

Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus phenylsubstituierten 1,4-Dihydro-5-imino-5*H*-tetrazolen. Folgeprodukte phenylsubstituierter Tris(imino)methan-Diradikale¹⁾

Helmut Quast*, Andreas Fuß und Uwe Nahr

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

Eingegangen am 1. Juni 1984

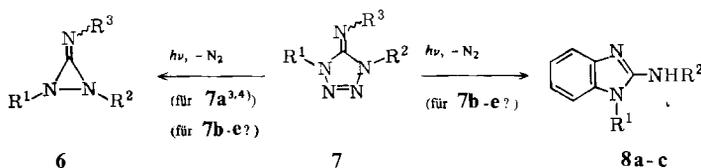
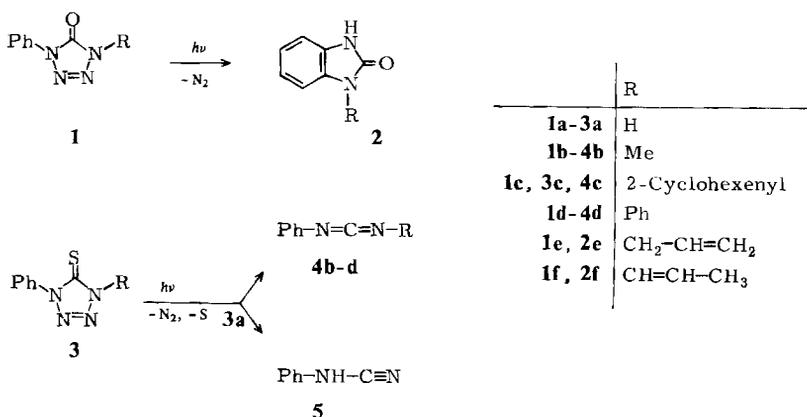
Aus den 5-(Methylthio)tetrazoliumsalzen **11** und primären Aminen werden die phenylsubstituierten 5-Iminotetrazole **7b–h** hergestellt. Im Gegensatz zur Elektronenstoß-induzierten Fragmentierung im Massenspektrometer beobachtet man beim Belichten der 5-Iminotetrazole **7b–g** keine der denkbaren Isomerisierungen $7b \rightleftharpoons 7c$, $7f \rightarrow 7i$, $7d \rightleftharpoons 7e$ und $7g \rightarrow 7j$ sondern nur Verlust von Stickstoff. Dabei entstehen hauptsächlich 2-Aminobenzimidazole **8** neben geringen Mengen Guanidin **12** und – im Falle der 5-Iminotetrazole **7d, e** mit zwei Phenylgruppen – ca. 10% 2-Aminodibenzo-1,3-diazepin **16a**. Aus jedem Isomeren der Paare **7b, c** bzw. **7d, e** erhält man das gleiche Verhältnis der Photoprodukte **8a, 12a** bzw. **8b, c, 12b, 16a**. Beim Belichten der Deuterium-markierten 5-Iminotetrazole **7f** und **g** verteilt sich das Deuterium gleichmäßig auf die möglichen Positionen in den Photoprodukten. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Ringstickstoffatome N-1, N-4 und das exocyclische Stickstoffatom bezüglich der Produktbildung äquivalent werden. Das spricht dafür, daß durch Photoextrusion von Stickstoff aus den 5-Iminotetrazolen **7b–g** phenylsubstituierte Tris(imino)methan-Diradikale **22** entstehen.

Photochemical Elimination of Molecular Nitrogen from Phenyl-Substituted 1,4-Dihydro-5-imino-5*H*-tetrazoles.

Products of Phenyl-Substituted Tris(imino)methane Diradicals¹⁾

The reaction of 5-(methylthio)tetrazolium salts **11** with primary amines produces the phenyl-substituted 5-iminotetrazoles **7b–h**. In contrast to the results of the electron impact-induced fragmentation in the mass spectrometer, irradiation of the 5-iminotetrazoles **7b–g** does not effect the possible isomerizations $7b \rightleftharpoons 7c$, $7f \rightarrow 7i$, $7d \rightleftharpoons 7e$ and $7g \rightarrow 7j$, but only loss of molecular nitrogen. Thus, 2-aminobenzimidazoles **8** are formed as major photo products, besides small amounts of the guanidines **12** and 10% 2-aminodibenzo-1,3-diazepine **16a** in the case of the 5-iminotetrazoles **7d, e** bearing two phenyl substituents. From each isomer of the pairs **7b, c** and **7d, e** the same ratio of the photo products **8a, 12a** and **8b, c, 12b, 16a**, respectively, is obtained. Irradiation of the deuterium labelled 5-iminotetrazoles **7f** and **g** leads to complete scrambling of the deuterium over the possible positions in the photo products. The results demonstrate that the ring nitrogen atoms N-1 and N-4 and the exocyclic nitrogen atom become equivalent with respect to product formation. Phenyl-substituted tris(imino)methane diradicals **22**, produced *via* photo extrusion of molecular nitrogen from the 5-iminotetrazoles **7b–g**, are postulated as fully equilibrated intermediates.

Durch photochemische Extrusion von Stickstoff aus 1-Phenyltetrazolonen (1) entstehen glatt Benzimidazolone (2). Dagegen wird bei der Photolyse der Tetrazolthione 3 zusätzlich Schwefel abgespalten, wodurch die Carbodiimide 4b-d bzw. Phenylcyanamid (5) gebildet werden. Cyclisierung intermediärer Zwischenstufen zu Benzthiazolen oder Benzimidazolonen wie beim Belichten von 1-Phenyltetrazolonen (1) tritt nicht ein². Da durch Photolyse Alkyl-substituierter 5-Iminotetrazole 7a neben wenig Cycloelimination in Dialkylcarbodiimid und Alkylazid glatt *N,N',N''*-Trialkyldiaziridinimine 6a entstehen^{3,4} und im Gegensatz zu *N*-Aryldiaziridinonen⁵ *N*-Aryldiaziridinimine, zum Beispiel 6f, isolierbar sind^{4,6,7}, könnte die Photoextrusion von Stickstoff aus phenylsubstituierten 5-Iminotetrazolen 7b-e zu *N*-Phenyldiaziridinimininen 6b-e oder 2-Aminobenzimidazolonen 8a-c führen. Wir teilen hier die Ergebnisse der Photolyse der 5-Iminotetrazole 7b-e mit. Ferner prüfen wir an Hand der Deuterium-markierten Iminotetrazole 7f und g die Möglichkeit, daß das exocyclische Stickstoffatom und N-4 bzw. N-1 der 5-Iminotetrazole 7b bzw. 7d bei der Photoreaktion mechanistisch äquivalent werden.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²
6a, 7a		Alkyl		8a	Me	Me
6b, 7b	Ph	Me	Me	8b	Me	Ph
6c, 7c	Me	Me	Ph	8c	Ph	Me
6d, 7d	Ph	Me	Ph			
6e, 7e	Ph	Ph	Me			

Synthese einiger phenylsubstituierter Iminotetrazole 7b-h

Das Iminotetrazol 7b wurde in mäßiger Ausbeute durch wiederholte Methylierung von 5-Amino-1-phenyltetrazol dargestellt⁸. Eine ergiebiger und vor allem breiter anwendbare Synthese von 5-Iminotetrazolen³ besteht in der Umsetzung der 5-(Methyl-

Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte einiger 5-(Methylthio)tetrazolium-fluorsulfate **11**, 1,4-Dihydro-5-imino-5*H*-tetrazole **7** und 5-Amino-1-phenyl-1*H*-tetrazole (**14** und **15**) sowie IR- und UV-Daten der 1,4-Dihydro-5-imino-5*H*-tetrazole **7**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	R ³ NH ₂	Solvens ^{a)}	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹] C=N (CCl ₄)	UV [nm] λ _{max}	(Hexan (log ε))	Neben- produkte	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
11b			80	88 - 90						
11c			86	95 - 96						
11d			88	184 - 186						
7b	MeNH ₂	CH ₃ CN	70 [39 ^{b)}	35.5 - 36.5 33.5 - 35	1688 1680]	294 8)	(3.762)	3b	15	48 - 49
		H ₂ O	58					1b 12a	20 13	71 - 72 107 - 115 ^{c)} [104 - 109] ¹⁴⁾
7c	PhNH ₂	CH ₃ CN	83	98 - 99	1670	250	(4.053)			
		HMPA	53					12a	27	
7d	PhNH ₂	CH ₃ CN	82	86 - 87	1662	240	(4.042)			
		HMPA	60					12b	22	108 - 109 ^{d)} [109] ¹⁵⁾
7e	MeNH ₂	H ₂ O	52	73 - 74	1686	299	(4.011)	1d 12b	30 10	113 - 114
		-	53					3d 12b	35 5	172 - 173
7f	CD ₃ NH ₂	CH ₃ CN	68	34 - 35	1686			3b	12	
7g	C ₆ D ₅ NH ₂	CH ₃ CN	94	85 - 86	1665	240	(4.050)			
7h	MeNH ₂	CH ₃ CN	77	37 - 38	1694	295	(4.039)	3c	14	87 - 88
14			89	134 - 135 [133.5 - 136.5]	1610 16)					
15a			76	110 - 111 [110 - 111]	1615 16)					
15b			90	111 - 112	1610					

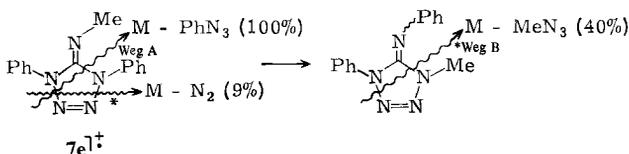
^{a)} Bei der Umsetzung der 5-(Methylthio)tetrazoliumsulfate **11** mit den primären Aminen R³NH₂. -

^{b)} Durch Methylierung von 5-Amino-1-phenyltetrazol mit Dimethylsulfat. - ^{c)} IR (CCl₄): 3465, 3435 (NH), 1614 cm⁻¹ (C=N). - ^{d)} IR (CCl₄): 3460, 3425 (NH), 1618 cm⁻¹ (C=N).

