

[3 + 2]-Cycloaddition von Methylazid an 5-Alkyliden-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-5H-tetrazole¹⁾

Helmut Quast*, Lothar Bieber, Georg Meichsner und Dieter Regnat

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

Eingegangen am 13. Januar 1988

Natriumhydrid deprotoniert die 5-Alkyl-1,4-dimethyltetrazolium-Ionen **4** zu den luftempfindlichen, gelben, destillierbaren 5-Alkyliden-1,4-dihydro-5H-tetrazolen **1**. Daneben entstehen geringe Mengen Spirocyclus **5a** via Spaltung von **4a** durch Nucleophile in Methylazid und dessen [3 + 2]-Cycloaddition an **1a**. In getrennten Versuchen addiert sich Methylazid schon bei 0–20°C glatt an **1** zu den thermisch überraschend stabilen Spirocyclen **5**, deren Struktur durch Spektren und die Base-induzierte Spaltung von **5b** in Methylazid und Aminotriazol **16** bewiesen wird. Dieses wird auf unabhängigen Wege aus *tert*-Butylacetonitril und Methylazid synthetisiert.

[3 + 2] Cycloaddition of Methyl Azide to 5-Alkylidene-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-5H-tetrazoles¹⁾

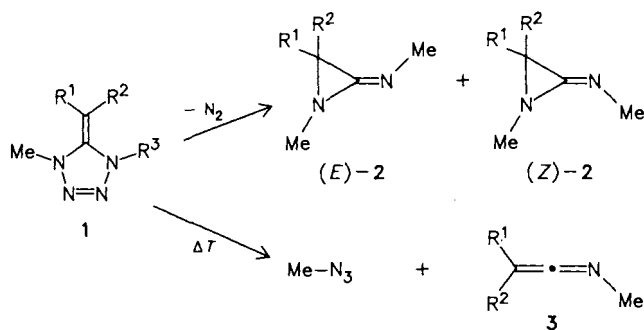
Sodium hydride deprotonates the 5-alkyl-1,4-dimethyltetrazolium ions **4** affording the air-sensitive, yellow, distillable 5-alkylidene-1,4-dihydro-5H-tetrazoles **1**. In addition, small amounts of the spiro compound **5a** are formed through cleavage of **4a** by nucleophiles yielding methyl azide followed by [3 + 2] cycloaddition of the latter to give **1a**. In separate experiments, methyl azide reacts smoothly with **1** at temperatures as low as 0–20°C producing the spiro compounds **5** which exhibit surprising thermal stability. The structures of the cycloadducts **5** are based on spectra and the base-induced cleavage of **5b** into methyl azide and aminotriazole **16**. The latter is synthesized independently from *tert*-butylacetonitrile and methyl azide.

Durch Photo-Extrusion von molekularem Stickstoff aus den 5-Alkylidendihydro-tetrazolen **1** entstehen quantitativ Aziridinimine, und zwar diastereoselektiv die (*E*)-konfigurierten Aziridinimine (*E*)-**2** neben geringen Mengen der Diastereomeren (*Z*)-**2**^{2a)}. Das Ergebnis der Thermolyse von **1** hängt von den Substituenten der 5-Alkylidengruppe ab: Während etwa drei Viertel des 5-Isopropylidendihydro-tetrazols **1a** auch thermisch in Stickstoff und Aziridinimin **2a** zerfallen, tritt man bei der Thermolyse des Neopentylidendihydro-tetrazols **2b** dieser Zerfall nur in sehr geringem Umfang ein. Hauptsächlich findet man Produkte einer [3 + 2]-Cycloeliminiierung in Ketenimin **3b** und Methylazid^{2b)}. Wir beschreiben hier die Synthese einiger 5-Alkylidendihydro-tetrazole **1**³⁾ und ihre [3 + 2]-Cycloaddition an Methylazid, die bei der Thermolyse eine wesentliche Rolle spielt^{2b)}.

Synthese der 5-Alkylidendihydro-tetrazole **1**

5-Alkylidendihydro-tetrazole **1** können formal als [3 + 2]-Cycloaddukte von Keteniminen **3** und organischen Aziden betrachtet werden. In den wenigen bisher beschriebenen Umsetzungen dieser Verbindungen reagierte jedoch stets die CC-Doppelbindung des Ketenimins⁴⁾ entsprechend dem Charakter seines höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO)⁵⁾. Tatsächlich zerfallen 5-Alkylidendihydro-tetrazole **1** beim Erhitzen teilweise (**1a**) oder überwiegend (**1b**) durch [3 + 2]-Cycloeliminiierung in Methylazid und Ketenimin **3**^{2b)}.

Zahlreiche heterocyclische „Methylenbasen“ wurden durch Deprotonierung von Kationen hergestellt, die sich von α -Alkylheteroaromaten^{6,7)} oder von 2-Alkyl-4,5-dihydroimidazolen^{8,9)} ableiten. Diese Methode versprach daher einen einfachen Zugang zu den noch unbekanntenen 5-Alkylidendihydro-tetrazolen **1**, zumal rascher H/D-Austausch an der 5-Alkylgruppe von Tetrazoliumsalzen schon in neutraler bis schwach basischer Lösung eintritt¹⁰⁾. Als Vorstufen geeignete 1,4,5-substituierte Tetrazoliumsalze **4** erhält man durch Methylierung von 1,5-substituierten Tetrazolen oder [3 + 2]-Cycloaddition von Alkylaziden an Nitrilium-Ionen^{11,12)}. Dabei erwies es sich jetzt als besonders vorteilhaft, die Nitrile mit Trifluormethansulfonsäure-methylester in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu methylieren und die *N*-Methylnitrilium-trifluormethansulfonate mit Methylazid umzusetzen. Auf diese Weise ließen sich die Ausbeuten an Tetrazoliumsalzen auf ca. 90% steigern. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Löslichkeit der Tetrazolium-trifluormethansulfonate gegenüber Tetrazoliumsalzen mit anderen An-



	R ¹	R ²	R ³
1a–4a	Me	Me	Me
1b–4b	<i>t</i> Bu	H	Me
1c, 4c	Me	Me	CH ₂ <i>t</i> Bu

ionen, die eine besonders rasche Deprotonierung zu den Alkyldientetrazolen **1** erlaubt.

