, =CH–). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.7$, 24.3, 28.2 (3 CH_2), 27.5, 58.9 (*t*Bu), 50.9 (NCH), 124.3, 132.4 (2 CH=), 145.2 (C=O). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 30°C): $m/e = 222$ (1%, M^+), 166 (2, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 143 (45, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_7$), 87 (51), 81 (100, C_6H_9).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (222.3) Ber. C 59.44 H 8.16 N 25.20 Gef. C 59.51 H 7.96 N 25.56

1-tert-Butyl-4-(3-cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on (**14**): 2.28 g (17 mmol) **9**, 3.22 g (20 mmol) 4-Brom-1-cyclohexen³¹⁾, 4.90 g (18 mmol) Kaliumcarbonat und 830 mg (5 mmol) Kaliumiodid wurden in 50 ml trockenem Acetonitril 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und den Rückstand bei 10^{-2} Torr. Man erhielt ein farbloses Öl mit einer Reinheit von 98.4% (Kapillar-GC). – Ausb., Sdp. und IR: Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.647$ (*t*Bu), 1.99–2.30 (m, 4H), 2.37–2.46 (m, 1H), 2.53–2.63 (m, 1H), 4.29–4.38 (m, NCH), 5.66–5.78 (m, 2 CH=). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.3$, 26.9, 29.5 (3 CH_2), 27.5, 58.9 (*t*Bu), 50.8 (NCH), 123.6, 126.2 (2 CH=), 145.2 (C=O). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 35°C): $m/e = 222$ (2%, M^+), 166 (8, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 142 (24, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_8$), 87 (11), 81 (30), 80 (75), 57 (100, C_4H_9).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (222.3) Ber. C 59.44 H 8.16 N 25.20 Gef. C 58.96 H 8.11 N 25.45

Isomerisierungsversuche mit Bis(benzonitril)palladiumdichlorid

Allgemeine Vorschrift: Ein Gemisch von *a* mmol der Ausgangsverbindung und *b* mmol Bis(benzonitril)palladiumdichlorid erhitzte man in *c* ml trockenem Lösungsmittel unter Rückfluß. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und den Rückstand bei 10^{-2} Torr. Man erhielt farblose Öle. Weitere Angaben siehe Tab. 2.

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(1-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (**12b**): a) *a* = 20 mmol **8a**: **11a** (12: 88), *b* = 4.7 mmol, *c* = 30 ml Benzol. PGC ergab **12b** mit einer Reinheit von 98% (GC), das noch 1% **11a** enthielt (400-MHz- $^1\text{H-NMR}$, Kapillar-GC).

b) *a* = 5 mmol **8a**: **11a** (12: 88), *b* = 0.1 mmol, *c* = 10 ml Toluol, 30 h. Danach war **8a** vollständig in **11a** umgelagert (GC). Nach Zugabe von 766 mg (2 mmol) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid erhitzte man weitere 72 h unter Rückfluß.

c) $a = 5$ mmol **8a**, $b = 0.2$ mmol, $c = 10$ ml Toluol, 30 h. Danach war **8a** vollständig in **11a** umgelagert (GC). Nach Zugabe von 766 mg (2 mmol) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid erhitzte man weitere 72 h unter Rückfluß. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 120°C): $m/e = 182$ (26%, M^+), 127 (25), 126 (33, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 84 (17), 83 (100, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3$ oder $\text{C}_3\text{H}_6\text{NCO}$), 57 (80, C_4H_9).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (182.2) Ber. C 52.73 H 7.74 N 30.74 Gef. C 52.41 H 8.07 N 31.25

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-(2-methyl-2-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (11b): $a = 10$ mmol **8b**: **11b** (13:87), $b = 0.2$ mmol, $c = 30$ ml Toluol. **11b** lagerte sich selbst in 5 d in siedendem Toluol in Gegenwart von 5 mmol Bis(benzonitril)palladiumdichlorid nicht in **12c** um. – $^1\text{H-NMR}$: Lit. ³⁾.

