

# Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1H-tetrazolen mit Vinyl- oder Phenyl-Substituenten. (E)-Aziridinimine und neuartige Produkte<sup>[1]</sup>

Helmut Quast\* und Thomas Hergenröther

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

Eingegangen am 11. Februar 1992

**Key Words:** 1H-Tetrazoles, 5-alkylidene-4,5-dihydro- / Aziridines, 2-imino- / 1,3-Diazabutadienes / Spiro[4.5]deca-2,7-dienes, 1,2,3,4,6,8-hexaaza- / Photoextrusion of molecular nitrogen / [2 + 1] Photocycloreversion / Hydrogen shift, homo[1,5]- and homo[1,7]- / [4 + 2] Cycloaddition

## Photoextrusion of Molecular Nitrogen from 5-Alkylidene-4,5-dihydro-1H-tetrazoles Substituted by Vinyl or Phenyl Groups. (E)-Aziridinimines and Novel Products<sup>[1]</sup>

Direct irradiation of deuterated hydrocarbon solutions of the alkylidenedihydrotetrazoles **11** affords quantitative yields of the aziridinimines (*E*)- and (*Z*)-**12**, besides molecular nitrogen, with (*E*)/(*Z*) ratios ranging from 95:5 (**12e**, -40°C) to >99: <1 (**12c**, 20°C). From **14**, which carries two different groups at the nitrogen atoms, equal amounts of the isomers **13** and **15** are obtained, again with a strong predominance of the (*E*) diastereomers. The structures of the aziridinimines have been elucidated by their NMR spectra and, in the case of **13** and **15**, by [2 + 1] photocycloreversion into the corresponding isocyanides **16** and imines **17**, which is induced by selective irradiations with light of shorter wavelengths. Photolysis of the alkenylidenedihydrotetrazole **18c** at -40°C affords the 2-imino-3-vinylaziridine **20c** which decomposes at higher temper-

atures. Irradiation of **18c** at 20°C or partial photolysis at -40°C followed by warming to 20°C furnishes the spirocyclic product **19c**. The analogous products **19a** and **b** are obtained from **18a** and **b**. The vinyl compound **19a** very slowly isomerizes to the ethylidene compound **23** by a proton 1,3-shift. The spirocyclic structures **19** and **23** are based on mass and NMR spectra including <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H COSY and extensive <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H decoupling experiments. The formation of the spirocycles **19** is interpreted in terms of a photoextrusion of molecular nitrogen from **18** to afford 3-vinylaziridinimines **20** which, at higher temperatures, rearrange to the 1,3-diazabutadienes **24** by a hydrogen homo[1,5]- or homo[1,7]-shift. [4 + 2] Cycloaddition of **24** to unchanged **18** eventually yields the spirocycles **19**.

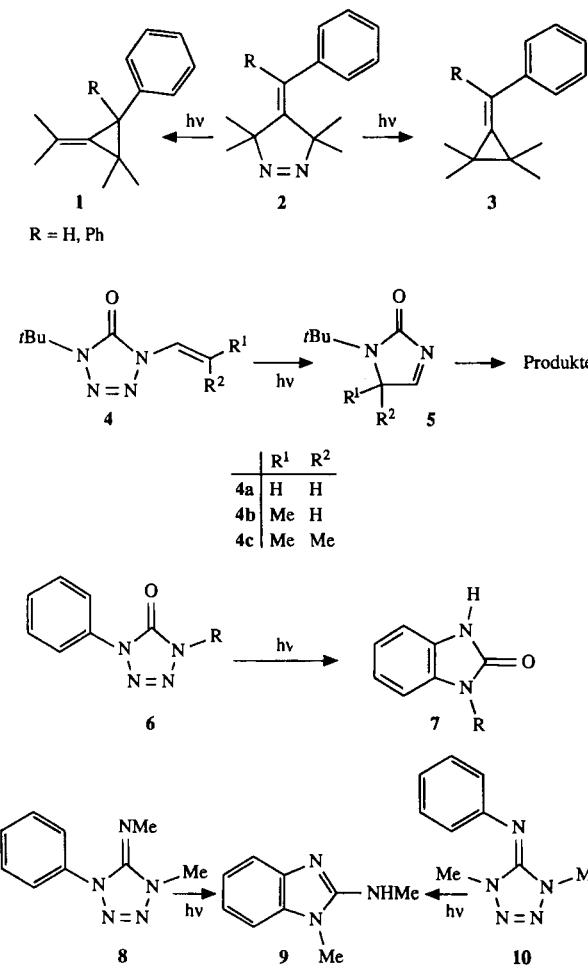
Bei der direkten Photolyse der Benzylidenpyrazoline **2** entstehen die Phenyl-substituierten Methylencyclopropane **1** und **2**<sup>[2]</sup>. Die Phenyl-Gruppen sind also nicht an der Bildung der Produkte beteiligt. Aus den Tetrazolen mit Vinyl- (**4**)<sup>[3]</sup> oder Phenyl-Substituenten **6**<sup>[4]</sup>, **8** und **10**<sup>[5]</sup> erhält man dagegen nach der photochemischen Extrusion von molekularem Stickstoff keine Diaziridin-<sup>[6]</sup>, sondern Imidazol-Derivate (**5**, **7** und **9**), weil die ungesättigten Gruppen an der Cyclisierung von Zwischenstufen teilnehmen. Es war daher von Interesse zu prüfen, wie sich Alkylidenedihydrotetrazole mit Vinyl- (**18a**–**c**) oder Phenyl-Substituenten (**11d**, **e** und **14**) beim Bestrahlen verhalten, worüber wir hier berichten. Ferner untersuchten wir die Photolyse des einfachsten Alkylidenedihydrotetrazols **11c**.

Bei der direkten Photolyse der Alkylidenedihydrotetrazole **11a** und **b** entstehen quantitativ und mit hoher Stereoselektivität die (*E*)-Aziridinimine **12a** und **b**<sup>[7]</sup>. Belichtete man entgaste Lösungen der Alkylidenedihydrotetrazole **11c**–**e**, **14** und **18** in Kohlenwasserstoffen, verschwand die gelbe Farbe, und man erhielt auch nach vollständigem Umsatz klare, meist völlig farblose Lösungen. Der Verlauf der Photolysen wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei der Versuchstemperatur verfolgt. In [D<sub>12</sub>]Cyclohexan wurden die gleichen Ergebnisse wie in [D<sub>6</sub>]Benzol und [D<sub>8</sub>]Toluol erhalten.

