

Thermolyse von 1,2,3,4,6,7,8-Heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dienen, [3 + 2]-Cycloaddukten von Aziden an 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1*H*-tetrazole^[1]

Helmut Quast*, Jürgen Balthasar, Thomas Hergenröther und Dieter Regnat

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

Eingegangen am 6. Mai 1992

Key Words: Cycloaddition, 1,3-dipolar / [3 + 2] Cycloaddition and [3 + 2] cycloreversion, equilibrium by / [2 + 1] Cycloreversion / Thermolysis / Spiro[4.4]nona-2,7-dienes, 1,2,3,4,6,7,8-heptaaza- / 1*H*-Tetrazoles, 5-alkylidene-4,5-dihydro- / 1*H*-1,2,3-Triazoles, 4,5-dihydro-5-imino- / Aziridines, imino- / 1,2,3,4-Tetrazines, 5-imino-1,4,5,6-tetrahydro-

Thermolysis of 1,2,3,4,6,7,8-Heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dienes, [3 + 2] Cycloadducts of Azides and 5-Alkylidene-4,5-dihydro-1*H*-tetrazoles^[1]

On thermolysis of the title compounds at 20–150°C, three modes of ring cleavage are observed, viz. [3 + 2] cycloreversion of the triazole (path A) or the tetrazole ring (path B) to azide **2** and the corresponding dipolarophile, or extrusion of molecular nitrogen from the triazole ring with concomitant 1,2 shift of a nitrogen atom of afford an iminotetrahydrotetrazine **31** (path C). An equilibrium between [3 + 2] cycloaddition and cycloreversion (path A) is established starting from the heptaazaspiro[4.4]nonadienes **4**. Irreversible [3 + 2] cycloreversion of the tetrazole ring (path B) is observed on thermolysis of **6**, yielding azide **2** and iminodihydrotriazoles **7**. Path A and B compete in the thermolysis of **6e** affording, besides methyl azide (**2a**), **5c** and **7e**. Because path A is reversible, the former disappears again while the latter extrudes molecular nitrogen

to yield the iminoaziridines (*E*)- and (*Z*)-**12** which decompose to the imine **13** and methyl isocyanide (**14**). Competition between path A and B is also observed on thermolysis of **15** and, probably, the diphenyl compound **21** as well. The latter affords a complex mixture comprising the iminodihydrotriazole **16**, the iminoaziridines **18** and **23**, the [2 + 1] cycloreversion products **14** and **19** of **18**, and the 2-aminoindole **26** which is formed by isomerization of **18** and/or **23**. None of the [3 + 2] cycloreversion reactions, but only extrusion of molecular nitrogen and formation of **31** (path C) are observed on thermolysis of the nitrophenyl spirocycles **29**. The course of the thermolyses is mainly governed by the size and the electronic character of the substituent that stems from the azide used in the formation of the title compounds.

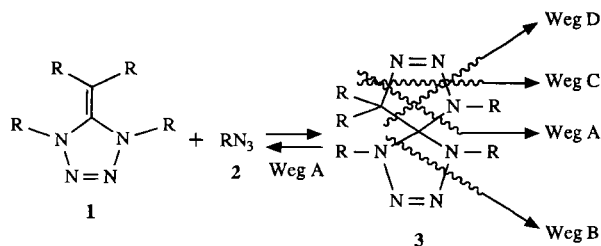
5-Alkylidendihydrotetrazole **1** sind extrem Elektronenreiche Alkene^[2] und daher in der Lage, selbst mit Alkylaziden **2**, von denen bisher keine HOMO(Dipol)–LUMO-(Dipolarophil)-kontrollierten 1,3-Dipolaren Cycloadditionen bekannt waren, [3 + 2]-Cycloaddukte zu bilden^[3,4]. Solche Heptaazaspiro[4.4]nonadiene **3** können bei höherer Temperatur auf verschiedenen Wegen wieder zerfallen^[5]. Diese hängen hauptsächlich von der Natur des eingesetzten Azids ab. [3 + 2]-Cycloreversionen des Dihydro-1,2,3-triazol-Rings ergeben entweder wieder die Ausgangsverbindungen^[4] (Weg A) oder ein Diazoalkan und ein 5-Iminodihydrotetrazol^[6] (Weg D), [3 + 2]-Cycloreversion des Dihydrotetrazol-Rings ergibt Azide und Iminodihydrotriazole^[7] (Weg B). Die Extrusion von molekularem Stickstoff aus dem Heptaazaspiro[4.4]nonadien **3** (Weg C) ist von einer 1,2-Verschiebung eines Stickstoff-Atoms unter Ring-Er-

weiterung begleitet und führt zu 5-Iminotetrahydrotetrazinen^[8]. Wir haben die Thermolyse einiger Spiro-Cyclen **3** untersucht, um den Zusammenhang zwischen Substitutionsmuster und der Bedeutung der einzelnen Zerfallswege zu prüfen, worüber wir hier berichten.

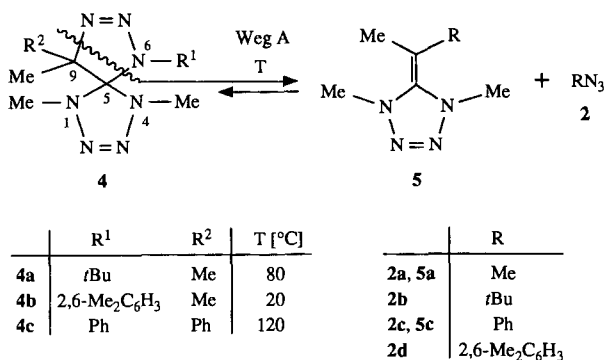
Gleichgewicht von 1,3-Dipolarer Cycloaddition und [3 + 2]-Cycloreversion des Dihydrotriazol-Rings (Weg A)

Lösungen der Heptaazaspiro[4.4]nonadiene vom Typ **4** in entgastem [D₆]Benzol wurden in zugeschmolzenen NMR-Probenrohren erhitzt. Die Umsetzungen verfolgte man durch ¹H- (Tab. 3) und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Tab. 4), die auch in erster Linie der Identifizierung der Produkte dienten. Die Bedingungen der Äquilibrierungs- und Thermolyse-Versuche und ihre Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Spiro-Cyclen **4** und den Produkten ihrer [3 + 2]-Cycloreversion, Azid **2** und Alkylidendihydrotetrazol **5**, läßt sich beim Erwärmen der bei tiefer Temperatur farblosen Lösungen an der gelben Farbe beobachten, die von den Alkylidendihydrotetrazolen **5** herrührt und beim Abkühlen wieder weitgehend verschwindet. Die Temperaturen, bei denen eine sichtbare Äquilibrierung eintritt, hängen hauptsächlich von



den Substituenten am Stickstoff-Atom N-6 des Dihydrotriazol-Rings ab. Die *N*-*tert*-Butyl-Verbindung **4a** bildet erst bei 70–80°C größere Mengen *tert*-Butylazid (**2b**) und Alkylidendihiydrotetrazol **5a** (Tab. 1). So beträgt der Gleichgewichtsanteil von **2b** und **5a** in einer 0.3 M Lösung von **4a** bei 70°C 25%. Die Äquilibration $4b \rightleftharpoons 2d + 5a$ führt bereits bei tieferer Temperatur zu nennenswerten Mengen der Cycloreversions-Produkte. Im Falle der 6,9-Diphenyl-Verbindung **4c** werden ähnliche Gleichgewichtsanteile an **2c** und **5c** erst bei 120°C erreicht.



