

## Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-onen und -thionen. Benzimidazolone und Carbodiimide<sup>1)</sup>

*Helmut Quast\* und Uwe Nahr*

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

Eingegangen am 26. Januar 1984

Die nachträgliche Einführung einer Phenylgruppe an N-4 des Tetrazolrings gelingt erstmals, nämlich durch Alkylierung des 1-Phenyltetrazolons **10a** mit 2-Cyclohexen-1-ylbromid zu **10f** und anschließende Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon zu **10g**. Die photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1-Phenyltetrazolonen, unsubstituiert (**10a**) oder mit einer Methyl- (**10b**), Propenyl- (**10d,e**) oder Phenylgruppe (**10g**) an N-4, ergibt nahezu quantitativ die entsprechenden Benzimidazolone **14a,b,d,e,g**. Durch Bestrahlung der 1-Phenyltetrazolthione **8b,f,g** erhält man neben Stickstoff und Schwefel die Carbodiimide **22b,f,g**, während aus **8a** Phenylcyanamid (**25**) entsteht. Im Gegensatz zur bekannten Thermolyse, die zu 2-(Methylamino)-benzothiazol (**21b**) führt, ergibt die Photolyse des (Phenylimino)-1,2,3,4-thiatriazols **24**, ein Isomeres des Methylphenyltetrazolthions **8b**, ebenfalls Stickstoff, Schwefel und Methylphenylcarbodiimid (**22b**).

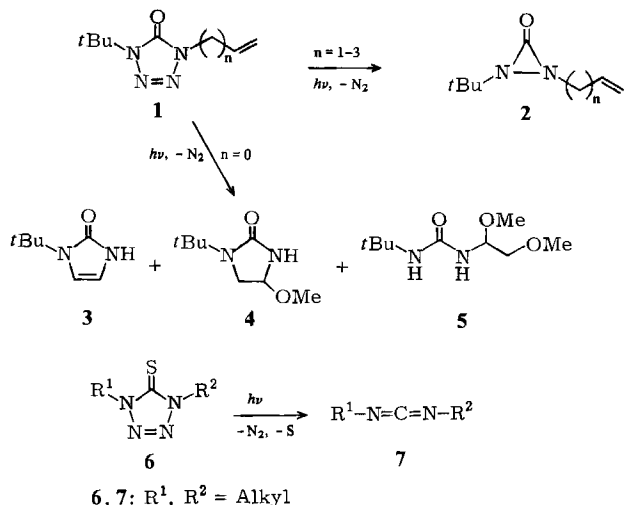
### Photoextrusion of Nitrogen from 1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-ones and -thiones. Benzimidazolones and Carbodiimides<sup>1)</sup>

Alkylation of 1-phenyltetrazolone **10a** with 2-cyclohexen-1-yl bromide followed by dehydrogenation with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone permits introduction of a phenyl group at N-4 of the tetrazole ring via the sequence **10a** → **10f** → **10g**. The photoextrusion of molecular nitrogen from the (N-4)-substituted 1-phenyltetrazolones, **10a** (hydrogen), **10b** (methyl), **10d,e** (propenyl), and **10g** (phenyl) produces essentially quantitative yields of the corresponding benzimidazolones **14a,b,d,e,g**. On irradiation of the 1-phenyltetrazolethiones **8b,f,g**, the carbodiimides **22b,f,g** are obtained together with molecular nitrogen and sulfur, while **8a** affords phenylcyanamide (**25**). In contrast to the thermolysis, which is known to give 2-(methylamino)benzothiazole (**21b**), photolysis of the (phenylimino)-1,2,3,4-thiatriazole **24**, an isomer of methylphenyltetrazolethione **8b**, also yields molecular nitrogen, sulfur, and methylphenylcarbodiimide (**22b**).

Durch photochemische Stickstoff-Extrusion aus Tetrazolonen **1** mit ungesättigten Substituenten erhält man die Diaziridinone **2** ( $n = 1-3$ )<sup>2)</sup> und im Falle des 1-Vinyltetrazolons **1** ( $n = 0$ ) Folgeprodukte der 1,5-Cyclisierung (**3**, **4**) und der Solvens-Addition (**5**) einer Photozwischenstufe<sup>3)</sup>.

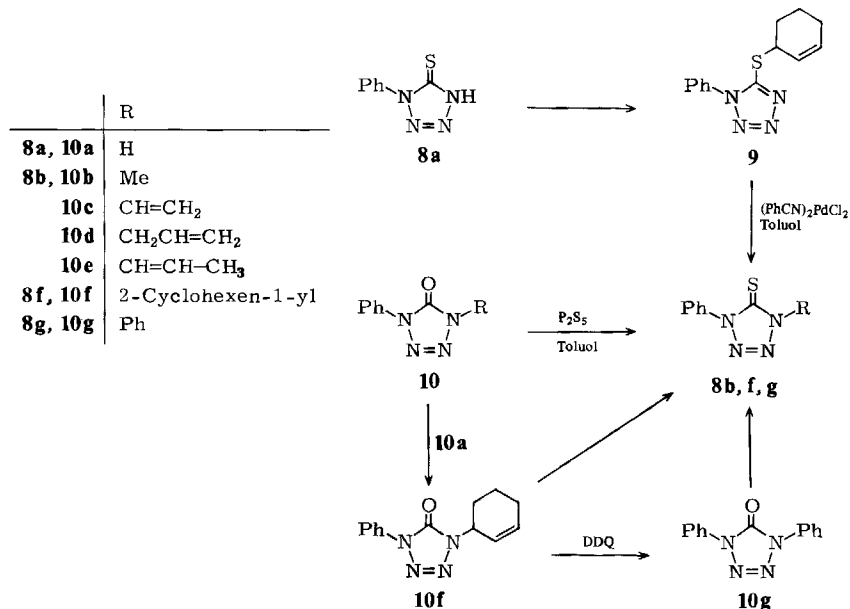
Beim Bestrahlen der Tetrazolthione werden dagegen Stickstoff und Schwefel eliminiert, wobei Carbodiimide entstehen<sup>2,4)</sup>. Es war nun naheliegend zu untersuchen, wie Phenylgruppen das photochemische Geschehen beeinflussen. So könnte zum Beispiel bei der 1,5-Cyclisierung der durch Stickstoff-Extrusion gebildeten Zwischenstufe ein 1-Phenylring mit einer 4-Vinylgruppe konkurrieren, was zu Benzimidazolen führen

würde, oder die Photolyse von 1-Phenyltetrazolthionen könnte 1,5-Cyclisierungsprodukte schwefelhaltiger Photozwischenstufen, nämlich 2-Aminobenzothiazole **21** oder 1,3-Dihydro-2*H*-benzimidazol-2-thione, z.B. **23**, ergeben. Wir berichten daher hier über die Photolyse einiger Phenyl-substituierter Tetrazolone **10** und Tetrazolthione **8**.



### Synthese einiger 1-Phenyltetrazolone **10** und -thione **8**

Während sich Allyl- und gesättigte Alkylreste leicht an N-4 des Tetrazolons **10a**<sup>5)</sup> einführen lassen ( $\rightarrow$  **10b**<sup>6)</sup>, **10d**, **f**), wobei sich nur geringe Mengen *O*-Alkylierungsprodukt



bilden, gelingt das nur auf indirektem Wege mit Vinyl- und Phenylgruppen. *N*-Vinyl-tetrazolone, z. B. **10c**, entstehen durch 1,2-Dehydrohalogenierung<sup>7)</sup> oder, wie im Fall von **10e**, durch Bis(benzonitril)palladiumdichlorid-katalysierte<sup>3)</sup> Allyl-Vinyl-Umlagerung (Tab. 1). Durch Dehydrierung des Cyclohexenyltetrazolons **10f** mit Dichlor-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ)<sup>8)</sup> in 1,2-Dichlorbenzol bei 165 °C erhielten wir glatt das 1,4-Diphenyltetrazolon **10g**. 1,4-Diaryltetrazol-Derivate sind unseres Wissens bisher nicht bekannt<sup>9)</sup>.