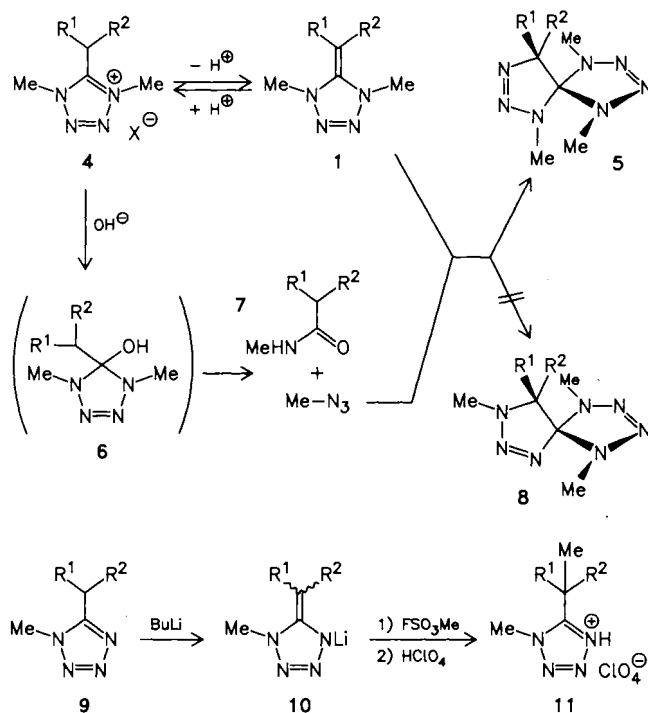
Rührte man Suspensionen der Tetrazolium-perchlorate, -tetrafluoroborate, -hexafluorophosphate oder – am besten – -trifluormethansulfonate **4** in Ether in Gegenwart von [18]Krone-6 oder in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan mit überschüssigem Natriumhydrid, das sich für heterocyclische „Methylenbasen“ bereits vielfach bewährt hat^{6–9)}, so entwickelte sich ein Gas, und die Lösungen färbten sich gelb. Deuterioschwefelsäure entfärbte eine solche aus **4a** (X = ClO₄) entstandene Lösung sofort und ergab das α -deuterierte Tetrazolium-Ion [D]-**4a**, das als Perchlorat [D]-**4a** (X = ClO₄) isoliert wurde. Nach dem Ende der Gasentwicklung isolierte man mit guter Ausbeute die 5-Alkyldientetrazole **1** als gelbe, im Vakuum unzersetzt destillierbare Öle, die extrem empfindlich sind gegen Luft und Feuchtigkeit (Tab. 1). Sie rauchen an der Luft und entfärben sich in wenigen Sekunden, sind aber unter Argon bei tiefer Temperatur haltbar. In Tetrachlormethan zersetzen sie sich.

Eine denkbare Alternative zur Deprotonierung der Tetrazolium-Kationen **4** führte nicht zum Ziel. Methylierung der lithiierten Dihydrotetrazole **10**, die man aus den 1,5-Dialkyltetrazolen **9**¹²⁾ und Butyllithium erzeugte, mit Dimethylsulfat oder, besser, Fluorsulfonsäure-methylester ergab weder die 5-Alkyldientetrazole **1a, b** noch nach Umsetzung der Produkte mit Perchlorsäure die Tetrazolium-perchlorate **4a, b** (X = ClO₄), vielmehr laut ¹H-NMR-Spektrum die Hydroperchlorate **11**¹³⁾. Wie im Falle lithierter 2-Alkylthiazole¹⁴⁾, 2-Alkyl-4,5-dihydrooxazole^{15a)} und -imidazole^{15b)} war also keine *N*-Methylierung, sondern *C*-Methylierung eingetreten.

Die Struktur der 5-Alkyldientetrazole **1**, von denen wegen ihrer Luftempfindlichkeit keine Elementaranalysen erhalten wurden, basiert auf der Baseäquivalentmasse, den IR- und NMR-Spektren (Tab. 1–3), den Massenspektren^{2b)} und der Deuterierung von **1a** mit Deuterioschwefelsäure, die das α -deuterierte Tetrazolium-Ion [D]-**4a** ergab. Das NMR-Signal des Vinylprotons von **1b** und die ¹³C-NMR-Signale der exocyclischen Vinylkohlenstoffatome von **1** werden wie die entsprechenden Signale des 2-Methylen-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-2*H*-benzimidazols⁷⁾ und von 1,3-substituierten 2-Alkyldientetrahydroimidazolen⁹⁾ bei verhältnismäßig hohem Feld gefunden. Das läßt auf eine hohe Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom schließen. Die Zuordnung der *N*-Methylsignale von **1b** beruht auf einem Vergleich mit ähnlichen 2-Alkyldientetrahydroimidazolen, deren dem *C*-Alkylrest zugewandte *N*-Methylgruppe im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum stets bei tieferem Feld absorbiert⁹⁾.