Tab. 1. Bedingungen und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Äquilibration $4 \rightleftharpoons 2 + 5$ und der Thermolyse einiger Heptaazaspiro[4.4]nonadiene **6**, **15** und **21** in [D₆]Benzol sowie von **29** in [D₂]Dichlormethan

[3 + 2]-Cycloreversion nach Weg A				4 : 5	
Verb.	Temp. [°C]	Konz. [4] + [5] [mol l ⁻¹]		im Gleichgewicht	
4a	70 ^[a]	0.3		75	25
4b	22 ^[a]	0.2		86	14
	27 ^[a]	0.2		81	19
	32 ^[a]	0.2		75	25
	37 ^[a]	0.2		68	32
	42 ^[a]	0.2		60	40
4c	25 ^[a]			98	2
	120 ^[b]			70	30

[3 + 2]-Cycloreversion nach den Wegen A und B				Produkte ^[c]	
Verb.	Dauer [h]	Umsatz [%]			
6a ^[7]	130	7	87 ^[d]	2a, 7a	
6b	80	1	93	2c, 7a	
6c	130	5	97	8	
6d	150	4	56	2a, 9	
21	100	6	> 98	(14, 19) : 26 = 53 : 47 (Abb. 2)	

Extrusion von molekularem Stickstoff unter Ring-Erweiterung (Weg C)					
Verb.	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz [%]		
29a	60	8	quant.	31a	
29b	80	20	quant.	31b	

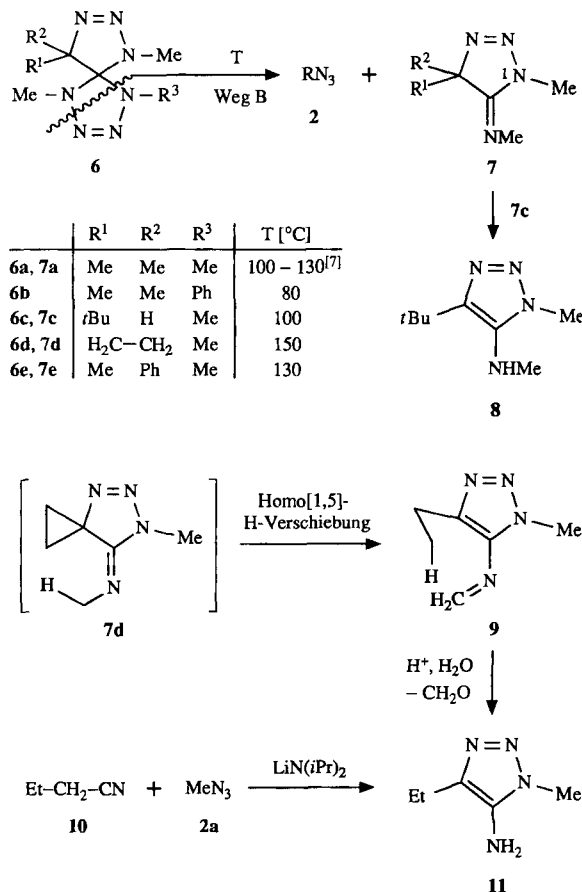
^[a] Das ¹H-NMR-Spektrum wurde bei dieser Temperatur gemessen. — ^[b] Nach 1 h bei 120°C; das ¹H-NMR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur gemessen. — ^[c] Die Ausbeute an identifizierten Produkten war stets quantitativ; nur bei der Thermolyse von **6c** (ca. 35%), **6d** (ca. 10%) und **15** (ca. 30%) entstanden unbekannte Produkte. — ^[d] Isolierte Ausbeute.

Während die aus **4a** und **c** erhaltenen Gleichgewichtsmischungen bei 70°C beziehungsweise 120°C noch unverändert bleiben und erst bei noch höheren Temperaturen andere, nur zum Teil identifizierte Zersetzungsprodukte entstehen, beobachtet man im Falle von **4b** bereits ab ca. 50°C ähnliche, nicht näher untersuchte Zerfallsprozesse. Nach zwei Stunden bei 130°C kann man in der Lösung von **4c** $\rightleftharpoons 2c + 5c$ geringe Mengen (maximal 5%) der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**12** und ihrer Zerfallsprodukte **13** und **14** (siehe unten) nachweisen.

Heptaazaspiro[4.4]nonadiene **4**, die am Stickstoff-Atom N-6 des Dihydrotriazol-Rings einen großen Substituenten tragen (**4a** und **b**), äquilibrieren also bereits bei relativ niedriger Temperatur mit Azid **2** und Alkylidendihiydrotetrazol **5**. Wenn am Dihydrotriazol-Ring zwei Phenyl-Gruppen stehen wie bei **4c**, stellt sich das Gleichgewicht bei höherer Temperatur ein. Mit nur *einem* Phenyl-Rest am Dihydro-1,2,3-triazol-Ring (**6e** und **15**) beobachtet man nebeneinander [3 + 2]-Cycloeliminierung von Azid aus *beiden* Azol-Ringen (Weg A und B, siehe unten).

[3 + 2]-Cycloreversion des Dihydrotetrazol-Rings (Weg B)

Die [3 + 2]-Cycloaddukte **6a–d** von Methylazid (**2a**) und Neopentylazid an 5-Alkylidendihiydrotetrazole spalten bei höherer Temperatur Azid nur aus dem Dihydrotetrazol-Ring ab (Weg B), wodurch Iminodihydro-1,2,3-triazole **7** entstehen, die man bisher nur auf diese Weise erhält^[7]. Von



diesen können aber nur **7a** und die analoge 1-Neopentyl-Verbindung in reiner Form isoliert werden. Denn **7c** stabilisiert sich unter den Bildungsbedingungen durch Protonen-Wanderung zum Amino-1,2,3-triazol **8**. Auch das spirocyclische Iminodihydro-1,2,3-triazol **7d** läßt sich bei 150°C, der Temperatur, die für die Thermolyse von **6d** notwendig ist, nicht beobachten. Statt dessen erhält man das 5-Methylenamino-1,2,3-triazol **9**, dessen Struktur durch NMR-Spektren und die Hydrolyse in Formaldehyd und das 5-Amino-1,2,3-triazol **11** aufgeklärt wird, das zum Vergleich nach einer in anderen Fällen bereits bewährten Methode^[3] aus lithiiertem Butannitril (**10**) und Methylazid (**2a**) hergestellt wurde. Das 5-Methylenamino-1,2,3-triazol **9** entsteht offenbar durch eine Homo-[1,5]-H-Verschiebung^[9,10] aus dem spirocyclischen Iminodihydrotriazol **7d**.