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Siedepunkte (in Klammern) sowie IR- und UV-Daten einiger 1,4-Dihydro-1-phenyl-5*H*-tetrazol-5-thione **8**, des 5-(2-Cyclohexen-1-ylthio)-1-phenyl-1*H*-tetrazols (**9**) und einiger 1,4-Dihydro-1-phenyl-5*H*-tetrazol-5-one **10**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	IR [cm <sup>-1</sup> ] (CCl <sub>4</sub> )		UV [nm] (Hexan) λ <sub>max</sub> (log ε)	
			HC =	C = O		
<b>8b</b>	92 <sup>a)</sup> [82 <sup>b)</sup>	48 – 49 49 <sup>10)</sup>			264	(3.928)
<b>8f</b>	90 <sup>c)</sup> 23 <sup>a)</sup> 67 <sup>d)</sup>	87 – 88	3080		265	(3.981)
<b>8g</b>	64 <sup>d)</sup>	172 – 173			287	(4.094)
<b>9</b>	93	45 – 46	3075			
<b>10d</b>	77 [g]	(90 – 92/10 <sup>-2</sup> ) (120/0.55)	3080	1730 <sup>e)</sup> 1725 <sup>e)</sup>	248.5 249	(4.073) <sup>9)</sup> (4.01) <sup>f)</sup> <sup>11)</sup>
( <i>E</i> )- <b>10e</b>	75	120 – 121	3080	1732	260	(4.132)
<b>10f</b>	70	46 – 47	3075	1728	247	(4.046)
<b>10g</b>	71	113 – 114		1732	259	(4.194)

<sup>a)</sup> Aus den Tetrazolonen **10** mit Diphosphorpentasulfid in siedendem Toluol. – <sup>b)</sup> Durch reduktive Spaltung von 1,4-Dihydro-1-phenyl-4-[(1-phenyl-5-tetrazolyl)methyl]-5*H*-tetrazol-5-thion. – <sup>c)</sup> Durch Bis(benzonitril)palladiumdichlorid-katalysierte Claisen-Umlagerung von **9**. – <sup>d)</sup> Aus den Tetrazolonen **10** mit Lawesson-Reagenz in siedendem Toluol (**8f**) bzw. in 1,2-Dichlorbenzol bei 160 °C (**8g**). – <sup>e)</sup> Ohne Lösungsmittel. – <sup>f)</sup> In Ethanol. – <sup>g)</sup> Aus 1-Phenyl-5-(2-propenyloxy)-1*H*-tetrazol durch thermische (*O* → *N*)-Claisen-Umlagerung bei 190 °C.

Zwar lassen sich 1,4-disubstituierte 5-(Methylthio)tetrazoliumsals mit Triethylamin<sup>4)</sup> oder besser 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu Tetrazolthionen entmethylieren<sup>2)</sup>, doch ist eine direkte Schwefelung von Tetrazolonen **10** mit Diphosphorpentasulfid<sup>12)</sup> oder dem Lawesson-Reagenz<sup>13)</sup> vorzuziehen, da dabei die Regioisomerenprobleme vermieden werden, die bei der Quartärisierung 1-substituierter 5-(Methylthio)tetrazole<sup>2,4)</sup> auftreten. So erhielten wir aus den Tetrazolonen **10b, f, g** die Tetrazolthione **8b, f, g** mit akzeptablen Ausbeuten (Tab. 1). Das Tetrazolthion **8f** entstand auch durch Bis(benzonitril)palladiumdichlorid-katalysierte (*S* → *N*)-Claisen-Umlagerung<sup>2)</sup> aus dem 5-(Cyclohexenylthio)tetrazol **9**.

## Elektronenstoß-induzierter Zerfall einiger 1-Phenyltetrazolone **10** und -thione **8**

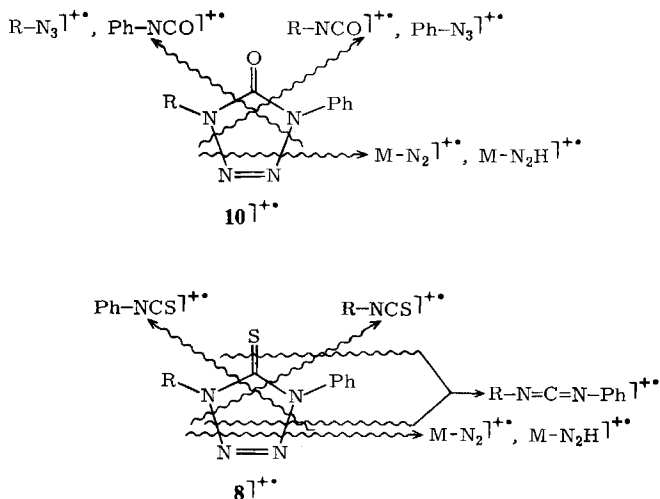
Zum Vergleich mit der Photolyse untersuchten wir den Elektronenstoß-induzierten Zerfall der Tetrazolone **10e – g** und der Tetrazolthione **8b, f, g** mit Hilfe niedrig aufgelöster Massenspektren. Die von den einfachsten 1-Phenyltetrazolonen **10a**<sup>6,7)</sup>, **b**<sup>6)</sup>, **c**<sup>7)</sup>

und -thionen **8a**<sup>6,14)</sup> und **8b**<sup>14)</sup> waren bereits bekannt. In Einklang mit diesen Befunden beobachtete man neben dem Verlust von *N*-Substituenten eine Spaltung des Tetrazolrings im Sinne einer [3 + 2]-Cycloeliminiierung in Azid und Isocyanat bzw. Isothiocyanat. Extrusion von N<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>H trat bei den Tetrazolonen **10e** – **g** in sehr geringem Umfang, bei den Tetrazolthionen **8b, f, g** jedoch in stärkerem Maße ein. Während metastabile Ionen zeigten, daß aus den Molekül-Ionen von *l*-Aryltetrazolthionen, z. B. **8a**, Stickstoff und Schwefel *gleichzeitig* eliminiert werden können<sup>14)</sup>, fanden wir keine solchen metastabilen Ionen für die *1,4-disubstituierten* Tetrazolthione **8b, f, g**, sondern nur metastabile Ionen, die den Verlust von Stickstoff *oder* Schwefel vom Molekül-Ion anzeigten. Dabei wurde aber in keinem Fall ein Fragment (M – S) beobachtet (Tab. 2).

Tab. 2. Relative Intensitäten [%] in den 70-eV-Massenspektren einiger 1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-thione **8**. Die Massenzahlen *m/e* der beobachteten Peaks, die von einem metastabilen Übergang des Molekül-Ions in das angegebene Ion herrühren stehen in eckigen Klammern

Verb.	M <sup>+</sup>	M – N <sub>2</sub>	(M – 1) – N <sub>2</sub>	M – S	M – N <sub>2</sub> – S	M – N <sub>2</sub> – SH	PhNCS	PhNS	RN <sub>3</sub> (PhN <sub>3</sub> )	RN (PhN)
<b>8b</b> <sup>a)</sup>	100	3 [136 – 142] <sup>b)</sup>	3	[132.9]	9	11	94 [95.1]	17		(16)
<b>8f</b> <sup>c)</sup>	13	10 [202 – 207] <sup>b)</sup>	1	[198.2]	10	48	18 [70.3]		5 (4)	69 (8)
<b>8g</b>	40	5 [198 – 203] <sup>b)</sup>	18	[194.3]	100 [166.3] <sup>d)</sup>		15 [71.6]	18	(8)	(57)

a) Vgl. Lit.<sup>14)</sup>. – b) Ca. 5 – 6 Massenzahlen breite „metastabile“ Peaks sind vorhanden, die von einer Überlagerung der Zerfälle M → (M – N<sub>2</sub>) und (M – 1) → (M – 1 – N<sub>2</sub>) stammen. – c) Basispeak *m/e* = 179 (M – C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>). – d) Berechnet für (M – N<sub>2</sub>) → (M – N<sub>2</sub> – S) = 166.5.