Die spektroskopischen Unterschiede zwischen den 5-Iso-propyliden-Verbindungen **1a, c** und dem 5-Neopentylidientetrazol **1b** fallen auf. Während die C=C-Frequenz von **1a, c** im IR-Spektrum bei 1677 bzw. 1673 cm⁻¹ beobachtet wird, absorbiert **1b** bei 1640 cm⁻¹. Im nahen UV zeigt **1a** ein Maximum bei 348 nm, **1b** eines bei deutlich kürzerer Wellenlänge (332 nm). Das ¹H- und das ¹³C-NMR-Signal einer der beiden *N*-Methylgruppen von **1b** erscheint

bei wesentlich höherem Feld als das der anderen. Diese Ergebnisse sprechen für eine sterische Wechselwirkung zwischen der *tert*-Butylgruppe und der ihr zugewandten *N*-Me-



	R ¹	R ²
5a–11a	Me	Me
5b–11b	H	<i>t</i> Bu

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten einiger 5-Alkyldientetrazole **1**, ihrer [3 + 2]-Cycloaddukte **5** an Methylazid und der Aminotriazole **15** und **16** (Lösungsmittel stehen in Klammern)

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/10 ⁻³ Torr)	IR [cm ⁻¹]	
			C=C	NH ^{a)}
1a	62 – 76	(30)	1677 ^{b)}	–
1b	62 – 71	(25 – 30)	1640 ^{b)}	–
1c	69	(30)	1673 ^{b)}	–
4a (X=CF ₃ SO ₃)	88	113 – 114 (2-Propanol)	–	–
4b (X=CF ₃ SO ₃)	76	116 – 117 (2-Propanol)	–	–
5a	89	87 – 88 (Hexan)	–	–
5b	quant.	104 – 105 (Benzol)	–	–
7b	81	71 – 72	–	3480 3370 ^{d)}
15	35	119 – 120 (Hexan/Benzol)	1576 ^{c)}	3465 3375
16	97	87 – 88 (Hexan/Benzol)	1566 ^{c)}	3420

a) In Tetrachlormethan gemessen, 10-mm-Quarz-Infrasil-Küvette. – b) In Cyclohexan gemessen. – c) In [D]Chloroform gemessen. – d) N–H···O=C.

thylgruppe von **1b**, wodurch die C=C-Bindung geschwächt, die Planarität gestört und das System im Vergleich zu **1a**, c destabilisiert wird. Das kommt auch beim Elektronenstoß-induzierten und thermischen Zerfall zum Ausdruck^{2b)}.

[3 + 2]-Cycloaddition von Methylazid an 5-Alkylidendihydrotetrazole 1

Bei der Deprotonierung des 5-Isopropyltetrazolium-Kations **4a** mit Natriumhydrid entstand neben dem 5-Isopropylidendihydrotetrazol **1a** noch ein farbloses, sublimierbares Nebenprodukt, das ¹H-NMR-spektroskopisch besonders gut während der Umsetzung in Dichlormethan zu erkennen war und manchmal bis zur Hälfte des gebildeten **1a** ausmachte. Die Summenformel C₇H₁₅N₇ der kristallinen Verbindung entsprach einem Addukt von **1a** und Methylazid. Ihr IR-Spektrum zeigte außer CH-Absorptionen keine weiteren Banden im Bereich von 1500–4000 cm⁻¹. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 1–3) sowie das Massenspektrum waren mit den spirocyclischen Strukturen **5a** und **8a** vereinbar. Aufgrund der Richtung der [3 + 2]-Cycloaddition organischer Azide an Enamine und 1,1-Endiamine (Ketenaminale), die zu Dihydro-1,2,3-triazolen vom Typ **5** führt¹⁶⁾, schreiben wir dem Nebenprodukt die Struktur **5a** zu. In einem unabhängigen Versuch reagierte Methylazid in Benzol bereits bei 0°C mit **1a**, wobei mit hoher Ausbeute das gleiche [3 + 2]-Cycloaddukt **5a** entstand. Dabei kann man von reinem Isopropylidendihydrotetrazol **1a** ausgehen oder – besonders einfach – die mit Natriumhydrid aus dem Tetrazolium-trifluormethansulfonat **4a** (X = CF₃SO₃) erhaltene Lösung von **1a** unmittelbar verwenden.

Das bei der Umsetzung des 5-Isopropyltetrazolium-Kations **4a** mit Natriumhydrid offenbar gebildete Methylazid dürfte durch Addition eines Nucleophils, zum Beispiel eines Hydroxyl-Ions, an **4a** und anschließende [3 + 2]-Cycloeliminiierung des 1,4-Dihydro-5H-tetrazols **6** entstehen. Diese Spaltung des Tetrazolrings ist lange bekannt^{10,17)}. Um sie bei der Deprotonierung der Tetrazolium-Kationen **4** zu vermeiden, muß man auf strikten Feuchtigkeitsausschluß achten und Natriumhydrid verwenden, das kein Natriumhydroxid oder -superoxid enthält¹⁸⁾. Ein Alkylidendihydrotetrazol **1** reagiert in feuchten Lösungsmitteln vermutlich in ähnlicher Weise durch Addition von Wasser (→ **6**) und anschließenden Zerfall in Alkylazid und Carbonsäureamid **7**.

Erwartungsgemäß addierte auch das 5-Neopentylidendihydrotetrazol **1b** Methylazid, und zwar quantitativ unter den gleichen milden Bedingungen wie **1a**. Dabei entstand aber nicht stets nur **5b**, sondern manchmal ein Gemisch aus 59% [3 + 2]-Cycloaddukt **5b**, geringen Mengen (4%) Carbonsäureamid **7b**, die wahrscheinlich durch Feuchtigkeits Spuren auf dem Wege **1b** → **4b** → **6b** → **7b** gebildet wurden, und 37% einer weiteren Verbindung (¹H-NMR). Durch Extraktion mit wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung wurde das Gemisch getrennt, und man isolierte 54% [3 + 2]-Cycloaddukt **5b** und 34% der zweiten Hauptkomponente als farblose Kristalle. Ihre Methylamino-1,2,3-triazol-Struktur **16** ergab sich aus dem IR-Spektrum (Tab. 1) sowie den

einfachen NMR-Spektren (Tab. 2, 3) und wurde durch eine unabhängige Synthese bestätigt. Dazu setzte man lithiiertes *tert*-Butylacetonitril (**14**) mit Methylazid zu dem Amino-1,2,3-triazol **15**¹⁹⁾ um. Dessen Lithiumsalz reagierte mit Methylidid glatt zum Methylamino-1,2,3-triazol **16**, das identisch war mit dem Nebenprodukt der [3 + 2]-Cycloaddition von Methylazid an das 5-Neopentylidendihydrotetrazol **1b**.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz, in eckigen Klammern] in den 200-MHz-¹H-NMR-Spektren der 5-Alkylidendihydrotetrazole **1**, Spiroverbindungen **5** und Aminotriazole **15** und **16**. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um Singulett. Kursiv gedruckte Werte können vertauscht sein