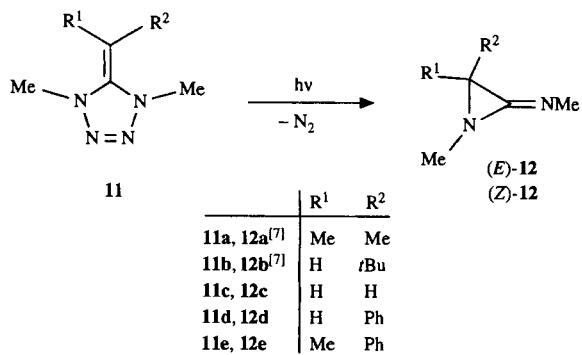
Bestrahlen des Methylidenedihydrotetrazols **11c** mit Licht von  $\lambda > 280$  nm ergab nur ein Produkt, dessen Aziridinimmin-Struktur **12c** durch NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) und die hohe C=N-Frequenz ( $\tilde{\nu} = 1795$  cm<sup>-1</sup>) bewiesen wurde (Tab. 1). Die Konfiguration (*E*)-**12c** wurde auf Grund der Größe der weit reichenden Kopplung <sup>5</sup>J<sub>cisoid</sub> = 0.3 Hz zwischen den Ringprotonen und den Protonen der Iminomethyl-Gruppe zugeordnet (Tab. 2). Die entsprechende weit reichende Kopplung <sup>5</sup>J<sub>transoid</sub> von (*Z*)-Aziridiniminen ist nämlich wesentlich größer; zum Beispiel beträgt sie bei (*Z*)-**12b** 0.8 Hz<sup>[7]</sup>, bei (*Z*)-**12d** 0.7 Hz (Tab. 2).

Auch die Photolysen der beiden Benzylidenedihydrotetrazole **11d** und **e** lieferten nur die Aziridinimine **12d** und **e**, wie IR- und NMR-Spektren zeigten. Die Spektren gaben insbesondere keinerlei Hinweise auf Produkte, die durch Beteiligung der Phenyl-Gruppen gebildet sein könnten. Die Konfigurationen des weit überwiegenden Aziridinimins (*E*)-**12d** und seines Diastereomeren (*Z*)-**12d** wurden wiederum auf Grund der Größe der weit reichenden Kopplungen <sup>5</sup>J<sub>cisoid</sub> und <sup>5</sup>J<sub>transoid</sub> zugeordnet. Die Konfigurationen der homologen Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**12e** beruhen auf einem Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen von (*E*)- und (*Z*)-**12d**.

Wie durch Photolyse der Alkyl-substituierten Verbindungen **11a**, **b**<sup>[7]</sup> und **c**, wurden auch aus den Benzyliden-Verbindungen **11d** und **e** Aziridinimine mit hoher (*E*)-Diaste-



reoselektivität gebildet. Das nach einem Umsatz von 10% ermittelte (*E*)/(*Z*)-Verhältnis veränderte sich aber während der weiteren Belichtung, da bei 20 °C offenbar bereits thermische [(*E*)→(*Z*)]-Diastereomerisierung eintrat. Denn bei -40 °C blieb das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis während der Versuche konstant (Tab. 1) und besaß den gleichen Wert wie zu Anfang der Photolyse bei 20 °C (12e) oder sogar einen noch höheren (12d, 13, 15).



Während aus den symmetrisch *N*-substituierten Alkylidenedihydrotetrazolen 11a–e nur diastereomere Aziridinimine einer Konstitution entstehen können, erwartet man bei der Photolyse der unsymmetrisch substituierten Verbindung 14 zwei Konstitutionsisomere, die wiederum in (*E*)-

Tab. 1. Bedingungen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Belichtung entgaster, 5–10proz. Lösungen der Alkylidenedihydrotetrazole 11c–e, 14 und 18a–c bis zum vollständigen Umsatz; die Ausbeute an Aziridiniminen 12, 13, 15 und 20c und den Folgeprodukten 19 der Aziridinimine 20 war quantitativ; zum Vergleich sind die Ergebnisse der Photolyse von 11a und b<sup>[7]</sup> angegeben

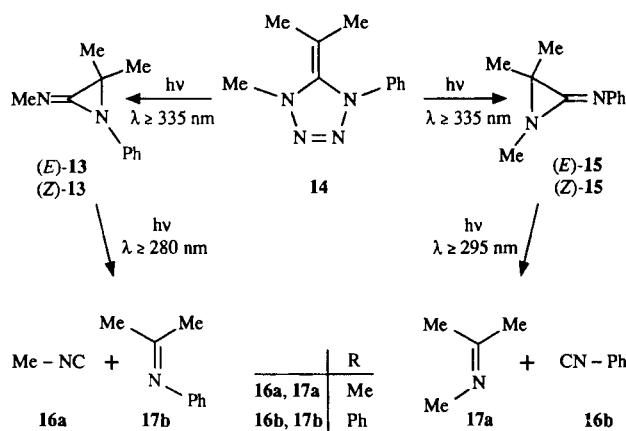
Verb.	$\lambda$ [nm]	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz [%]	Produkte		IR [cm <sup>-1</sup> ] C=N [a]
					( <i>E</i> )	( <i>Z</i> )	
11a	≥280	-60			12a	90 : 10	A
11b	≥280	-105			12b	95 : 5	T
11c	≥280	20	1.5	50	12c	>99 : <1	1795 C
11d	≥280	20	0.3	10	12d <sup>[b]</sup>	90 : 10	1795 B
			4	70		83 : 17	
		-40	2.5	89		97 : 3	T
11e	≥280	20	0.3	10	12e	95 : 5	1793 B
		5		quant.		68 : 32	
		-40	5	90		95 : 5	T
14	≥335	20	0.5	quant.	13 <sup>[c]</sup>	87 : 13	1783 C
		-40	0.5	quant.	15	81 : 19	
					13 <sup>[c]</sup>	90 : 10	T
					15	94 : 6	
18a	≥320	20	5	quant.	19a		B
	≥305	20	3	quant.	19a		B
18b	≥320	20	5	quant.	19b		B
18c	≥320	20	6	quant.	19c		B
	≥305	-40	3	95	20c	>99 : <1	T

[a] Lösungsmittel A: [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran; B: [D<sub>8</sub>]Benzol; C: [D<sub>12</sub>]Cyclohexan; T: [D<sub>8</sub>]Toluol. — [b] Die Lösung in [D<sub>12</sub>]Cyclohexan enthielt nach vollständigem Umsatz außerdem Spuren von *N*-Benzylidenmethanamin und Methylisocyanid (16a), die durch [2 + 1]-Photocycloreversion entstanden waren. — [c] [(*E*)- + (*Z*)-13]:[(*E*)- + (*Z*)-15] = 1:1.