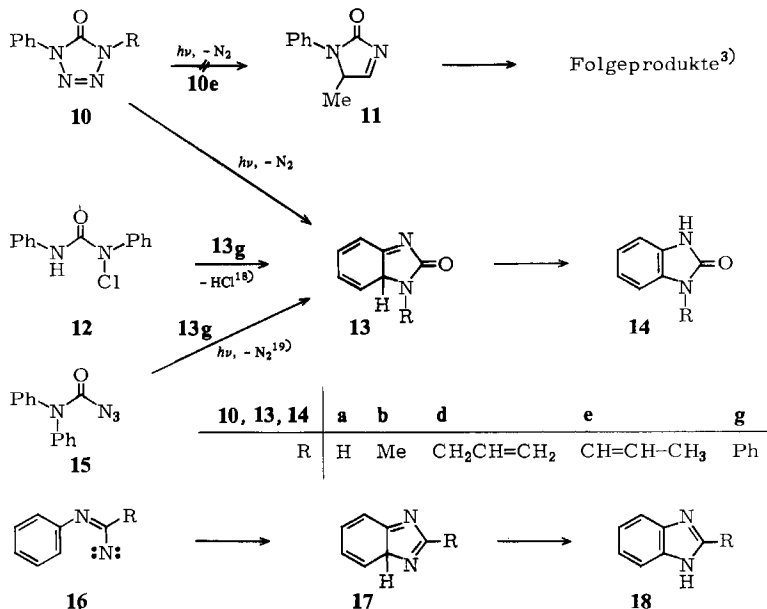


Im Massenspektrum von **8g** bewies ein metastabiles Ion die Abspaltung von Schwefel von dem Fragment (M – N<sub>2</sub>) und damit die Möglichkeit einer *schrittweisen* Eliminierung von Stickstoff und Schwefel vom Molekül-Ion. Natürlich wird dadurch eine pa-

parallele einstufige Abspaltung von Stickstoff und Schwefel, wie sie für den Elektronenstoß-induzierten Zerfall des zu **8b** isomeren Imino-1,2,3,4-thiatriazolins **24** nachgewiesen wurde<sup>15)</sup>, nicht ausgeschlossen. Während in diesem Zerfall eine Parallele zur Photolyse der Tetrazolthione **8** zu sehen ist (s. unten), bleibt die [3 + 2]-Cycloeliminiierung in Azid und Isocyanat bzw. Isothiocyanat auf den Elektronenstoß-induzierten Zerfall beschränkt.

## Photolyse einiger 1-Phenyltetrazolone 10

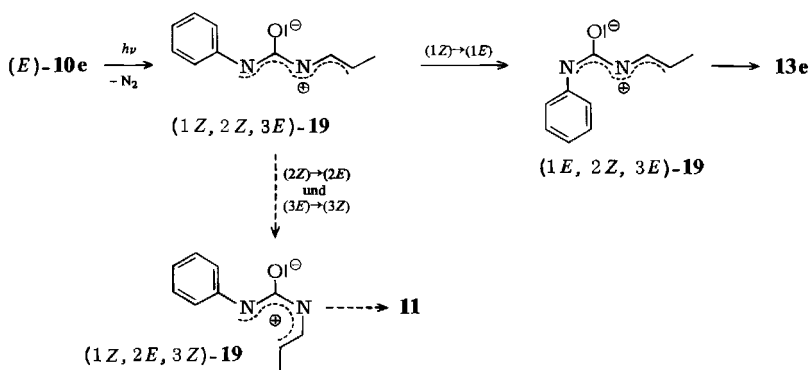
Von den Tetrazolderivaten dieser Arbeit war das 1-Phenyltetrazolon **10b** bereits beleuchtet worden: Durch direkte Photolyse in 2-Propanol entstanden 29.5%, durch Benzophenon-sensibilisierte Photolyse in Hexan 59.5% Benzimidazolone **14b**<sup>16)</sup>. Wir erhielten dieses quantitativ durch direkte 254-nm-Bestrahlung des Tetrazolons **10b** in Acetonitril, Methanol oder 2-Propanol, wenn die Reaktion dünnenschichtchromatographisch verfolgt wurde. Das isomere 2-(Methylamino)benzoxazol, das durch Beteiligung des Sauerstoffatoms am Ringschluß hätte entstehen können, war in keinem Fall <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar. Eine chromatographische, IR- oder <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle war auch in allen anderen Fällen zweckmäßig, um unerwünschte Folgereaktionen zu vermeiden, da die Photoprodukte in einem ähnlichen Bereich wie die Ausgangsverbindungen absorbierten. Während das Vinyltetrazolon **10c** – nicht unerwartet – rasch polymerisierte, gaben die anderen Tetrazolone **10a, d, e** und **g** glatt die entsprechenden Benzimidazolone **14a, d, e** und **g** (Tab. 3). Dabei überraschte der Befund, daß im Fall des 1-Propenyltetrazolons (*E*)-**10e** kein Imidazolinon **11** entstand, also nur der Phenyling und nicht die Doppelbindung



des 1-Propenylrestes sich an der 1,5-Cyclisierung der hypothetischen Zwischenstufe beteiligte. Ferner ist bemerkenswert, daß durch Methanol oder 2-Propanol keine Photozwischenstufen abgefangen werden konnten, wie das mit Methanol bei der Photolyse von 1-*tert*-Butyl-4-vinyltetrazolonen, z. B. **1** ( $n = 0$ ), der Fall war<sup>3</sup>). Wenn wie bei 1,4-Dialkyltetrazolonen **1** als Photoprodukte Diaziridinone aufträten, sollten sie in Alkoholen zumindest teilweise solvolysiert werden, wodurch Phenylhydrazin-Derivate entstünden<sup>17</sup>), die aber nicht beobachtet wurden.

Ungeachtet der mechanistischen Details der Stickstoff-Extrusion, über die hier keine experimentell fundierte Aussage möglich ist, dürften aus der (den) hypothetischen Zwischenstufe(n) zunächst die 7a*H*-Benzimidazolone **13** entstehen, die sich in die stabilen Benzimidazolone **14** umlagern. Das gleiche 7a*H*-Benzimidazol **13g** wie aus **10g** bildet sich sehr wahrscheinlich auch primär bei der baseninduzierten Cyclisierung des *N*-Chlordiphenylharnstoffs **12**<sup>18</sup>) und beim Belichten von Diphenylcarbamoylazid (**15**)<sup>19</sup>). Die formale Analogie dieser Reaktionen zur 1,5-Cyclisierung der *N*-Phenylimidoynitrene **16** zu 3a*H*-Benzimidazolen **17**<sup>20</sup>) ist dabei nicht zu übersehen.

Eine Erklärung dafür, daß die Propenylgruppe von (*E*)-**10e** beim Ringschluß der Photozwischenstufe(n) nicht mit der Phenylgruppe konkurriert, wodurch **11** und Folgeprodukte davon entstünden, dürfte in der relativen Stabilität der diversen Konfigurationen des vinylogenen, hier als Dipol geschriebenen, Heterotrimethylenmethans **19** liegen, dessen (1*Z*,2*Z*,3*E*)-Konfiguration wahrscheinlich das primäre Produkt der Photo-Extrusion von Stickstoff darstellt. Änderung der Konfiguration der Bindung N(1) – C(2) ergibt das sterisch etwa gleichwertige (1*E*,2*Z*,3*E*)-**19**, das zu **13e** cyclisieren kann. Dagegen ist eine Cyclisierung zu **11** nur von dem ungünstigeren (1*Z*,2*E*,3*Z*)-**19** aus möglich, das durch Änderung der Konfiguration zweier Bindungen [C(2) – N(3) und N(3) – C(4)] entsteht.



Benzimidazolone, von denen etliche interessante physiologische Wirkungen zeigen<sup>21</sup>), wurden in den allermeisten Fällen aus 1,2-disubstituierten und nur ausnahmsweise aus monosubstituierten Benzolderivaten hergestellt<sup>18,19,22</sup>). Es dürfte interessant sein zu prüfen, ob sich die ausgezeichneten Ausbeuten, die bei der Photolyse der 1-Phenyltetrazolone **10** erzielt werden, auch aus anderen 1-Aryl- oder 1-Heteroaryltetrazolonen erhalten lassen.

