

3a,6-Dihydro-3*H*-imidazo[1,2-*d*]tetrazole aus 1- und 4-Phenacyl-1*H*-tetrazolium-Salzen und Ammoniak^[1]

Dietrich Moderhack*, Dirk-Otfried Bode* und Dietmar Schomburg^b

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Beethovenstraße 55, W-3300 Braunschweig

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF)^b,
Mascheroder Weg 1, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 25. Mai 1992

Key Words: 3*H*-Imidazo[1,2-*d*]tetrazoles, 3a,6-dihydro-, / Tetrazolium salts, 1,5-dialkyl(aryl)-4-phenacyl-, reaction with ammonia

3a,6-Dihydro-3*H*-imidazo[1,2-*d*]tetrazoles from 1- and 4-Phenacyl-1*H*-tetrazolium Salts and Ammonia^[1]

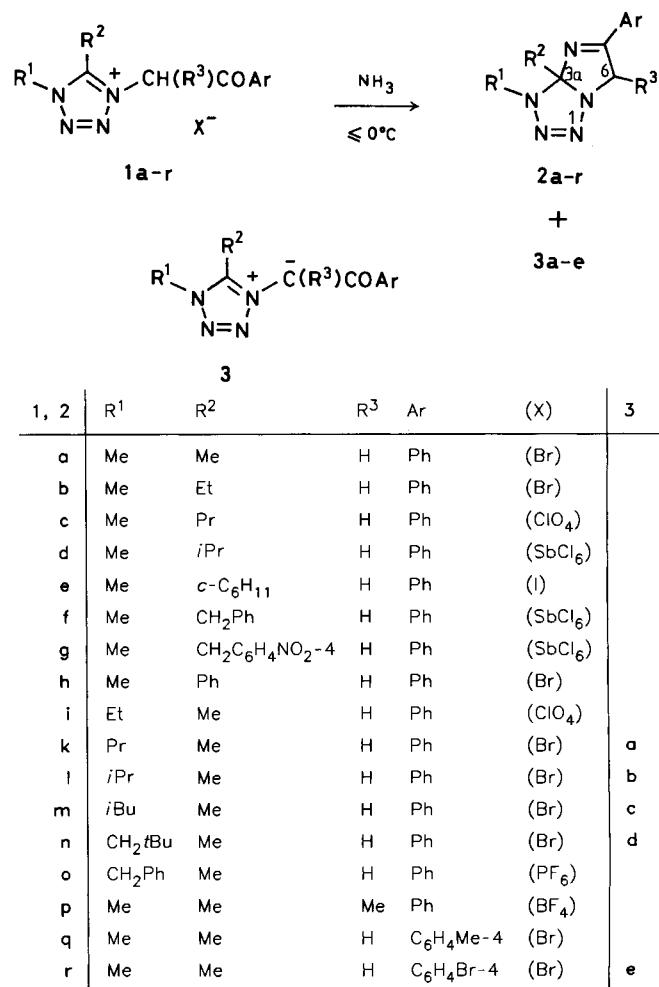
Treatment of the tetrazolium salts **1** with aqueous ammonia affords the novel ring system **2** (in certain cases along with the ylides **3**). The structure of **2** has been confirmed by an X-ray analysis of **2a**.

Zur Herstellung von Hetarenium-N-phenacylidien nach der sog. Salzmethode^[2] benutzt man seit den grundlegenden Experimenten von Kröhnke^[3] bevorzugt mittelstarke Basen. Meist werden Kaliumcarbonat und tertiäre Amine verwendet. Vereinzelt arbeitet man auch mit Ammoniak: Beispiele hierfür liefern u.a. die Benzimidazol-^[4a] und 1,2,4-Triazol-Reihe^[4b,c]. Wir prüften daraufhin die Übertragbarkeit dieser Variante auf die Tetrazoliumsalze **1**. Dabei zeigte sich, daß Ammoniak konkurrierend als Nucleophil eingreift. Die Folge ist der im Titel genannte Bicyclus **2** (zugeleich das erste anellierte 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol mit sp³-Kohlenstoff als Ringfusionsort).

Die überraschende Tetrazol-Anellierung besitzt einen außälligen Geltungsbereich: sie ist unabhängig vom Substituenten R² (Tab. 1, **2a–h**), unterliegt jedoch der starken Beeinflussung durch den Rest R¹. Nimmt dessen Größe zu, sinkt die Ausbeute an **2** kontinuierlich, während vermehrt Ylid **3** entsteht (Tab. 1, **2k–n**, **3a–d**). Betrachtungen am Moleküllmodell zeigen, daß sperrige Liganden an C-3a frei drehbar, an N-3 dagegen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind (auf Grund der Faltung des Bicyclus). Darüber hinaus nimmt die Wasserlöslichkeit der Ylide von **3a** nach **3d** ab, wodurch die betreffenden Verbindungen **1** der (langsamer ablaufenden) Titelreaktion zunehmend entzogen werden. Daher liefert auch das Salz **1r** nur wenig Bicyclus, und bei Einsatz des Isomers von **1e** (R¹/R² vertauscht) fehlt dieser ganz.