und (*Z*)-Konfiguration vorliegen können. Die Photolyse von 14 verlief bereits mit Licht von  $\lambda > 335$  nm viel rascher als in den anderen Fällen und ergab vier Produkte, deren Verhältnis kaum von der Temperatur abhing. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen ihrer *N*-Methyl-Gruppen mit denen der anderen Aziridiniminen (Tab. 2 und 3) lieferte Hinweise auf die Strukturen der vier Produkte. Der Beweis ihrer Konstitution als Aziridinimine gelang durch Bestrahlen mit Licht von kürzeren Wellenlängen. Wie im Falle von Alkylsubstituierten Aziridiniminen<sup>[7]</sup> entstanden dabei Isocyanide 16 und Imine 17. Ein Diastereomerenpaar [(*E*)- und (*Z*)-15] zerfiel bei Bestrahlung mit Licht von  $\lambda > 295$  nm in Phenylisocyanid (16b) und das *N*-Methylimin 17a. Das andere Diastereomerenpaar [(*E*)- und (*Z*)-13] wurde erst durch Licht von  $\lambda > 280$  nm photolysiert und zerfiel dabei in Methylisocyanid (16a) und Acetonanil (17b). Schließlich zeigte die Lösung von (*E*)- und (*Z*)-13 die charakteristische, hohe C=N-Frequenz von Aziridiniminen. Diese Ergebnisse ließen an der Konstitution der Photoprodukte keinen Zweifel. Ihre Konfiguration wurde durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen der *N*-Methyl-Protonensignale (Tab. 2) zugeordnet.

Auch das intensiv gelbe Alkenylidenedihydrotetrazol 18c entwickelte Stickstoff bei der Bestrahlung mit Licht von  $\lambda$

> 305 nm, es bildete aber *Produkte, deren Natur ganz entscheidend von der Temperatur abhing*. Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  entstand quantitativ nur eines der beiden möglichen diastereomeren Aziridinimine, dessen Konstitution **20c** durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 3) bewiesen wurde. In Analogie zu den Aziridiniminen, die aus Alkylidendihiotetrazolen entstehen, dürfte die C=N-Gruppe von **20c** die (E)-Konfiguration besitzen. Wie bei der Photolyse der Phenyl-substituierten Alkylidendihiotetrazole **11d** und **e** beteiligte sich auch der ungesättigte Substituent von **18c** nicht an der Bildung des Photoproducts. Die Lösung des Aziridinimins **20c** blieb bei tiefer Temperatur tagelang unverändert; beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzte sich **20c**, aber nicht – wie die anderen Aziridinimine – in Isocyanid und Imin, sondern in undefinierter Weise. Breite Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren deuteten auf die Bildung von Polymeren hin.

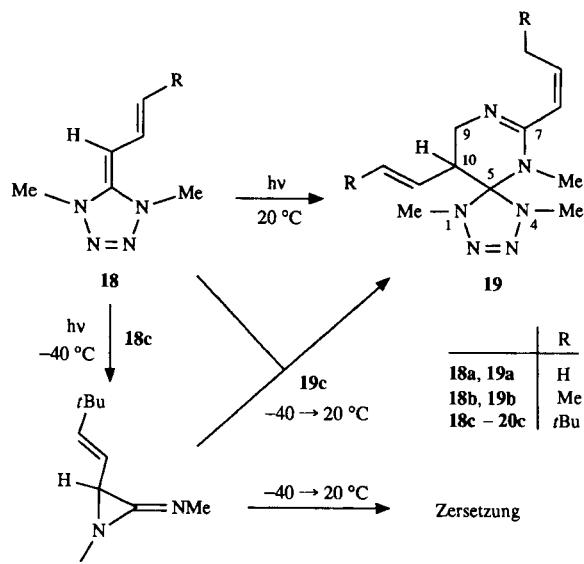


Obschon das erwartete Produkt von **18c**, das Aziridinimin **20c**, bei Raumtemperatur offenbar polymerisiert, ergab die Photolyse von **18c** bei  $20^{\circ}\text{C}$  in überraschender Weise nahezu quantitativ ein definiertes Produkt, das aber unerwartet komplexe NMR-Spektren zeigt (Tab. 6 und 8). Sie bewiesen unmittelbar, daß es aus *zwei* Molekülen **18c** entstanden war. Analoge Photoprodukte wurden bei Raumtemperatur aus **18a** und **b** erhalten.

Wichtige Hinweise auf die Struktur **19** der Raumtemperatur-Photoprodukte lieferte ein Versuch, in dem **18c** bei  $-40^{\circ}\text{C}$  nur zum Teil photolysiert wurde. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Gemisch von **18c** und **20c** entstand beim Erwärmen die durch Photolyse von **18c** bei Raumtemperatur gebildete Verbindung (**19c**). Dieser Versuch zeigte, daß das Aziridinimin **20c** oder ein daraus entstehendes Produkt mit **18c** zu dem Raumtemperatur-Photoprodukt reagierte.

Die Massenspektren der Raumtemperatur-Photoprodukte von **18a–c** führten zu den Summenformeln  $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6)\text{R}_2$  entsprechend der doppelten Molmasse von **18** minus der Molmasse von Stickstoff. Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall beobachtet man Fragmente, die im Sinne einer Abspaltung von Methylazid sowie als Molekül-Ionen von **18** interpretiert werden können. Der Elektronenstoß-induzierte Verlust von Methylazid ist charakteristisch für

4,5-Dihydro-1*H*-tetrazole<sup>[8,9]</sup>. Diese Ergebnisse sprechen für das Vorliegen einer solchen Teilstruktur.