Verb.	R ¹	R ²	R ³	NMe	Solvens		
1a	Me	1.63	Me 1.63	Me 3.03	3.03	C ₆ H ₆	
					3.41	[D ₈]THF	
1b	<i>t</i> Bu	1.20	H 3.03	Me 2.70	3.24	C ₆ H ₆	
			1.19	3.11	3.16	3.61	[D ₈]THF
1c	Me	<i>1.63</i>	Me <i>1.67</i>	CH ₂ <i>t</i> Bu 3.45 0.90	3.06	C ₆ H ₆	
				2 NMe	NMe		
5a	Me	1.04	Me 1.04	2.56	2.41	C ₆ D ₆	
			1.27	1.27	3.02	2.91	CD ₃ OD
5b	<i>t</i> Bu	1.11	H 3.43	2.50 2.53	2.62	C ₆ D ₆	
			1.14	3.79	2.85 2.95	3.15	CD ₃ OD
			NH ^{a)}	NHMe	NMe		
7b	<i>t</i> Bu	1.03	1.76 (CH ₂)	4.8	2.46 (d) [4.8]	-	C ₆ D ₆
15	<i>t</i> Bu	1.36		3.9	-	3.77	CDCl ₃
16	<i>t</i> Bu	1.38		2.4	2.15 (d) [5.8]	3.26	C ₆ D ₆

a) Verbreitert.

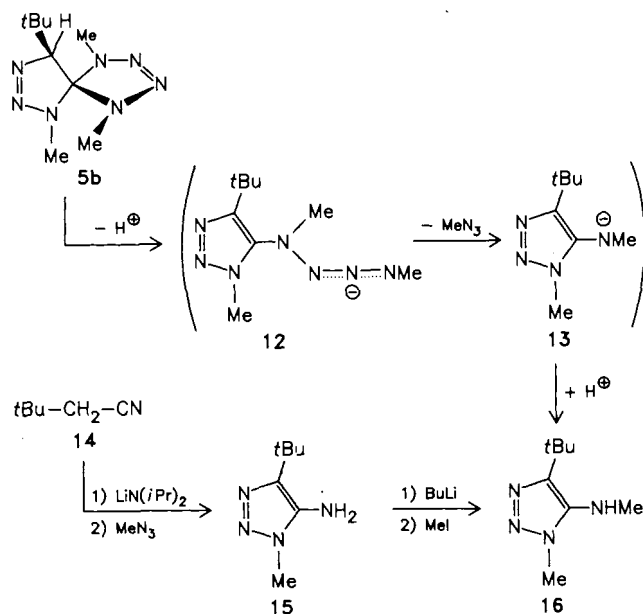
Tab. 3. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 50-MHz-¹³C-NMR-Spektren der 5-Alkylidendihydrotetrazole **1**, Spiroverbindungen **5** und Amino-1,2,3-triazole **15** und **16**. Die chemischen Verschiebungen von *tert*-Butylgruppen sind in der Reihenfolge quart. C, Methyl-C angegeben. Kursiv gedruckte Werte können vertauscht sein

Verb.	R ¹	R ²	R ³	NMe	CR ¹ R ²	Ring-C	Solvens		
1a	Me	19.5	Me 19.5	Me 37.3	37.3	63.7	137.3	C ₆ D ₆	
1b	<i>t</i> Bu	34.4	29.7	Me 32.4	37.9	73.0	139.9	C ₆ D ₆	
1c	Me	<i>20.38</i>	Me <i>20.29</i>	CH ₂ 59.1 <i>t</i> Bu 35.9	37.8	63.4	137.4	C ₆ D ₆	
				2 NMe					
5a	Me	21.4	Me 21.4	34.6	33.3	76.1	104.1	C ₆ D ₆	
			21.8	21.8	35.3	34.2	76.0	105.6	CD ₃ OD
5b	<i>t</i> Bu	32.2	27.9	33.2	34.8	31.8	79.7	103.5	C ₆ D ₆
		<i>32.9</i>	<i>28.1</i>	34.0	35.4	32.3	79.6	105.0	CD ₃ OD
				NHMe					
7b	<i>t</i> Bu	30.9	30.1	26.0	-	50.0 ^{a)}	172.6 ^{b)}	C ₆ D ₆	
15	<i>t</i> Bu	31.0	29.6	-	32.8	-	138.5 136.3	CDCl ₃	
16	<i>t</i> Bu	31.5	30.4	35.7	32.6	-	144.4 139.2	C ₆ D ₆	

a) CH₂CO. – b) Carbonyl-Kohlenstoffatom.

Das Methylamino-1,2,3-triazol **16** isolierte man als Hauptprodukt, wenn man die durch Deprotonierung des 5-Neopentyltetrazolium-Ions **4b** mit Natriumhydrid erhaltene, filtrierte Lösung von **1b** in Tetrahydrofuran mit Methylazid umsetzte. Daher lag der Verdacht nahe, daß es sich um ein Produkt der Spiroverbindung **5b** handelte, das durch Base-Katalyse gebildet wurde. Tatsächlich war das [3 + 2]-Cycloaddukt **5b** zwar gegen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in Benzol stabil, aber nicht gegenüber Natriumhydrid. Das bewirkte vielmehr rasche, quantitative Umwandlung ($^1\text{H-NMR}$) in Methylamino-1,2,3-triazol **16** und Methylazid, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Durch diesen Abbau der Spiroverbindung **5b** wird ihre Struktur und damit die aus Analogiegründen postulierte Richtung der [3 + 2]-Cycloaddition von Methylazid an 5-Alkylidendihydrotetrazole **1** bewiesen.