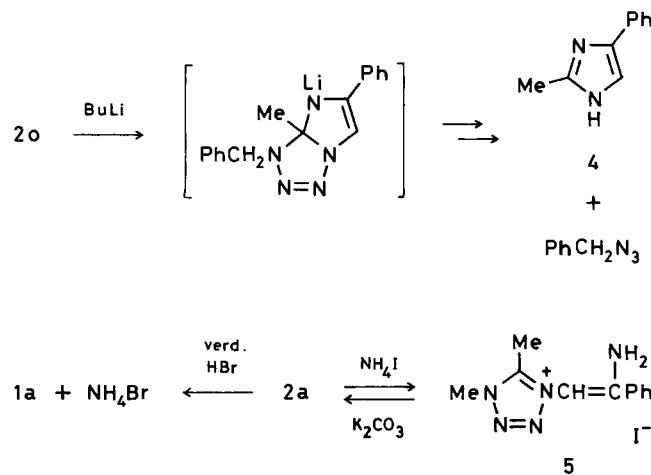
Grundsätzlich verschieden reagieren Tetrazoliumsalze **1** mit R¹ = Me/R² = H sowie R¹ = Ph/R² = Me (jeweils R³ = H/Ar = Ph). Das erste Salz wird am Fünfring deprotoniert und zerfällt in Carbodiimid und Stickstoff^[5], im zweiten Fall – beim Isomer von **1h** – kommt es nach Angriff von Hydroxid-Ion auf die 5-Position zur [3 + 2]-Cycloreversion des intermediären Dihydrotetrazols in Phenylazid und N-Phenacylacetamid^[5].

Die Konstitution der Bicyclen **2** folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten (Tab. 1, 2) und wurde durch



Röntgenstrukturanalyse des Vertreters **2a** bestätigt (s.u.). Das chemische Verhalten ist durch leichten Übergang in die zugehörigen aromatischen Monocyclen gekennzeichnet. So führt Einwirkung von Butyllithium auf **2o** glatt zum Imidazol **4** neben Benzylazid^[6], während Behandlung von **2a** mit

wäßrigem Hydrogenbromid das Ausgangssalz **1a** neben Ammoniumbromid ergibt. Beim Arbeiten im schwächer sauren Medium kann das Enamin **5** gefaßt werden; dieses läßt sich mit Base wie erwartet recyclisieren.



Von den bei der Verbindung **2a** beobachteten Strukturparametern (Abb. 1) ist die Länge der N(3)–N(4)-Bindung das bemerkenswerteste Detail: mit 143.5 pm übertrifft sie die N(1)–N(2)-Bindung um 7.5 pm (!) und erreicht ziemlich genau den erwarteten Wert für eine N–N-Einfachbindung. Dies unterscheidet den N₄-Partialcyclus in **2a** vom eng verwandten 1,4-Dimethyl-5-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol^[7a] wie auch vom betreffenden Teileyclus des *planaren* 1,6-Dimethylpyrazolo[1,5-*d*]tetrazol-7-carbonsäure-ethylesters^[7b]; in beiden Fällen erscheint – zugleich tetrazolypisch^[7c] – der N(3)–N(4)-Abstand ähnlich verkürzt wie die N(1)–N(2)-Bindung und liegt in der Mitte zwischen den entsprechenden Werten von **2a**. Zur erhöhten N(3)–N(4)-Bindungslänge bei **2a** paßt ferner die starke Pyramidalisierung von N(4) im Vergleich zu N(1) [Winkelsumme der drei Bindungswinkel an N(4) 320.7°, an N(1) 345.4°]. Eine Vergrößerung des Bindungswinkels C(4)–N(4)–C(7) würde