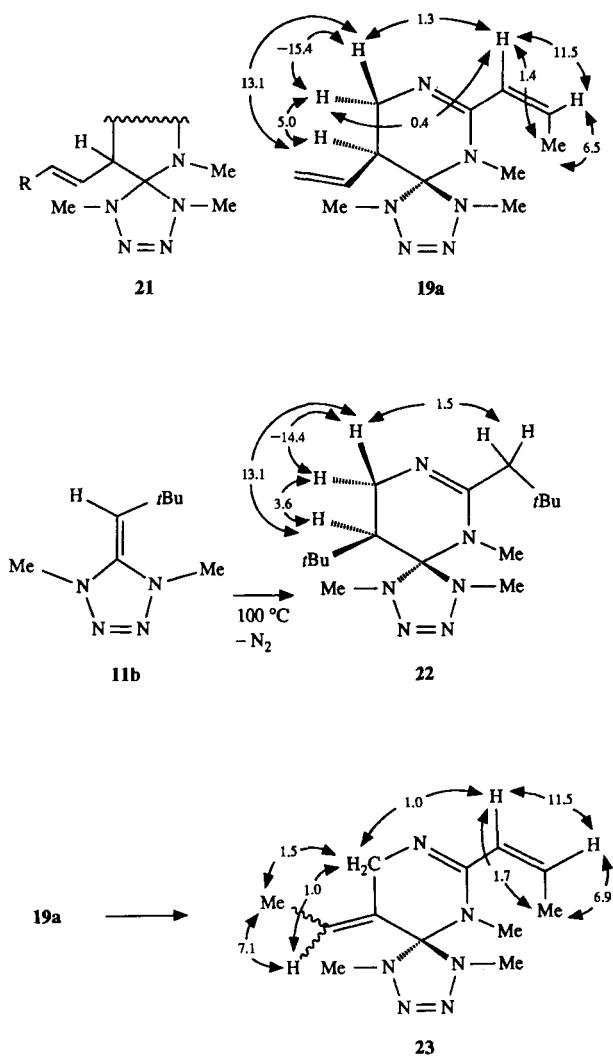


Die Strukturen **19** der Raumtemperatur-Photoprodukte wurden schließlich durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, sowie  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-,  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -COSY- und umfangreiche Entkopplungsexperimente bei 400 MHz Meßfrequenz aufgeklärt. Eine Dihydotetrazol-Teilstruktur mit einem Stickstoff-Atom am Ring-Kohlenstoff-Atom (C-5) wird durch das Signal eines quartären Kohlenstoff-Atoms bei  $\delta = 92.9$  bis 93.2 angezeigt<sup>[8]</sup>. Die NMR-Spektren zeigen ferner, daß außer drei *N*-Methyl-Gruppen die Substituenten (*E*)-R-CH=CH- und (*Z*)-R-CH<sub>2</sub>-CH=CH- vorhanden sind (Tab. 4–6 und 8). Dieser steht an einem quartären Kohlenstoff-Atom, jener an einer Methin-Gruppe. Nimmt man an, daß bei der Bildung der Produkte keine C–C-Bindungen gebrochen werden, führen diese Ergebnisse zu der Teilstruktur **21**, die auf eine Cycloaddition von Folgeprodukten der ungesättigten Aziridinimine vom Typ **20** an die Alkylidendihiotetrazole **18** hinweist. Mit der Methin-Gruppe an C-5 verknüpft ist eine Methylen-Gruppe, die von einer *N*-Methyl-Gruppe stammt und deren Beziehung zu dem zweiten ungesättigten Substituenten durch kleine, weit reichende Kopplungen offenbar wird. Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit denen des spirocyclischen Produkts **22**<sup>[8]</sup> der Thermolyse des Alkylidendihiotetrazols **11b** ließ schließlich an den Strukturen **19a–c** keinen Zweifel mehr.

Die Vinyl-Verbindung **19a** lagerte sich in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei Raumtemperatur langsam quantitativ in die Ethylen-Verbindung **23** um, deren Struktur ebenfalls durch das Massenspektrum und die NMR-Spektren bewiesen wurde.

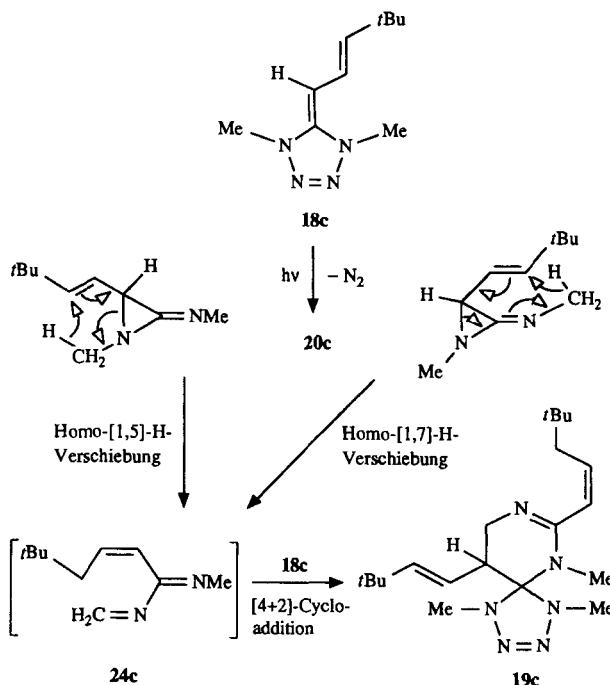
Ebenso wie das Thermolyseprodukt **22** sind auch die Raumtemperatur-Photoprodukte von **18a–c** [4 + 2]-Cycloaddukte von Alkylidendihiotetrazolen und 1,3-Diaza-butadienen<sup>[10]</sup> vom Typ **24**. Diese entstehen bei den hier beschriebenen Umsetzungen offenbar durch eine thermische Reaktion aus den photochemisch gebildeten 3-Vinylaziri-

diniminen, zum Beispiel **20c** → **24c**. Wie die Struktur, insbesondere die (Z)-Konfiguration, des ungesättigten Substituenten *t*Bu—CH<sub>2</sub>—CH=CH— des [4 + 2]-Cycloaddukts **19c** zeigt, kommt dafür wohl nur eine Homo-[1,5]-H-Verschiebung oder eine Homo-[1,7]-H-Verschiebung in **20c** unter gleichzeitiger Öffnung des Aziridinimin-Rings in Frage. Solche thermischen Umlagerungen sind von Vinylcyclopropanen wohlbekannt<sup>[11]</sup>.