Die treibende Kraft für die Deprotonierung von **5b** dürfte in der Bildung des aromatischen 1,2,3-Triazolrings und des Tetrazenid-Systems von **12** zu suchen sein. Tetrazenid-Anionen zerfallen leicht in Amid-Anionen und Azide²⁰.



Während das spirocyclische System von **5** bisher nur in instabilen Zwischenstufen postuliert wurde, die durch zweifache [3 + 2]-Cycloaddition von Stickstoffwasserstoffsäure an *N*-Aryldimethylketenimine entstehen sollen²¹), überrascht die thermische Stabilität der hier erstmals beschriebenen Vertreter dieses Ringtyps. Laut Differentialthermoanalyse zersetzt sich nämlich **5b** bei 132°C, **5a** sogar erst bei 157°C.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß sich Methylazid nicht nur HOMO-Dipol/LUMO-Dipolarophil-kontrolliert cycloaddieren kann wie an Nitrilium-Kationen^{11,12}) sondern auch umgekehrt, also unter LUMO-Dipol/HOMO-Dipolarophil-Kontrolle, wenn der Partner wie die 5-Alkylidendihydrotetrazole **1** sehr elektronenreich ist. Diese Eigenschaft der 5-Alkylidendihydrotetrazole **1** sollte sich auch durch andere Cycloadditionen ausnutzen lassen.

Wir danken Frau Dr. G. Lange und Herrn Dr. N. Pelz für die Massenspektren, Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dipl.-Chem. H. Röschert für die Hochfeld-NMR-Spektren sowie Frau R. Schedl für die Differentialthermoanalysen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Qu 25/4-6) und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.²²). — Ausbeuten, physikalische Daten und IR: Tab. 1. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 3. — Elementaranalysen: Tab. 4. — 200.13-MHz- $^1\text{H-NMR}$ und 50.32-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Spektrometer AC 200 der Fa. Bruker-Physik. — Baseäquivalentmassen wurden durch Titration mit 0.1 M Perchlorsäure in Eisessig und Kristallviolett als Indikator bestimmt²³). — Herstellung, Handhabung, Aufbewahrung und Umsetzungen von **1** geschahen unter Argon. — Natriumhydrid wurde durch wiederholtes Waschen mit Petroether (30–50°C) vom Paraffinöl befreit und im Argon-Strom getrocknet.

Tab. 4. Summenformeln, Molmassen und analytische Daten der 5-Alkylidendihydrotetrazole **1a, b**, der Spiroverbindungen **5** und Aminotriazole **15** und **16**

Verb.	Summenformel	Molmasse	Baseäquivalentmasse	Elementaranalyse		
				C	H	N
1a	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	140.2	142.3			
1b	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4$	168.2	167.4			
4a	$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	290.3		Ber. 33.96	5.38	17.60
($\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$)				Gef. 33.98	5.43	17.68
4b	$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	318.3		Ber. 28.97	4.51	19.30
($\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$)				Gef. 29.21	4.81	19.55
5a	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_7$	197.2		Ber. 42.63	7.66	49.71
				Gef. 42.22	7.77	50.24
5b	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_7$	225.3		Ber. 47.98	8.50	43.52
				Gef. 48.20	8.67	43.86
7b	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$	129.2		Ber. 65.07	11.70	10.84
				Gef. 65.34	12.02	10.66
15	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$	154.2	157.0			
16	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4$	168.2	168.3	Ber. 57.11	9.59	33.10
				Gef. 57.17	10.01	33.14

Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

Methylazid wurde aus Dimethylsulfat und Natriumazid hergestellt^{21,24,25}). Das mit Stickstoff verdünnte, gasförmige Methylazid wurde mit Kaliumhydroxid-Plätzchen getrocknet, in einem Intensivkühler (–40°C) kondensiert und auf gekühltes (–78°C), trockenes Benzol in einem Schlenk-Rohr getropft. Solche Lösungen enthielten erhebliche Mengen Dimethylether²⁵) [Methylazid ($\delta = 2.40$): Dimethylether ($\delta = 3.13$) = ca. 4:1 ($^1\text{H-NMR}$)], der aber meistens nicht stört. Kühlt man den Intensivkühler nur auf –20°C und das vorgelegte Benzol auf –25°C, betrug das Verhältnis Methylazid/Dimethylether 95:5 bei einer Ausbeute von 36% Methylazid ($^1\text{H-NMR}$).

5-(1-Methylethyl)-1,4-dimethyltetrazolium-trifluormethansulfonat [**4a** ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$)]: In einem verschlossenen Kolben ließ man die Mischung aus 20.7 g (0.3 mol) 2-Methylpropannitril und 15.0 g (0.1 mol) Trifluormethansulfonsäure-methylester **2 d** bei 20°C stehen. In die auf 0°C gekühlte Mischung destillierte man unter Rüh-

ren 0.15–0.20 mol Methylazid und rührte anschließend 2 h bei 0°C, wobei farblose Kristalle entstanden. Man kühlte die Lösung 20 h auf 0°C und 6 h auf –35°C und erhielt 24.6 g (88%) farblose Kristalle mit Schmp. 108–111°C, die mit Ether gewaschen wurden. Aus dem Filtrat erhielt man nach Einengen weitere 1.9 g (4%) mit Schmp. 106–110°C. Umkristallisation aus 2-Propanol ergab 25.3 g (88%) farblose Kristalle mit Schmp. 113–114°C.