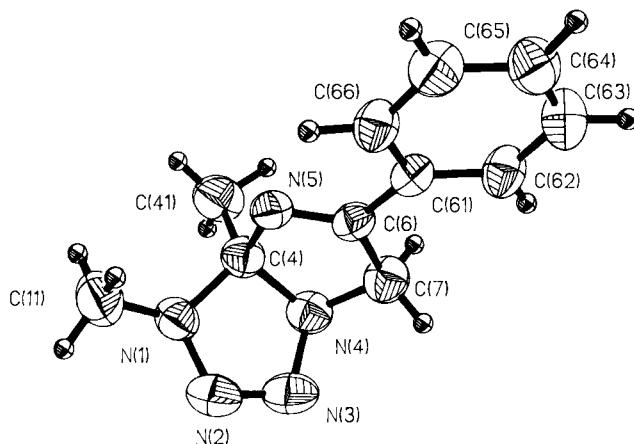


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N(1)–N(2) 136.0(3), N(2)–N(3) 125.0(3), N(3)–N(4) 143.5(3), N(4)–C(4) 146.5(3), C(4)–N(1) 145.6(4), C(4)–N(5) 148.0(3), N(5)–C(6) 127.3(3), C(6)–C(7) 152.6(4), C(7)–N(4) 146.1(4); N(2)–N(1)–C(11) 116.1(3), C(4)–N(1)–C(11) 121.4(3), C(4)–N(1)–N(2) 107.9(2), C(4)–N(4)–N(3) 105.2(2), C(7)–N(4)–N(3) 109.9(3), C(7)–N(4)–C(4) 105.6(2). – Nummerierung nicht systematisch

wegen der gegenüberliegenden Doppelbindung N(5)=C(6) (Bindungslänge 127.3 pm) starke Ringspannungseffekte verursachen. Das gleiche gilt für eine Verkürzung der N(3)–N(4)-Bindung. Die Planarität der beiden Doppelbindungen in **2a** bleibt im übrigen weitgehend erhalten [Torsionswinkel an N(2)=N(3) –0.3°, an N(5)=C(6) –1.6°]. Durch die sterisch wenig anspruchsvollen Liganden an den zu C(6) benachbarten Atomen ist nur eine geringe Abweichung des Phenylrings von der Ebene des Imidazolinrings notwendig (Diederwinkel zwischen den besten Ebenen 17.7°).

Experimenteller Teil

Schmp.: Kosler-Heiztischmikroskop. – IR: Pye-Unicam SP 1100. – ¹H-NMR: Varian EM-390 (TMS interner Standard). – ¹³C-NMR: Bruker AM-400 (TMS interner Standard). – MS: Finnigan MAT 8430. – Kieselgel: Silica Woelm® 100–200 aktiv. – Petrolether: Siedebereich 30–40 °C. – Tetrazoliumsalze: **1a**, **c**, **e**, **k**–**n**, **r**^[8], **1h**^[9].

1,4,5-Trisubstituierte Tetrazoliumsalze **1b**, **d**, **f**, **g**, **i**, **o**–**q**. – Allgemeine Vorschrift

a) **1b**, **i**, **o**–**q**: In Anlehnung an Lit.^[8,9] wurden 10 mmol des betreffenden 1,5-disubstituierten Tetrazols mit 11 mmol (substituiertem) 2-Bromacetophenon bzw. 15 mmol 2-Brompropiophenon in 15–20 ml wasserfreiem Nitromethan auf 70–75 °C erwärmt (im Fall **1o**, **p** Umsetzung bei 60–65 °C sowie in Gegenwart von 10 mmol Silbertetrafluoroborat). Nach der angegebenen Reaktionszeit (Tab. 1) engt man ein (bei **1o**, **p** nach Abfiltrieren des gebildeten Silberbromids) und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol/Ether (**1b**, **q**) bzw. Chloroform (**1p**). Für **1i**, **o** löst man den eingengten Rohansatz in Ethanol bzw. 2-Propanol und versetzt mit 70proz. Perchlorsäure bzw. Hexafluorophosphorsäure; das ausgefallene Produkt kristallisiert man aus Ethanol/Ether (**1i**) bzw. Ethanol/Wasser (**1o**) um. Daten s. Tab. 1 und 2.

b) **1d**, **f**, **g**: In Anlehnung an Lit.^[10] versetzt man 40 mmol des betreffenden Nitrils in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan bei –10 bis –15 °C tropfenweise mit 12.0 g (40 mmol) Antimonpentachlorid. Die entstandene Fällung wird durch Zugabe von Petrolether vervollständigt, rasch abgesaugt, mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) gewaschen und darauf in 20 ml Dichlormethan vorsichtig mit 18.9 g (200 mmol) Chlorameisensäure-methylester versetzt (Eisbad). Nach Beendigung der Gasentwicklung und Verdünnung mit 5 ml Petrolether wird das entstandene Nitriliumsalz abgetrennt, mit 5 ml wasserfreiem Ether gewaschen, in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und die Lösung mit 8.06 g (50 mmol) 2-Azidoacetophenon^[11] versetzt. Der Ansatz bleibt unter N₂ bei Raumtemp. 7–8 d stehen, dann engt man ein und kristallisiert aus Ethanol um. Daten s. Tab. 1 und 2.