Versuche zur Alkylierung des 5-(Methylamino)tetrazols **14**, das man bequem aus dem 5-Chlortetrazol **13** erhält, durch Erhitzen mit 2-Cyclohexenylbromid ergaben nur Zersetzung. Das mit Natriumhydrid aus **14** gebildete viel reaktivere Anion wurde durch Methyliodid oder 2-Cyclohexenylbromid bereits bei Raumtemperatur am exocyclischen Stickstoff alkyliert, wodurch die 5-(Dialkylamino)tetrazole **15** entstanden (Tab. 1). Diese ausschließliche Bevorzugung des Angriffs am exocyclischen Stickstoffatom kennt man bereits von der Methylierung der Natriumsalze anderer 5-Aminotetrazole^{3,11}. Die bei 5-(Allyloxy)- und 5-(Allylthio)tetrazolen bewährte thermische oder Bis(benzonitril)-palladiumdichlorid-katalysierte Hetero-Claisen-Umlagerung^{2,12,13} versagte im Falle des 5-(2-Cyclohexenyl)aminotetrazols **15b**. Während sich das *N*-Cyclohexenyltetrazolon **1c** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon zum Diphenyltetrazolon **1d** dehydrieren ließ², zersetzte sich das 4-(2-Cyclohexenyl)-5-iminotetrazol **7h** unter diesen Bedingungen.

Elektronenstoß-induzierter Zerfall einiger phenylsubstituierter 5-Iminotetrazole **7b-h**

Der Elektronenstoß-induzierte Zerfall von alkyl- und phenylsubstituierten Tetrazolonen und Tetrazolthionen verläuft anders als ihr photochemischer und zwar im Sinne einer [3 + 2]-Cycloeliminiierung in Azid und Isocyanat bzw. Isothiocyanat^{2,10,13}. Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen untersuchten wir den Elektronenstoß-induzierten Zerfall der 5-Iminotetrazole **7b-h** (Tab. 2). In Übereinstimmung mit der bereits bekannten Fragmentierung von **7b**⁸) beobachteten wir eine Spaltung des Tetrazolrings im Sinne einer [3 + 2]-Cycloeliminiierung in Azid und Carbodiimid (Weg A). Darüber hinaus fanden wir nur in geringem Umfang Extrusion von N₂, die auch durch metastabile Ionen belegt wird. Überraschenderweise traten in den Massenspektren der 5-Iminotetrazole **7c** und **7e** und der deuterierten Verbindungen **7f** und **7g** Fragmente auf, die formal einer Abspaltung des Iminstickstoffatoms mit seinem Substituenten (R³N) und molekularem Stickstoff bzw. des Azids (R³N₃) entsprachen (Weg B). Da ein stufenweiser Verlust von N₂ und R³N vom Molekül-Ion unwahrscheinlich erscheint, spricht die Bildung der Fragmente (M + n) - R³N₃ (n = 1, 0, -1) für eine Elektronenstoß-induzierte Isomerisierung des Molekül-Ions, bei der Iminstickstoffatom und ein Ringstickstoffatom (N-1 bzw. N-4) die Plätze tauschen. Anschließende [3 + 2]-Cycloeliminiierung von Azid ergibt die dem Weg B entsprechenden Fragmente. Diese hypothetische Umlagerung des Molekül-Ions wird gestützt durch die Beobachtung eines breiten „metastabilen Peaks“ bei m/e = 146 - 152 im Massenspektrum von **7e**, der von den Zerfällen (M + n) → (M + n) - MeN₃ (n = 1, 0, -1) nach Weg B herrührt. Auch die übrigen „metastabilen Peaks“ in Tab. 2 sind breit, da sie durch Überlagerung mehrerer nahe beieinanderliegender Signale zustande kommen, die durch den Zerfall der Ionen (M + 1), M und (M - 1) verursacht werden.



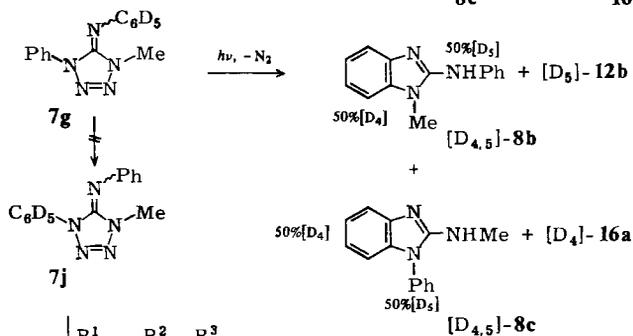
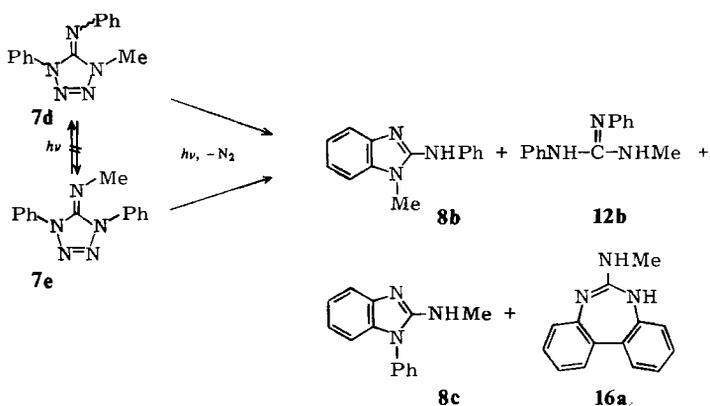
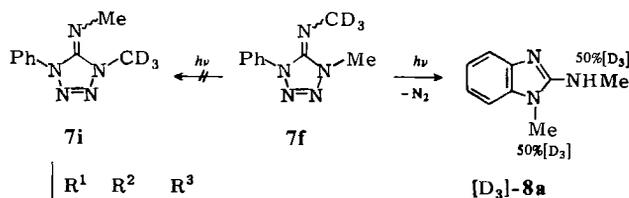
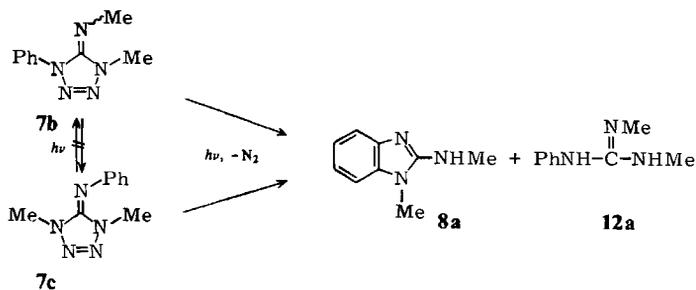
Tab. 2. Relative Intensitäten [%] in den 70-eV-Massenspektren einiger phenylsubstituierter 5-Iminotetrazole 7. Die Massenzahlen m/e der beobachteten metastabilen Ionen stehen in eckigen Klammern, Literaturangaben in spitzen Klammern

Verb.	M+1	M	M - N ₂	(M-1) - N ₂	R	(M+n) - RN ₃			PhN	Ph					
						n=1	n=0	n=-1							
7b	4	31	2	12	Me	14	100	26	54	41					
											[132 - 138]	[90 - 94]			
											Ph	1	14	17	[25 - 26]
											Me	15	100	28	87
		<15		13	Ph		19	27 ^{b)}							
7c	6	96			Weg A	Me	10	100	30	14	36				
					Weg B	Ph	-	2	12						
7d	17	100	5	28	Me	15		84	5	45	97				
			[193 - 199]		Ph	8		62	28						
								[147 - 152]							
								[68 - 72]							
7e	3	18	9	18	Weg A	Ph	10	100	24	39	59				
			[193 - 199]		Weg B	Me	8	40	2						
7f ^{a)}	6	46	1	9	Weg A	Me	10	84 ^{b)}	34 ^{c)}	100	70				
					Weg B	CD ₃	63 ^{d)}	62 ^{e)}	16						
						Ph	2	8	11						
								[146 - 152]							
								[25 - 28]							
7g	16	100	2	13	Me	12		73	13	16	40				
			[196 - 202]		Weg A	Ph	5	41	18	(C ₆ D ₅ N	(C ₆ D ₅				
					Weg B	C ₆ D ₅	3	11	9	16)	34)				
								[152 - 155]							
7h ^{f)}	4	24	1	2	Cyclohex-	14		25	11						
					2-enyl										

^{a)} Deuterierungsgrad 90% (¹H-NMR). — ^{b)} Kann noch das Fragment ([D₂]-7b + 1) - MeN₃ enthalten. — ^{c)} Kann noch die Fragmente ([D₂]-7b - MeN₃) und ([D]-7b + 1) - MeN₃ enthalten. — ^{d)} Kann noch die Fragmente ([D₂]-7b + 1) - CD₂HN₃ und ([D]-7b + 1) - CDH₂N₃ sowie die dem anderen Fragmentierungsmodus (Weg A) zuzuordnenden Fragmente ([D₂]-7b - 1) - MeN₃ und ([D]-7b - MeN₃) enthalten. — ^{e)} Kann noch die Fragmente ([D₂]-7b - CD₂HN₃) und ([D]-7b - CDH₂N₃) sowie das dem anderen Fragmentierungsmodus (Weg A) zuzuordnende Fragment ([D]-7b - 1) - MeN₃ enthalten. — ^{f)} $m/e = 176$ (87, M - C₆H₇), 81 (100, C₆H₉).

Photolyse einiger Iminotetrazole 7

Beim Belichten eliminierte das 5-(Methylimino)tetrazol **7b** wesentlich rascher Stickstoff als das isomere 5-(Phenylimino)tetrazol **7c**. Aus beiden entstanden dabei glatt das 2-Aminobenzimidazol **8a** und in entgaster, sauerstofffreier Lösung noch 10% Guani-



din **12a**, das auf einen Reduktionsschritt zurückzuführen ist. Eine gegenseitige Umwandlung der isomeren Iminotetrazole **7b** und **7c** wurde nicht beobachtet. Markierte man das Iminstickstoffatom von **7b** mit einer Trideuteriomethylgruppe (\rightarrow **7f**), trat beim Bestrahlen ebenfalls keine Vertauschung von Iminstickstoffatom und dem methylierten Ringstickstoffatom ein. Jedoch verteilte sich die Markierung gleichmäßig auf beide Methylgruppen des 2-Aminobenzimidazols [**D₃**]-**8a** (Tab. 3).