Tab. 3. Versuchsbedingungen, Umsätze und Ausbeuten an Benzimidazolonen **14** und Carbodiimiden **22** bzw. Phenylcyanamid (**25**) bei der Photolyse der Tetrazolone **10**, Thione **8** und des Imino-1,2,3,4-thiatriazols **24** bei  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Ausbeuten an isolierten, kristallisierten Produkten stehen in eckigen Klammern, Literaturangaben in spitzen Klammern

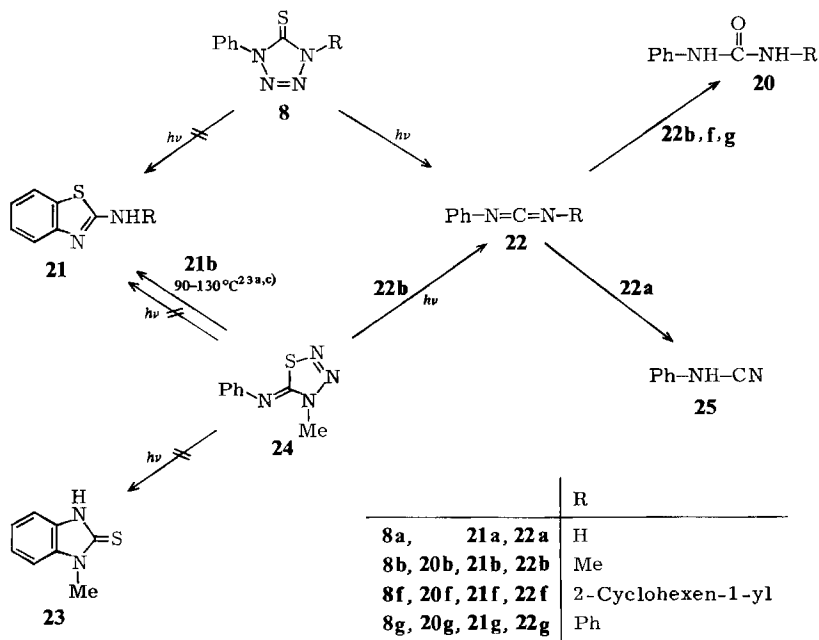
Ausgangs- verb.	Lösungsmittel	[mmol/ ml Solvens]	Lichtquelle	Dauer [h]	Umsatz [%]	Photo- produkt	Ausb. [%]
<b>10a</b>	Acetonitril	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	16	quant.	<b>14a</b>	[90]
<b>10b</b>	Acetonitril	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	8	quant.	<b>14b</b>	[86]
	Methanol	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	10	quant.	<b>14b</b>	[92]
	2-Propanol	1/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	10	quant.	<b>14b</b>	[92]
	$\angle$ 2-Propanol	10/800	450 W	39		<b>14b</b>	[29.5] > <sup>16)</sup>
	$\angle$ Hexan <sup>b)</sup>	5.7/250	450 W	13		<b>14b</b>	[59.5] > <sup>16)</sup>
<b>10c</b>	[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	0.2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	10	5		
	Acetonitril	2/20	150 W <sup>c)</sup>	0.2	Polymere		
<b>10d</b>	Acetonitril	2/20	150 W <sup>c)</sup>	10	quant.	<b>14d</b>	[65]
(E)- <b>10e</b>	[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	0.2/0.5	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	10	38	(E)- <b>14e</b>	60 <sup>d)</sup>
	Acetonitril	2/20	150 W <sup>c)</sup>	10	quant.	(E)- <b>14e</b>	[69]
	[D <sub>4</sub> ]Methanol	0.5/0.5	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	8	quant.	(E)- <b>14e</b>	[60]
	Methanol	0.5/0.5	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	10	quant.	(E)- <b>14e</b>	[63]
<b>10g</b>	Acetonitril	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	6	quant.	<b>14g</b>	[72]
	Methanol	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	8	quant.	<b>14g</b>	[80]
	2-Propanol	1/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	6	quant.	<b>14g</b>	[86]
<b>8a</b>	Dichlormethan	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	48	quant.	<b>22a</b>	[73 25]
<b>8b</b>	[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	0.2/0.5	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	3	5	<b>22b</b>	90
				10	15		86
	Acetonitril	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	48	60 <sup>e)</sup>	<b>22b</b>	[75 20b]
	[D <sub>4</sub> ]Methanol	0.2/0.5	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	16	18	<b>22b</b>	69
	Dichlormethan	0.2/2	500 W <sup>f)</sup>	48	5		
<b>8f</b>	Acetonitril	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	30	quant.	<b>22f</b>	[74 20f]
<b>8g</b>	Acetonitril	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	120	quant.	<b>22g</b>	[69 20g]
	Acetonitril	0.2/2	500 W <sup>f)</sup>	70	quant.	<b>22g</b>	[76 20g]
	Dichlormethan	2/20	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	120	quant.	<b>22g</b>	[70 20g]
	Dichlormethan	0.2/2	500 W <sup>f)</sup>	72	quant.	<b>22g</b>	[72 20g]
<b>24</b>	[D <sub>3</sub> ]Acetonitril	0.5/0.5	15 W, 254 nm <sup>a)</sup>	10	12	<b>22b</b>	89

a) Quecksilber-Niederdrucklampe Original-Hanau-Heraeus TNN 15/32, Quarz-Tauchschaft bzw. Quarz-NMR-Probenrohre. — b) 1 mol Benzophenon/mol **10b** als Sensibilisator und Pyrex-Tauchschaft. — c) Quecksilber-Mitteldrucklampe Original-Hanau-Heraeus TQ 150, Quarz-Tauchschaft. — d) Da das <sup>1</sup>H-NMR-Signal der Methylgruppe von (E)-**14e** mit dem Solvenssignal zusammenfiel, wurde die Ausbeute nach Austausch des Lösungsmittels gegen [D<sub>6</sub>]Benzol bestimmt. — e) 40% **8b** wurden zurückgewonnen. — f) Quecksilber-Höchstdrucklampe Osram HBO 500 W/2, Fokussierung mit Quarz-Optik, 5-mm-Quarz-Küvette, 8-cm-Wasserfilter.

### Photolyse einiger 1-Phenyltetrazolthione **8** und des Imino-1,2,3,4-thiatriazols **24**

Unabhängig von den speziellen Versuchsbedingungen beobachtete man bei der Photolyse der Tetrazolthione **8** stets Abscheidung von Schwefel, der die Lösung mehr oder weniger trübte und sich an den Gefäßwänden niederschlug. Die Umsätze hingen daher von der Konzentration und dem Lösungsmittel ab. 254-nm-Licht war in allen Fällen außer bei dem Diphenyltetrazolthion **8g** am günstigsten (Tab. 3), das 20 nm längerwellig als die 1-Phenyltetrazolthione **8b,f** absorbierte (Tab. 1). Neben Schwefel identi-

zierten wir als einzige Photoprodukte die entsprechenden Carbodiimide **22b, f** bzw. **g**, die in die gut kristallisierenden Harnstoffe **20b, f** bzw. **g** übergeführt wurden. Die photochemische Bildung von Phenylalkylcarbodiimiden aus 1-Phenyl-4-alkyltetrazolthionen wurde ohne experimentelle Angaben bereits erwähnt<sup>12)</sup>. Photolyse des 4-unsubstituierten Tetrazolthions **8a** ergab neben Schwefel Phenylcyanamid (**25**), das aus dem tautomeren Phenylcarbodiimid (**22a**) hervorgegangen sein dürfte. Organische Schwefelverbindungen wie 2-Aminobenzothiazole, zum Beispiel **21b**, das durch Thermolyse des zu **8b** isomeren Iminothiaziridins **24** entsteht<sup>23)</sup>, oder Benzimidazolthione wie **23** wurden in keinem Fall beobachtet.



Die photochemische Bildung der Carbodiimide aus Tetrazolthionen kann auf drei Wegen erfolgen, die sich durch die zeitliche Reihenfolge der Abspaltung von Stickstoff und Schwefel unterscheiden. Für die beiden zweistufigen Mechanismen bestehen Analogien: Primäre Spaltung der C=S-Doppelbindung, wie bei der Photolyse des Kohlenoxysulfids<sup>24a)</sup>, des Kohlenstoffdisulfids<sup>24b)</sup> und von Isothiocyanaten<sup>25)</sup> ergäbe atomaren Schwefel und ein 5-Carbena-1,4-dihydropyrazol, das auch durch Deprotonierung des entsprechenden 1,4-disubstituierten Tetrazoliumsalzes entsteht und in Stickstoff und Carbodiimid zerfällt<sup>26)</sup>. Für die primäre Stickstoff-Extrusion zu einem Iminothiaziridin, das im zweiten Schritt Schwefel abspaltet, findet sich eine Parallele in der Photolyse des 3,5-Dihydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyrazol-4-thions, bei der Tetramethylmethylenliuran entsteht<sup>27)</sup>. Schließlich könnte auch eine photochemische Umlagerung in 5-Imino-1,2,3,4-thiatriazoline, zum Beispiel **24**, stattfinden, die danach in Stickstoff, Schwefel und Carbodiimid zerfallen<sup>28)</sup>. Wir bestrahlten daher das einfach zugängliche 5-Imino-1,2,3,4-thiatriazolin **24**<sup>23)</sup>, das in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 90–110°C



in einer Reaktion erster Ordnung Stickstoff eliminiert ( $E_a = 131.4 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 13 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>23c)</sup> und dabei 2-(Methylamino)benzothiazol (**21**)<sup>23a)</sup> ergibt. Im Gegensatz zur Thermolyse lieferte die 254-nm-Photolyse quantitativ das Carbodiimid **22b** neben Stickstoff und Schwefel. Eine Klärung des Mechanismus der Carbodiimidbildung bleibt weiteren Versuchen, z. B. Matrix-Photolysen bei tiefer Temperatur, vorbehalten.