3,3a,5-Tri- bzw. 3,3a,5,6-tetrasubstituierte 3a,6-Dihydro-3*H*-imidazo[1,2-*d*]tetrazole **2a**–**r**. – Allgemeine Vorschrift

a) **2a**, **b**, **e**, **h**, **q**: Die gesättigte wäßrige Lösung von 5 mmol des betreffenden Tetrazoliumsalzes **1** wird bei 0 °C unter Rühren mit 15 ml 13–14 N NH₃ versetzt. Man beläßt unter gelegentlichem Schütteln bei ca. –10 °C, saugt das Produkt nach 16–24 h ab und kristallisiert aus Ethanol (**2a**), Ethanol/Wasser (**2b**, **e**), Acetonitril/Wasser (**2h**) bzw. 2-Propanol/Wasser (**2q**) um. Daten s. Tab. 1 und 2.

b) **2c**, **d**, **f**, **g**, **i**, **o**, **p**: Eine Suspension von 5 mmol des betreffenden Tetrazoliumsalzes **1** in 10 ml Wasser wird mit 20 ml 13–14 N NH₃ versetzt und 5–6 d bei 0 °C gerührt. Man saugt ab, löst das Rohprodukt in Ether bzw. Acetonitril (**2g**), filtriert und engt nach Trocknen (Na₂SO₄) ein. Umkristallisiert wird aus Ethanol/Wasser bzw. Acetonitril/Wasser (**2g**). Daten s. Tab. 1 und 2.

Tab. 1. Experimentelle und analytische Daten der Verbindungen 1 und 2

Verb.	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
1b	20 ^[a]	148–151	[C ₁₂ H ₁₅ N ₄ O]Br (311.2)	Ber. 46.32 Gef. 46.26	4.86 4.94	18.00 18.02
1d ^[b]	39	178				
1f ^[b]	37	154–155				
1g ^[b]	35	172–175				
1i	33 ^[c]	103–105	[C ₁₂ H ₁₅ N ₄ O]ClO ₄ (330.7)	Ber. 43.58 Gef. 43.25	4.57 4.50	16.94 16.76
1o	59 ^[d]	126	[C ₁₇ H ₁₇ N ₄ O]PF ₆ (438.3)	Ber. 46.59 Gef. 46.57	3.91 3.90	12.78 12.79
1p	44 ^[e]	127	[C ₁₂ H ₁₅ N ₄ O]BF ₄ (318.1)	Ber. 45.31 Gef. 45.37	4.75 4.85	17.61 17.46
1q	54 ^[e]	149–151	[C ₁₂ H ₁₅ N ₄ O]Br (311.2)	Ber. 46.32 Gef. 45.97	4.86 5.06	18.00 17.96
2a ^[f]	95	68	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ (215.3)	Ber. 61.38 Gef. 61.30	6.09 6.04	32.53 32.45
2b	93	94–95	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ (229.3)	Ber. 62.86 Gef. 62.97	6.59 6.70	30.54 30.37
2c	90	71	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ (243.3)	Ber. 64.17 Gef. 64.24	7.04 7.13	28.78 28.74
2d	96	76	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ (243.3)	Ber. 64.17 Gef. 64.17	7.04 7.06	28.78 28.79
2e	91	140	C ₁₆ H ₂₁ N ₅ (283.4)	Ber. 67.82 Gef. 67.85	7.47 7.55	24.71 24.76
2f	98	91–92	C ₁₇ H ₁₇ N ₅ (291.4)	Ber. 70.08 Gef. 69.79	5.88 5.89	24.04 24.01
2g	89	139–140	C ₁₇ H ₁₆ N ₆ O ₂ (336.4)	Ber. 60.71 Gef. 60.69	4.79 4.79	24.99 25.05
2h	97	133	C ₁₆ H ₁₅ N ₅ (277.3)	Ber. 69.30 Gef. 69.30	5.45 5.45	25.25 25.23
2i	72	55–56	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ (229.3)	Ber. 62.86 Gef. 62.91	6.59 6.63	30.54 30.39
2k	32 ^[g]	51	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ (243.3)	Ber. 64.17 Gef. 64.16	7.04 7.04	28.78 28.96
2l	13 ^[h]	78	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ (243.3)	Ber. 64.17 Gef. 64.22	7.04 7.20	28.78 28.66
2m	10 ^[i]	83–84	C ₁₄ H ₁₉ N ₅ (257.3)	Ber. 65.34 Gef. 65.35	7.44 7.54	27.22 27.18
2n	2 ^[k]	128	C ₁₅ H ₂₁ N ₅ (271.4)	Ber. 66.39 Gef. 66.39	7.80 7.92	25.81 25.86
2o	73	99	C ₁₇ H ₁₇ N ₅ (291.4)	Ber. 70.08 Gef. 69.99	5.88 5.89	24.04 24.06
2p	94	75–76	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ (229.3)	Ber. 62.86 Gef. 62.91	6.59 6.71	30.54 30.40
2q	67	53–57	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ (229.3)	Ber. 62.86 Gef. 62.93	6.59 6.63	30.54 30.24
2r	4 ^[l]	139–140	C ₁₁ H ₁₂ BrN ₅ (294.2)	Ber. 44.91 Gef. 44.88	4.11 4.14	23.81 23.85