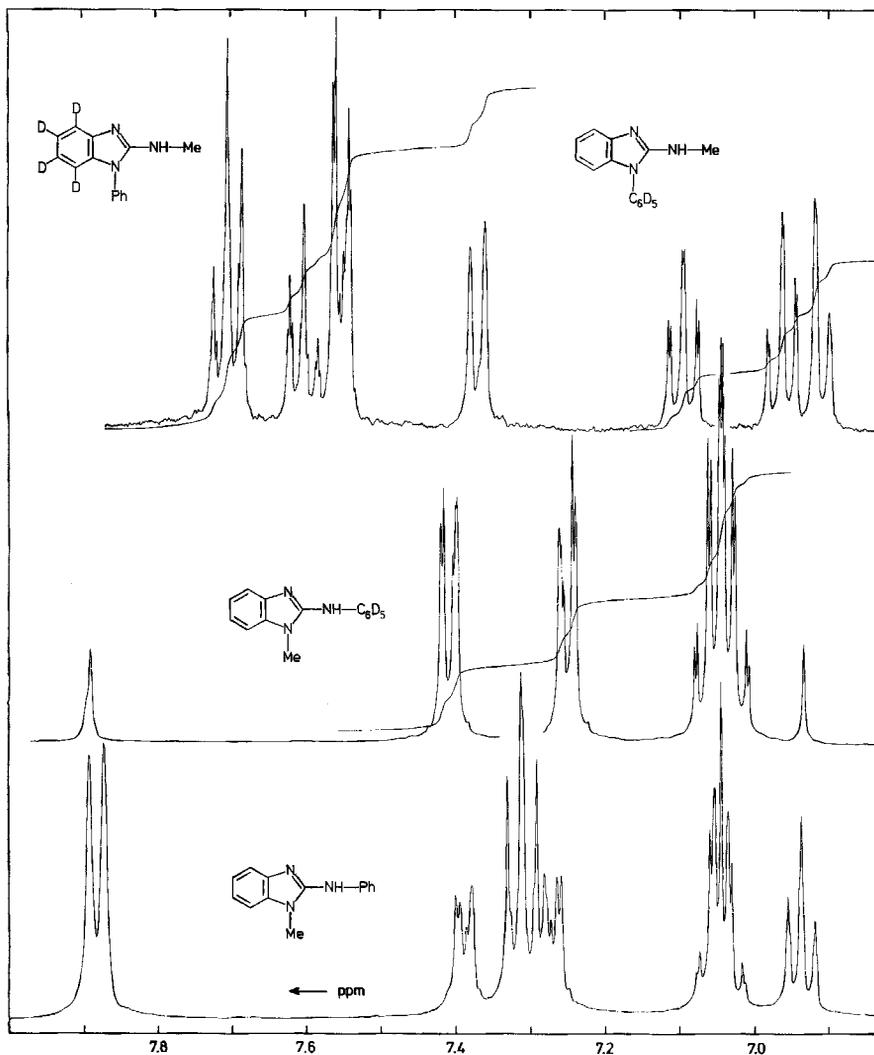


Abb. 1. In [D_6]Dimethylsulfoxid gemessene 400-MHz- 1H -NMR-Spektren (Skalendehnung 8 Hz/cm) der Aromatenprotonen der 2-Aminobenzimidazole [$D_{4,5}$]-**8c** (oben), [D_5]-**8b** (Mitte) und **8b** (unten). [$D_{4,5}$]-**8c** steht für das photochemisch erhaltene 1 : 1-Gemisch der oben wiedergegebenen Verbindungen

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Umsätze, Produktverhältnisse und Ausbeuten (in Klammern) an 2-Amino-1-*H*-benzimidazolen **8**, Guanidinen **12** und 2-(Methylamino)diazepin **16a** bei der Photolyse der 1,4-Dihydro-5-imino-5*H*-tetrazole **7** bei $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Stoffbilanz lag stets über 90%

Verb.	7 [mmol]	Solvens [ml]	Lampe	Dauer [h]	Umsatz [%]	Photoprodukte Verhältnis	Ausb. ^{a)} [%]
7b	0.25	CD ₃ CN 0.5	500 W ^{b)}	4	74	8a : 12a 90 : 10	
	0.25	CD ₃ CN 0.5	15 W 254 nm ^{c)}	30	54		8a (83)
7c	0.25	CD ₃ CN 0.5	500 W ^{b)}	10	38	8a : 12a 90 : 10	
	0.25	CD ₃ CN 0.5	15 W 254 nm ^{c)}	48	58		8a (92)
7d	0.25	CD ₃ CN 0.5	15 W 254 nm ^{c)}	60	45	8b : 8c : 12b : 16a 5 : 75 : 11 : 9	
	0.25	CD ₃ CN 0.5	500 W ^{b)}	3	72	4 : 76 : 10 : 10	
7d	2	CH ₃ CN 20	15 W 254 nm ^{c)}	60	50 ^{d)}		8b 2 8c 62 12b 7 8c 88 8c (80)
7d	1	e)	150 W ^{f)}	40	quant. ^{g)}		8c 88
7d	0.25	C ₆ D ₆ ^{h)} 0.5	150 W ^{f)}	40	37		8c (80)
7d	0.15	C ₆ H ₆ ⁱ⁾ 0.5	150 W ^{f)}	60	< 5		
7e	0.25	CD ₃ CN 0.5	150 W ^{f)}	3	78	8b : 8c : 12b : 16a 6 : 74 : 12 : 8	
	0.25	CD ₃ CN 0.5	500 W ^{b)}	0.5	90	5 : 76 : 7 : 12	
7f	0.25	CD ₃ CN 0.5	15 W 254 nm ^{c)}	25	55		[D ₃] 8a (86)
7g	0.25	CD ₃ CN 0.5	150 W ^{f)}	20	46	[D _{4,5}] 8b : [D _{4,5}] 8c : [D ₅] 12b : [D ₄] 16a 6 : 76 : 10 : 8	
7g	2	CH ₃ CN 20	15 W 254 nm ^{c)}	60	49 ^{d)}		[D _{4,5}] 8b 3 [D _{4,5}] 8c 63 [D ₅] 12b 7 [D _{4,5}] 8c 88
7g	1	e)	150 W ^{f)}	40	quant. ^{g)}		[D _{4,5}] 8c 88
7g	0.1	C ₆ H ₆ ⁱ⁾ 0.5	150 W ^{f)}	60	< 5		

a) Auf den Umsatz bezogene Ausbeuten an isolierten, kristallisierten Produkten. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Ausbeuten stehen in runden Klammern. – b) Fokussierte Quecksilber-Höchstdrucklampe Osram HBO 500 W/2, bei 10^{-5} Torr entgaste Probe. – c) Quecksilber-Niederdruck-Tauchlampe Original-Hanau-Heraeus TNN 15/32, Quarz-NMR-Probenrohre. – d) Der Umsatz wurde aus der Menge des chromatographisch zurückgewonnenen Edukts berechnet. – e) Dicyclopropylketon, $E_T = 328 \text{ kJ/mol}^{17)}$, Glas-NMR-Probenrohre. – f) Quecksilber-Mitteldruck-Tauchlampe Original-Hanau-Heraeus TQ 150, Quarz-Tauchschaft. – g) Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Essigester) konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden. – h) $E_T = 356 \text{ kJ/mol}^{18)}$, Glas-NMR-Probenrohre. – i) 1 mol Benzophenon/mol **7** als Sensibilisator, $E_T = 289 \text{ kJ/mol}^{18)}$.

Belichtete man die isomeren Iminotetrazole **7d** und **7e**, so erhielt man wiederum aus beiden die gleichen Produkte im gleichen Verhältnis, ohne daß Photoisomerisierung eintrat. Das Ergebnis hing nicht davon ab, ob die Probe entgast und völlig sauerstofffrei war oder nicht. Von den beiden möglichen 2-Aminobenzimidazolen **8b** und **8c** überwog das am Ring phenylierte **8c** bei weitem. Neben ca. 10% Photoreduktionsprodukt, dem Guanidin **12b**, bildeten sich überraschenderweise durch Verknüpfung der beiden Phenylringe ca. 10% 2-Aminodibenzo-1,3-diazepin **16a** (Tab. 3). Führte man zur Unterscheidung der Phenylringe von **7d** am Iminstickstoffatom eine [D_5]Phenylgruppe ein (\rightarrow **7g**), ergab die Belichtung wiederum keine Photoisomerisierung. Man beobachtete aber eine gleichmäßige Verteilung der Markierung auf jeweils beide Phenylringe der beiden 2-Aminobenzimidazole [$D_{4,5}$]-**8b** und [$D_{4,5}$]-**8c**. Das zeigten die Arylsignale in den 400-MHz- 1H -NMR-Spektren der chromatographisch getrennten Produkte. Eine Unterscheidung der Phenylsignale von den Signalen des Benzimidazolrings gelang bei **8b** mit Hilfe des 2-([D_5]Phenylamino)benzimidazols [D_5]-**8b**, das man aus [D_5]Anilin herstellte (Abb. 1). Die charakteristische Aufspaltung der Benzimidazolprotonen-Signale fand sich auch im 1H -NMR-Spektrum von **8c**. Sie erlaubte eine Zuordnung und damit die Bestimmung der Deuteriumverteilung in dem Photoprodukt [$D_{4,5}$]-**8c**, das einem 1:1-Gemisch aus (2-Methylamino)-1-([D_5]phenyl)benzimidazol und 2-(Methylamino)-1-phenyl-[D_4]benzimidazol entspricht (Abb. 1).