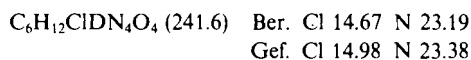
5-(2,2-Dimethylpropyl)-1,4-dimethyltetrazolium-trifluormethansulfonat [4b (X = CF₃SO₃)]: In einem verschlossenen Kolben ließ man die Mischung aus 9.72 g (0.1 mol) 3,3-Dimethylbutannitril und 15.0 g (0.1 mol) Trifluormethansulfonsäure-methylester 2 d bei 20°C stehen. Die kristalline Masse erwärmte man bis zum Schmelzen (ca. 1 h bei 50–60°C), kühlte auf 0°C und destillierte 0.15–0.2 mol Methylazid dazu. Man rührte bei 0°C, bis eine klare Lösung entstand (ca. 2 h), kühlte 20 h auf 0°C und 6 h auf –35°C und erhielt 26.0 g blaßbräunliche Kristalle mit Schmp. 95–106°C, die mit Ether gewaschen wurden. Aus dem Filtrat erhielt man nach Einengen weitere 1.0 g mit gleichem Schmelzpunkt. Umkristallisation aus 2-Propanol ergab 24.2 g (76%) farblose Kristalle mit Schmp. 116–117°C.

N,3,3-Trimethylbutanamid (7b): In Anlehnung an Literaturangaben²⁶⁾ tropfte man unter Rühren in 4 h zu 200 ml einer auf –10°C gekühlten, 40proz. wäßrigen Methylaminlösung 67.3 g (0.5 mol) 3,3-Dimethylbutansäurechlorid und ließ die Mischung 18 h bei 25°C stehen. Nach Abdestillieren des Wassers und überschüssigen Methylamins i. Vak., Extraktion des Rückstands mit 500 ml Essigester und erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 54.2 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 70–71°C. Sublimation bei 40°C/10⁻³ Torr ergab 52.5 g (81%) mit Schmp. 71–72°C (Lit.²⁷⁾ Öl, Sdp. 93°C/5 Torr.

5-Amino-4-tert-butyl-1-methyl-1H-1,2,3-triazol (15): Unter Argon und Rühren tropfte man bei –78°C zu einer Lösung von 2.57 g (26 mmol) Diisopropylamin in 20 ml Ether 13 ml einer 2.0 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (26 mmol). Nach 20 min tropfte man eine Lösung von 2.43 g (25 mmol) **14**²⁸⁾ in 20 ml Ether zu und rührte 1 h bei –78°C. In die Lösung destillierte man 1.55 g (25 mmol) Methylazid, wobei sich die Lösung sofort intensiv gelb färbte. Man ließ die Suspension in 2 h auf 0°C kommen und rührte 24 h bei 0°C. Man gab 30 ml gesättigte wäßrige Kaliumdihydrogenphosphatlösung und 30 ml Ether zu und wusch die wäßrige Phase noch zweimal mit 20 ml Ether. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 2.11 g (55%) gelbe, klebrige Kristalle. Umkristallisation aus Hexan/Benzol (3:1) ergab 1.2 g (35%) farblose Kristalle mit Schmp. 119–120°C.

Versuche

5-([1-D]-1-Methylethyl)-1,4-dimethyltetrazolium-perchlorat ([D]-4a (X = ClO₄)): Eine Suspension von 1.20 g (5.0 mmol) **4a** (X = ClO₄) und 0.48 g (20 mmol) Natriumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran rührte man unter Lichtausschluß 15 h, filtrierte und gab zur gelben Lösung von **1a** langsam 0.15 ml (2.8 mmol) Dideuterioschwefelsäure (Deuterierungsgrad 99%). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. löste man den Rückstand in Ethanol, gab eine Lösung von 0.64 g (6 mmol) Lithiumperchlorat in Ethanol zu und erhielt 0.98 g (82%) farblose Kristalle mit Schmp. 135–140°C. Wiederholte Kristallisation aus Ethanol erhöhte den Schmp. auf 152–153°C. – ¹H-NMR (HCO₂H): δ = 1.61 (2Me), 4.44 (2Mc).



1,4-Dialkyl-5-alkyliden-1,4-dihydro-5H-tetrazole 1. – Allgemeine Vorschrift: Unter Lichtausschluß rührte man in einem Schlenk-

Rohr oder in einem Zentrifugenbecher mit Serumkappe eine Suspension von 20 mmol feingepulvertem **4**¹²⁾ und 0.96 g (40 mmol) Natriumhydrid in 40–60 ml Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran/Pentan (1:1), Dichlormethan oder Ether, dem 0.27 g (1 mmol) [18]Krone-6 zugesetzt waren; bis zum Ende der Gasentwicklung [1–2 d. im Falle der Trifluormethansulfonate **4** (X = CF₃SO₃) nur einige Stunden]. Man filtrierte bzw. zentrifugierte, wusch mit Pentan und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und das gelbe Öl bei 30–40°C Badtemperatur/10⁻³ Torr. Man erhielt gelbe Öle, die an der Luft rauchten und bei tiefer Temperatur aufbewahrt wurden.

Methylierung der lithiierten 5-Alkyliden-1-methyltetrazole 10

a) Zu einer Lösung von 1.26 g (10 mmol) **9a**¹²⁾ in 20 ml Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren bei –65°C in 5 min 7 ml (11 mmol) einer 1.57 M Lösung von Butyllithium in Hexan, rührte 1.5 h, kühlte wieder auf –65°C und tropfte 0.85 ml (1.14 g, 10 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester zu. Man ließ die Mischung unter Rühren in 12 h auf 20°C erwärmen, kühlte auf –65°C und gab 1.00 ml (1.67 g, 17 mmol) 70proz. wäßrige Perchlorsäure zu. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man ein fast farbloses Öl (**11a**)¹³⁾, das wenig Tetrahydrofuran aber weder **4a** (X = ClO₄) noch **9a**·HClO₄ enthält (¹H-NMR). – ¹H-NMR (HCO₂H): δ = 1.70 (tBu), 4.55 (Me).

b) Nach vorstehender Vorschrift erhielt man aus **9b**¹²⁾ ein fast farbloses Öl, das neben wenig Tetrahydrofuran **9b**·HClO₄ und **11b** (2:3, ¹H-NMR) enthält. – ¹H-NMR (HCO₂H) **9b**·HClO₄: δ = 1.15 (tBu), 3.34 (CH₂), 4.47 (Me); **11b**: δ = 1.07 (tBu), 1.57 (d, J = 7 Hz, Me), 4.47 (Me), das CH-Quartett ist verdeckt.