^[a] Reaktionszeit 4 d. — ^[b] Die Hexachloroantimonate **1d**, **f**, **g** lieferten keine befriedigenden C,H,N-Werte, waren jedoch spektroskopisch rein. — ^[c] Reaktionszeit 3 d. — ^[d] Reaktionszeit 9 d. — ^[e] Reaktionszeit 6 d. — ^[f] IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm⁻¹. — MS (70 eV, 40 °C), m/z (%): 215 (16) [M⁺], 158 (27) ([M – MeN₃]; ber. 158.0844, gef. 158.0844), 112 (100) ([M – PhCN]; ber. 112.0749, gef. 112.0749), 103 (85) ([PhCN]; ber. 103.0422, gef. 103.0422, [PhC₂H₂]; ber. 103.0548, gef. 103.0542), 57 (60) ([MeN₃]; ber. 57.0327, gef. 57.0252). — ^[g] Neben 60% **3a**. — ^[h] Neben 79% **3b**. — ^[i] Neben 80% **3c**. — ^[k] Neben 90% **3d**. — ^[l] Neben 83% **3e** (Daten von **3a**–**e** in Übereinstimmung mit Lit.^[8]).

c) **2k**–**n**, **r**: Die gesättigte wässrige Lösung von 5 mmol des betreffenden Tetrazoliumsalzes **1** wird gemäß Vorschript a) mit 10 ml 13–14 N NH₃ versetzt. Dann gibt man etwas Eis hinzu, schüttelt kurze Zeit kräftig und saugt nach ca. 15 min das ausgefallene *1-Alkyl-5-methyltetrazolium-4-phenacylid* **3** ab (s. Tab. 1).

Tab. 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen 1 und 2

Verb.	¹ H-NMR (δ-Werte) [a]		
	¹³ C-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)		
1d	1.46 (d, 6H, CHMe ₂), 3.87 (sept, 1H, CHMe ₂), 4.45 (s, 3H, 1-Me), 6.79 (s, 2H, CH ₂), 7.5–7.85 (m, 3H, Ph), 8.0–8.15 (m, 2H, Ph)	21.1 (q, 3a-Me), 33.2 (q, 3-Me), 4.72 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.08 (s, 2H, CH ₂ CO), 7.2–7.95 (m, 10H, 2 Ph)	21.1 (q, 3a-Me), 33.2 (q, 3-Me), 4.72 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.08 (s, 2H, CH ₂ CO), 7.2–7.95 (m, 10H, 2 Ph)
1f	4.33 (s, 3H, Me), 4.72 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.08 (s, 2H, CH ₂ CO), 7.2–7.95 (m, 10H, 2 Ph)	1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.33 (s, 3H, 3-Me), 4.29, 5.04 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.25–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)	1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.33 (s, 3H, 3-Me), 4.29, 5.04 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.25–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)
1g	4.33 (s, 3H, Me), 4.72 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.08 (s, 2H, CH ₂ CO), 7.2–7.95 (m, 10H, 2 Ph)	0.83, 1.07 (je d, 3H, CHMe ₂), 2.47 (sept, 1H, CHMe ₂), 3.32 (s, 3H, 3-Me), 4.19, 4.95 (AB _q , J = 16 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.3–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)	0.83, 1.07 (je d, 3H, CHMe ₂), 2.47 (sept, 1H, CHMe ₂), 3.32 (s, 3H, 3-Me), 4.19, 4.95 (AB _q , J = 16 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.3–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)
1p	1.96 (d, 3H, CHMe ₂), 2.96 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.08 (s, 2H, CH ₂ CO), 7.2–7.95 (m, 10H, 2 Ph)	1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.33 (s, 3H, 3-Me), 4.29, 5.04 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.25–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)	1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.33 (s, 3H, 3-Me), 4.29, 5.04 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.25–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)
2a	1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.33 (s, 3H, 3-Me), 4.29, 5.04 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.25–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)	0.75–2.25 (m, 11H, C ₆ H ₁₁), 3.31 (s, 3H, Me), 4.24, 4.94 (AB _q , J = 16 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.3–7.5 (m, 3H, Ph), 7.7–7.85 (m, 2H, Ph)	0.75–2.25 (m, 11H, C ₆ H ₁₁), 3.31 (s, 3H, Me), 4.24, 4.94 (AB _q , J = 16 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.3–7.5 (m, 3H, Ph), 7.7–7.85 (m, 2H, Ph)
2d	3.18, 3.42 (AB _q , J = 12 Hz, 2H, CH ₂ Ph), 3.32 (s, 3H, Me), 3.29, 4.69 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.12 (s, 5H, CH ₂ Ph), 7.25–7.4 (m, 3H, Ph), 7.55–7.7 (m, 2H, Ph)	3.27 (s, 3H, Me), 4.18, 5.06 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.15–7.6 (m, 8H, 2 Ph), 7.7–7.85 (m, 2H, Ph)	3.18, 3.42 (AB _q , J = 12 Hz, 2H, CH ₂ Ph), 3.32 (s, 3H, Me), 3.29, 4.69 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.12 (s, 5H, CH ₂ Ph), 7.25–7.4 (m, 3H, Ph), 7.55–7.7 (m, 2H, Ph)
2h	3.27 (s, 3H, Me), 4.18, 5.06 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.15–7.6 (m, 8H, 2 Ph), 7.7–7.85 (m, 2H, Ph)	1.37, 1.54 (je d, 3H, CHMe ₂), 1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.90 (sept, 1H, CHMe ₂), 4.29, 4.99 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.25–7.45 (m, 3H, Ph), 7.6–7.75 (m, 2H, Ph)	3.27 (s, 3H, Me), 4.18, 5.06 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.15–7.55 (m, 8H, 2 Ph), 7.65–7.8 (m, 2H, Ph)
2l	1.52 (s, 3H, Me), 4.35, 5.06 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 4.70, 4.83 (AB _q , J = 15 Hz, 2H, CH ₂ Ph), 7.15–7.55 (m, 8H, 2 Ph), 7.65–7.8 (m, 2H, Ph)	1.48 (d, 3H, 6-Me), 1.77 (s, 3H, 3a-Me), 3.28 (s, 3H, 3-Me), 5.28 (q, 1H, 6-H), 7.3–7.45 (m, 3H, Ph), 7.65–7.8 (m, 2H, Ph)	1.52 (s, 3H, Me), 4.35, 5.06 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 4.70, 4.83 (AB _q , J = 15 Hz, 2H, CH ₂ Ph), 7.15–7.55 (m, 8H, 2 Ph), 7.65–7.8 (m, 2H, Ph)
2r	1.67 (s, 3H, 3a-Me), 3.36 (s, 3H, 3-Me), 4.35, 5.08 (AB _q , J = 17 Hz, 2H, 6-H ₂), 7.58, 7.64 (AA'BB', J = 9 Hz, 4H, Ar) ^[b]	22.5, 23.1, 23.6 (je q, 3a-Me, CHMe ₂), 48.8 (d, CHMe ₂), 60.1 (t, C-6), 109.8 (s, C-3a), 128.1, 128.8 (je d, C-2, 3 von Ph), 131.4 (s, C-1 von Ph), 131.7 (d, C-4 von Ph), 166.3 (s, C-5)	22.5, 23.1, 23.6 (je q, 3a-Me, CHMe ₂), 48.8 (d, CHMe ₂), 60.1 (t, C-6), 109.8 (s, C-3a), 128.1, 128.8 (je d, C-2, 3 von Ph), 131.4 (s, C-1 von Ph), 131.7 (d, C-4 von Ph), 166.3 (s, C-5)