Die Thermolyse des Heptaazaspiro[4.4]nonadiens **6e** nimmt einen komplizierteren Verlauf (Abb. 1). Neben die irreversible [3 + 2]-Cycloeliminiierung von Methylazid (**2a**) aus dem Dihydrotriazol-Ring (\rightarrow **7e**, Weg B) tritt nämlich zu Beginn die reversible Abspaltung von Methylazid (**2a**) aus dem Dihydrotriazol-Ring (\rightarrow **5c**, Weg A). Diese führt offenbar zu einem Gleichgewicht, in dem mit zunehmender Konzentration von Methylazid (**2a**) (infolge des Zerfalls nach Weg B) die Ausgangsverbindung **6e** mehr und mehr dominiert, die schließlich vollständig nach Weg B zerfällt. Außer den primären Zerfallsprodukten **5c** und **7e** beobachtet man noch geringe Mengen der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**12**, die sich im Laufe der Umsetzung nur wenig ändern, und zunehmende Mengen ihrer [2 + 1]-Cycloreversions-Produkte Imin **13** und Methylisocyanid (**14**). Die diastereomeren Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**12** wurden durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen identifiziert, die man durch Photolyse von **5c** hergestellt hatte^[10]. Das Imin **13** liegt fast ausschließlich in der wiedergegebenen (*E*)-Konfiguration vor^[11] und ist ebenso wie Methylisocyanid (**14**) NMR-spektroskopisch sicher zu identifizieren. Die Zeit-Umsatz-Kurven (Abb. 1) zeigen, daß die Produkte **12**–**14**

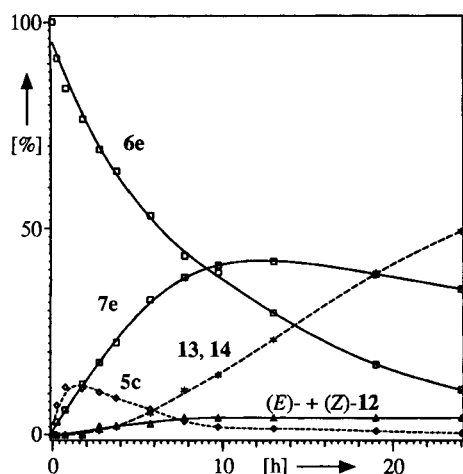
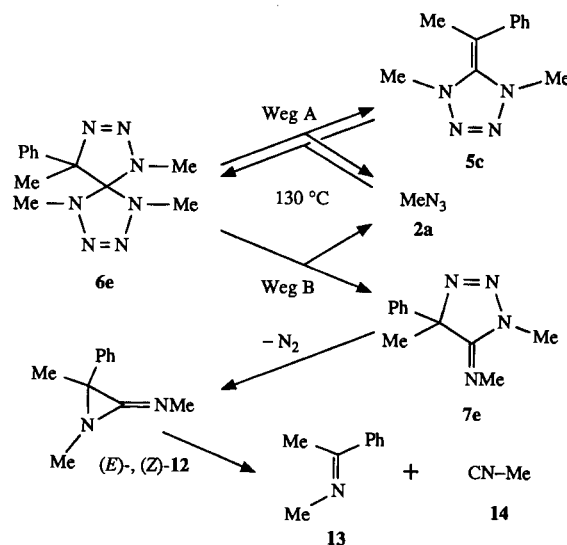


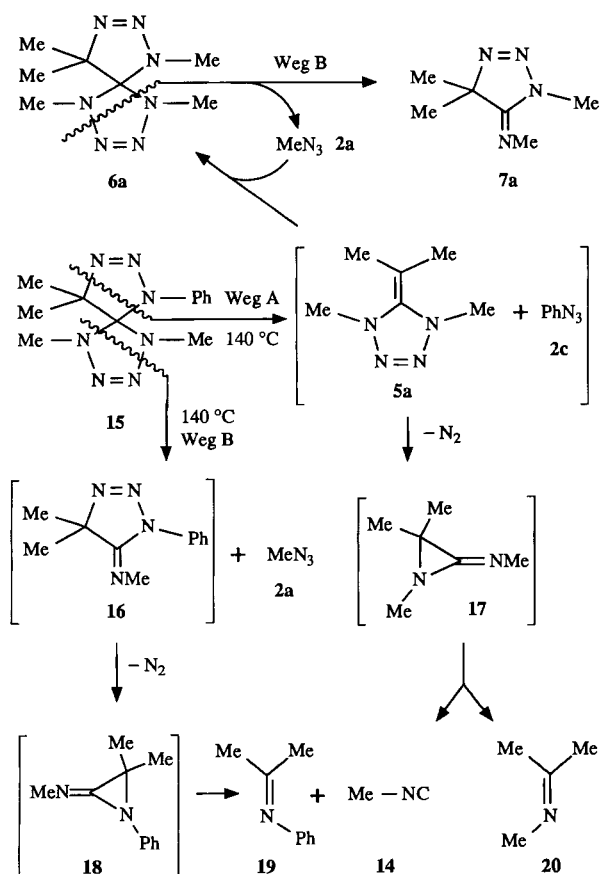
Abb. 1. Relative Anteile des Alkyldihydrotriazols **5c**, des Imino-1,2,3-triazols **7e**, der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**12** und deren [2 + 1]-Cycloreversions-Produkte Imin **13** und Methylisocyanid (**14**) bei der Thermolyse der Spiro-Verbindung **6e** in $[D_6]$ Benzol bei 130°C

offenbar nicht aus **5c**, sondern durch thermische Extrusion von molekularem Stickstoff aus dem Iminodihydrotriazol **7e** gebildet werden. Der Vergleich von **7a**, das bei 130°C völlig stabil ist^[7], und **7e** zeigt, daß die Phenyl-Gruppe von **7e** die Stickstoff-Extrusion beschleunigt.



Der Spiro-Cyclus **15** mit einer Phenyl-Gruppe am Stickstoff-Atom N-6 des 1,2,3-Triazol-Rings zersetzt sich erst merklich bei 140°C. Durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Verbindungen konnten unter den Zersetzungsprodukten das Heptaazaspiro[4.4]nonadien **6a**, das Iminodihydrotriazol **7a**^[7], Methyl- (**2a**) und Phenylazid (**2c**), Methylisocyanid (**14**) sowie die Imine **19** und **20** identifiziert werden. Daneben beobachtete man im 1H -NMR-Spektrum noch Signale, die von keiner der in dieser Arbeit oder früher^[12] beschriebenen Verbindungen stammen. Methylisocyanid (**14**) und die Imine **19** und **20** sind als Produkte der [2 + 1]-Cycloreversion der Aziridinimine **17** und **18** zu betrachten, die aber bei 140°C nicht beobachtet werden können. Diese entstehen aus dem Alkyldihydrotriazol **5a**, das bereits ab 100°C in Aziridinimin **17** und Stickstoff zerfällt^[12], und aus dem ebenfalls instabilen Iminodihydro-1,2,3-triazol **16** (\rightarrow **18** + N_2), das auf Weg B aus **15** gebildet wird. Das Auftreten der *N*-Methyl-Verbindungen **6a** und **7a** beweist, daß **15** auch nach Weg A in Phenylazid (**2c**) und **5a** zerfällt, das Methylazid (**2a**) zu **6a** addieren kann. Ein Teil davon regeneriert Methylazid (**2a**) durch Zerfall nach Weg B und bildet das stabile Iminodihydrotriazol **7a**.