Wird das 1,3-Diazabutadien **24c** aus dem ungesättigten Aziridinimin **20c** in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner gebildet, tritt Polymerisation ein. Mit dem Alkenylidenhydrotetrazol **18c** läßt es sich durch eine [4 + 2]-Cycloaddition abfangen. Wir prüften daher, ob das auch mit anderen Elektronen-reichen Dienophilen gelingt. Dazu wurde **18c** bei −40°C in Gegenwart von überschüssigem 2,3-Dimethylbuten, 2,3-Dihydrofuran oder *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin vollständig photolysiert. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb mehrerer Tage beobachtete man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aber nur das Auftauchen der bereits bekannten, breiten Signale der Polymeren von **24c**. Zum Auffangen von **24c** sind offenbar nur sehr Elektronenreiche Dienophile geeignet.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die bisher nur von **11a** und **b** bekannte photochemische Extrusion von molekularem Stickstoff unter stereoselektiver Bildung von (*E*)-Aziridiniminen auch bei Alkylidenehydrotetrazolen mit Phenyl- (**11d,e**) oder Vinyl-Substituenten (**18c**) zu beobachten ist. Diese Gruppen beteiligen sich also *nicht* an der Cyclisierung von Zwischenstufen, zum Beispiel zu fünfgliedrigen Ringen. Die Alkylidenehydrotetrazole **11** und **18** verhalten sich also in dieser Hinsicht wie die 4-Benzylidenehydropyrazole **2**, aber ganz anders als *N*-Vinyl- (**4**) und *N*-Phenyltetrazolone **6** sowie die *N*-Phenyliminotetrazole **8** und **10**. Die hohe (*E*)-Stereoselektivität bei der Bildung der Aziridinimine **12** und **20c** beruht darauf, daß durch Photolyse von **11** und **18c** Zwischenstufen entstehen, die die durch den Ring in **11** und **18c** fixierte Geometrie der Gruppierung  $\begin{matrix} \text{Me} \\ | \\ \text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{Me} \end{matrix}$  bis zur Cyclisierung zum Aziridinimin beibehalten.



Wir danken Frau E. Ruckdeschel für die Aufnahme der 400-MHz-<sup>1</sup>H- und 100-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Messung der Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Bestrahlungsbedingungen und Ergebnisse: Tab. 1; <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 2 und 4–7; <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3 und 8. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC 200 (0.153 Hz/Pkt.), AC 250 (0.305 Hz/Pkt.) und WM 400. In einigen Fällen wählte man den Meßbereich so klein wie möglich und führte vor der Fourier-Transformation „Zero-Filling“ auf 64 K Datenpunkte<sup>[12]</sup> durch (**12c**: 0.025 Hz/Pkt.; **12d**: 0.037 Hz/Pkt.). Zur Auflösung kleiner Fernkopplungen wurde eine Lorentz-Gauss-Transformation<sup>[12]</sup> vorgenommen. Von **19a** und **c** wurden <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-Spektren aufgenommen. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und

Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], in eckigen Klammern) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Aziridinimine **12c–e**, **13** und **15**; Daten Symmetrie-äquivalenter Protonen sind nur einmal aufgeführt; wenn nicht anders angegeben, sind die Signale Singulets

Verb.	CR <sup>1</sup>	CR <sup>2</sup>	$>\text{NMe}$	$=\text{NMe}$	[a]
<i>(E)-12c</i>	1.80		2.28	3.14	B
	2.19 (q) [0.3]		2.49	3.10 (t) [0.3]	C
<i>(E)-12d</i>	2.82 (m)	6.8–7.3	2.39 (d) [0.2]	3.13 (d) [0.3]	B
	3.09 (m)	6.8–7.2	2.59 (d) [0.2]	3.08 (d) [0.3]	C
<i>(Z)-12d</i>	3.02 (m)	6.8–7.3	2.31 (d) [0.3]	3.23 (d) [0.7]	B
	3.16 (m)	6.8–7.2	2.66 (d) [0.3]	3.19 (d) [0.7]	C
<i>(E)-12e</i>	1.41	6.9–7.5	2.34	3.16	B
<i>(Z)-12e</i>	1.51	6.9–7.5	2.24	3.22	B
$>\text{NPh}$					
<i>(E)-13</i>	1.10		6.7–7.5	3.17	B
	1.34		6.8–7.2	3.17	C
<i>(Z)-13</i>	1.12		6.7–7.5	3.32	B
	1.25		6.8–7.2	3.25	C
$>\text{NMe}$					
<i>(E)-15</i>	1.02		6.7–7.5	B	
	1.32		6.8–7.2	C	
<i>(Z)-15</i>	1.09		6.7–7.5	B	
	1.34		6.8–7.2	C	

[a] Lösungsmittel B:  $[\text{D}_6]$ Benzol; C:  $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan.

WM 400. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-Spektren oder  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektren (**19a, b**, **23**) gesichert. — IR: Perkin-Elmer 1420. — MS (70 eV): Finnigan MAT 8200. — Exakte Masse von **19a**: Finnigan MAT 90, Kalibrierung mit Perfluorkerosin.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: **11c–e**, **14** und **18a–c**<sup>[13]</sup>, **17a**<sup>[7]</sup> und **b**<sup>[14]</sup>. — *N*-Benzylidenmethanamin wurde durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifiziert ( $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan):  $\delta = 3.42$  (d,  $J = 1.7$  Hz, Me), 7.1–7.3 (Ph), 8.14 (q,  $J = 1.7$  Hz, CH) (Lit.<sup>[15]</sup>  $^1\text{H}$ -NMR in  $[\text{D}]$ Trichlormethan).

*N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin unter Verwendung von *tert*-Butylmethylether an Stelle von Benzol bei der azeotropen Destillation: In Anlehnung an Lit.<sup>[16]</sup> erhitzte man in einem 500-ml-Rundkolben mit 40-cm-Vigreux-Kolonne<sup>[17]</sup> und darauf gesetztem, gekühlten Wasserabscheider (Fa. O. Fritz, Hofheim a.T.) ein Gemisch aus 29.4 g (0.30 mol) Cyclohexanon, 28.4 g (0.39 mol) Pyrrolidin und 150 ml *tert*-Butylmethylether 4 h unter Rückfluß, wobei 5.5 ml Wasser abgeschieden wurden. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. unter Stickstoff (Badtemperatur 35°C) und das Produkt im Ölumpenvakuum unter guter Kühlung der Vorlage und erhielt 39.0 g (86%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 57–58°C/0.1 Torr [Lit.<sup>[16]</sup> 44.6 g (98%), Sdp. 76–77°C/0.5 Torr].