Während die Photolyse rein aliphatisch substituierter Tetrazolthione auf niedrige Umsätze beschränkt blieb<sup>4)</sup>, können einige der hier beschriebenen Phenyltetrazolthione **8** bis zu höherem, zum Teil vollständigem Umsatz belichtet werden, wobei präparativ interessante Ausbeuten an Carbodiimiden **22** erhalten werden.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Herrn Dr. Dipl.-Chem. Brückner für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.<sup>2,3)</sup>. Zur Standardisierung der in [D<sub>3</sub>]Acetonitril gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente das Quintett von [D<sub>2</sub>]Acetonitril bei 1.950 ppm<sup>29)</sup> relativ zu Tetramethylsilan. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck, 0.063–0.2 mm, verwendet.

Folgende Vorstufen wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die dort aufgeführten spektroskopischen Daten stimmen mit den jetzt gefundenen Werten überein. *1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-thion* (**8a**), Schmp. 150–151 °C (aus Ethanol, Schmp. 150 °C<sup>30)</sup>), UV: Lit.<sup>31)</sup>. – *1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-on* (**10a**), Schmp. 188–189 °C (aus Ethanol, Schmp. 189–190 °C<sup>5)</sup>). – *1,4-Dihydro-1-methyl-4-phenyl-5H-tetrazol-5-on* (**10b**), Schmp. 71–72 °C (aus Ethanol, Schmp. 72 °C<sup>6)</sup>), UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 251 nm (4.047)<sup>16)</sup>. – *1-Ethenyl-1,4-dihydro-4-phenyl-5H-tetrazol-5-on* (**10c**), Schmp. 31–33 °C [aus Ether/Hexan (1:1), Schmp. 33.5 °C<sup>7)</sup>]; UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 259 nm (4.012); <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4, 5.

Folgende Vergleichsverbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die dort aufgeführten spektroskopischen Daten stimmen mit den jetzt gefundenen Werten überein. *1,3-Dihydro-2H-benzimidazol-2-on* (**14a**), Schmp. 304–305 °C [aus Ethanol/Wasser (4:1), 305 °C<sup>32)</sup>]. – *1,3-Dihydro-1-methyl-2H-benzimidazol-2-on* (**14b**), Schmp. 191–192 °C (aus Ethanol, Schmp. 190–192 °C<sup>33)</sup>), <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – *1,3-Dihydro-1-(2-propenyl)-2H-benzimidazol-2-on* (**14d**)<sup>34)</sup>, Schmp. 99–100 °C [aus Ether/Benzol (9:1), Schmp. 95 °C<sup>34)</sup>, 99–100 °C<sup>35)</sup>], <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – *1,3-Dihydro-1-phenyl-2H-benzimidazol-2-on* (**14g**), Schmp. 203–204 °C (aus Benzol, Schmp. 203.5–204 °C<sup>18b)</sup>), <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – *Phenylcyanamid* (**25**)<sup>36)</sup>, Schmp. 46–47 °C (aus Ethanol, Schmp. 47 °C<sup>37)</sup>); IR (CCl<sub>4</sub>): 3170 (NH), 2235 cm<sup>-1</sup> (C≡N). – 2-(Methylamino)benzothiazol (**21b**)<sup>38)</sup> wurde nach Lit.<sup>23a,c)</sup> durch Thermolyse von 384 mg (2.00 mmol) **24** in 5 ml siedendem Toluol nach 10 h mit 60% Ausb. erhalten. Schmp. 136–137 °C (aus Ethanol, Schmp. 138 °C<sup>38)</sup>, 140–141 °C<sup>23a)</sup>), <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – *4,5-Dihydro-4-methyl-5-(phenylimino)-1,2,3,4-thiatriazol* (**24**)<sup>23a,b)</sup>, Schmp. 68–69 °C (aus Pentan, Schmp. 68–69 °C<sup>15,23a)</sup>, 68–70 °C<sup>23b)</sup>); UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 256 nm (3.902); <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – *1,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2H-benzimidazol-2-thion*, Schmp. 152–153 °C (aus Ethanol, Schmp. 153–154 °C<sup>39)</sup>); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>3</sub>]Acetonitril):  $\delta$  = 3.692 (s, Me), 6.9–7.2 (m, Ar).

*5-Methyl-2-(methylamino)benzoxazol*, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.32 (s, Me), 2.92 (d,  $J$  = 4 Hz, Me), 6.6–7.3 (m, Ar), 7.67 (verbr., NH)<sup>40)</sup>.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren einiger Tetrazolthione **8**, Tetrazolone **10** und Benzazole sowie von Methylphenylcarbodiimid (**22b**) und 4,5-Dihydro-4-methyl-5-(phenylimino)-1,2,3,4-thiatriazol (**24**) in [D<sub>3</sub>]-Acetonitril. Die Multipletts der Alkenylsubstituenten wurden mit dem Programm LAOCOON III<sup>41)</sup> analysiert. Literaturangaben stehen in spitzen Klammern

Verb.	R	N-R	Aryl-H	NH (verbr.)	
8b	Me ⟨CDCl <sub>3</sub> <sup>42)</sup>	3.912 4.04	7.5 - 8.1 7.55 - 8.23⟩		
10b	Me ⟨CCl <sub>4</sub> <sup>6)</sup>	3.603 3.49	7.1 - 8.0 7.0 - 7.9⟩		
14b	Me ⟨CDCl <sub>3</sub> <sup>16)</sup>	3.313 3.39 <sup>a)</sup> 3.47	6.9 - 7.3 <sup>a)</sup> 7.0 - 7.4⟩	10.41 <sup>a)</sup>	
21b	Me	3.013	6.9 - 7.7	6.06	
22b	Me	3.143 3.11 <sup>b)</sup>			
23b	Me ⟨[D <sub>6</sub> ]DMSO <sup>43)</sup>	3.69	7.1 - 7.5	12.8⟩	
24	Me ⟨CDCl <sub>3</sub> <sup>23b)</sup>	3.918 3.95⟩	6.9 - 7.5		
8f <sup>a)</sup>	2-Cyclohexenyl	1.1-2.2 (m, 3 CH <sub>2</sub> ), 5.40 (m, NCH), 5.5-6.2 (m, 2 CH=)	7.2 - 8.1		
10f <sup>a)</sup>	2-Cyclohexenyl	1.2-2.6 (m, 3 CH <sub>2</sub> ), 4.75 (m, NCH), 5.5-6.3 (m, 2 CH=)	7.1 - 8.3		
8g <sup>a)</sup>	Ph		7.3 - 8.0		
10g <sup>a)</sup>	Ph		7.1 - 8.2		
14g <sup>a)</sup>	Ph		6.7 - 7.6	11.54	
<div><div>H<sub>A</sub>    H<sub>B</sub>    H<sub>C</sub>    H<sub>X</sub>    J<sub>AB</sub>    <sup>3</sup>J<sub>AC</sub>    <sup>3</sup>J<sub>BC</sub>    <sup>4</sup>J<sub>AX</sub>    J<sub>BX</sub>    J<sub>CX</sub></div></div>					
10c	R = -CH <sub>C</sub> =CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> <sup>c)</sup>				
	5.852	5.134	6.953	0.98 15.93 9.15	7.3 - 8.0
	⟨5.98	5.11	6.98		7.3 - 8.0 <sup>a)</sup> ⟩ <sup>7)</sup>
(E)-10e	R = -CH <sub>A</sub> =CH <sub>B</sub> -C(H <sub>X</sub> ) <sub>3</sub>				
(E)-14e <sup>d)</sup>	6.772	6.421	1.870	14.00	-1.75 6.81 7.3 - 8.0
	6.625	5.882	1.588	14.00	-1.79 6.69 6.7 - 7.2 10.85
10d	R = -C(H <sub>X</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>C</sub> =CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> <sup>c)</sup>				
	5.383	5.361	6.050	4.628	1.18 17.11 10.00 -1.52 -1.21 5.60 7.1 - 8.2
	⟨5.3		4.48		7.2 - 8.1 <sup>d)</sup> ⟩ <sup>11)</sup>
14d	4.933	4.763	5.536	4.094	1.20 17.09 10.04 -1.50 -1.23 5.74 6.6 - 7.3 11.80
	⟨4.86 - 5.50	5.6 - 6.2			6.7 - 7.3 10.94 <sup>a)</sup> ⟩ <sup>33)</sup>