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-(2-methyl-1-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (12c): a) $a = 5$ mmol **11b**, $b = 2$ mmol, $c = 20$ ml Chlorbenzol.

b) 1.76 g (9 mmol) **11b** wurden mit 20 ml einer 0.29 N Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol 72 h unter Rückfluß erhitzt. Man gab 50 ml Ether zu, extrahierte mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung, wusch die wäßrige Phase mit Ether, trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1.51 g (86%) farbloses Öl. Erneute Umsetzung dieses Produktes mit 20 ml 0.29 N Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol ergab nach 48 h Erhitzen unter Rückfluß 1.12 g (64%) farbloses Öl. PGC lieferte **12c** als farbloses Öl mit einer Reinheit von 99.3% (GC). Weitere Angaben siehe Tab. 2. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 110°C): $m/e = 196$ (7%, M^+), 141 (2, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7$), 140 (5, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 97 (100, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$ oder $\text{C}_4\text{H}_7\text{NCO}$), 84 (4), 83 (5), 82 (10), 70 (8), 69 (11, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$), 68 (6), 57 (28, C_4H_9).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ (196.2) Ber. C 55.08 H 8.21 N 28.54 Gef. C 54.80 H 8.39 N 28.25

Äquilibrierung von 1-tert-Butyl-4-(2-cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on (13) und 1-tert-Butyl-4-(3-cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-on (14): a) $a = 10$ mmol **13**, $b = 3$ mmol, $c = 15$ ml Toluol.

b) $a = 5$ mmol **13**, $b = 2$ mmol, $c = 10$ ml Chlorbenzol.

c) $a = 3$ mmol **14**, $b = 1$ mmol, $c = 5$ ml Toluol.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *1-tert-Butyl-4-vinyltetrazolone 12* in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$. Die Parameter der Multipletts von **12a**, (*E*)-**12b** und (*Z*)-**12b** wurden mit dem Programm LAOCOON III¹⁷⁾ optimiert

Verb.	R ¹	R ²	H ³	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$	t_{Bu}
12a ^{a)}	H 5.851	H 5.016	6.879	0.99	-15.86	9.23	1.66
(<i>E</i>)- 12b	H 6.337	Me 1.817	6.675	6.81	14.00	-1.80	1.59
(<i>Z</i>)- 12b	Me 1.900	H 5.641	6.371	7.33	-1.80	8.91	1.60
12c	Me 1.81	Me 1.84	6.11		-1.4	-1.4	1.61

a) 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 .

Photolysen

In sorgfältig gereinigte und bei 160°C getrocknete Quarz-NMR-Probenrohre wurden 0.5 ml Lösungsmittel bei 10^{-5} Torr auf 50 mg **12** kondensiert. Man entgaste dreimal bei 10^{-5} Torr und verschloß unter Argon oder Stickstoff. Bei der Verwendung von $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ -Gemischen (0.5 ml/50 mg **12**) wurden die Quarz-NMR-Probenrohre unter Stickstoff im Ultra-

Tab. 5. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren der *tert*-Butylimidazolidinone **20** und der *tert*-Butylharnstoffe **22** in [D₆]Benzol. Die Parameter der Multipletts von **20a**, **20b**, **22a**, **22b(A)** und **22b(B)** wurden mit dem Programm LAOCOON III¹⁷⁾ optimiert

Verb.	R ¹	R ²	CH ³	NH ^A -CH (verbr.)	J _{1,2}	J _{1,3}	J _{2,3}	J _{3,4}	<i>t</i> Bu-NH (verbr.)	OMe	<i>t</i> Bu
1- <i>tert</i> -Butylimidazolidinone											
20a	H 3.119	H 2.990	4.399	8.301	9.95	6.50	1.51	1.19		3.12	1.23
20b	Me 0.942	H 3.590	3.963	5.114	6.62		0.31	1.50		3.09	1.43
20c	Me 1.05	Me 1.25	3.85	8.85				1.20		3.21	1.46
	1.37	1.42	4.14	6.65				1.0-1.2		3.32	1.48 ^{a)}
<i>tert</i> -Butylharnstoffe											
22a	H 3.350	H 3.312	5.390	6.304	9.98	4.02	4.02	9.75	5.45	3.10 3.40	1.40
22b(A)^{b,c)}	Me 1.109	H 3.512	5.260	5.743	6.62		2.66	9.85	4.94	3.19 3.55	1.48
22b(B)^{b,d)}	Me 1.211	H 3.350	5.363	5.961	6.62		3.94	9.86	4.94	3.35 3.54	1.48
22c^{e)}	Me 1.13	Me 1.26	4.76	5.52				9.0	4.96	3.23 3.33	1.33