Die Zeit-Umsatz-Kurven der Thermolyse des 1,6-Diphenyl-heptaazaspiro[4.4]nonadiens **21** bei 100°C zeigt Abb. 2. Als erstes Produkt entsteht eine Verbindung, deren maximaler Anteil von 1–2% bereits nach fünf Minuten erreicht ist und während der gesamten Dauer des Erhitzens annähernd konstant bleibt. Gegen Ende verschwindet die Verbindung wieder vollständig. Sie zeigt im 1H -NMR-Spektrum Singulets bei $\delta = 1.17$ und $\delta = 3.07$ im Verhältnis 2:1. Daher und auf Grund des Zeitpunkts ihres Erscheinens nehmen wir an, daß es sich dabei um das Iminotriazol **16** handelt, das etwa so schnell zerfällt, wie es gebildet wird. Neben



16 erwartet man Phenylazid (**2c**), das aber sowohl auf Weg A (neben dem Isopropylidendihydrotetrazol **22**) als auch auf Weg B entstehen kann. Es wurde zwar ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert, doch konnte eine Zeit-Umsatz-Kurve wegen Überlagerungen seiner NMR-Signale mit denen anderer Produkte nicht aufgestellt werden. Obschon **22** nicht gefunden wurde, läßt sich sein Auftreten als instabile Zwi-

schensstufe nicht ausschließen. Als Zwischenprodukte beobachtet man neben **16** die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**18** sowie (*E*)- und (*Z*)-**23**, von denen die jeweilige Summe aus (*E*)- und (*Z*)-Diastereomer in Abb. 2 gegen die Zeit aufgetragen ist. Mit einer Induktionsperiode bilden sich die Zersfallsprodukte von (*E*)- und (*Z*)-**18**, nämlich Methylisocyanid (**14**) und das Imin **19**, und ein weiteres Produkt, dessen 2-Methylaminoindol-Struktur **26** durch Vergleich mit der authentischen Verbindung bewiesen wurde. Diese erhielt man aus dem 2-Chlorindol **25** und Methylamin bei höherer Temperatur. Die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**18** sowie (*E*)- und (*Z*)-**23** wurden ebenfalls durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert, die durch Photolyse des Isopropylidendihydrotetrazols **22** mit Licht von $\lambda > 335$ nm hergestellt worden waren^[10].

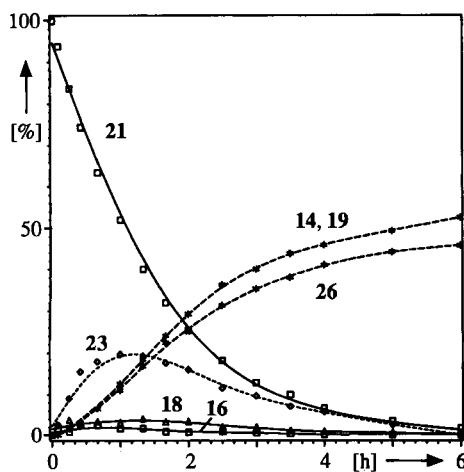
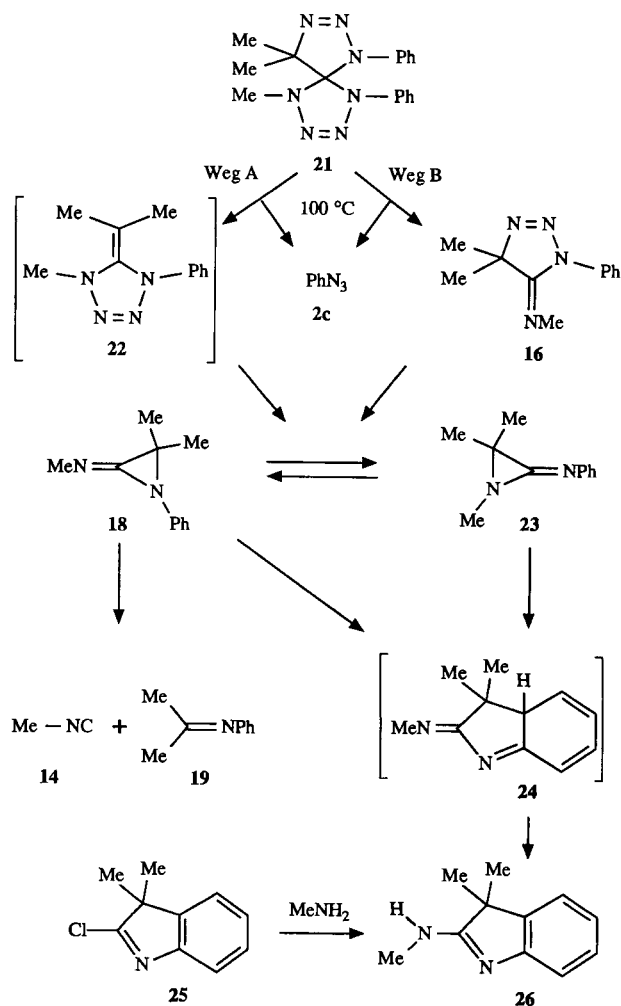


Abb. 2. Relative Anteile an Iminodihydrotriazol **16**, der Aziridinimine (*E*)- + (*Z*)-**18** und (*E*)- + (*Z*)-**23**, der Zersfallsprodukte von **18**, Methylisocyanid (**14**) und Imin **19**, sowie des 2-Methylamino-3*H*-indols **26** bei der Thermolyse der Spiro-Verbindung **21** in [**D**₆]-Benzol bei 100 °C

Um nähere Einblicke in das komplexe Geschehen bei der Thermolyse von **21** zu gewinnen und, insbesondere, die Herkunft des 2-Methylaminoindols **26** zu klären, untersuchten wir die Thermolyse eines Gemischs der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**18**. Die Zeit-Umsatz-Kurven sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die Lösung von (*E*)- und (*Z*)-**18** war durch selektive Photolyse von (*E*)- und (*Z*)-**23** im Gemisch der beiden Diastereomerenpaare **18** und **23** erhalten worden. Die für

die Thermolyse verwendete Lösung enthielt daher neben geringen Mengen **14**, **19** und **23** 50% der [2 + 1]-Cycloreversions-Produkte von **23**, nämlich Imin **20** und Phenylisocyanid (**27**), die sich aber bei 90°C nicht veränderten.