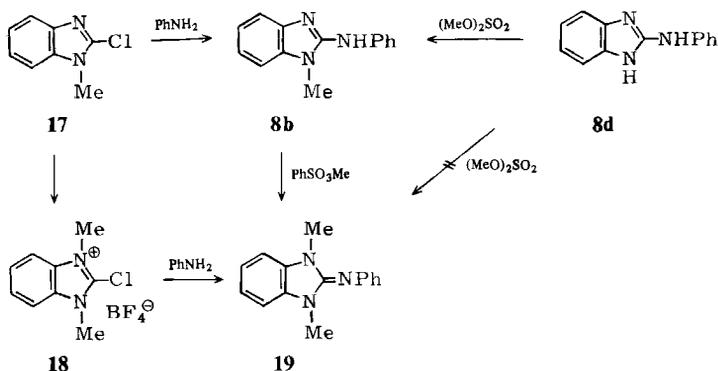
Da bereits bei Raumtemperatur sich *N*-Phenyldiaziridinimine wie **6f** in 3-Aminoindazole wie **20g** isomerisieren (s. unten)^{4,6,7}, könnten die 3-Aminoindazole **20a** sowie **20b** und **20c** als Indizien für das intermediäre Auftreten phenylsubstituierter Diaziridinimine **6b** bzw. **6d** und **6e** beim Belichten der Iminotetrazole **7b** und **7c** bzw. **7d** und **7e** gelten. Wir prüften daher mit Hilfe der authentischen 3-Aminoindazole **20a**, **b** und **c** diese Hypothese, fanden jedoch in keinem Fall 1H -NMR-spektroskopisch oder dünn-schichtchromatographisch Hinweise auf die Bildung dieser in Lösung stark fluoreszierenden Verbindungen.

Orientierende Versuche zur Triplett-Sensibilisierung der Photoextrusion von Stickstoff aus den 5-Iminotetrazolen **7d** und **7g** ergaben mit Benzophenon ($E_T = 289$ kJ/mol¹⁸) in Benzol keinerlei Umsatz, während sich in Dicyclopropylketon ($E_T = 328$ kJ/mol¹⁷) als Solvens das 2-Amino-1-phenylbenzimidazol **8c** rascher und vollständiger bildete. Wie unter den anderen Belichtungsbedingungen war auch hier die Deuteriummarkierung von **7g** wieder auf beide Phenylringe des Photoproduktes [$D_{4,5}$]-**8c** gleichmäßig verteilt.

Vergleichsverbindungen

Alle Photoprodukte der 5-Iminotetrazole **7b** – **e** wurden an Hand zumeist bekannter authentischer Verbindungen identifiziert. Das 2-Anilinobenzimidazol **8b** wurde glatt aus 2-Chlor-1-methylbenzimidazol (**17**) und Anilin erhalten^{19,20}, war aber laut Schmelzpunkt und UV-Spektrum identisch mit dem Methylierungsprodukt des 2-Anilinobenzimidazols (**8d**), das *Musco* und *Murphy*²¹ irrtümlich als 2-(Phenylimino)benzimidazol **19** angesprochen hatten. Dieses entsteht aus dem 2-Chlorbenzimidazoliumsalz **18**^{22a}) mit Anilin oder durch Methylierung des 2-Anilino-1-methylbenzimidazols (**8b**) mit Benzolsulfonsäure-methylester^{22b}) und schmilzt über 100 °C niedriger als **8b**.

Die noch unbekanntenen 3-Aminoindazole **20a** und **c**, die als Endprodukte bei der Belichtung der 5-Iminotetrazole **7b** – **e** grundsätzlich in Frage kamen, wurden durch Methylierung der 3-Aminoindazole **20e**²³⁾ bzw. **20d**²⁴⁾ mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester erhalten, der gut kristallisierende Salze ergab. Dies erleichterte insbesondere bei der Methylierung von **20e** die Abtrennung des Hauptproduktes **20f** · C₇H₇SO₃H, das wegen des ambidenten Charakters der Ausgangsverbindung **20e** von mehreren Nebenprodukten begleitet war¹⁹⁾.



	R ¹		R ²	
	R ¹	R ²	R ¹	R ²
20a , 22a , 23a	Me	Me	20d ²⁴⁾	Ph H
20b ²⁵⁾ , 22b , 23b	Me	Ph	20e ²³⁾	H H
20c , 23c	Ph	Me	20f	Me H
			20g ^{4,6)}	<i>t</i> Bu <i>t</i> Bu

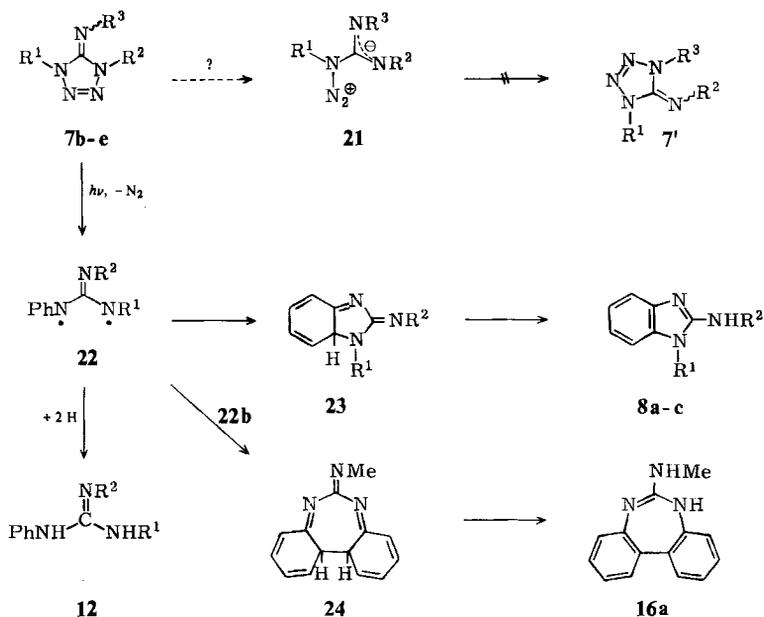
Diskussion

Die bei den Belichtungen der 5-Iminotetrazole **7** beobachtete Integrität der Struktur vor der Stickstoffextrusion zeigt, daß eine einseitige Ringöffnung zu einer acyclischen Zwischenstufe, zum Beispiel **21**, zwar nicht ausgeschlossen werden kann, dieser hypothetische Dipol aber nicht in der Lage ist, in anderer Richtung wieder zu cyclisieren, wodurch das Isomere **7'** entstünde.

Unabhängig davon, ob ein Phenylring am Iminstickstoffatom (**7c**) oder am Tetrazolring (**7b**, **e**) steht, werden als Hauptprodukte 2-Aminobenzimidazole **8** gebildet, die zweifellos aus den intermediären 3*aH*-Benzimidazol-Derivaten **23** entstehen, wie zahlreiche Analogien nahelegen²⁶⁾. Wenn wie im Fall der Photolyse von **7d**, **e** zwei verschiedene substituierte Stickstoffatome bei der Cyclisierung zu **23** miteinander konkurrieren, so daß zwei isomere 2-Aminobenzimidazole (**8b** und **8c**) entstehen können, dominiert der Ringschluß unter Beteiligung des phenylierten Stickstoffatoms (\rightarrow **8c**) bei weitem.

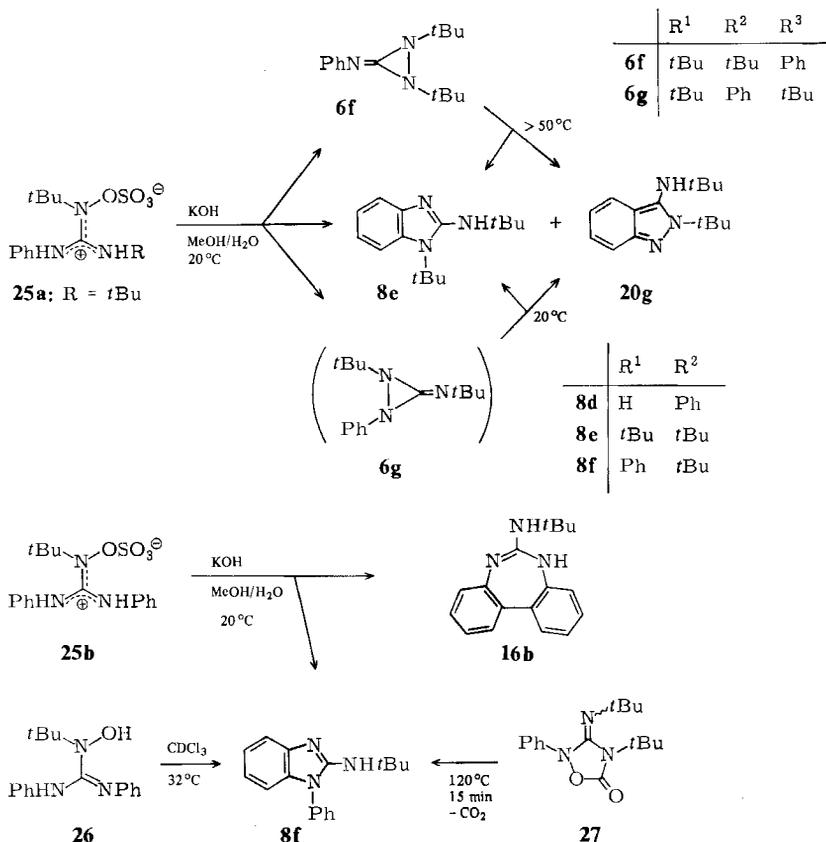
Von besonderer Bedeutung für den Mechanismus der Photolyse von **7** sind die mit den Deuterium-markierten 5-Iminotetrazolen **7f** und **7g** erhaltenen Ergebnisse. Die gleichmäßige Deuteriumverteilung in den Photoprodukten [D₃]-**8a**, [D_{4,5}]-**8b** und [D_{4,5}]-**8c** zeigt nämlich, daß bei der Cyclisierung zu den 3*aH*-Benzimidazolen **23** das Iminstickstoffatom und ein Ringstickstoffatom (N-1 bzw. N-4) mechanistisch äquiva-

lent werden. Zur Deutung dieses Befunds bietet sich eine Symmetrisierung der Stickstoffatome via phenylsubstituierte Tris(imino)methan-Diradikale **22** und/oder Diaziridinimine **6** an. Alkylsubstituierte Triplett-Tris(imino)methane wurden bereits durch Photoextrusion von Stickstoff aus alkylsubstituierten 5-Iminotetrazolen **7a** in einer Matrix erzeugt und ESR-spektroskopisch charakterisiert²⁷⁾. Versucht man die phenylsubstituierten Diaziridinimine **6f, g** durch Alkalihydroxid-induzierte Eliminierung von Schwefelsäure aus der Hydroxyguanidin-*O*-sulfonsäure **25a** herzustellen, läßt sich nur das unterhalb von 50 °C stabile (Phenylimino)diaziridinimin **6f**, nicht aber das Isomere **6g** isolieren. Dieses isomerisiert sich bereits unter den Bildungsbedingungen zum 2-Aminobenzimidazol **8e** und hauptsächlich zu dem 3-Aminoindazol **20g**^{4,6,7)}. Das Fehlen des 3-Aminoindazols **20a** unter den Photoprodukten der 5-Iminotetrazole **7b** und **7c** spricht daher *gegen* das intermediäre Auftreten der phenylsubstituierten Diaziridinimine **6b** und **6c**.