a) In [D]Chloroform²¹⁾. - b) Im Gemisch mit dem zweiten Diastereomeren. Die Zuordnung der Signale zu einem bestimmten Diastereomeren **22b(A)** oder **22b(B)** erfolgte mit Hilfe der relativen Intensitäten der Signale. - c) In den meisten Versuchen überwiegendes Diastereomeres (vgl. Tab. 3). - d) In den meisten Versuchen in geringerer Menge vorliegendes Diastereomeres (vgl. Tab. 3). - e) In [D]Chloroform.

Tab. 6. Chemische Verschiebungen in den 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren des 1-*tert*-Butylimidazolons **16**, der 1-*tert*-Butylimidazolidinone **20** und der *tert*-Butylharnstoffe **22** in [D₆]Benzol

Verb.	C = O			OMe	C	^t Bu Me ₃	C - Me (R ¹ , R ²)
1- <i>tert</i> -Butylimidazol-Derivate							
		C4	C5				
16	157.4	108.6	107.5		50.0	28.2	
20a	165.0	80.7	55.0	59.0	52.7	27.7	
20b	160.3	83.3	57.6	56.4	52.9	28.8	20.5
20c	161.9	91.5	64.9	54.3	55.2	29.9	23.5 26.9
<i>tert</i> -Butylharnstoffe							
		CHNH	CR ¹ R ²				
22a	158.8	81.4	74.6	53.0 56.3	50.3	29.7	
22b(A) ^{a, b)}	157.9	85.1	78.9	55.0 57.7	50.1	29.5	16.4
22b(B) ^{a, c)}		88.6	78.7	52.4 55.4	50.1	29.6	16.6
22c ^{d)}	157.5	86.5	77.4	49.4 55.3	49.9	29.4	20.5 21.0

a) Im Gemisch mit dem zweiten Diastereomeren. Die Zuordnung der Signale zu einem bestimmten Diastereomeren **22b(A)** oder **22b(B)** erfolgte mit Hilfe der relativen Intensitäten der Signale. – b) In den meisten Versuchen überwiegendes Diastereomeres (vgl. Tab. 3). – c) In den meisten Versuchen in geringerer Menge vorliegendes Diastereomeres (vgl. Tab. 3). – d) Bei 22.6 MHz in [D]Chloroform.

schallbad (Fa. Bandelin, Electronic KG, Berlin) 0.5 h bei 20 ± 25 °C bestrahlt. Die Quarz-NMR-Probenrohre wurden im Abstand von 4 cm vom Zentrum einer 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe TNN 15 der Fa. Original Hanau Heraeus im Kühlwasserstrom (20 ± 5 °C) angebracht. Der Verlauf der Photolysen in deuterierten Lösungsmitteln wurde anhand von 90-MHz-¹H-NMR-Spektren verfolgt. Die Struktur der nicht in reiner Form isolierten Produkte **20a**, **20b**, **22a** und **22b** wurde durch 400-MHz-¹H- und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren aufgeklärt. Bei Belichtungen in Methanol (Tab. 3, 5, 6) wurde vor Aufnahme der NMR-Spektren das Lösungsmittel vollständig durch [D₆]Benzol ersetzt. Dazu wurden die Lösungen unter Argon bei 20–25 °C auf ca. 1/4 bis 1/3 des Volumens eingedampft. Man gab je dreimal 0.5 ml [D₆]Benzol zu und dampfte das Gemisch unter Argon auf 1/4 bis 1/3 des Volumens ein.