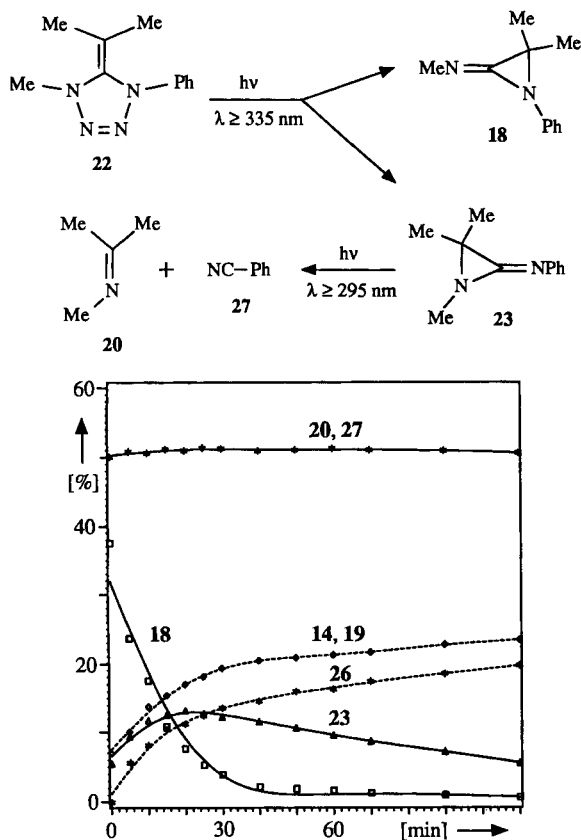


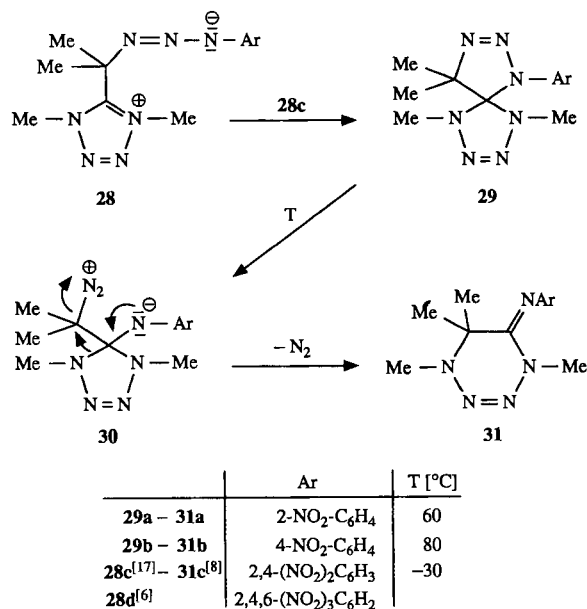
Abb. 3. Bildung der Aziridinimine (*E*)- + (*Z*)-**23**, der Zerfallsprodukte von **18**, Methylisocyanid (**14**) und Imin **19** sowie des 2-Methylamino-3*H*-indols **26** beim Erhitzen eines Gemischs der Aziridinimine (*E*)- + (*Z*)-**18** in $[D_6]$ Benzol bei 90°C; die verwendete Lösung war durch selektive Photolyse von **23** hergestellt worden und enthielt zu Beginn Imin **20** und Phenylisocyanid (**27**) sowie bereits etwas Methylisocyanid (**14**) und Imin **19**.

Die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**18** zerfallen bei 90°C teilweise in einer [2 + 1]-Cycloreversion in Methylisocyanid (**14**) und Imin **19**. Daneben tritt Valenzisomerisierung zu den Aziridiniminen (*E*)- und (*Z*)-**23** ein. Der Anteil von (*E*)- und (*Z*)-**23** nimmt langsam wieder ab, aber *nicht* durch [2 + 1]-Cycloreversion in **20** und **27**, deren Menge unverändert bleibt. Außerdem fehlen diese beiden Produkte auch bei der Thermolyse von **21**, obschon (*E*)- und (*Z*)-**23** auftauchen und wieder verschwinden. Daraus folgt, daß die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**23** entweder nur an einem Sackgassen-Gleichgewicht $18 \rightleftharpoons 23$ beteiligt sind und **26** aus **18** entsteht, oder daß (*E*)- und (*Z*)-**23** Zwischenstufen (neben **18**?) auf dem Weg zu dem 2-Methylaminoindol **26** sind. Die vorliegenden Ergebnisse erlauben keine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten. Für die Valenzisomerisierung $18 \rightleftharpoons 23$ gibt es in der Methylencyclopropan-Reihe keine analoge Reaktion, denn 3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-methylencyclopropan lagert sich bei 100°C in 2-Phenyl-1-isopropylidencyclopropan um^[13].

Vorstufe von **26** dürfte zweifellos das 2,3-Dihydro-3*aH*-indol **24** sein, das sich unter den Reaktionsbedingungen sofort durch [1,5]-H-Verschiebung stabilisiert. Die Umlagerung $18 \rightarrow 24$ wäre formal eine [1,3]-sigmatrope Verschiebung, die Umlagerung $23 \rightarrow 24$ eine [1,5]-sigmatrope Verschiebung. Analoge thermische Isomerisierungen kennt man von 1-Methylen-2-phenylcyclopropanen, die sich in Inden-Derivate umlagern^[14], und von 1,3,3-Triphenylaziridinon, das als Zwischenstufe der Base-induzierten Umlagerung von α -Chlordiphenylacetanilid in 3,3-Diphenylindolon postuliert wird^[15]. Das dem Imin **16** entsprechende Keton soll durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan an Phenylisocyanat entstehen und unter Abspaltung von molekularem Stickstoff das **24** entsprechende Keton ergeben, das sich durch Wasserstoff-Wanderung in 3,3-Dimethylindolon umlagert^[16]. Allerdings könnten Phenylisocyanat und 2-Diazopropan auch zu einem hypothetischen Zwitter-Ion reagieren^[6], aus dem unmittelbar das **24** entsprechende Keton entstehen kann.

Extrusion von molekularem Stickstoff aus dem Dihydrotriazol-Ring und 1,2-Verschiebung eines Stickstoff-Atoms unter Ring-Erweiterung (Weg C)

Bei der Umsetzung der 5-Alkylidendihydropotetrazole mit elektrophilen Aziden wie Sulfonyl- und Phosphorylaziden erhält man meistens sofort Iminotetrahydrotetrazine vom Typ **31**, ohne daß Zwischenstufen nachweisbar wären^[8]. Manchmal lassen sich Zwitter-Ionen vom Typ **28** isolieren, die bei höherer Temperatur unter Abspaltung von molekularem Stickstoff und unter 1,2-Verschiebung eines Stickstoff-Atoms Iminotetrahydrotetrazine, zum Beispiel **31c**^[6], ergeben. Heptaazaspiro[4.4]nonadiene **29**, zum Beispiel **29c**, wurden dabei als Zwischenstufen postuliert aber bisher nicht nachgewiesen.



Wir fanden nun, daß auch *isolierte* Heptaazaspiro[4.4]nonadiene unter Extrusion von molekularem Stickstoff und 1,2-Verschiebung eines Stickstoff-Atoms Iminotetrahydro-

tetrazine **31** ergeben können, nämlich dann, wenn eine Nitro-Gruppe in *ortho*- oder *para*-Stellung des Phenyl-Rings von **29** steht. Durch Erhitzen von Lösungen der Spirocyclen **29** in Dichlormethan auf 60–80 °C erhielt man neben Stickstoff quantitativ die Iminotetrahydrotetrazine **31** (Weg C), von denen **31a** als gelbes Öl, **31b** als gelbe Kristalle mit hoher Ausbeute isoliert wurde. Beide waren stereochemisch einheitlich. Wir schreiben ihnen die (Z)-Konfiguration zu, da die 2,4-Dinitrophenyl-Verbindung **31c** ebenfalls die (Z)-Konfiguration besitzt^[8]. Produkte von [3 + 2]-Cycloreversionen nach Weg A oder B waren NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Der Zerfall von **29a** in Stickstoff und **31a** trat in [D₃]Acetonitril langsam schon bei Raumtemperatur ein, in [D₆]Benzol erst bei 70 °C.