<sup>a)</sup> In [D<sub>3</sub>]Chloroform. - <sup>b)</sup> In [D<sub>4</sub>]Methanol. - <sup>c)</sup> H<sub>A</sub> steht *trans* zu H<sub>C</sub>. H<sub>B</sub> steht *cis* zu H<sub>C</sub>.

<sup>d)</sup> In [D<sub>6</sub>]Benzol.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen in den 22.63-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **8f**, **9** und einiger 5*H*-Tetrazol-5-one **10** in [D]Chloroform. Die Zuordnungen der Signale von **9**, **10c** und **10f** wurden durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert

Verb.	CH <sub>2</sub>			CH	C=C		<i>ipso</i> -C	Phenyl			<i>p</i> -C	C=X
								<i>o</i> -C	<i>m</i> -C			
				N—CH								X=S
<b>8f</b>	19.2	24.2	27.7	54.0	123.1	134.5	133.1	123.5	128.9	129.2		162.5
												X=O
<b>10c</b>					103.7	125.1	134.2	119.5	129.3	127.8		146.8
<b>10f</b>	19.6	24.2	28.2	51.4	123.8	134.6	132.9	119.1	129.2	127.4		148.6
				S—CH								C—S—R
<b>9</b>	18.8	24.5	28.7	44.4	124.5	132.7	133.4	123.5	129.4	129.7		153.7

(*E*)-1,3-Dihydro-1-(1-propenyl)-2*H*-benzimidazol-2-on [(*E*)-**14e**]: 522 mg (3.00 mmol) **14d** und 380 mg (1.00 mmol) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid erhitzte man in 5 ml trockenem Toluol 48 h unter Rückfluß, filtrierte dann durch eine 1.3 × 20 cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Essigester und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 402 mg (77%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 142–146°C. Kristallisation aus Ether/Benzol (6:1) ergab 365 mg (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 148–149°C. — IR (KBr): 3140 (NH), 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 69.24 H 5.71 N 16.05

## Versuche

1,4-Dihydro-1-methyl-4-phenyl-5*H*-tetrazol-5-thion (**8b**) wurde in Anlehnung an die Synthese des 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-thions<sup>12)</sup> aus 3.00 g (17 mmol) **10b** und 9.0 g (40 mmol) Diphosphorpentasulfid in 50 ml trockenem Toluol nach 72 h Erhitzen unter Rückfluß erhalten. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. — MS: Tab. 2. — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

### 1-(2-Cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-4-phenyl-5*H*-tetrazol-5-thion (**8f**)

a) 5.17 g (20 mmol) **9** und 115 mg (0.30 mmol) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid wurden in 20 ml trockenem Toluol 96 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 4.90 g (98%) eines braunen Feststoffes. Kristallisation aus Ether/Petrolether (50–70°C) (1:1) ergab farblose Kristalle. Ausb.: Tab. 1.

b) 2.42 g (10 mmol) **10f** und 4.5 g (20 mmol) Diphosphorpentasulfid wurden 72 h in 20 ml trockenem Toluol unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte, extrahierte mit gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, filtrierte die organische Phase durch eine 2.5 × 25 cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Tetrachlormethan/Essigester (98.5:1.5) und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 774 mg (30%) farblose Kristalle mit Schmp. 81–85°C. Kristallisation aus Ether/Petrolether (50–70°C) (1:1) ergab farblose Kristalle. Ausb.: Tab. 1.

c) 484 mg (2.00 mmol) **10f** und 808 mg (2.00 mmol) Lawessons Reagenz<sup>13)</sup> wurden 24 h in 10 ml trockenem Toluol unter Rückfluß erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 10 ml Tetrachlormethan auf, filtrierte durch eine 2.5 × 15 cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Tetrachlormethan/Essigester (98.5:1.5) und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 437 mg (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 83–85°C. Kristallisation aus Ether/Petrolether (50–70°C) (1:1) ergab farblose Kristalle. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. — MS: Tab. 2. — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 5.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S (258.4) Ber. C 60.44 H 5.46 N 21.69 S 12.41

Gef. C 60.04 H 5.50 N 21.31 S 12.39

1,4-Dihydro-1,4-diphenyl-5*H*-tetrazol-5-thion (**8g**): 954 mg (4.00 mmol) **10g** und 1.62 g (4.00 mmol) Lawessons Reagenz<sup>13)</sup> wurden in 20 ml 1,2-Dichlorbenzol unter Stickstoff 24 h bei

160 °C gerührt. Man destillierte das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. ab, nahm den Rückstand in 10 ml Tetrachlormethan auf, filtrierte durch eine 2.5 × 20 cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Tetrachlormethan/Essigester (98.5:1.5) und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 762 mg (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 163–168 °C. Kristallisation aus Ether/Petrol-ether (30–50 °C) (2:1) ergab farblose Kristalle. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. – MS: Tab. 2. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S (254.4) Ber. C 61.40 H 3.96 N 22.03 S 12.61  
Gef. C 61.48 H 3.95 N 21.75 S 12.73

5-(2-Cyclohexen-1-ylthio)-1-phenyl-1H-tetrazol (9): 35.6 g (0.20 mol) **8a**, 32.2 g (0.20 mol) 3-Bromcyclohexen und 20.2 g (0.20 mol) Triethylamin wurden in 400 ml Ether 24 h bei 20–25 °C gerührt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt ein farbloses Öl, das nach Zugabe von 50 ml Ether/Petrolether (30–50 °C) (1:1) bei 0 °C kristallisierte. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.0 (m, 3 CH<sub>2</sub>), 4.62 (m, S–CH), 5.6–6.0 (m, 2 CH=), 7.45 (mc, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 5. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 50 °C): *m/e* = 259 (2%, M + 1), 258 (0.5, M<sup>+</sup>), 179 (28, M – C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>), 97 (23), 81 (100, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>), 80 (51, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>), 77 (42, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S (258.4) Ber. C 60.44 H 5.46 N 21.69 S 12.41  
Gef. C 60.58 H 5.58 N 21.84 S 12.39

1,4-Dihydro-1-phenyl-4-(2-propenyl)-5H-tetrazol-5-on (10d): 5.33 g (33 mmol) **10a**, 12.1 g (88 mmol) Kaliumcarbonat und 4.83 g (40 mmol) 3-Chlor-1-propen erhitzte man in 100 ml trockenem Acetonitril 24 h unter Rückfluß. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, erhitzte den Rückstand 0.5 h auf 190 °C, um geringe Mengen O-Alkylierungsprodukt in **10d** umzulagern, und destillierte danach im Ölpumpenvakuum. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

(E)-1,4-Dihydro-1-phenyl-4-(1-propenyl)-5H-tetrazol-5-on [(E)-10e]: 1.00 g (5.00 mmol) **10d** und 760 mg (2.00 mmol) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid wurden in 10 ml trockenem Toluol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 954 mg (95%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 110–115 °C. Kristallisation aus Ether/Hexan (1:1) ergab 900 mg (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 119–121 °C. Das Diastereomerenverhältnis (E)-10e:(Z)-10e = 93:7 wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bei 90 MHz und 1.5 Hz/cm Skalendehnung anhand der Methyl-Multipletts durch Ausschneiden und Wägen der Flächen bestimmt. Erneute Kristallisation aus Ether/Hexan (3:1) ergab reines (E)-10e. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 30 °C): *m/e* = 203 (5%, M + 1), 202 (41, M<sup>+</sup>), 174 (1, M – N<sub>2</sub>), 173 (4, M – N<sub>2</sub>H), 120 (8), 119 (88, PhNCO), 91 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), 83 (20, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NCO), 77 (12, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 65 (7), 64 (30).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O (202.3) Ber. C 59.40 H 4.98 N 27.71 Gef. C 59.46 H 5.30 N 27.46