Die Stoffbilanzen und die Produktverhältnisse der Belichtungen von **12a** und **12c** in Methanol und [D₄]Methanol sowie von **12b** in Methanol wurden anhand der Peakhöhen der bei 400 MHz und einer Skalendehnung von 6 Hz/cm gemessenen *tert*-Butylsignale ermittelt. Bei der Belichtung von **12b** in [D₄]Methanol/[D₃]Acetonitril-Gemischen wurden die *tert*-Butyl-Singulets bei 400 MHz und 1 Hz/cm Skalendehnung und die C-Methyl-Dubletts der Harnstoffe **22b(A)** und **22b(B)** bei 2 Hz/cm Skalendehnung registriert. Das Verhältnis **20b**:**22b(A)** + **22b(B)** bestimmte man anhand der *tert*-Butyl-Singulets, das Verhältnis **22b(A)**:**22b(B)** anhand der C-Methyl-Dubletts durch Ausschneiden und Wägen der Flächen. Die Fehlergrenze dürfte ca. 2–3% betragen. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse siehe Tab. 3.

Photolyse von 12c in Methanol. *N-tert-Butyl-N'-(1,2-dimethoxy-2-methylpropyl)harnstoff* (**22c**): 98 mg (0.5 mmol) **12c** in 0.5 ml Methanol wurden 3–4 h bei 20 ± 5 °C mit einer 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe bis zum vollständigen Umsatz (¹H-NMR) bestrahlt. Nach Ab-

dampfen des Lösungsmittels bei Normaldruck unter Stickstoff wurde der farblose Rückstand aus Ether/Petrolether (30–50°C) (1:1) kristallisiert. Man erhielt 98–100 mg (96–98%) farblose Kristalle mit Schmp. 128–130°C. – IR (CCl₄, Schichtdicke 0.1 mm): 3330 (assoz. NH), 2820 (OMe), 1715–1685 cm⁻¹ (C=O); (Schichtdicke 1 cm): 3440 (NH), 3385 cm⁻¹ (assoz. NH). – ¹H-NMR: Tab. 5. – ¹³C-NMR: Tab. 6. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 30°C): *m/e* = 201 (0.3%, M – OMe), 159 (9, M – OMe – C₃H₆), 73 (27), 60 (100).

C₁₁H₂₄N₂O₃ (232.3) Ber. C 56.87 H 10.41 N 12.05 Gef. C 56.91 H 10.62 N 13.14

Photolyse von 12c in [D₄]Methanol. [D₈]-22c: Nach voranstehender Vorschrift erhielt man aus 49 mg (0.25 mmol) **12c** in 0.5 ml [D₄]Methanol 56 mg (93%) farblose Kristalle mit Schmp. 129–131°C. – IR (CCl₄): 3340 (NH), 2500 (ND), 1670–1635 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.15 (s, Me), 1.18 (s, Me), 1.36 (*t*Bu), 4.72 (s, CH). – ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 21.2 (Me), 21.9 (Me), 29.7, 50.8 (*t*Bu), 77.9 (CMe₂), 87.2 (NDCH), 159.9 (C=O). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 35°C): *m/e* = 204 (0.5%), 162 (13), 76 (85), 63 (100). – C₁₁H₁₆D₈N₂O₃ (240.3).