Diskussion

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Thermolyse der Titelverbindungen entscheidend von den Substituenten beeinflusst wird. In der Tat werden bis auf die Spaltung in Diazoalkan und Iminotetrazol (Weg D) alle drei eingangs skizzierten Wege A–C beschritten. In einigen Fällen laufen zwei [3 + 2]-Cycloreversionen nebeneinander ab (Weg A und B). Da die eine (Weg A) aber reversibel ist, die andere (Weg B) dagegen nicht, entstehen letzten Endes nur deren Produkte.

Besonders aufschlußreich sind die Ergebnisse der Umsetzungen des Isopropylidendihydrotetrazols **5a** mit Arylaziden von unterschiedlichem Platzbedarf und elektronischem Charakter (Tab. 2). Das relativ sperrige und elektronenreiche 2,6-Dimethylphenylazid (**2d**) führt bei 10–40 °C zu einem Gleichgewicht von [3 + 2]-Cycloaddition und Cycloreversion, nur bei tiefer Temperatur kristallisiert das farblose [3 + 2]-Cycloaddukt **4b** aus. Dagegen ist das aus Phenylazid (**2c**) gebildete [3 + 2]-Cycloaddukt **15** bis ca. 130 °C stabil und zerfällt erst bei 140 °C sowohl in Umkehrung seiner Bildung, also reversibel, als auch irreversibel durch [3 + 2]-Cycloreversion in Methylazid (**2a**) und Iminodihydrotriazol **16**. Einführung einer Nitro-Gruppe ändert das Geschehen. Zwar entstehen wie üblich die [3 + 2]-Cycloaddukte **29a** und **b**, doch diese zerfallen thermisch in ganz anderer Weise als die Cycloaddukte weniger elektrophiler Azide: Die zweistufige Eliminierung von molekularem Stickstoff aus dem Dihydrotriazol-Ring wird ermöglicht durch Stabilisierung des (hypothetischen) Zwitter-Ions **30** und führt unter 1,2-Verschiebung eines Stickstoff-Atoms zu Iminotetrahydrotetrazinen **31**. Eine zweite Nitro-Gruppe im Arylazid verändert das Ergebnis wiederum eindrucksvoll. Nur unterhalb –30 °C läßt sich eine Zwischenstufe der 1,3-Dipolaren Cycloaddition, nämlich das Zwitter-Ion **28c**, beobachten^[17]. Bei höherer Temperatur erhält man via Cycloaddukt **29c** und isomeren Zwitter-Ion **30c** quantitativ molekularen Stickstoff und das Iminotetrahydrotetrazin **31c**^[8]. Im Falle von drei Nitro-Gruppen, also mit Pikrylazid, bleibt die Umsetzung auf der Stufe des Zwitter-Ions **28d** stehen, dessen negative Ladung offensichtlich genügend delokalisiert ist, so daß die Cyclisierung unterbleibt, die der zweite Schritt der 1,3-Dipolaren Cycloaddition wäre^[6].

Tab. 2. Richtungen des thermischen Zerfalls der 6-Arylhepta-azaspiro[4.4]nonadiene **4**, **15** und **29**

Verb.	Ar	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zerfall nach
4b	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	C ₆ D ₆	10–40	Weg A (reversibel)
15	C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	140	Weg A und B
29a	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	CD ₂ Cl ₂	60	Weg C
29b	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CD ₂ Cl ₂	80	Weg C
[29c] ^[a]	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	CD ₂ Cl ₂	–30	Weg C

^[a] Zwischenstufe bei der Reaktion des Zwitter-Ions **28c** zum Iminotetrahydrotetrazin **31c**^[8].

Bei der Umsetzung von Alkylidendihydrotetrazolen mit Aziden hat man es mit einer außerordentlichen Vielfalt von Reaktionen und Produkten zu tun. Das Zusammenspiel kinetischer und thermodynamischer Faktoren (relativer Reaktionsgeschwindigkeiten und Stabilitäten) wird wie stets durch die sterischen und elektronischen Gegebenheiten der Partner gesteuert, doch sind die Ergebnisse hier so unterschiedlich wie in kaum einem anderen Fall.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Äquilibrierungs- und Thermolyse-Bedingungen sowie Ergebnisse: Tab. 1. – ¹H-NMR: Tab. 3. – ¹³C-NMR: Tab. 4. – Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen: Tab. 5. – Schmp.: In zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt. – IR: Gerät 1420 der Fa. Perkin-Elmer; IR-Spektren von verdünnten Lösungen in Tetrachlormethan wurden mit 10 mm Schichtdicke aufgenommen (Infrasil-Quarz-Küvette). – ¹H-NMR: Spektrometer AC 200 (0.135 Hz/Pkt.) und AC 250 (0.305 Hz/Pkt.) der Fa. Bruker. – ¹³C-NMR: Spektrometer AC 200 und AC 250 der Fa. Bruker; die Zuordnungen wurden durch DEPT-Spektren gesichert; wenn nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren von Lösungen in [D]Trichlormethan aufgenommen. – Blitzchromatographie: (50 × 5)-cm-Glassäule mit Kieselgel 32–63 µm (Fa. ICN Biomedicals), 1.8 bar N₂, UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer (254 nm), Petrolether (Siedebereich 30–70 °C) (PE)/Essigester (EE). – Aus Umlaufapparaturen unter Stickstoff oder Argon (99.998%) wurden destilliert: Dichlormethan über Diphosphorpentoxid und Tetrahydrofuran über Kalium/Natrium-Legierung.

Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: **4a–c**, **6b–e**, **15**, **21**, **29a** und **b**^[4], **8**^[3], **19**^[18], **20**^[19], **22**^[20], **25**^[21].

5-Amino-4-ethyl-1-methyl-1H-1,2,3-triazol (**11**): In Anlehnung an Lit.^[3] tropfte man unter Argon und Rühren bei –78 °C 30.5 ml einer 1.7 M Lösung von Butyllithium in Hexan (52 mmol) zu einer Lösung von 5.14 g (52 mmol) Diisopropylamin in 40 ml Tetrahy-

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ^1H -NMR-Spektren der Iminotriazole **7** und **16**, des (*N*-Methylenamino)triazols **9**, sowie der Iminotetrahydrotetrazine **31**; Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Me	>NMe	=NMe	Aryl-H	Lösungs- mittel
7a	1.19 [1.31]	3.16 3.27	3.08 3.20		C_6D_6 C_6D_6 [7]
7e	1.58	2.90	3.26	6.9–7.5	C_6D_6
9 ^[a]	1.22 (t) ($J = 7.5$ Hz)	3.39			C_6D_6
16	1.17		3.07	^[b]	C_6D_6
31a	1.26	3.11 3.14		6.9–7.9	CD_3CN
31b	1.31	3.15 3.19		6.7–8.2	CD_2Cl_2