1-(2-Cyclohexen-1-yl)-1,4-dihydro-4-phenyl-5H-tetrazol-5-on (10f): 8.10 g (50 mmol) **10a**, 12.1 g (88 mmol) Kaliumcarbonat, 3.32 g (20 mmol) Kaliumiodid und 12.88 g (80 mmol) 3-Bromcyclohexen wurden in 100 ml trockenem Acetonitril 140 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte die Reaktionsmischung durch eine 2.5 × 25 cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Ether, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 9.21 g (76%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 39–42 °C. Kristallisation aus Ether/Petrolether (30–50 °C) (1:1) ergab farblose Kristalle. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4. – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 5. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 30 °C): *m/e* = 242 (8%, M<sup>+</sup>), 163 (100, M – C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>), 123 (1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO), 119 (68, PhNCO), 91 (21, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), 77 (6, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (242.3) Ber. C 64.45 H 5.82 N 23.12 Gef. C 63.93 H 6.04 N 23.14

*1,4-Dihydro-1,4-diphenyl-5H-tetrazol-5-on (10g)*: 1.45 g (6.00 mmol) **10f** und 4.08 g (18 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon wurden in 25 ml 1,2-Dichlorbenzol 48 h auf  $165 \pm 1^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Chloroform filtrierte man die Reaktionsmischung durch eine  $2.5 \times 20$  cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Chloroform/Tetrachlormethan (1:1) und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. farblose Kristalle mit Schmp.  $108 - 112^\circ\text{C}$ . Kristallisation aus Cyclohexan ergab farblose Kristalle. Ausb., Schmp., IR und UV: Tab. 1. –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4. – MS (70 eV, Tiegeltemp.  $30^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 238$  (27%,  $\text{M}^+$ ), 119 (62,  $\text{PhNCO}$ ), 91 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), 77 (7,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  (238.3) Ber. C 65.54 H 4.23 N 23.52 Gef. C 65.63 H 4.46 N 23.81

## Photolysen

Die 254-nm-Photolysen wurden im Quarz-NMR-Probenrohr mit 0.20 mmol **8** bzw. **10** in 0.5 ml deuteriertem Lösungsmittel wie früher beschrieben<sup>2,3</sup>) durchgeführt. Präparative Belichtungen wurden mit 2.0 mmol **8** bzw. **10** in 20 ml Lösungsmittel in einem 23 cm langen Dreihals-Bestrahlungsgefäß mit 3.0 cm Innendurchmesser durchgeführt, das nur von außen mit Wasser von  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  gekühlt war. Das Bestrahlungsgefäß enthielt ein Quarz-Tauchrohr mit 2.6 cm Außendurchmesser, in dem sich eine 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe TNN 15 oder eine 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe TQ 150 der Fa. Original Hanau Heraeus befand. Der Abstand der Lösung vom Zentrum der Lampe betrug ca. 1.4 cm. Der Verlauf der Belichtungen wurde anhand der Stickstoffentwicklung und durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Essigester) verfolgt. Nach vollständigem Umsatz isolierte man das Benzimidazolone **14a** durch Kristallisation aus Ethanol/Wasser (4:1). Die Benzimidazolone **14b, d, e** und **g** erhielt man nach Filtrieren durch eine  $2.5 \times 20$  cm-Säule mit Kieselgel, Eluieren mit Essigester und anschließender Kristallisation. Die Benzimidazolone wurden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert (Schmp., IR,  $^1\text{H-NMR}$ ). Weitere Angaben siehe Tab. 3.

*Photolyse von 8a in Dichlormethan: Phenylcyanamid (25)*: 356 mg (2.00 mmol) **8a** wurden in 20 ml Dichlormethan belichtet (Tab. 3). Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt ein blaßgelbes Öl, welches nach Zugabe von 5 ml Ethanol kristallisierte. Schmp.  $45 - 46^\circ\text{C}$  (Schmp., IR vgl. S. 534).

*Photolyse von 8b in  $[\text{D}_3]$ Acetonitril bzw.  $[\text{D}_4]$ Methanol: Methylphenylcarbodiimid (22b)*: 38.4 mg (0.20 mmol) **8b** wurden in 0.5 ml  $[\text{D}_3]$ Acetonitril bzw.  $[\text{D}_4]$ Methanol im Quarz-NMR-Probenrohr belichtet (Tab. 3). Die bestrahlte Lösung wurde im Argon-Strom bei  $20 - 25^\circ\text{C}$  auf ein Viertel bis ein Drittel eingeeengt und nach Zugabe von 0.5 ml Tetrachlormethan erneut eingeeengt. Man wiederholte diesen Vorgang noch zweimal, so daß das Lösungsmittel vollständig durch Tetrachlormethan ersetzt wurde. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $2140\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

*Photolyse von 8b in Acetonitril: 22b und N-Methyl-N'-phenylharnstoff (20b)*: 384 mg (2.00 mmol) **8b** wurden in 20 ml Acetonitril belichtet (Tab. 3). Man filtrierte die bestrahlte Lösung durch eine  $1.3 \times 20$  cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Essigester und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. **22b** als blaßgelbes Öl [IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $2140\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ )] sowie 154 mg (40%) **8b** mit Schmp.  $47 - 48^\circ\text{C}$ . Man löste das blaßgelbe Öl in 2 ml Dichlormethan + 10 ml 2 N HCl und erhielt nach 1 h Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  175 mg (80%) fast farblose Kristalle mit Schmp.  $148 - 150^\circ\text{C}$ . Kristallisation aus 5 ml 2-Propanol ergab farblose Kristalle von **20b** mit Schmp.  $150 - 151^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>44</sup>)  $150 - 151^\circ\text{C}$ ). – IR (KBr): 3360, 3320 (NH),  $1660\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril):  $\delta = 2.65$  (d,  $J = 4.8$  Hz, Me), 3.55 (verbr., NH), 5.22 (verbr., NH), 6.8 – 7.8 (m, Ph).

*Photolyse von 8f in Acetonitril: 2-Cyclohexen-1-ylphenylcarbodiimid (22f) und N-(2-Cyclohexen-1-yl)-N'-phenylharnstoff (20f)*: 516 mg (2.00 mmol) **8f** wurden in 20 ml Acetonitril belich-

tet (Tab. 3). Man filtrierte die bestrahlte Lösung durch eine  $1.3 \times 15$  cm-Säule mit Kieselgel, eluierte mit Essigester und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. **22f** als blaßgelbes Öl [IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $2120\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ )]. Man löste es in 2 ml Dichlormethan + 10 ml 2 N HCl und erhielt nach 0.5 h Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  372 mg (86%) braune Kristalle mit Schmp.  $184-190^\circ\text{C}$ . Kristallisation aus 5 ml Ethanol ergab farblose Kristalle von **20f** mit Schmp.  $196-197^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>45</sup>)  $197-198^\circ\text{C}$ ). – IR (KBr):  $3310$  (NH),  $1680-1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ ):  $\delta = 1.0-2.0$  (m, 3  $\text{CH}_2$ ),  $3.5-3.8$  (verbr., 2 NH),  $3.91$  (m, NCH),  $6.4-6.6$  (m, 2 CH=),  $6.8-7.5$  (m, Ph).

*Photolyse von 8g in Acetonitril bzw. Dichlormethan: N,N'-Diphenylharnstoff (20g):* 51 mg (0.20 mmol) **8g** wurden in 2 ml trockenem Acetonitril bzw. Dichlormethan in einer 5-mm-Quarz-Küvette bestrahlt, bis die IR-Bande des Carbodiimids **22g** bei  $2135\text{ cm}^{-1}$  ihre maximale Intensität erreicht hatte. Photolysen mit 508 mg (2.00 mmol) **8g** in 20 ml Acetonitril bzw. Dichlormethan wurden mit der oben beschriebenen Apparatur durchgeführt (Tab. 3). Man filtrierte die bestrahlte Lösung und erhielt nach Zugabe von 2 bzw. 20 ml 2 N HCl und 0.5 h Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  fast farblose Kristalle mit Schmp.  $230-234^\circ\text{C}$ . Kristallisation aus 2 bzw. 15 ml Ethanol ergab farblose Kristalle von **20g** mit Schmp.  $234-236^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>46</sup>)  $235^\circ\text{C}$ ).