1,4,3',5'-Tetrahydro-1,4,3',5',5'-pentamethylspiro[5H-tetrazol-5,4'-[4H][1,2,3]triazol] (5a)

a) Man rührte eine Suspension von 2.41 g (10 mmol) **4a** (X = ClO₄) und 0.96 g (40 mmol) Natriumhydrid in 20 ml Dichlormethan 2 d und erhielt eine gelbe Suspension, die **1a** und **5a** im Verhältnis 2:1 bis 3:1 enthält (¹H-NMR). Man filtrierte und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und das gelbe Öl in einer Sublimationsapparatur bei 20–25°C/10⁻² Torr an einen –78°C kalten Finger. Man erhielt gelbe Blättchen, die nach Kristallisation aus Petroläther (Sdp. 30–50°C) bei 67–71°C schmolzen. Wiederholte Kristallisation ergab farblose Kristalle mit Schmp. 82–84°C, die bei Raumtemperatur im Dunkeln 15 Jahre stabil waren. – IR (CCl₄): 2981 cm⁻¹ (m), 2938 (m), 2813 cm⁻¹ (schw.) (Me). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 197 (0.2) [M], 154 (2) [M – N₂ – Me], 140 (83) [M – MeN₃], 139 (11) [M – H – MeN₃], 128 (25), 127 (20), 126 (16) [M – 2N₂ – Me], 84 (16) [Me₂C=C=NHMe], 83 (78) [Me₂C=C=NMe], 82 (27) [CH₂=CMe-C≡NMe], 71 (32), 70 (34), 69 (32), 68 (27), 56 (74), 42 (100).

b) Unter Rühren gab man 0.70 g (5.0 mmol) **1a** zu einer Lösung von 0.57 (10 mmol) Methylazid in 6 ml Benzol, die sich in einem Schlenk-Rohr in einem Eisbad befand. Die gelbe Lösung entfärbte sich in 14 h bei 0°C fast vollständig und wurde noch einige Stunden bei 20–25°C gerührt. Abdestillieren des überschüssigen Methylazids und des Lösungsmittels i. Vak. ergab 0.87 g (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 77–81°C, nach Kristallisation aus wenig Hexan 0.63 g (64%) mit Schmp. 87–88°C. Aus der Mutterlauge erhielt man weitere 0.23 g (24%) mit Schmp. 68–78°C.

c) Unter Argon rührte man bei 20°C 2.91 g (10 mmol) **4a** (X = CF₃SO₃) und 0.60 g (25 mmol) Natriumhydrid 1.5 h in 20 ml Tetrahydrofuran. Man kühlte auf 0°C, destillierte 15–20 mmol Methylazid dazu und rührte 6 h bei 0°C. Man filtrierte überschüssiges Natriumhydrid ab, gab 20 ml Petrolether (30–50°C) zu und wusch dreimal mit 15proz. wäßriger Natriumchloridlösung. Man trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 1.75 g (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 79–85°C.

Umkristallisation aus Hexan ergab 1.52 g (77%) mit Schmp. 87–88°C.

5'-tert-Butyl-1,4,3',5'-tetrahydro-1,4,3'-trimethylspiro[5H-tetrazol-5,4'-[4H][1,2,3]triazol] (**5b**): Zu einer in einem Schlenk-Rohr auf 0°C gekühlten Lösung von 1.60 g (28 mmol) Methylazid in 10 ml Benzol tropfte man 0.84 g (5.0 mmol) **1b**. Man ließ die Lösung in 22 h von 0 auf 5°C erwärmen, wobei sich die Lösung entfärbte. Abdestillieren des überschüssigen Methylazids und des Lösungsmittels i. Vak. ergab 1.13 g (quant.) farblose Kristalle mit Schmp. 98–100°C, laut ¹H-NMR reines **5b**, in einem anderen Versuch 945 mg farblose Kristalle mit Schmp. 83–94°C, die aus **5b**, **7b** und **16** (59:4:37, ¹H-NMR) bestanden. Man löste das Gemisch in 5 ml Benzol, extrahierte mit 5 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung, machte die wäßrige Phase unter Eiskühlung mit 1 ml 50proz. Natronlauge alkalisch und extrahierte mit 5 ml Benzol. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 608 mg (54%) **5b** als farblose Kristalle mit Schmp. 104–105°C. Aus der mit wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung extrahierten Benzolphase erhielt man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 337 mg eines Gemischs von **7b** und **16** (1:9, ¹H-NMR) als farblose Kristalle mit Schmp. 85–87°C. Durch Umkristallisation aus Hexan erhielt man daraus 286 mg (34%) **16** als farblose Blättchen mit Schmp. 87–88°C.

4-tert-Butyl-1-methyl-5-(methylamino)-1H-1,2,3-triazol (**16**)

a) Eine Suspension von 2.05 g (8 mmol) **4b** (X = BF₄) und 0.77 g (32 mmol) Natriumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran wurde 25 h im Dunkeln gerührt. Man filtrierte, kühlte das blaßbraune Filtrat auf –78°C ab und destillierte 1.55 g (25 mmol) Methylazid dazu. Man rührte 15 h bei 0°C und 2 d bei 25°C, gab 100 ml Benzol zu und wusch mit 100 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung. Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ergab 940 mg (53%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 75–81°C. Kristallisation aus Hexan lieferte 805 mg (46%) farblose Kristalle mit Schmp. 87–88°C.

b) Unter Argon gab man bei –78°C zu einer Suspension von 617 mg (4.0 mmol) **15** in 20 ml Ether 2 ml einer 2.0 M Lösung von Butyllithium in Hexan (4 mmol) und rührte 30 min bei –78°C und 3 h bei 25°C. Zu der Suspension gab man 600 mg (4.3 mmol) Methyljodid und rührte 18 h. Man gab 30 ml Benzol zu, wusch mit 30 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung, trocknete mit Calciumchlorid, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 650 mg (97%) farblose Kristalle mit Schmp. 86 bis 87°C.