^[a] Übrige Signale: $\delta = 2.41$ (q, $J = 7.5$ Hz, CH_2), $=\text{CH}_2$: AB-Spektrum mit $\delta_A = 6.70$, $\delta_B = 6.81$, $J_{AB} = 16.7$ Hz. – ^[b] Wegen Überlagerung mit anderen Signalen war eine Zuordnung der Phenyl-Signale nicht möglich.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ^{13}C -NMR-Spektren der Iminotriazole **7**, des (*N*-Methylenamino)triazols **9**, sowie der Iminotetrahydrotetrazine **31**; Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Me	CMe	>NMe	=NMe	C=N	Aryl-C		[a]
						quart. C	CH	
7a	21.2 [21.1]	74.8 75.1	30.7 30.8	36.0 35.9	163.1 163.0			B B] [7]
7e	18.8	80.6	30.8	37.3	162.1	136.3	126.8 127.6 129.1	B
9	13.2	19.4	36.6		154.5	136.0 ^[b]		B
31a	19.6	54.8	37.7 40.2		146.9	141.2 145.0	122.8 124.2 125.7 134.6	A
31b	19.9	54.0	37.3 40.9		145.9	115.6 146.5	121.0 125.1	D

^[a] Lösungsmittel A: $[\text{D}_3]$ Acetonitril; B: $[\text{D}_6]$ Benzol; D: $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan. – ^[b] Der zweite Wert für die Kohlenstoff-Atome der C=C-Bindung konnte nicht sicher ermittelt werden.

Tab. 5. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen des 5-Amino-1,2,3-triazols **11**, des 2-Aminoindols **26**, sowie der 5-Iminotetrahydro-1,2,3,4-tetrazine **31a** und **b**

Verb.	Summenformel	Molmasse		Elementaranalyse		
				C	H	N
11	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4$	126.2	Ber.	47.60	7.99	44.41
			Gef.	47.84	8.07	44.69
26	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$	174.2	Ber.	75.82	8.10	16.08
			Gef.	75.47	8.19	16.31
31a	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_2$	126.2	Ber.	52.17	5.84	30.42
			Gef.	52.64	5.77	29.94
31b			Gef.	52.54	6.04	30.46

dofuran. Nach 20 min tropfte man bei -78°C eine Lösung von 3.46 g (50 mmol) **10** in 20 ml Tetrahydrofuran zu und rührte 1 h. In die kalte Lösung destillierte man ca. 3.10 g (54 mmol) **2a**^[3], hergestellt aus 6.18 g (95 mmol) Natriumazid, 9.60 g (130 mmol) Kaliumhydroxid-Hydrat und 28 ml (300 mmol) Dimethylsulfat. Man erwärmte die Suspension innerhalb von 2 h auf 0°C , rührte 1 d, gab 30 ml ges. wäßrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung zu und extrahierte mit Ether (3×20 ml). Man trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 3.23 g (50%) rotes Öl, das nach Blitzchromatographie mit EE und Sublimation bei 50°C Badtemp./ 10^{-2} Torr 1.73 g (27%) farblose Kristalle mit Schmp. $72-73^\circ\text{C}$ ergab. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3360, 3440$ cm^{-1} (NH_2); (KBr): $\tilde{\nu} = 1590, 1640, 1660$ cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$, NH_2 -Def., $\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR: $\delta = 1.22$ (t, $J = 7.6$ Hz, Me), 2.55 (q, $J = 7.6$ Hz, CH_2), 3.79 (NMe), 3.93 (NH_2). – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.4$ (Me), 17.9 (CH_2), 32.9 (NMe), 132.9, 137.4 ($\text{C}=\text{C}$).

(*E*)-(1-Phenylethyliden)methanamin (**13**) wurde durch sein ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ Benzol) identifiziert: $\delta = 1.71$ (q, $J = 0.8$ Hz, Me), 3.17 (q, $J = 0.8$ Hz, NMe), 7.0–7.4 (Ph) (Lit.^[11]; ^1H -NMR in $[\text{D}]$ Trichlormethan).

3,3-Dimethyl-2-methylamino-3H-indol (**26**): In Anlehnung an Lit.^[22] gab man 0.54 g (3.0 mmol) **25**, 3.10 g (0.10 mol) Methylamin und 2 ml Tetrahydrofuran in ein dickwandiges Glasrohr, kühlte mit flüssigem Stickstoff und schmolz das Rohr bei 10^{-2} Torr zu. Man erhitzte 1 h auf 100°C , extrahierte mit 30 ml Ether, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 0.74 g gelbe, klebrige Kristalle. Blitzchromatographie mit EE/Methanol (99:1), Sublimation bei 70°C Badtemp./ 10^{-2} Torr und Kristallisation aus Ligroin ergaben 0.43 g (82%) farblose Kristalle mit Schmp. $204-205^\circ\text{C}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3460$ cm^{-1} (NH). – ^1H -NMR: $\delta = 1.32$ (CMe_2), 3.13 (d, $J = 4.0$ Hz, NMe), 4.60 (NH), 6.9–7.7 (Ar-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 25.1$ (CMe_2), 29.4 (NMe), 48.2 (CMe_2), 116.3, 120.5, 120.9, 127.7 (C-4–C-7), 144.7 (C-3a), 154.8 (C-7a), 179.1 ($\text{C}=\text{N}$).

Versuche

Äquilibrierung der $[3 + 2]$ -Cycloaddukte $4 \rightleftharpoons 2 + 5$: In NMR-Probenrohre gab man ca. 20–30 mg der Spiro-Cyclen **4** (**4b** bei -30°C), kondensierte mit Lithium-tetrahydridoaluminat getrocknetes und bei 10^{-5} Torr mehrmals entgastes $[\text{D}_6]$ Benzol bei 10^{-5} Torr unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ein, entgaste mehrmals und schmolz die Probenrohre bei 10^{-5} Torr zu. Die Lösungen (**4a**: 0.3 M; **4b**: 0.2 M) erhitzte man im Insert eines Bruker-AC-200-NMR-Spektrometers auf die in Tab. 1 angegebenen Temperaturen und nahm die ^1H -NMR-Spektren auf. Die Lösung von **4c** erhitzte man 2 h auf $120 \pm 0.2^\circ\text{C}$ und nahm unmittelbar darauf ein ^1H -NMR-Spektrum bei 28°C auf.

Thermolyse der $[3 + 2]$ -Cycloaddukte: Man stellte Lösungen von **6**, **15** und **21** in $[\text{D}_6]$ Benzol oder von **29** in mit Natriumhydrid getrocknetem $[\text{D}_2]$ Dichlormethan in zugeschmolzenen NMR-Probenrohren her wie im voranstehenden Versuch beschrieben. Die Lösungen erhitzte man ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) auf 60.0 (**29a**), 80.0 (**6b**, **29b**), 100.0 [**21** (Abb. 2)], 130.0 [**6c**, **6e** (Abb. 1)], 140.0 (**15**) oder 150.0°C (**6d**) und verfolgte die Umsetzungen NMR-spektroskopisch. Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen identifiziert.

Thermolyse von **6d** ohne Lösungsmittel: In einem evakuierten (10^{-2} Torr), zugeschmolzenen, dickwandigen Glasrohr erhitzte man 59 mg (0.30 mmol) **6d** 3.5 h auf $150.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Man erhielt ein rotes Öl, das aus **6d** und **11** bestand (2:1; ^1H -NMR in $[\text{D}]$ -Trichlormethan).