Die Bildung des 1-Phenyl-2-aminobenzimidazols **8c** als Hauptprodukt und daneben des 2-Aminodibenzo-1,3-diazepins **16a** bei der Photolyse der isomeren 5-Iminotetrazole **7d** und **e** findet eine genaue Parallele in dem Ergebnis der Alkalihydroxid-induzierten Eliminierung von Schwefelsäure aus der Hydroxyguanidin-*O*-sulfonsäure **25b**, bei der die analogen 2-Aminoheterocyclen **8f** und **16b** entstehen^{4,6,7)}. Die schon länger bekannte 1,7-Cyclisierung zu Dibenzo-1,3-diazepinen wurde inzwischen auch bei der Tosylierung von *N*-Hydroxy-*N,N'*-diarylbenzamidinen beobachtet²⁸⁾. Das 2-Aminobenzimidazol **8f** erhielt man auch durch thermische Kohlendioxid-Extrusion aus **27**²⁹⁾, sowie neben mehreren anderen Produkten bei der Zersetzung des *N*-Hydroxyguanidins **26**³⁰⁾. Da bei diesen Umsetzungen von **25b**, **26** und **27** das intermediäre Auftreten phe-

nylstituierter Diaziridinimine aber keinesfalls sicher ist, lassen sich keine weiteren Schlüsse bezüglich der Photoextrusion von Stickstoff aus **7d** und **7e** ziehen.



Zwar lassen sich die *N*-Phenyl Diaziridinimine **6b** – **e** als intermediäre Photoprodukte der 5-Iminotetrazole **7b** – **e** nicht völlig ausschließen, doch liegt die rationellste Deutung aller Ergebnisse in der plausiblen Annahme, daß durch Photoextrusion von Stickstoff primär die *N*-Phenyltris(imino)methane **22** entstehen, die hauptsächlich einer 1,5-Cyclisierung zu den 3a*H*-Benzimidazolen **23** unterliegen. Daneben kann das *N,N'*-Diphenyltris(imino)methan **22b** durch eine 1,7-Cyclisierung in das 2-Imino-1,3-diazepin-Derivat **24** übergehen, das durch Protonenverschiebung das beobachtete 2-Amino-1,3-diazepin **16a** ergibt. Wasserstoffabstraktion durch die Tris(imino)methane **22** ergibt schließlich die Guanidine **12**, von denen **12a** nur in entgaster, sauerstofffreier Lösung beobachtet wurde.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren, Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dr. W. von der Saal für die Hochfeld-NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. R. Reinhardt für die 22.63-MHz-¹³C-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit. 2.^{12,13}). In [D₃]Acetonitril diente das Quintett von [D₂]Acetonitril bei 1.950 ppm³¹), in Ameisensäure der ¹³C-Satellit ihres CH-Singulett bei 6.50 ppm als sekundärer ¹H-NMR-Standard. Die Zuordnungen in den ¹³C-NMR-Spektren wurden in den meisten Fällen durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert. Säulenchromatographie: Kieselgel der Fa. Merck (0.063–0.2 mm).

Folgende *Vorstufen* wurden in früheren Mitteilungen dieser Reihe bereits beschrieben: *1,4-Dihydro-4-methyl-1-phenyl-5H-tetrazol-5-on (1b)*^{2,8}), *4-(2-Cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-on (1c)*²), *1,4-Dihydro-1,4-diphenyl-5H-tetrazol-5-on (1d)*²), *1,4-Dihydro-4-methyl-1-phenyl-5H-tetrazol-5-thion (3b)*²), *4-(2-Cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-thion (3c)*²), *1,4-Dihydro-1,4-diphenyl-5H-tetrazol-5-thion (3d)*²), *1,4-Dimethyl-5-(methylthio)-1H-tetrazolium-tetrafluoroborat (11a)*¹⁰).

Folgende *Vorstufen* und *Vergleichsverbindungen* wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit angegebenen Werten überein. *1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-thion (3a)*, Schmp. 150–151 °C (aus Ethanol, Schmp. 150 °C³²); *5-(Methylthio)-1-phenyl-1H-tetrazol (9)*, Schmp. 82 °C (aus 2-Propanol, Schmp. 80 °C^{33a}), Schmp. 80 bis 82 °C^{33b}). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.87 (S–Me), 7.5 (m, Ph); *5-Chlor-1-phenyl-1H-tetrazol (13)*, Schmp. 123–124 °C [aus Benzol/Hexan (1 : 1), Schmp. 123.4–124.6 °C³⁴]; *2-Chlor-1-methyl-1H-benzimidazol (17)*, Schmp. 113–114 °C (aus Aceton, Schmp. 113–114 °C²⁰); *2-Chlor-1-phenyl-1H-benzimidazol*, Schmp. 65–66 °C [aus Benzol/Hexan (2 : 1), Schmp. 66 °C³⁵]; *2-Chlor-1,3-dimethylbenzimidazolium-tetrafluoroborat (18)*²²); *3-Amino-2H-indazol (20e)*, Schmp. 153–154 °C (aus Benzol, Schmp. 153–154 °C²³); *3-Amino-2-phenyl-2H-indazol (20d)*, Schmp. 144–145 °C [aus Benzol/Petrolether (30–50 °C) (2 : 1), Schmp. 143–145 °C²⁴]; *1-Methyl-2-(methylamino)-1H-benzimidazol (8a)*, Schmp. 183–184 °C [aus Essigester/Cyclohexan (1 : 1), Schmp. 185–186 °C³⁶]. – ¹H-NMR: Tab. 5; *1-Methyl-2,3-diphenylguanidin (12b)*, Schmp. 109–110 °C (aus Cyclohexan, Schmp. 109 °C¹⁵). – ¹H-NMR ([D₃]Acetonitril): δ = 2.726 (Me), 4.9–5.3 (verbr., 2 NH), 6.7–7.4 (m, 2 Ph); *2-(Methylamino)-3H-dibenzo[d,f]-1,3-diazepin (16a)*, Schmp. 245–246 °C (aus Acetonitril, Schmp. 243–245 °C³⁷). – ¹H-NMR ([D₃]Acetonitril): δ = 2.778 (Me), 5.1–5.7 (verbr., 2 NH), 6.6–7.4 (Ar).

*1-Methyl-2-(phenylamino)-1H-benzimidazol (8b)*¹⁹): 3.32 g (20 mmol) **17** und 5 ml (54 mmol) frisch destilliertes Anilin wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 0.5 h auf 150–170 °C erhitzt. Man tropfte zu der kalten Mischung unter Rühren 30 ml Wasser und erhielt 3.91 g (87%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 198–200 °C, die bei der Kristallisation aus Ethanol 3.07 g derbe, farblose Kristalle mit Schmp. 201–202 °C (Lit.³⁶ Schmp. 201–202 °C) ergaben. – IR (Paraffinöl): 3230 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR: Tab. 5. – UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 301 (Sch.) (4.387), 293 (4.389), 260 (4.150), 255 (4.146), 245 (4.117), 217 (Sch.) (4.433), 205 nm (4.582).

1-Methyl-2-([D₃]phenylamino)-1H-benzimidazol ([D₃]-8b) wurde in Anlehnung an die Synthese von **8b**¹⁹) aus 600 mg (3.6 mmol) **17** und 980 mg (10 mmol) [D₃]Anilin (Deuterierungsgrad 98%) mit 82% Ausb. und Schmp. 188–193 °C erhalten. Kristallisation aus Chloroform ergab 531 mg (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 203–204 °C. – IR (KBr): 3210 (NH), 2290 (ArD), 1650 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: Tab. 5.

2-(Methylamino)-1-phenyl-1H-benzimidazol (8c) wurde in Anlehnung an die Synthese von **8a**³⁶) aus 500 mg (2 mmol) 2-Chlor-1-phenyl-1H-benzimidazol in 20 ml trockenem Ethanol und 152 mg (4.9 mmol) Methylamin im zugeschmolzenen Rohr nach 48 h bei 150 °C mit 80% Ausb. und Schmp. 91–96 °C erhalten. Kristallisation aus Ether/Hexan (2 : 1) ergab 317 mg (71%) farblose Kristalle mit Schmp. 100–101 °C. – IR (KBr): 3440 (NH), 3050 (ArH), 1630 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: Tab. 5.

C₁₄H₁₃N₃ (223.3) Ber. C 75.31 H 5.87 N 18.82 Gef. C 75.76 H 6.28 N 18.51

1,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2-(phenylimino)-2H-benzimidazol (19): Man rührte eine Lösung von 4.06 g (15 mmol) **18**^{22a}) und 4.26 g (46 mmol) frisch destilliertem Anilin in 20 ml trockenem Acetonitril 6 h bei 20–25 °C, filtrierte das auskristallisierte Aniliniumsalz ab, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und wusch den kristallinen Rückstand mit Ether. Durch Behandeln mit 18 ml (36 mmol) 2 N wäbr. NaOH und Extraktion mit Dichlormethan erhielt man daraus **19**, das bei der Kristallisation aus Hexan 2.30 g (65%) derbe, farblose Kristalle mit Schmp. 86–87 °C (Lit. ^{22b}) Schmp. 84 °C) ergab. – IR (Paraffinöl): 1660, 1645 (C=N), 1614 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.24 (2 Me), 6.7–7.5 (Ar). – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 314.5 (4.604), 265 (4.223), 218.5 (4.754), 202 nm (4.756). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.1 (2 Me), 106.3, 120.5, 120.7, 122.3, 128.7, 132.4, 146.7 (Ar-C), 149.6 (C=N).