- 1) Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 9. Mittel.: Die Ergebnisse sind der Dissertation von U. Nahr, Univ. Würzburg 1984, entnommen. 8. Mittel.: Lit.³⁾
- 2) H. Quast und L. Bieber, *Angew. Chem.* **87**, 422 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 428 (1975); *Chem. Ber.* **114**, 3253 (1981).
- 3) H. Quast und U. Nahr, *Chem. Ber.* **116**, 3427 (1983).
- 4) H. Quast, L. Bieber und W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1306 (1978).
- 5) R. D. Little, G. L. Carroll und J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 928 (1983), und dort zitierte frühere Arbeiten.
- 6) E. C. Taylor und I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **79**, 181 (1979); R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980).
- 7) G. Denecker, G. Smets und G. L'abbé, *Tetrahedron* **31**, 765 (1975).
- 8) E. R. Wagner, *J. Org. Chem.* **38**, 2976 (1973).
- 9) J. H. MacMillan und S. S. Washburne, *J. Org. Chem.* **38**, 2982 (1973).
- 10) Zur direkten Synthese von (2-Chlorethyl)tetrazolonen durch Alkylierung mit 2-Chlorethylbromid siehe Janssen *Pharmaceutica N. V.* (Erf. F. Janssens), D.O.S. 2819873 (9. Nov. 1978) [*Chem. Abstr.* **90**, 87468p (1979)].
- 11) M. Casey, C. J. Moody und C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 714; **1983**, 1083.
- 12) M. H. Hussain und E. J. Lien, *J. Heterocycl. Chem.* **8**, 507 (1971).
- 13) J. K. Stille und Y. Becker, *J. Org. Chem.* **45**, 2139 (1980); B. C. Laguzza und B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1483 (1981).
- 14) B. Moreau, S. Lavielle und A. Marquet, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2591.
- 15) M. S. Kharasch, R. C. Seyler und F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 882 (1938).
- 16) P. Golborn und F. Scheinmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2870.
- 17) 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.
- 18) R. G. Jones, E. C. Kornfeld, K. C. McLaughlin und R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4000 (1949).
- 19) Zur Synthese von 1,3-Dihydro-2H-imidazol-2-onen auf diesem Weg siehe J. Stawitz, Dissertation, Univ. Würzburg 1978.
- 20) R. Verhé, N. De Kimpe, L. De Buyck und N. Schamp, *J. Org. Chem.* **43**, 5022 (1978).
- 21) N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck und N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **86**, 663 (1977).
- 22) L. Salem und C. Cornilang, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 92 (1972).
- 23) D. Döhnert und J. Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1789 (1980).
- 24) E. N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, 1. Aufl., Academic Press, New York 1980.
- 25) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734; J. E. Baldwin, J. Cutting, W. Dupont, L. Kruse, L. Silberman und R. C. Thomas, ebenda **1976**, 736; J. E. Baldwin und L. I. Kruse, ebenda **1977**, 233; J. E. Baldwin, R. C. Thomas, L. I. Kruse und L. Silberman, *J. Org. Chem.* **42**, 3846 (1977).

- ²⁶⁾ A. C. Day, C. G. Scales, O. J. R. Hodder und C. K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1228; M. E. Hendrick, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6337 (1971); Z. Goldschmidt und S. Mauda, Tetrahedron Lett. **1976**, 4183; J. Grimaldi und M. Bertrand, ebenda **1969**, 3269; Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 957; M. L. Roumestant, M. Malacria und J. Goré, Synthesis **1976**, 755; M. Malacria und J. Goré, J. Org. Chem. **44**, 885 (1979); P. Kolsaker und S. Børresen, Acta Chem. Scand., Ser. B **33**, 133 (1979); T. H. Chan und B. S. Ong, Tetrahedron **36**, 2269 (1980).
- ²⁷⁾ T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4749 (1968); T. C. Shields und W. E. Billups, Chem. Ind. (London) **1969**, 619; A. S. Kende und E. E. Riecke, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1397 (1972); Tetrahedron Lett. **1972**, 1857; J. C. Gilbert und D. P. Higley, ebenda **1973**, 2075; W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell und E. S. Lewis, J. Org. Chem. **39**, 274 (1974); W. E. Billups, B. A. Baker, W. Y. Chow, K. H. Leavell und E. S. Lewis, ebenda **40**, 1702 (1975).
- ²⁸⁾ C. F. H. Allen und J. H. Clark, Org. Synth. **24**, 3 (1944).
- ²⁹⁾ J. C. Sheehan und P. A. Cruickshank, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 555 (1973).
- ³⁰⁾ L. I. Smith und O. H. Emerson, Org. Synth., Coll. Vol. **3**, 151 (1955).
- ³¹⁾ F. R. Jensen und C. H. Bushweller, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5774 (1969).

[348/83]