1,4,5,6-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5-[(2-nitrophenyl)imino]-1,2,3,4-tetrazin (**31a**): Man gab 230 mg (0.75 mmol) **29a** und 2 ml Dichlor-

methan in ein dickwandiges Glasrohr, kühlte mit flüssigem Stickstoff und schmolz das Rohr bei 10^{-2} Torr zu. Man erhitzte 8 h auf 60°C , destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 170 mg (85%) gelbes Öl.

1,4,5,6-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5-[(4-nitrophenyl)imino]-1,2,3,4-tetrazin (31b): In einem bei 10^{-2} Torr zugeschmolzenen NMR-Probenrohr erhitzte man eine Lösung von 54 mg (0.18 mmol) **29b** in 0.5 ml $[\text{D}_2]$ Dichlormethan 20 h auf 80°C . Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 51 mg (99%) gelbes Öl. Aus wenig 2-Propanol kristallisierten bei 0°C 46 mg (94%) gelbe Kristalle mit Schmp. $74-75^{\circ}\text{C}$.

Hydrolyse des (Methylenamino)triazols 9: Zu einer durch Erhitzen von **6d** (150°C , 4 h) in einem NMR-Probenrohr hergestellten Lösung von **9** in $[\text{D}_6]$ Benzol (**6d**: **9** = 44:56) gab man vier Tropfen 0.05 M Salzsäure und schüttelte kräftig. Formaldehyd wurde in der wäßrigen Phase mit einer Lösung von 3-Methyl-2-benzthiazolonhydrazon in Ethanol nachgewiesen^[23]. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak., löste den Rückstand in $[\text{D}]\text{Trichlormethan}$ und trocknete mit Kaliumcarbonat. Die Lösung enthielt neben **6d** unverändertes **9** und Hydrolyse-Produkt **11** (43:38:19; $^1\text{H-NMR}$).

Selektive Photolyse von 23 ($\rightarrow 20 + 27$) und Thermolyse von 18 ($\rightarrow 14 + 19$ und 26): Eine Lösung von **22** in $[\text{D}_6]$ Benzol^[20] belichtete man im entgasten, zugeschmolzenen NMR-Probenrohr 3 h bei 20°C mit Licht von $\lambda > 335 \text{ nm}$ bis zum Verschwinden der gelben Farbe (fokussierte 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Fa. Osram, Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 335 der Fa. Schott & Gen., Mainz) und erhielt eine farblose Lösung von (E)-, (Z)-**18**, und (E)-, (Z)-**23** (44:6:41:9)^[10]. Diese belichtete man 4 h mit Licht von $\lambda > 295 \text{ nm}$ (5-mm-Kantenfilter WG 295), bis (E)- und (Z)-**23** fast vollständig zerfallen waren, $^1\text{H-NMR}$: [(E)- + (Z)-**18**]:[(E)- + (Z)-**23**]: **19**:**20** = 38:5:7:50. Außerdem waren die Isocyanide **14** und **27** in gleicher Menge wie **19** bzw. **20** entstanden. Diese Lösung erhitzte man auf $90.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ und nahm in bestimmten Zeitabständen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf (Zeit-Umsatz-Kurven: Abb. 3). Nach 110 min enthielt die Lösung **18**, **19**, **20**, **23** und **26** (2:23:50:7:18). Verwendete man $[\text{D}_8]$ Toluol an Stelle von $[\text{D}_6]$ Benzol und erhitzte 1.5 h auf 100°C , kristallisierten beim Abkühlen farblose Nadeln, die laut Schmp. ($202-203^{\circ}\text{C}$) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch waren mit authentischem **26**.

^[1] Die Ergebnisse sind Teil der an der Univ. Würzburg angefertigten Dissertationen von D. Regnat, 1990, und T. Hergenröther, 1992, sowie der geplanten Dissertation von J. Balthasar.

^[2] H. Quast, M. Ach, K. Kindermann, P. Rademacher, M. Schindler, *Chem. Ber.*, im Druck.

^[3] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1285–1290.

- ^[4] H. Quast, J. Balthasar, T. Hergenröther, D. Regnat, K. Banert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.*, Publikation in Vorbereitung.
- ^[5] Zusammenfassung über 1,3-Dipolare Cycloreversionen: G. Bianchi, R. Gandolfi in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), 1. Aufl., Bd. 2, Wiley, New York, **1984**, S. 451–542.
- ^[6] H. Quast, D. Regnat, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 724–726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 695–697.
- ^[7] H. Quast, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2195–2202.
- ^[8] H. Quast, D. Regnat, J. Balthasar, K. Banert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 409–416.
- ^[9] 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.
- ^[10] H. Quast, T. Hergenröther, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2095–2101.
- ^[11] E. P. Kyba, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5117–5120; J. Bjørge, D. R. Boyd, C. G. Watson, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 757–762.
- ^[12] H. Quast, L. Bieber, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1739–1747.
- ^[13] X. Creary, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 280–284.
- ^[14] J. C. Gilbert, F. Kurzawa, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2123–2126; M. Jones, Jr., M. E. Hendrick, J. C. Gilbert, J. R. Butler, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 845–848.
- ^[15] Zusammenfassung: I. Lengyel, J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 27–37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 25–36; S. Sarel, J. T. Klug, A. Taube, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1850–1857.
- ^[16] K. Ramakrishnan, J. B. Fulton, J. Warkentin, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2685–2688.
- ^[17] H. Quast, M. Ach, J. Balthasar, D. Regnat, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, Publikation in Vorbereitung.
- ^[18] D. R. Eaton, J. P. K. Tong, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 740–744.
- ^[19] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2117–2120.
- ^[20] H. Quast, T. Hergenröther, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 581–590.
- ^[21] S. Hünig, H. Balli, *Ann. Chem.* **1957**, *609*, 160–172.
- ^[22] H. Quast, A. Fuß, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2164–2185.
- ^[23] E. Sawicki, T. R. Hauser, T. W. Stanley, W. Elbert, *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 93–96.

[192/92]

CAS-Registry-Nummern

2a: 624-90-8 / **2c:** 622-37-7 / **4a:** 142362-57-0 / **4b:** 142362-64-9 / **4c:** 142362-65-0 / **5a:** 54986-15-1 / **5c:** 139688-73-6 / **6a:** 113353-97-2 / **6b:** 142362-66-1 / **6c:** 113353-98-3 / **6d:** 142362-67-2 / **6e:** 142362-68-3 / **7a:** 123134-28-9 / **7e:** 142362-70-7 / **8:** 113354-00-0 / **9:** 142362-58-1 / **10:** 109-74-0 / **11:** 142362-59-2 / (E)-**12:** 140111-27-9 / (Z)-**12:** 140111-28-0 / **13:** 10557-01-4 / **14:** 593-75-9 / **15:** 142362-60-5 / **16:** 142362-61-6 / (E)-**18:** 88998-91-8 / (Z)-**18:** 88998-95-2 / **19:** 1124-52-3 / **20:** 6407-34-7 / **21:** 139688-91-8 / **22:** 139688-74-7 / (E)-**23:** 140111-29-1 / (Z)-**23:** 140111-30-4 / **25:** 99058-18-1 / **26:** 55875-23-5 / **27:** 931-54-4 / **29a:** 142362-62-7 / **29b:** 142362-69-4 / **31a:** 142362-63-8 / **31b:** 142362-71-8