C₁₅H₁₅N₃ (237.3) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71 Gef. C 76.04 H 6.47 N 17.72
Basenäquivalentmasse Ber. 237.3 Gef. 238.3

*3-Amino-2-methyl-1H-indazolium-4-methylbenzolsulfonat (20f · C₇H₇SO₃H)*¹⁹): a) 266 mg (2 mmol) **20e** und 377 mg (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurden in 8 ml trockenem Acetonitril 14 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf 20–25 °C erhielt man 396 mg (62%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 184–200 °C. Kristallisation aus 2-Propanol/Ethanol (4:1) ergab 301 mg (47%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 215–217 °C.

b) Eine Mischung aus 13.3 g (100 mmol) **20e** und 20.0 g (110 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurde 1 h auf 120 °C erhitzt. Kristallisation der Schmelze aus 0.5 l 2-Propanol ergab 10.0 g (31%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 197–209 °C, wiederholte Kristallisation aus 2-Propanol/Ethanol (4:1) 6.0 g (19%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 215.5–217 °C. – ¹H-NMR (Ameisensäure): δ = 2.35 (Ar–Me), 3.98 (N–Me).

C₁₅H₁₇N₃O₃S (319.4) Ber. N 13.16 S 10.04 Gef. N 13.31 S 10.19

2-Methyl-3-(methylamino)-1H-indazolium-4-methylbenzolsulfonat (20a · C₇H₇SO₃H): 588 mg (4 mmol) **20f** und 754 mg (4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurden in 15 ml trockenem Acetonitril 48 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf 20–25 °C erhielt man 1.25 g (94%) farblose Kristalle mit Schmp. 157–158 °C. Kristallisation aus 2-Propanol erhöhte den Schmp. nicht. – ¹H-NMR (Ameisensäure): δ = 2.32 (Ar–Me), 3.76 (NH–Me), 3.92 (N–Me).

C₁₆H₁₉N₃O₃S (333.4) Ber. C 57.64 H 5.74 N 12.60 S 9.62
Gef. C 57.61 H 5.84 N 12.76 S 9.59

3-(Methylamino)-2-phenyl-1H-indazolium-4-methylbenzolsulfonat (20c · C₇H₇SO₃H): Eine Mischung aus 320 mg (2 mmol) **20d** und 377 mg (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurde 4 h auf 120 °C erhitzt. Kristallisation der Schmelze aus 2-Propanol ergab 167 mg (28%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 210–228 °C. Kristallisation aus 2-Propanol/Ethanol (4:1) ergab 121 mg (20%) farblose Kristalle mit Schmp. 231–233 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Acetonitril): δ = 2.25 (Ar–Me), 3.24 (NH–Me).

C₂₁H₂₁N₃O₃S (395.5) Ber. C 63.78 H 5.35 N 10.62 S 8.11
Gef. C 64.01 H 5.21 N 10.21 S 8.45

3-Amino-2-methyl-2H-indazol (20f): 3.19 g (10 mmol) **20f** · C₇H₇SO₃H wurden mit 20 ml 2 N NaOH 0.2 h bei 20–25 °C gerührt. Man extrahierte fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan, trocknete mit Kaliumcarbonat und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 1.46 g (99%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 158–163 °C. Kristallisation aus Benzol ergab 1.32 g (90%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 164–165 °C. – ¹H-NMR: Tab. 5. – ¹³C-NMR ([D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 35.0 (Me), 115.0, 115.7, 120.8, 125.8 (=CH–); 108.9, 140.7, 146.7 (quart. C). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 60 °C): *m/e* = 147 (100%, M⁺), 132 (13, M – CH₃), 104 (27), 77 (30).

C₈H₉N₃ (147.2) Ber. C 65.29 H 6.16 N 28.55 Gef. C 65.55 H 6.25 N 28.50

2-Methyl-3-(methylamino)-2H-indazol (20a): 332 mg (1 mmol) **20a** · C₇H₇SO₃H wurden mit 5 ml 2 N NaOH 0.1 h bei 20–25 °C gerührt. Man extrahierte fünfmal mit je 20 ml Cyclohexan, trocknete mit Kaliumcarbonat und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 145 mg (97%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 118–126 °C. Kristallisation aus 5 ml Acetonitril ergab 114 mg (71%) farblose Kristalle mit Schmp. 124–126 °C. – ¹H-NMR: Tab. 5. – ¹³C-NMR ([D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 31.9 (Me), 38.5 (Me, vom Lösungsmittelsignal teilweise überlagert), 111.9, 121.7, 122.6, 131.5 (=CH–); 119.5, 150.3, 161.0 (quart. C). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 80 °C): *m/e* = 161 (91%, M⁺), 160 (100), 146 (39, M – CH₃), 131 (12), 118 (30), 117 (35), 104 (18), 103 (22), 77 (15).

C₉H₁₁N₃ (161.2) Ber. C 67.06 H 6.80 N 26.07 Gef. C 67.50 H 6.34 N 26.13

3-(Methylamino)-2-phenyl-2H-indazol (20c): 198 mg (0.5 mmol) **20c** · C₇H₇SO₃H wurden mit 5 ml 2 N NaOH 0.1 h bei 20–25 °C gerührt. Man extrahierte fünfmal mit je 20 ml Cyclohexan, trocknete mit Kaliumcarbonat und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 69 mg (61%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 150–154 °C. Kristallisation aus 5 ml Acetonitril ergab 58 mg (52%) farblose Kristalle mit Schmp. 152–154 °C. – ¹H-NMR: Tab. 5. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 110 °C): *m/e* = 223 (100%, M⁺), 222 (93), 208 (6, M – CH₃), 207 (26), 146 (13), 91 (43), 77 (25).

C₁₄H₁₃N₃ (223.3) Ber. C 75.31 H 5.87 N 18.82 Gef. C 75.82 H 6.18 N 18.92

2-Methyl-3-(phenylamino)-2H-indazol (20b)²⁵: 630 mg (2.5 mmol) *o*-Amino-*N*¹-methyl-*N*²-phenylbenzamidin²⁵ und 250 mg (4.7 mmol) Ammoniumchlorid wurden in 10 ml Ethanol + 8 ml Wasser auf 65 °C erhitzt. Nach Zugabe von 650 mg Zink-Staub erhitzte man unter Rückfluß. In Abänderung der Literaturvorschrift²⁵ erhitzte man das Reaktionsgemisch 0.5 h mit Aktivkohle, filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm das gelbe Öl in 10 ml Essigester auf und filtrierte die Lösung durch eine (2.5 × 25 cm)-Säule mit Kieselgel. Man eluierte mit Essigester und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 147 mg (26%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 186–192 °C. Kristallisation aus Acetonitril ergab 107 mg (19%) farblose Kristalle mit Schmp. 195–196 °C (Lit.²⁵) 12%, Schmp. 196–197 °C). – ¹H-NMR: Tab. 5.

Versuche

3-Methyl-5-(methylthio)-1-phenyl-1H-tetrazoliumsalze (10) und 4-Methyl-5-(methylthio)-1-phenyl-1H-tetrazoliumsalze (11) durch Methylierung von 5-(Methylthio)-1-phenyl-1H-tetrazol (9): a) 1.92 g (10 mmol) **9** und 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat wurden 1 h auf 120 °C erhitzt. Man erhielt ein zähes, farbloses Öl, das laut ¹H-NMR (Trifluoressigsäure) die Tetrazoliumsalze **10** und **11b** im Verhältnis 62:38 enthielt. Man löste das Öl in wenig Eisessig und erhielt nach Zugabe von 25 ml (10 mmol) 35proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure + 30 ml Butanol + 30 ml 2-Propanol nach 12 h bei –20 °C 1.00 g (34%) Tetrafluoroborat **10** als farblose Nadeln, die nach wiederholter Kristallisation bei 190 °C schmolzen. – ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 2.86 (s, SMe), 4.65 (s, NMe), 7.6 (m, Ph).

C₉H₁₁BF₄N₄S (294.1) Ber. C 36.76 H 3.77 N 19.05 Gef. C 36.59 H 3.71 N 19.25

b) 1.92 g (10 mmol) **9** und 1.90 g (12 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wurden 12 h auf 110 °C erhitzt. Man erhielt eine glasartige Schmelze mit 33% nicht umgesetztem **9** und einem Verhältnis **10**:**11b** von 72:28 neben geringen Mengen nicht identifizierter Produkte (¹H-NMR in Trifluoressigsäure).

c) Zu einer Lösung von 1.92 g (10 mmol) **9** in 10 ml trockenem 1,2-Dichlorethan tropfte man 1.14 g (10 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester und rührte die Mischung 4 h bei 20–25 °C. Man erhielt 2.58 g (85%) farblose Kristalle mit Schmp. 115–175 °C und einem Verhältnis **10**:**11b** von 92:8 (¹H-NMR in Trifluoressigsäure).

Methylierung von Tetrazolthionen 3 mit Fluorsulfonsäure-methylester. Allgemeine Vorschrift: Man löste 10 mmol **3** in 20 ml trockenem Dichlormethan und tropfte bei 0–5°C in 0.1 h 1.14 g (10 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester zu. Nach 1 h Rühren bei 20–25°C tropfte man 10 ml trockenen Ether zu und erhielt farblose Kristalle. Ausb., Schmp.: Tab. 1. – Molmasse und Elementaranalyse: Tab. 4. – ¹H-NMR: Tab. 5.