CAS-Registry-Nummern

1a: 54986-15-1 / **1b**: 54986-16-2 / **1c**: 113353-96-1 / **4a** · ClO₄⁻: 107575-07-5 / [D]-**4a** · ClO₄⁻: 113354-02-2 / **4b** · BF₄⁻: 54986-24-2 / **4c** · ClO₄⁻: 113354-03-3 / **5a**: 113353-97-2 / **5b**: 113353-98-3 / **7b**: 42886-94-2 / **9a**: 90329-52-5 / **9a** · HClO₄: 113354-07-7 / **9b**: 107598-51-6 / **9b** · HClO₄: 113354-08-8 / **11a** · HClO₄: 113354-04-4 / **11b** · HClO₄: 113354-06-6 / **14**: 3302-16-7 / **15**: 113353-99-4 / **16**: 113354-00-0 / *t*-BuCH₂COCl: 7065-46-5

- ^{2a}) H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung. — ^{2b}) H. Quast, L. Bieber, D. Regnat, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ³) Vorläufige Mitteilungen: H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 428; H. Quast, *Heterocycles* **14** (1980) 1677.
- ⁴) W. Kauffman, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 4244; G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83** (1971); 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 435; W. Lwowski, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 1, S. 619, Wiley, New York 1984.
- ⁵) A. Dondoni, A. Battaglia, F. Bernardi, P. Giorgianni, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3773; F. Bernardi, A. Bottoni, A. Battaglia, G. Distefano, A. Dondoni, *Z. Naturforsch. Teil A*, **35** (1980) 521.
- ⁶) G. H. Alt, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2858; J. R. Owen, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2709; *Eastman Organic Chemical Bulletin* **43** (1971) 3 [*Chem. Abstr.* **76** (1972) 114 815u]; J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle, C. Gaurat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3156; J. Bourson, *ibid.* **1971**, 152, 3541; **1975**, 644; G. V. Boyd, A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1648; D. N. Kramer, L. P. Bisaut, R. Bato, B. L. Murr jr., *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3132; G. Doleschall, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 681; S. Cadamuro, I. Degani, R. Fochi, A. Gatti, V. Regondi, *Synthesis* **1986**, 544; F. Jordan, Z. H. Kudzin, C. B. Rios, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4415; F. Pragst, T. Köpnick, E. Boche, *Z. Chem.* **27** (1987) 289.
- ⁷) C. Reichardt, N. Kaufmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3424.
- ⁸) H. Böhme, F. Soldan, *Chem. Ber.* **94** (1961) 3109.
- ⁹) U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2053.
- ¹⁰) T. Isida, S. Fujimori, K. Nabika, K. Sisido, S. Kozima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 1246.
- ¹¹) H. Quast, L. Bieber, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1485.
- ¹²) H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 469.
- ¹³) *5-tert-Butyl-1-methyltetrazol*: R. J. Spear, *Aust. J. Chem.* **37** (1984) 2453.
- ¹⁴) L. J. Altman, S. L. Richeimer, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4709.
- ¹⁵) ^{15a}) A. I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, 1. Aufl., S. 248, Wiley-Interscience, New York 1974. — ^{15b}) M. W. Anderson, R. C. F. Jones, J. Saunders, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 261.
- ¹⁶) K. T. Finley, in *1,2,3-Triazoles* (J. A. Montgomery, Ed.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Eds.), 1. Aufl., Bd. 39, Kap. 12, S. 245, Wiley, New York 1980; P. K. Kadaba, B. Stanovnik, M. Tišler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **37** (1984) 253; H. Möhrle, H. Dwuletzki, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3591, 3600.
- ¹⁷) R. Stollé, F. Pollecoff, F. Henke-Stark, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63** (1930) 965; G. F. Duffin, J. D. Kendall, H. R. J. Waddington, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1355; T. Isida, T. Akiyama, N. Mihara, S. Kozima, K. Sisido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 1250; D. Moderhack, A. Lembcke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1986**, 1157.
- ¹⁸) Vgl. T. L. Macdonald, K. J. Natalie jr., G. Prasad, J. S. Sawyer, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1124.
- ¹⁹) Methode: A. Albert, *Adv. Heterocycl. Chem.* **40** (1986) 130.
- ²⁰) J.-P. Anselme, W. Fischer, *Tetrahedron* **25** (1969) 855; S. W. Lee, G. A. Miller, C. F. Campana, M. L. Maciejewski, W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5050.
- ²¹) G. L'abbé, J.-P. Dekerk, A. Verbruggen, S. Toppet, J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerse, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 3042.
- ²²) H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891.
- ²³) H. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents*, 1. Aufl., Academic Press, New York 1976.
- ²⁴) C. Grundmann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 802, Thieme, Stuttgart 1965.
- ²⁵) H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow, C. Swyke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 12.
- ²⁶) R. E. Kent, S. M. McElvain, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3** (1955) 490.
- ²⁷) F. C. Whitmore, A. H. Homeyer, US Pat. 2 060 154 (3. Nov. 1934); *Chem. Zentralbl.* **1937**, 1, 2024.
- ²⁸) V. H. Wallingford, A. H. Homeyer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 4209.

¹) Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 17. Mitteilung. — 16. Mitteilung: Lit.¹²⁾. — Die Ergebnisse sind den *Dissertationen* von L. Bieber, Univ. Würzburg 1975, und G. Meichsner, Univ. Würzburg 1987, und der *Diplomarbeit* von D. Regnat, Univ. Würzburg 1987, entnommen.