Photolyse der 5-Alkylidendihydropyrazole **11**, **14** und **18**: In einer für die Probenvorbereitung entwickelten Hochvakuum-Apparatur<sup>[18]</sup> kondensierte man das mit Lithium-tetrahydridoaluminat getrocknete und bei  $10^{-5}$  Torr mehrmals entgaste Lösungsmittel und

**11c–e**, **14** oder **18a–c** bei  $10^{-5}$  Torr an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, von dem nach dem Auftauen die gelbe Lösung in das angeschmolzene NMR-Probenrohr tropfte, das bei  $10^{-5}$  Torr zugeschmolzen wurde. Die auf 20°C thermostatisierte Lösung belichtete man mit einer fokussierten 500-W/2 der Firma Osram (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 280, WG 295, WG 305 oder WG 335 der Fa. Schott & Gen., Mainz) bis zum Verschwinden der gelben Farbe (Tab. 1). In Versuchen bei tiefer Temperatur kühlte man das NMR-Probenrohr in einer mit Methanol gefüllten 1-cm-Quarzküvette in einem Kupferblock. Dieser wurde von der Kühlflüssigkeit durchströmt und hing in einem Quarz-Dewar-Gefäß mit Suprasil-Quarz-Fenstern, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde. Die Temperatur in der Küvette wurde vor und nach der Belichtung gemessen. Man nahm  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei –40°C auf und bestimmte Verhältnisse aus der Höhe und den Integralen von Singulets.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Aziridinimine **12c–e**, **13**, **15** und **20c**; die *kursiv* gedruckten chemischen Verschiebungen von *N*-Methyl-Gruppen können vertauscht sein

Verb.	$\text{R}^1\text{R}^2\text{C}$	$\text{CMe}$	$>\text{NMe}$	$=\text{NMe}$	$\text{C}=\text{N}$	Ph	[a]		[b]
							quart. C	$\text{CH}$	
<i>(E)-12c</i>	33.0	—	41.2	41.7	151.3	—	—	—	B
	32.9	—	41.0	42.0	150.9	—	—	—	C
<i>(E)-12d</i>	48.2	—	39.3	40.9	152.4	—	—	—	B
	48.8	—	39.3	40.8	151.5	136.9	128.7	128.3	C
<i>(Z)-12d</i>	48.3	—	38.7	39.2	153.1	—	—	—	B
	48.3	—	38.5	39.4	152.5	136.5	128.5	128.1	C
<i>(E)-12e</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	127.9
	17.1	33.4	40.7	156.5	139.3	128.7	128.1	127.4	B
<i>(Z)-12e</i>	49.4	19.4	34.0	38.2	157.0	138.5	128.6	128.0	B
<i>(E)-13</i>	50.4	20.8	—	40.55	153.8	143.2	—	—	B
	50.3	21.2	—	40.54	153.3	143.5	—	—	C
<i>(Z)-13</i>	— <sup>[a]</sup>	20.7	—	— <sup>[a]</sup>	152.8	143.6	—	—	B
	48.7	21.0	—	40.45	152.6	144.2	—	—	C
<i>(E)-15</i>	47.2	20.2	32.8	—	159.8	—	—	—	B
	47.3	20.6	32.9	—	159.0	149.7	—	—	C
<i>(Z)-15</i>	42.6	19.7	32.0	—	—	—	—	—	B
	42.8	20.0	32.1	—	158.0	—	—	—	C
<i>20c</i> <sup>[c]</sup>	47.6	29.1	39.4	41.3	154.5	—	—	—	T

[a] Die Signale konnten in einigen Fällen nicht identifiziert werden, wenn sie von Lösungsmittel-Signalen überlagert wurden oder die Verbindung nur im Gemisch mit anderen Aziridiniminen oder deren Photoprodukten vorlag. — [b] Lösungsmittel B:  $[\text{D}_6]$ Benzol; C:  $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan; T:  $[\text{D}_8]$ Toluol. — [c] Bei –40°C gemessen; übrige Signale:  $\delta = 33.3$  ( $\text{CMe}_2$ ), 121.2 (=CH), 146.0 (=CHtBu).

Äquilibrierung *(E)-12d*  $\rightleftharpoons$  *(Z)-12d*: Im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr erwärmte man eine durch Belichten von **11d** hergestellte Lösung (Tab. 1) von *(E)*- und *(Z)-12d* (83:17) und **11d** {[(*E*)-*(Z)-12d*]/**11d** = 70:30} in  $[\text{D}_6]$ Benzol 1 h auf 40°C. Das Ver-

hältnis von (*E*)- und (*Z*)-**12d** betrug danach 75:25 ( $^1\text{H-NMR}$ ). Daneben waren 12% **16a** entstanden, und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte viele neue Signale im Bereich bei  $\delta = 2\text{--}4$ .

*Äquilibrierungen (*E*)-**13**  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-**13** und (*E*)-**15**  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-**15**:* Im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr erwärmte man eine durch Belichten von **14** bei  $-40^\circ\text{C}$  hergestellte Lösung (Tab. 1) von gleichen Mengen (*E*)- und (*Z*)-**13** (87:13) und (*E*)- und (*Z*)-**15** (81:19) in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  von  $-40^\circ\text{C}$  auf  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ . Nach 2 d bei  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  betrug das Verhältnis von (*E*)- und (*Z*)-**13** 85:15 und von (*E*)- und (*Z*)-**15** 78:22 ( $^1\text{H-NMR}$ ).

*Photochemische [2 + 1]-Cycloreversion der Aziridinimine **13** und **15**:* a) Man bestrahlte bei  $20^\circ\text{C}$  eine durch Photolyse von **14** hergestellte Lösung (Tab. 1) von gleichen Mengen (*E*)- und (*Z*)-**13** (85:15) und (*E*)- und (*Z*)-**15** (78:22) in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  mit Licht von  $\lambda > 295\text{ nm}$ . Nach 2.5 h waren 11% von (*E*)- und (*Z*)-**13** in **16a** und **17b** sowie 97% von (*E*)- und (*Z*)-**15** in **16b** und **17a** zerfallen ( $^1\text{H-NMR}$ ).

b) Bestrahlte man bei  $20^\circ\text{C}$  eine (gelbe) Lösung von **14** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  20 min mit Licht von  $\lambda > 280\text{ nm}$ , entfärbte sich die Lösung und enthielt danach 45% (*E*)- und (*Z*)-**13** (89:11), 29% (*E*)- und (*Z*)-**15** (83:17), 22% **16b** und **17a** sowie 4% **16a** und **17b**.

*Massenspektren von **19a**–**c** und **23**:* Man öffnete die zugeschmolzenen NMR-Probenrohre mit Lösungen von **19a**–**c** und **23** unter Argon, destillierte das Lösungsmittel bei  $20\text{--}25^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ Torr}$  und erhielt gelbe Öle.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (0.104 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **19a** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

Ringprotonen		an C-7		Substituent <sup>[a]</sup>		an C-10	
9-H <sub>A</sub>	9-H <sub>M</sub>	10-H <sub>X</sub>	CH <sub>α</sub> =CH <sub>β</sub> -C(H <sub>γ</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>δ</sub> =CH <sub>ε</sub> H <sub>η</sub>			
H <sub>A</sub>	3.317	-15.4	13.1	1.3			
H <sub>M</sub>	3.673		5.0	0.4			
H <sub>X</sub>		2.473			7.2	1.3	1.1
H <sub>α</sub>			5.608	11.5	1.4		
H <sub>β</sub>				5.670	6.5		
(H <sub>γ</sub> ) <sub>3</sub>					1.877		
H <sub>δ</sub>						5.691	17.3
H <sub>ε</sub>							10.5
H <sub>η</sub>							4.934

<sup>[a]</sup> Übrige Signale:  $\delta = 1.96, 2.55, 2.73$  (NMe).