1,4-Dihydro-5-imino-5H-tetrazole 7. Allgemeine Vorschriften. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. – MS: Tab. 2. – Molmassen und Elementaranalysen: Tab. 4. – ¹H-NMR: Tab. 5. – ¹³C-NMR: Tab. 6.

a) 5 mmol **11a** bzw. **11b** und 5 mmol frisch destilliertes Anilin bzw. [D₃]Anilin (Deuterierungsgrad 98%) wurden in 10 ml trockenem Acetonitril 5 d bei 20–25°C gerührt. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 5 ml Dichlormethan + 10 ml 2 N Na₂CO₃ auf, rührte 0.5 h bei 20–25°C, extrahierte dreimal mit je 10 ml Dichlormethan, trocknete mit Kaliumcarbonat und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. fast farblose Kristalle. Kristallisation aus Acetonitril ergab farblose Kristalle.

b) Man rührte (3.2 mmol) **11a** bzw. **11b** und 1.50 g (16.1 mmol) frisch destilliertes Anilin in 5 ml trockenem Hexamethylphosphorsäuretriamid 72 h bei 20–25°C. Man destillierte das Lösungsmittel bei 20°C/10⁻⁵ Torr ab, behandelte den Rückstand mit 7 ml 1 N HCl und extrahierte zweimal mit je 20 ml Dichlormethan. Man machte die wäßrige Phase mit 3 ml 40proz. Natronlauge alkalisch, nahm das Öl in 10 ml Ether auf, filtrierte die Lösung durch eine (1.3 × 10 cm)-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Essigester und erhielt nacheinander nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. das Imin **7c** bzw. **7d** sowie das Guanidin **12a** bzw. **12b**.

c) 1 mmol **11b** bzw. **11c** in 5 ml trockenem Acetonitril wurde in einem Schenkel eines zweiseitenigen Reaktionsgefäßes vorgelegt. Im zweiten Schenkel kühlte man eine Lösung von 2 g (27 mmol) Kaliumhydroxid · H₂O in 5 ml Wasser mit flüssigem Stickstoff, gab dazu 3 mmol Methylammoniumchlorid bzw. [D₃]Methylammoniumchlorid (Deuterierungsgrad 92%), kühlte die Acetonitrillösung von **11b** bzw. **11c** im anderen Schenkel auf 0°C und evakuierte vorsichtig kurz im Wasserstrahlvakuum. Man rührte die getrennten Lösungen in beiden Schenkeln der geschlossenen Apparatur 4 h bei 20–25°C, destillierte das Acetonitril i. Vak. ab, löste den blaßgelben Rückstand in 5 ml Dichlormethan + 10 ml gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, extrahierte dreimal mit je 10 ml Dichlormethan, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man filtrierte die Lösung des Rückstands in Ether durch eine (1.3 × 5 cm)-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Ether und erhielt nacheinander nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. die kristallisierten Thione **3b** bzw. **3c** sowie die Imine **7b**, **f** bzw. **h** als farblose Öle, die bei –78°C kristallisierten. Kristallisation aus Pentan (–78°C) ergab farblose Kristalle.

d) 1 mmol **11b** bzw. **11d** wurde in 5 ml Acetonitril + 10 ml 40proz. wäßriger Methylaminlösung 12 h bei 20–25°C gerührt. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste den Rückstand in 5 ml Dichlormethan + 10 ml gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, rührte 0.1 h bei 20–25°C, extrahierte dreimal mit je 5 ml Dichlormethan, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man filtrierte die Lösung des Rückstands in Essigester/Petrolether (30–50°C) (1:1) durch eine (1.3 × 5 cm)-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Essigester/Petrolether (30–50°C) (3:1) und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. nacheinander die kristallisierten Tetrazolone **1b** bzw. **1d** sowie die Imine **7b** bzw. **7e** als farblose Öle, die bei –78°C kristallisierten. Anschließendes Eluieren mit Dichlormethan lieferte Guanidin **12a** bzw. **12b**. **7b** kann durch Sublimation bei 20–30°C Badtemp./10⁻⁵ Torr gereinigt werden. Durch Kristallisation von **7b**, **e** aus Pentan bei –78°C erhielt man farblose Kristalle.

e) Man löste 368 mg (1 mmol) **11d** bei –78°C in 20 ml trockenem Methylamin, rührte ohne äußere Kühlung bis zum vollständigen Verdampfen des Methylamins, löste den farblosen, öligen Rückstand in 10 ml gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, extrahierte dreimal

mit je 20 ml Dichlormethan, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man filtrierte die Lösung des Rückstands in Essigester/Petrolether (30–50°C) (1:1) durch eine (1.3 × 5 cm)-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Essigester/Petrolether (30–50°C) (3:1) und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. nacheinander 89 mg (35%) Thion **3d** sowie 133 mg (53%) Imin **7e** als farblose Kristalle. Anschließendes Eluieren mit Dichlormethan ergab 11 mg (5%) Guanidin **12b**. Kristallisation von **7e** aus 5 ml Pentan bei –78°C ergab farblose Kristalle.

4-Methyl-5-(methylamino)-1-phenyl-1H-tetrazolium-tetrafluoroborat (**7b**·HBF₄): Zu einer Lösung von 2.40 g (12.7 mmol) **7b** in 10 ml trockenem Ether tropfte man langsam 4 ml einer 54proz. Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether und kristallisierte die Kristalle aus Ethanol und aus Acetonitril. Man erhielt 2.90 g (83%) farblose Kristalle mit Schmp. 195–196°C. – ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): δ = 2.93 (d, J = 5 Hz, NH–Me), 4.10 (4-Me), 6.80 (verbr., q, J = 5 Hz, NH), 7.6 (m, Ph).

C₉H₁₂BF₄N₅ (277.0) Ber. C 39.02 H 4.36 N 25.26 Gef. C 39.05 H 4.24 N 25.71

Tab. 4. Molmassen und Elementaranalysen einiger 5-(Methylthio)-1-phenyltetrazolium-fluorsulfonate **11** und 5-Iminotetrazole **7**

Verb.	Molmasse	Elementaranalyse				
		C	H	N	S	
11b	C ₉ H ₁₁ FN ₄ O ₃ S ₂ (294.1)	Ber.	35.29	3.62	18.29	20.93
		Gef.	35.76	3.79	18.23	21.34
11c	C ₁₄ H ₁₇ FN ₄ O ₃ S ₂ (372.4)	Ber.	45.15	4.60	15.04	17.32
		Gef.	45.17	4.57	14.99	17.63
11d	C ₁₄ H ₁₃ FN ₄ O ₃ S ₂ (368.4)	Ber.	45.64	3.56	15.21	17.41
		Gef.	45.55	3.49	14.97	16.92
7b	C ₉ H ₁₁ N ₅ (189.2)	Ber.	57.13	5.86	37.01	
		Gef.	57.04	5.89	37.54	
7c	C ₉ H ₁₁ N ₅ (189.2)	Ber.	57.13	5.86	37.01	
		Gef.	57.12	5.67	37.46	
7d	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ (251.3)	Ber.	66.92	5.21	27.87	
		Gef.	67.11	5.25	27.56	
7e	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ (251.3)	Ber.	66.92	5.21	27.87	
		Gef.	67.21	5.41	27.88	
7f^{a)}	C ₉ H ₈ D ₃ N ₅ (192.2)					
7g^{b)}	C ₁₄ H ₈ D ₅ N ₅ (256.3)					
7h	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ (255.3)	Ber.	65.86	6.71	27.43	
		Gef.	65.57	6.62	27.51	

^{a)} Deuterierungsgrad 90% (¹H-NMR-Spektrum). – ^{b)} Deuterierungsgrad 97% (Massenspektrum).

1,2-Dimethyl-3-phenylguanidin (**12a**): Man rührte 750 mg (3.2 mmol) **11a**, 1.50 g (16.1 mmol) Anilin und 5 ml trockenes Hexamethylphosphorsäuretriämid 72 h bei 20–25°C, destillierte Lösungsmittel und überschüssiges Anilin bei 20°C/10^{–5} Torr ab, löste den Rückstand in 7 ml 1 N HCl, extrahierte zweimal mit je 20 ml Dichlormethan, machte die wäßrige Phase mit 3 ml 40proz. Natriumhydroxidlösung alkalisch und nahm das Öl in 50 ml Ether auf. Man trocknete mit Kali-

Tab. 5. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 90-MHz-¹H-NMR-Spektren einiger 5-(Methylthio)-1-phenyltetrazoliumsalze **11**, 1,4-Dihydro-5-imino-5H-tetrazole **7**, 5-Amino-1H-tetrazole **14**, **15**, 2-Aminobenzimidazole **8** und der 3-Aminoindazole **20** in [D₃]Acetonitril. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	N-R ¹	N-R ²	5-Substituent	
Tetrazoliumsalze				
11b ^{a)}	Ph 7.4 - 7.7	4.32	Me	SMe 2.40
11c	Ph 7.6 - 8.0		2-Cyclohexenyl ^{b)}	SMe 2.52
11d ^{a)}	Ph 7.4 - 7.8		Ph	SMe 2.35
5-Iminotetrazole				
7b	Ph 7.3 - 7.9	3.606(verbr.)	Me	=NMe 2.793(verbr.) [6.95 - 7.60 3.46 2.65 ^{c)}] 8)
7c	Me	3.330	Me	=NPh 6.8 - 7.3
7d	Ph 7.2 - 7.8	3.290	Me	=NPh 6.7 - 7.2
7e	Ph 7.3 - 7.9		Ph	=NMe 2.583
7f	Ph 7.3 - 7.9	3.589(verbr.)	Me	
7g	Ph 7.2 - 7.8	3.286	Me	
7h ^{d)}	Ph 7.2 - 7.6		2-Cyclohexenyl ^{e)}	=NMe 2.67(verbr.)
5-Aminotetrazole				
14 ^{d)}	Ph 7.2 - 7.6			NHMe 3.00 ($\underline{J} = 4.7$) [3.00 ($\underline{J} = 4.7$) ^{f)}] 38)
15a ^{d)}	Ph 7.3 - 7.7			NMe ₂ 2.73
15b ^{d)}	Ph 7.3 - 7.7			NMeR ^{g)} 2.61
2-Aminobenzimidazole				
	1-Substituent	2-Substituent	Benzimidazolring	NH(verbr.)
8a	Me 3.400	NHMe 2.960 ($\underline{J} = 4.7$)	6.7 - 7.2	4.9 - 5.3
8b	Me 3.616			
8b ^{h)}	Me 3.692	NHPh 7.88 (\underline{o} -H) 7.31 (\underline{m} -H) 6.93 (\underline{p} -H)	7.27, 7.39 (4-H,7-H) 7.04 (5-H,6-H)	8.95 (Abb. 1)
[D ₅]-8b ^{h)}	Me 3.686		7.25, 7.41 (4-H,7-H) 7.04 (5-H,6-H)	8.95 (Abb. 1)
8c		NHMe 2.923		
8c ^{h)}	Ph 7.70 (\underline{o} -H) 7.56 (\underline{m} -H) 7.61 (\underline{p} -H)	NHMe 2.940 ($\underline{J} = 4.7$)	7.11, 7.37 (4-H,7-H) 6.94 (5-H,6-H)	6.47 (q) (vergl. Abb. 1)
3-Aminoindazole				
	2-Substituent	3-Substituent	Indazolring	NH(verbr.)
20a	Me 3.167	NHMe 3.066	7.0 - 7.8	3.5 - 3.9
20b	Me 3.914 [3.97 ^{d)}] 25)	NHPh	6.5 - 7.6	
20c		NHMe 2.886		3.6 - 4.2
	Ph		6.5 - 7.7	
20f	Me 3.793	NH ₂	6.6 - 7.6	4.5 - 4.9

a) In Trifluoressigsäure. - b) $\delta = 1.8 - 2.4$ (m, 3 CH₂), 5.60 (m, NCH), 5.9 - 6.6 (m, 2 CH=). - c) In Tetrachlormethan. - d) In [D]Chloroform. - e) $\delta = 1.6 - 2.3$ (m, 3 CH₂), 4.85 (m, NCH), 5.6 - 6.2 (m, 2 CH=). - f) In [D₆]Aceton. - g) R = 2-Cyclohexenyl: $\delta = 1.2 - 2.2$ (m, 3 CH₂), 4.25 (m, NCH), 5.3 - 6.0 (m, 2 CH=). - h) 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum in [D₆]Dimethylsulfid, Skalendehnung 8 Hz/cm.