- <sup>1)</sup> Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 10. Mitteil.; – 9. Mitteil.: Lit. <sup>3)</sup>. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von U. Nahr, Univ. Würzburg 1984.
- <sup>2)</sup> H. Quast und U. Nahr, Chem. Ber. **116**, 3427 (1983).
- <sup>3)</sup> H. Quast und U. Nahr, Chem. Ber. **117**, 2761 (1984).
- <sup>4)</sup> H. Quast und L. Bieber, Chem. Ber. **114**, 3253 (1981).
- <sup>5)</sup> J. P. Horwitz, B. E. Fisher und A. J. Tomaszewski, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3076 (1959).
- <sup>6)</sup> N. W. Rokke, J. J. Worman und W. S. Wadsworth, J. Heterocycl. Chem. **12**, 1031 (1975).
- <sup>7)</sup> G. Denecker, G. Smets und G. L'abbé, Tetrahedron **31**, 765 (1975).
- <sup>8)</sup> L. M. Jackman, Adv. Org. Chem. **2**, 329 (1960).
- <sup>9)</sup> Zusammenfassungen über Tetrazole: F. R. Benson in Heterocyclic Compounds (R. C. Elderfield), 1. Aufl., Bd. 8, S. 1, Wiley, New York 1967; R. N. Butler, Adv. Heterocycl. Chem. **21**, 323 (1977).
- <sup>10)</sup> R. Stollé, F. Pollecoff und F. Henke-Stark, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 965 (1930).
- <sup>11)</sup> J. K. Elwood und J. W. Gates jr., J. Org. Chem. **32**, 2956 (1967).
- <sup>12)</sup> G. L'abbé, G. Vermeulen, J. Flémal und S. Toppet, J. Org. Chem. **41**, 1875 (1976).
- <sup>13)</sup> S. Scheibye, B. S. Pedersen und S.-O. Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 229, 299 (1978); P. Hug, H. Fritz, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B. S. Pedersen, S. Scheibye und T. Winkler, ebenda **87**, 525 (1978); K. Clausen und S.-O. Lawesson, ebenda **88**, 305 (1979); Nouv. J. Chim. **4**, 43 (1980); G. Adiwidjaja, H. Günther und J. Voß, Angew. Chem. **92**, 559 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 563 (1980); A. A. El-Barbary, S. Scheibye, S.-O. Lawesson und H. Fritz, Acta Chem. Scand. Ser. B **34**, 597 (1980); S. Raucher und P. Klein, Tetrahedron Lett. **21**, 4061 (1980); D. R. Shridhar, M. Jogibhuta, P. S. Rao und V. K. Hauda, Synthesis **1983**, 936.
- <sup>14)</sup> A. Antonowa, R. Borsdorf, R. Hertschuh, G. Fischer und H. Engelmann, J. Prakt. Chem. **315**, 313 (1973).
- <sup>15)</sup> N. H. Toubro und A. Holm, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1978**, 1440.
- <sup>16)</sup> N. W. Rokke, Dissertation, South Dakota State Univ. 1975 [Chem. Abstr. **85**, 5556a (1976)].
- <sup>17)</sup> Vgl. die Reaktionen von Di-tert-alkyldiaziridinonen: F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **34**, 2254 (1969).
- <sup>18)</sup> 18a) L. Rosnati, Gazz. Chim. Ital. **86**, 275 (1956). – 18b) M. L. Ofstedahl, R. W. Radue und M. W. Dietrich, J. Org. Chem. **28**, 578 (1963).
- <sup>19)</sup> N. Koga, G. Koga und J.-P. Anselme, Tetrahedron **28**, 4515 (1972), und dort zitierte Literatur; W. Reichen, Chem. Rev. **78**, 569 (1978).
- <sup>20)</sup> Zusammenfassungen: 20a) P. N. Preston, Chem. Rev. **74**, 279 (1974). – 20b) P. N. Preston, Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds (Ed. P. N. Preston), Heterocyclic Compounds (Ed. A. Weissberger und E. C. Taylor), 1. Aufl., Bd. 40, Teil 1, S. 42, Wiley-Interscience, New York 1981. – 20c) 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. Wenstrup, Adv. Heterocycl. Chem. **28**, 270 (1981).

- 21) 21a) Zusammenfassungen: A. Kleemann und J. Engel, Pharmazeutische Wirkstoffe, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1978; P. N. Preston in Lit.<sup>20b)</sup>, Teil 2, S. 531. – 21b) M. Bianchi, A. Butti, S. Rossi, F. Barzaghi und V. Marcaria, Eur. J. Med. Chem. **16**, 321 (1981).
- 22) D. M. Smith in Lit.<sup>20b)</sup>, S. 344.
- 23) 23a) R. Neidlein und J. Tauber, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **304**, 687 (1971). – 23b) G. L'abbé, G. Verhelst und S. Toppet, J. Org. Chem. **42**, 1159 (1977). – 23c) G. L'abbé, A. Timmerman, C. Martens und S. Toppet, J. Org. Chem. **43**, 4951 (1978).
- 24) 24a) H. E. Gunning in B. Meyer, Elemental Sulfur, 1. Aufl., S. 265, Interscience Publishers, New York 1965. – 24b) G. Gattow und W. Behrendt, Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry, Topics in Sulfur Chemistry (Ed. A. Senning), 1. Aufl., Bd. 2, S. 39, Thieme, Stuttgart 1977.
- 25) R. Jahn und U. Schmidt, Monatsh. Chem. **109**, 161 (1978).
- 26) R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 359 (1960), und zwar S. 369; R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelman, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1865 (1964); A. C. Rochat und R. A. Olofson, Tetrahedron Lett. **1969**, 3377; D. M. Zimmerman und R. A. Olofson, ebenda **1970**, 3453.
- 27) H. Quast und A. Fuß, Angew. Chem. **93**, 293 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 291 (1981).
- 28) Zum thermischen Zerfall von Iminothiaziazolinen siehe G. L'abbé, E. Van Loock, R. Albert, S. Toppet, G. Verhelst und G. Smeis, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3973 (1974), und Lit.<sup>15)</sup>.
- 29) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 148, Thieme, Stuttgart 1979.
- 30) E. Lieber und J. Ramachandran, Can. J. Chem. **37**, 101 (1959).
- 31) I. Y. Postovskii und V. L. Nirenburg, Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR **1965**, 309 [Chem. Abstr. **63**, 6996d (1965)].
- 32) O. Kym, J. Prakt. Chem. **75**, 323 (1907).
- 33) J. Davoll, J. Chem. Soc. (London) **1960**, 308.
- 34) G. Vernin, H. Domlog, C. Siv, J. Metzger und A. K. El-Shafei, J. Heterocycl. Chem. **18**, 85 (1981).
- 35) S. Takahashi und H. Kano, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **12**, 282 (1964) [Chem. Abstr. **60**, 15858c (1964)].
- 36) F. Baum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 523 (1908).
- 37) A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 3217 (1885).
- 38) R. F. Hunter, J. Chem. Soc. (London) **1926**, 1385.
- 39) G. F. Duffin und J. D. Kendall, J. Chem. Soc. **1956**, 361.
- 40) H. Ogura, S. Mineo und K. Nakagawa, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **29**, 1518 (1981).
- 41) A. A. Bothner-By und S. Castellano in D. F. DeTar, Computer Programs for Chemistry, 1. Aufl., Bd. 1, A. W. Benjamin, New York 1978.
- 42) W. Tochtermann, H. Gustmann und C. Wolff, Chem. Ber. **111**, 566 (1978).
- 43) J. J. D'Amico, K. Boustany, A. B. Sullivan und R. H. Campbell, Int. J. Sulfur Chem. A **2**, 37 (1972).
- 44) J. W. Boehmer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 379 (1936).
- 45) J. Hoch, C. R. Acad. Sci. **201**, 733 (1935) [Chem. Abstr. **30**, 1362 (1936)].
- 46) W. Weith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 820 (1876).

[21/84]