[a] [D₆]DMSO (**1d**, **1p**), TFA (**1f**, **1o**), CDCl₃ (**2a**–**r**). — [b] 400 MHz.

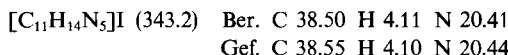
Dem Filtrat fügt man weitere 5 ml 13–14 N NH₃ hinzu und verfährt dann entsprechend Vorschript a). Umkristallisiert wird aus Ethanol/Wasser. Daten s. Tab. 1 und 2.

Behandlung von 2o mit Butyllithium: Zu 2.91 g (10 mmol) **2o** in 25 ml wasserfreiem THF tropft man unter N₂ bei –70 bis –80 °C langsam 7 ml 1.6 M Butyllithium (11 mmol; Hexan). Nach 1 h lässt man auf Raumtemp. erwärmen, versetzt nach weiteren 12–16 h mit 30 ml Wasser und extrahiert mit Chloroform (5 × 30 ml); die getrockneten Auszüge (MgSO₄) werden eingeelegt. Durch SC an Kieselgel (Dichlormethan) erhält man zunächst 0.51 g (38%) **Benzylazid** und anschließend 0.45 g (28%) **2-Methyl-4-phenylimidazol** (**4**), das aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert wird [beide Produkte identisch mit authentischem Material^[1,2] (IR-Spektrum)].

Behandlung von 2a mit Hydrogenbromid/Wasser: 0.65 g (3 mmol) **2a** werden in 5 ml Wasser suspendiert und bei Raumtemp. mit 15 Tropfen 48proz. Hydrogenbromid versetzt. Durch Einengen der nach wenigen min klaren Lösung und fraktionierende Kristallisation des Rückstands aus Ethanol/Ether erhält man 0.17 g (58%) **Ammoniumbromid** sowie 0.73 g (82%) **1a**.

Behandlung von 2a mit Ammoniumiodid/Wasser: Man löst 0.65 g (3 mmol) **2a** in 10 ml Ether, versetzt mit 10 ml gesättigter wässriger Ammoniumiodidlösung und röhrt 30 min intensiv bei Raumtemp.

Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Kristallisation aus Ethanol ergibt 0.99 g (96%) *1-(β-Aminostyryl)-4,5-dimethyltetrazolium-iodid* (**5**); Schmp. 134–137°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3355, 3300, 3200, 3075, 1640, 1610 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.87 (s, 3H, 5-Me), 4.29 (s, 3H, 4-Me), 5.88 (s, 1H, CH=), 6.29 (br s, 2H, NH₂; austauschbar mit D₂O), 7.35–7.5 (m, 3H, Ph), 7.55–7.75 (m, 2H, Ph). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.0 (q, 5-Me), 36.7 (q, 4-Me), 85.1 (d, CH=), 126.7, 128.6 (je d, C-2,3 von Ph), 130.3 (d, C-4 von Ph), 134.1 (s, C-1 von Ph), 150.0 [s, =C(Ph)NH₂], 152.6 (s, C-5).



*Recyclisierung von **5**:* 0.51 g (1.5 mmol) **5** werden mit 1.80 g (13 mmol) Kaliumcarbonat in 25 ml Wasser 10–15 min auf 60°C erwärmt. Man saugt ab, löst in 20 ml Ether, filtriert und engt nach Trocknen (Na₂SO₄) ein. Als Rückstand erhält man 0.12 g (38%) **2a** [identisch mit dem in Tab. 1 und 2 beschriebenen Material (IR-Spektrum)].

*Röntgenstrukturanalyse von **2a**:* Die Verbindung kristallisiert aus Ethanol in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten a = 822.6(2), b = 1230.0(2), c = 2231.1(5) pm, Z = 8, $d_{\text{ber.}}$ = 1.266 g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden bei 293 K auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Typ P3) unter Verwendung von monochromatischer Cu-K α -Strahlung (λ = 154.184 pm) im Θ –2 Θ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 135^\circ$) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min. Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur (μ = 5.80 mm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1199 der gemessenen 2006 Reflexe mit $I \geq 4.0\sigma(I)$ verwendet. Die Struktur

Tab. 3. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von **2a**. Numerierungsschema entsprechend Abb. 1

	x/a	y/b	z/c	U (eq)
N(1)	0.2940(3)	-0.0357(2)	0.1177(1)	0.054(1)
C(11)	0.2833(7)	-0.0741(4)	0.0566(2)	0.074(1)
N(2)	0.2019(3)	-0.0897(2)	0.1587(1)	0.065(1)
N(3)	0.1705(3)	-0.0315(2)	0.2031(1)	0.066(1)
N(4)	0.2442(3)	0.0734(2)	0.1956(1)	0.052(1)
C(4)	0.2869(4)	0.0797(3)	0.1319(1)	0.049(1)
C(41)	0.4454(5)	0.1359(4)	0.1189(2)	0.070(1)
N(5)	0.1520(3)	0.1370(2)	0.1014(1)	0.043(1)
C(6)	0.0647(3)	0.1813(2)	0.1417(1)	0.041(1)
C(61)	-0.0726(3)	0.2527(2)	0.1276(1)	0.042(1)
C(62)	-0.1384(4)	0.3214(3)	0.1706(1)	0.053(1)
C(63)	-0.2590(5)	0.3938(3)	0.1558(2)	0.064(1)
C(64)	-0.3168(4)	0.3987(3)	0.0988(2)	0.061(1)
C(65)	-0.2558(4)	0.3299(3)	0.0553(2)	0.057(1)
C(66)	-0.1347(4)	0.2575(3)	0.0697(1)	0.050(1)
C(7)	0.1232(5)	0.1586(3)	0.2053(2)	0.055(1)
H(11)	0.283(4)	-0.149(3)	0.056(2)	0.102(14)
H(12)	0.177(4)	-0.046(3)	0.037(2)	0.099(14)
H(13)	0.371(5)	-0.042(3)	0.038(2)	0.104(17)
H(41)	0.465(4)	0.142(3)	0.077(2)	0.094(14)
H(42)	0.524(4)	0.101(3)	0.141(1)	0.086(13)
H(43)	0.441(4)	0.211(3)	0.137(1)	0.079(12)
H(62)	-0.100(3)	0.319(2)	0.211(1)	0.054(8)
H(63)	-0.302(4)	0.439(3)	0.186(1)	0.086(12)
H(64)	-0.395(4)	0.449(2)	0.087(1)	0.062(10)
H(65)	-0.292(4)	0.334(3)	0.017(1)	0.082(12)
H(66)	-0.087(3)	0.207(2)	0.041(1)	0.058(9)
H(71)	0.040(4)	0.136(2)	0.231(1)	0.079(12)
H(72)	0.180(4)	0.227(2)	0.223(1)	0.083(11)

D. Moderhack, D.-O. Bode, D. Schomburg

wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung konvergierte bei R = 0.053 (R_w = 0.046). Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichthe maxima Werte von $0.18 \cdot 10^{-6}$ e/pm³. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76^[13] verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren^[14] benutzt. – Atomkoordinaten s. Tab. 3^[15].

