

TETRAZOLIUMSALZE DURCH CYCLOADDITION VON ALKYLAZIDEN
AN NITRILIUMSALZE

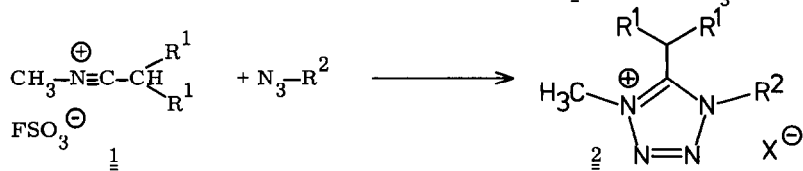
Helmut Quast und Lothar Bieber
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
D-87 Würzburg, Am Hubland

(Received in Germany 2 March 1976; received in UK for publication 22 March 1976)

Entgegen fast allen Literaturangaben^{1, 2)} verhalten sich 1,5-disubstituierte Tetrazole ambident: Ihre Quaternierung führt stets zu Gemischen 1,3,5- und 1,4,5-trisubstituierter Quartärsalze, wobei sich das Isomerenverhältnis innerhalb gewisser Grenzen durch Reagenz, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen variieren läßt. Sterisch anspruchsvolle 5-Substituenten begünstigen die Bildung 1,3,5-trisubstituierter Tetrazoliumsalze³⁾. Da 1,4,5-Trialkyltetrazoliumsalze als Vorstufen für 5-Methylen-2-tetrazoline interessant sind⁴⁾, suchten wir dafür eine andere Darstellung, die Trennprobleme vermeidet und auch für Verbindungen mit voluminösen Substituenten geeignet ist.

Die Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure oder anorganischen Aziden mit CN-Mehrfachbindungen ist die allgemeinste Synthese des Tetrazolrings^{1, 5)}. Entsprechende 3+2-Cycloadditionen organischer Azide sind bisher nur mit besonders reaktiven Isocyanaten⁶⁾ und Nitrilen⁷⁾ gelungen. Wir fanden nun, daß die sonst nur wenig zu Cycloadditionen geeigneten Alkylazide⁷⁾ sich auch an Nitriliumsalze (1) zu Tetrazolen addieren lassen. Dabei ist die Reaktionsdauer stark vom Raumbedarf der Substituenten abhängig: Während sich überschüssiges Methylazid mit 1a in Acetonitril in exothermer Reaktion umsetzte, dauerte es bei der Reaktion von 1b mit 1-Azidoadamantan⁸⁾ in Dichlormethan bei Raumtemperatur 4 Wochen, bis im ¹H-NMR-Spektrum das charakteristische Multiplett⁹⁾ der N-Methylgruppe von 1b verschwunden war.

2a war identisch mit dem Perchlorat, das durch Quaternierung von 1.5-Dimethyltetrazol mit Dimethylsulfat nach Abtrennung des 1.3.5-Trimethyltetrazoliumsalses durch fraktionierende Kristallisation aus Isopropanol erhalten wurde. Die Struktur von 2b folgte aus der Bildungsweise und dem Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem von 2($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$)⁴).



2a: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$, Ausb. 41 %¹⁰, Schmp. 204-205°C.

2b: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = 1\text{-Adamantyl}$, $\text{X} = \text{FSO}_3$, Ausb. 32 %¹⁰, Schmp. 129-130°C.

Die neue Reaktion ist der einfachste Weg zu den Tetrazoliumsalsen 2 mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Die mäßigen Ausbeuten werden durch die leichte Zugänglichkeit der Vorstufen wettgemacht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Fußnoten

- 1) F.R. Benson in *Heterocyclic Compounds* (R.C. Elderfield), Bd. 8, S. 1, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney 1967.
- 2) L.A. Lee und J.W. Wheeler, *J.Org.Chem.* **37**, 348 (1972); T.Isida, T.Akiyama, N.Mihara, S.Kozima und K.Sisido, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46**, 1250 (1973); s. jedoch T.Isida, S.Kozima, K.Nabika und K.Sisido, *J.Org.Chem.* **36**, 3807 (1971).
- 3) L. Bieber, Dissertation, Würzburg 1975.
- 4) H. Quast und L. Bieber, *Angew. Chem.* **87**, 422 (1975).
- 5) L.A. Lee, R. Evans und J.W. Wheeler, *J.Org.Chem.* **37**, 343 (1972); H.G. Viehe und P. George, *Chimia* **29**, 209 (1975).
- 6) J.-M. Vandensavel, G. Smets und G. L'abbé, *J.Org.Chem.* **38**, 675 (1973); G. Denecker, G. Smets und G. L'abbé, *Tetrahedron* **31**, 765 (1975).
- 7) G. L'abbé, *Chem. Rev.* **69**, 345 (1969).
- 8) H. Quast und Ph. Eckert, *Liebigs Ann.Chem.* **1974**, 1727.
- 9) Vgl. L.A. Lee und J.W. Wheeler, *J.Org.Chem.* **37**, 497 (1972).
- 10) Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.