Tab. 5. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (0.104 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **19b** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

Ringprotonen		an C-7		Substituent <sup>[a]</sup>		an C-10	
9-H <sub>A</sub>	9-H <sub>M</sub>	10-H <sub>X</sub>	CH <sub>α</sub> =CH <sub>β</sub> -C(H <sub>γ</sub> ) <sub>2</sub> -Me <sup>[b]</sup>	CH <sub>δ</sub> =CH <sub>ε</sub> -C(H <sub>η</sub> ) <sub>3</sub>			
H <sub>A</sub>	3.393	-15.4	13.1				
H <sub>M</sub>		3.741	5.0				
H <sub>X</sub>		2.573			7.4	0.9	0.8
H <sub>α</sub>			5.59 – 5.68				
H <sub>β</sub>				2.38 – 2.54			
(H <sub>γ</sub> ) <sub>2</sub>					5.406	15.4	1.5
H <sub>δ</sub>						5.284	6.2
H <sub>ε</sub>							1.471
(H <sub>η</sub> ) <sub>3</sub>							

<sup>[a]</sup> Übrige Signale:  $\delta = 2.03, 2.63, 2.80$  (NMe). – <sup>[b]</sup>  $\delta = 1.005$  ( $t, J = 7.5\text{ Hz}$ ).

Tab. 6. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (0.086 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **19c** in  $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$

Ringprotonen		an C-7		Substituent <sup>[a]</sup>		an C-10	
9-H <sub>A</sub>	9-H <sub>M</sub>	10-H <sub>X</sub>	CH <sub>α</sub> =CH <sub>β</sub> -C(H <sub>γ</sub> ) <sub>2</sub> -Bu <sup>[b]</sup>	CH <sub>δ</sub> =CH <sub>ε</sub> -Bu <sup>[c]</sup>			
H <sub>A</sub>	3.323	-15.4	12.7				
H <sub>M</sub>		3.560	5.0				
H <sub>X</sub>			2.570			7.1	1.1
H <sub>α</sub>				5.80 – 5.85			
H <sub>β</sub>					5.74 – 5.82		
(H <sub>γ</sub> ) <sub>2</sub>						2.20 – 2.40	
H <sub>δ</sub>							5.290
H <sub>ε</sub>							15.9
							5.465

<sup>[a]</sup> Übrige Signale:  $\delta = 2.24, 2.89, 2.98$  (NMe). – <sup>[b]</sup>  $\delta = 0.913$ . – <sup>[c]</sup>  $\delta = 0.968$ .

**19a:** MS:  $m/z$  (%) = 248 (20) [ $\text{M}^+$ ], 233 (13) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 219 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 205 (4), 192 (7) [ $\text{M} + 1 - \text{MeN}_3$ ], 176 (12), 150 (13), 138 (21) [ $\text{18a}^{+?}$ ], 135 (19), 109 (17), 82 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6$  Ber. 248.1749 Gef. 248.1750 (MS)

**19b:** MS:  $m/z$  (%) = 276 (4) [ $\text{M}^+$ ], 219 (1) [ $\text{M}^+ - \text{MeN}_3$ ], 193 (1), 190 (1), 178 (6), 165 (16), 152 (38) [ $\text{18b}^{+?}$ ], 123 (16), 114 (49), 95 (44), 58 (100).

**19c:** MS:  $m/z$  (%) = 360 (2) [ $\text{M}^+$ ], 303 (1) [ $\text{M}^+ - \text{MeN}_3, \text{M}^+ - t\text{Bu}$ ], 274 (1), 262 (2), 259 (3), 207 (18), 205 (7), 194 (16) [ $\text{18c}^{+?}$ ], 179 (20), 139 (29), 122 (22), 57 (100).

**23:** MS:  $m/z$  (%) = 248 (17) [ $\text{M}^+$ ], 233 (12) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 219 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 205 (4), 192 (6), 176 (15), 138 (13) [ $\text{18a}^{+?}$ ], 135 (14), 109 (14), 82 (100).

*(E,E)-N-[1-Methyl-3-(3,3-dimethyl-2-buten-1-yl)aziridin-2-ylidene]methanamin (20c):* Im entgasten, zugeschmolzenen NMR-Probenrohr wurde durch Bestrahen von **18c** bei  $-40^\circ\text{C}$  (Tab. 1) eine nahezu farblose Lösung von **18c** und **20c** (5:95) in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  erhalten, die bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$  tagelang unverändert blieb. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 0.87$  ( $t\text{Bu}$ ), 2.37, 3.22 (NMe), 2.38 (dd,  $J = 8.5$  und  $0.6\text{ Hz}$ , Ring-CH), 5.24 (dd,  $J = 15.7$  und  $8.5\text{ Hz}$ , =CH), 5.59 (dd,  $J = 15.7$  und  $0.6\text{ Hz}$ , =CH<sub>t</sub>Bu). – Erwärmte man die Lösung im Insert eines Bruker-AC-200-NMR-Spektrometers von  $-40$  auf  $28^\circ\text{C}$ , zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nach 50 min intensiv gelben Lösung neben wenig **19c** nur weniger als 3% **20c** an. Breite Signale deuteten auf undefinierte Zersetzung hin.

*Versuche zum Abfangen des Produkts **24c** der Isomerisierung von **20c**:* a) In der für die Probenvorbereitung entwickelten Hochvakuum-Apparatur<sup>[13]</sup> kondensierte man eine mit Lithium-tetrahydridoaluminat getrocknete und bei  $10^{-5}\text{ Torr}$  mehrmals entgaste Mischung aus 2,3-Dimethyl-2-buten/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  (4:1) und **18c** bei  $10^{-5}\text{ Torr}$  an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, von dem nach dem Aufstauen die gelbe Lösung in das angeschmolzene NMR-Probenrohr tropfte, das bei  $10^{-5}\text{ Torr}$  zugeschmolzen wurde. Durch Bestrahen der Lösung bei  $-40^\circ\text{C}$  mit Licht von  $\lambda > 305\text{ nm}$  erhielt man eine farblose Lösung von **20c**. Man erwärmte diese in 5 d von  $-40^\circ\text{C}$  auf  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ . In der dann intensiv gelben Lösung war **20c** nicht mehr vorhanden ( $^1\text{H-NMR}$ ). Breite Signale deuteten auf undefinierte Zersetzung hin.

b) Mit 2,3-Dihydrofuran an Stelle von 2,3-Dimethyl-2-buten erhielt man das gleiche Ergebnis.