- [1] D. Moderhack, D.-O. Bode, D. Schomburg, auszugsweise vorgestellt beim Internationalen Symposium 100 Jahre HN₃ – Das Erbe von Theodor Curtius, Chemische Gesellschaft zu Heidelberg/Gesellschaft Deutscher Chemiker, Heidelberg, 1990.
 - [2] P. K. Claus in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E 14b (Hrsg. D. Klamann, H. Hagemann), Thieme Verlag, Stuttgart u.a., 1990, S. 99f.
 - [3] F. Kröhne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 1177.
 - [4] [4a] R. M. Palei, P. M. Kochergin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1969**, 1075; *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR)* (Engl. Transl.) **1969**, 5, 812. – [4b] H.-J. Timpe, V. Schröder, R. Worschel, *Rev. Roum. Chim.* **1980**, 25, 407. – [4c] M. Z. Krimer, B. P. Tashi, G. V. Roitburd, I. M. Shtirkov, S. A. Manaev, S. T. Malinovskii, Yu. G. Putskin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1989**, 308, 1155; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1989**, 308, 299.
 - [5] Entspricht dem Verhalten gegenüber Kaliumcarbonat: D. Moderhack, A. Lembcke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 1157, 2209 (zur lange bekannten Tetrazolium-Spaltung dieses Typs s. dort zit. Lit.).
 - [6] Vgl. den baseninduzierten Zerfall der Cycloadducte von Methylazid an 5-Alkyldien-4,5-dihydro-1H-tetrazole: H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1285.
 - [7] [7a] M. M. Granger, L. Toupet, J. Y. Le Marouille, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, 11, 75 [$\text{N}(2)=\text{N}(3)$ -Bindung der beschriebenen Verbindung praktisch gleich lang wie bei **2a**]. – [7b] E. Alcalde, R. M. Claramunt, J. Elguero, C. P. Saunderson Huber, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, 15, 395. – [7c] F. R. Benson, *The High Nitrogen Compounds*, S. 274f., Wiley/Interscience, New York u.a., 1984.
 - [8] D. Moderhack, D.-O. Bode, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 1483.
 - [9] D. Moderhack, A. Lembcke, *Chem.-Ztg.* **1985**, 109, 432.
 - [10] B. Carboni, R. Carrié, *Tetrahedron* **1984**, 40, 4115; s. ergänzend H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 469.
 - [11] Erste Verwendung als Dipolarophil gegenüber Nitrilium-Ionen.
 - [12] R. Weidenhagen, R. Herrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 1953.
 - [13] G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
 - [14] D. T. Cromer, J. T. Waber in *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, S. 99f. und 149, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
 - [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56540, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [225/92]
- CAS-Registry-Nummern
- 1a:** 105849-89-6 / **1b:** 142868-08-4 / **1c:** 142868-10-8 / **1d:** 142868-12-0 / **1e:** 142868-13-1 / **1f:** 142868-15-3 / **1g:** 142868-17-5 / **1h:** 105849-91-0 / **1i:** 142869-19-7 / **1k:** 142868-20-0 / **1l:** 142868-21-1 / **1m:** 142868-22-2 / **1n:** 142868-23-3 / **1o:** 142868-25-5 / **1p:** 142868-27-7 / **1q:** 142868-28-8 / **1r:** 105849-90-9 / **1b** (Tetrazol): 90329-50-3 / **1d** (Tetrazol): 90329-52-5 / **1f** (Tetrazol): 90329-57-0 / **1g** (Tetrazol): 131117-34-5 / **1i** (Tetrazol): 3641-05-2 / **1o** (Tetrazol): 90329-58-1 / **1p** (Tetrazol): 5144-11-6 / **2a:** 142868-29-9 / **2b:** 142868-30-2 / **2c:** 142868-31-3 / **2d:** 142868-32-4 / **2e:** 142868-33-5 / **2f:** 142868-34-6 / **2g:** 142895-71-4 / **2h:** 142868-35-7 / **2i:** 142868-36-8 / **2k:** 142868-37-9 / **2l:** 142868-38-0 / **2m:** 142868-39-1 / **2n:** 142868-40-4 / **2o:** 142868-41-5 / **2p:** 142868-42-6 / **2q:** 142868-43-7 / **2r:** 142868-44-8 / **3a:** 142868-45-9 / **3b:** 142868-46-0 / **3c:** 142868-47-1 / **3d:** 142868-48-2 / **3e:** 142868-49-3 / **5:** 142868-50-6 / 2-Bromacetophenon: 70-11-1 / 2-Brompropiophenon: 2114-00-3