(54, M – C₆H₇), 175 (8), 174 (14), 131 (13), 119 (5), 118 (13), 110 (12), 105 (8), 91 (20), 81 (100), 79 (27), 77 (47).

C₁₄H₁₇N₅ (255.3) Ber. C 65.86 H 6.71 N 27.43 Gef. C 65.91 H 6.74 N 27.26

Photolysen

Probenvorbereitung und Durchführung siehe Lit. 2).

Für die Photolysen mit einer fokussierten 500-W-Quecksilberhochdrucklampe wurden Lösungen von 0.25 mmol **7b** – **e** in 0.5 ml [D₃]Acetonitril und 30 µl Tetramethylsilan bei 10⁻⁵ Torr im NMR-Probenrohr dreimal entgast und bei 10⁻⁵ Torr abgeschmolzen. **7c**, **d** und **e** wurden unter Argon eingefüllt. **7b** wurde bei 10⁻⁵ Torr in das NMR-Probenrohr sublimiert. [D₃]Acetonitril und Tetramethylsilan wurden bei 10⁻⁵ Torr einkondensiert. Die Identifizierung der Produkte, die nicht in reiner Form isoliert wurden (**8a**, **12a**, **16a**), erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch (90-MHz, Skalendehnung 6 Hz/cm) durch Zusatz der authentischen Verbindungen zur belichteten Lösung. Bei Bestrahlungen in [D₃]Acetonitril wurden Umsatz, Ausbeuten, Produktverhältnisse und Stoffbilanzen aus den Peakhöhen bzw. den Integrationen der Methylsignale und des Solvens-Signals bzw. des Tetramethylsilan-Signals bestimmt. Die Stoffbilanzen und Produktverhältnisse der Belichtungen von **7d**, **7e** und **7g** bestimmte man anhand der Methylsignale bei einer Skalendehnung von 3 Hz/cm durch Ausschneiden und Wägen der Flächen. Bei Belichtungen in [D₆]Benzol wurden Umsatz und Ausbeuten durch Integration der Methylsignale und des Tetramethylsilan-Signals bestimmt.

Photolyse von 7d in Acetonitril: Eine Lösung von 502 mg (2 mmol) **7d** in 20 ml Acetonitril wurde in einer bereits beschriebenen Apparatur²⁾, die mit einem Quarztauschschacht versehen war, belichtet. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 10 ml Essigester auf und erhielt nach präparativer Schichtchromatographie [(1 m × 20 cm)-Kieselgel-Platte, Essigester/Hexan (4:1), Eluieren mit Dichlormethan] nicht umgesetztes **7d** und die Photoprodukte **8b**, **8c** und **12b**. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

Photolyse von 7g in Acetonitril: Eine Lösung von 512 mg (2 mmol) **7g** in 20 ml Acetonitril wurde wie im voranstehenden Versuch belichtet und aufgearbeitet. Man erhielt die Photoprodukte [D_{4,5}]-**8b**, [D_{4,5}]-**8c** und [D₅]-**12b**. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

Photolyse von 7d in Dicyclopropylketon: Eine Lösung von 251 mg (1 mmol) **7d** in 1 ml Dicyclopropylketon wurde in einem NMR-Probenrohr belichtet. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, kristallisierte den braunen Rückstand aus Ether/Hexan (2:1) und erhielt **8c** als farblose Kristalle mit Schmp. 99–100°C. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

Photolyse von 7g in Dicyclopropylketon: Eine Lösung von 256 mg (1 mmol) **7g** in 1 ml Dicyclopropylketon wurde wie im voranstehenden Versuch belichtet und aufgearbeitet. Man erhielt [D_{4,5}]-**8c** als farblose Kristalle mit Schmp. 98–100°C. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

1) Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 11. Mitteil. – 10. Mitteil.: Lit. 2). Die Ergebnisse sind den Dissertationen von A. F., Univ. Würzburg 1981, und U. N., Univ. Würzburg 1984, entnommen.

2) H. Quast und U. Nahr, Chem. Ber. **118**, 526 (1985).

3) H. Quast und L. Bieber, Angew. Chem. **87**, 422 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 428 (1975); L. Bieber, Dissertation, Univ. Würzburg 1975.

4) H. Quast, Heterocycles **14**, 1677 (1980).

5) Zum Beispiel erhält man durch Dehydrochlorierung von N-Chlor-N,N'-diphenylharnstoff N-Phenylbenzimidazol: L. Rosnati, Gazz. Chim. Ital. **86**, 275 (1956); M. L. Oftedahl, R. W. Radue und M. W. Dietrich, J. Org. Chem. **28**, 578 (1963).

6) K.-H. Roß, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.

- 7) G. Philipp, Dissertation, Univ. Würzburg 1980.
- 8) N. W. Rokke, J. J. Worman und W. S. Wadsworth, J. Heterocycl. Chem. **12**, 1031 (1975).
- 9) K.-H. Oette, Dissertation, Univ. Marburg 1959. Siehe auch S. Hünig und K.-H. Oette, Liebigs Ann. Chem. **641**, 94 (1961).
- 10) H. Quast und L. Bieber, Chem. Ber. **114**, 3253 (1981).
- 11) R. M. Claramunt und J. Elguero, Chem. Lett. **1977**, 1441.
- 12) H. Quast und U. Nahr, Chem. Ber. **116**, 3427 (1983).
- 13) H. Quast und U. Nahr, Chem. Ber. **117**, 2761 (1984).
- 14) Wellcome Foundation Ltd., Belg. Pat. 667875 (1966) (4. Febr. 1966) [Chem. Abstr. **65**, P 5398e (1966)].
- 15) C. P. Joshua, J. Org. Chem. **28**, 1293 (1963).
- 16) W. G. Finnegan, R. A. Henry und E. Lieber, J. Org. Chem. **18**, 779 (1953).
- 17) H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).
- 18) S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, 1. Aufl., S. 27, Marcel Dekker, New York 1973.
- 19) G. Baumann, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1974.
- 20) Bei der Umsetzung von 2-Chlor-1-methylbenzimidazol (**17**) mit *N*-Methylanilin war als Nebenprodukt eine bei 189–190°C schmelzende Verbindung isoliert worden, die als **8b** formuliert und auf eine Verunreinigung des *N*-Methylanilins mit Anilin zurückgeführt wurde. Die UV-Daten dieses Nebenproduktes stimmen mit denen des jetzt hergestellten **8b** überein: A. Hunger, J. Kebrle, A. Rossi und K. Hoffmann, Helv. Chim. Acta **44**, 1273 (1961).
- 21) J. Musco und D. B. Murphy, J. Org. Chem. **36**, 3469 (1971).
- 22) 22a) H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. **101**, 1137 (1968). – 22b) O. E. Shelepin, V. G. Sayapin, N. K. Chub und A. M. Simonov, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1970**, 674 [Chem. Abstr. **73**, 76345u (1970)].
- 23) T. McC. Paterson, R. K. Smalley und H. Suschitzky, Tetrahedron Lett. **1977**, 3973.
- 24) M. W. Partridge und M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. **1964**, 3663.
- 25) H. N. E. Stevens und M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. **C 1970**, 2289, 2308.
- 26) C. W. Rees, Pure Appl. Chem. **51**, 1243 (1979); T. L. Gilchrist, C. J. Moody und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 1871; C. Wentrup, Adv. Heterocycl. Chem. **28**, 270 (1981).
- 27) H. Quast, L. Bieber und W. C. Danen, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1306 (1978).
- 28) N. Binding und A. Heesing, Chem. Ber. **116**, 1822 (1983).
- 29) C. J. Wilkerson und F. D. Greene, J. Org. Chem. **40**, 3112 (1975).
- 30) H. G. Aurich und H.-G. Scharpenberg, Chem. Ber. **106**, 1881 (1973).
- 31) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 148, Thieme, Stuttgart 1979.
- 32) E. Lieber und J. Ramachandran, Can. J. Chem. **37**, 101 (1959).
- 33) 33a) R. Stollé und F. Henke-Stark, J. Prakt. Chem. **124**, 261 (1930). – 33b) F. L. Scott, F. C. Britten und J. Reilly, J. Org. Chem. **21**, 1191 (1956).
- 34) J. C. Kauer und W. A. Sheppard, J. Org. Chem. **32**, 3580 (1967).
- 35) M. Pailer und E. Gössinger, Monatsh. Chem. **100**, 1613 (1969).
- 36) S. Takahashi und H. Kano, Chem. Pharm. Bull. **14**, 375 (1966).
- 37) W. E. Kreighbaum und H. C. Scarborough, J. Med. Chem. **7**, 310 (1964).
- 38) J. Světlík, I. Hrušovský und A. Martvoň, Collect. Czech. Chem. Commun. **44**, 2982 (1979).

[185/84]