Tab. 7. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (0.098 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **23** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

	an C-7	Substituent <sup>[a]</sup>	an C-10	
9-(H) <sub>2</sub>	$\text{CH}_\alpha=\text{CH}_\beta$	$\text{C}(\text{H}_\gamma)_3$	$\text{CH}_\delta=\text{C}(\text{H}_\epsilon)_3$	
(H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	4.106	1.0		1.5 1.0
H <sub>α</sub>	5.629	11.5	1.7	
H <sub>β</sub>		5.739	6.9	
(H <sub>γ</sub> ) <sub>3</sub>		1.995		
H <sub>δ</sub>			5.718 7.1	
(H <sub>ε</sub> ) <sub>3</sub>				1.453

[a] Übrige Signale:  $\delta = 2.70$  [N(1)Me und N(4)Me], 2.04 [N(6)Me].

Tab. 8. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Lösungen der spirocyclischen Tetrahydropyrimidine **19** und **23** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ; Verschiebungen von *tert*-Butyl-Gruppen sind in der Reihenfolge quartäres Kohlenstoff-Atom, Methyl-Kohlenstoff-Atom angegeben; *kursiv* gedruckte Werte können vertauscht sein; zum Vergleich sind die Daten des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **22**<sup>[8]</sup> aufgeführt

Verb.	an C-7	Substituent	an C-10	
C-5	C-7	C-9	C-10	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ NMe
<b>19a</b> (R = H)	92.9 154.3 48.3	43.6 124.7	<i>133.0</i> 15.1	<i>135.1</i> 116.5
				30.5
				31.9
				33.3
<b>19b</b> (R = Me)	93.2 154.3 49.1	43.0 123.4 140.1	22.7 14.0	127.9 127.5 18.2
				30.6
				32.1
				33.4
<b>19c</b> (R = tBu)	93.2 154.4 48.9	42.7 125.4 135.4	42.5 31.2	121.4 143.9 33.1
			29.60	30.6
				29.62
				32.1
				33.3
		$\text{CH}_2-\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3$	
<b>22</b>	94.2 156.6 44.8	46.5 44.9	31.5 30.4	33.0 28.6
				30.9
				31.1
				34.4
		$\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$	$=\text{CH}-\text{Me}$	
<b>23</b>	94.0 155.4 45.7	132.2	<i>123.8</i> 134.4	15.3
			<i>124.7</i>	12.8
				31.3
				31.9

c) In das NMR-Probenrohr der Hochvakuumapparatur<sup>[13]</sup> gab man frisch destilliertes *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin und kondensierte das Lösungsmittel ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) und **18c** an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger. Man verfuhr weiter wie unter a) beschrieben und erhielt das gleiche Ergebnis.

*Isomerisierung 19a → 23:* Im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr ließ man eine Lösung von **19a** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  90 d bei

20–25°C stehen. Man erhielt eine Lösung von **19a** und **23** (3:97,  $^1\text{H}$ -NMR).

<sup>[1]</sup> Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. Quast, A. Fuß, A. Heublein, H. Jakobi, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2545–2554. – Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von T. Hergenröther, Univ. Würzburg, 1992.

<sup>[2]</sup> R. J. Busby, M. V. Jesudason, M. D. Pollard, K. F. Shubaibar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2647–2654.

<sup>[3]</sup> H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2761–2778.

<sup>[4]</sup> H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 526–540.

<sup>[5]</sup> H. Quast, A. Fuß, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2164–2185.

<sup>[6]</sup> Die Photolyse von Tetrazolonen und Iminotetrazolen mit Alkyl-Substituenten ergibt Diaziridinone und Diaziridinimine: H. Quast, L. Bieber, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3253–3272; H. Quast, U. Nahr, *ibid.* **1983**, *116*, 3427–3437.

<sup>[7]</sup> H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2117–2120.

<sup>[8]</sup> H. Quast, L. Bieber, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1739–1747.

<sup>[9]</sup> P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppek, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1213–1217; T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida, M. Kawanisi, *Chem. Lett.* **1974**, 185–186; B. Carboni, F. Tonnard, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 525–530.

<sup>[10]</sup> Diels-Alder-Reaktionen von 1,3-Diazabutadienen: D. L. Boger, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 2869–2939.

<sup>[11]</sup> J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York, 1981, S. 186; Z. Goldschmidt, B. Gammer, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 229–267; P. A. Parziale, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4595–4606.

<sup>[12]</sup> A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1987.

<sup>[13]</sup> H. Quast, T. Hergenröther, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 581–590.

<sup>[14]</sup> D. R. Eaton, J. P. K. Tong, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 740–744.

<sup>[15]</sup> G. A. Olah, P. Kreienbühl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4756–4759.

<sup>[16]</sup> R. B. Woodward, I. J. Pachter, M. L. Scheinbaum, *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 1014–1015.

<sup>[17]</sup> Eine Kolonne ist zweckmäßig, da *tert*-Butylmethylether bei 55.2°C/760 Torr, sein Azeotrop mit 4% Wasser bei 52.6°C/760 Torr siedet: T. W. Evans, K. R. Edlund, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 1186–1188; M. Lecat, *Tables Azeotropiques*, 2. Aufl., Brüssel, **1949**, S. 350, 355.

[65/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**11a:** 54986-15-1 / **11b:** 54986-16-2 / **11c:** 139688-67-8 / **11d:** 139688-68-9 / **11e:** 139688-73-6 / **(E)-12a:** 54986-26-4 / **(Z)-12a:** 54986-25-3 / **(E)-12b:** 27270-91-3 / **(Z)-12b:** 27270-90-2 / **(E)-12c:** 140111-24-6 / **(E)-12d:** 140111-25-7 / **(Z)-12d:** 140111-26-8 / **(E)-12e:** 140111-27-9 / **(Z)-12e:** 140111-28-0 / **(E)-13:** 88998-91-8 / **(Z)-13:** 88998-95-2 / **14:** 139688-74-7 / **(E)-15:** 140111-29-1 / **(Z)-15:** 140111-30-4 / **18a:** 139688-69-0 / **18b:** 140111-31-5 / **18c:** 140111-32-6 / **19a:** 140111-33-7 / **19b:** 140111-34-8 / **19c:** 140111-35-9 / **20c:** 140111-36-0 / **22:** 126134-31-4 / **23:** 140111-37-1