

Photoisomerisierung von 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-methyldiazenen

Edgar Hofer

Institut für Organische Chemie der Universität Hannover,
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

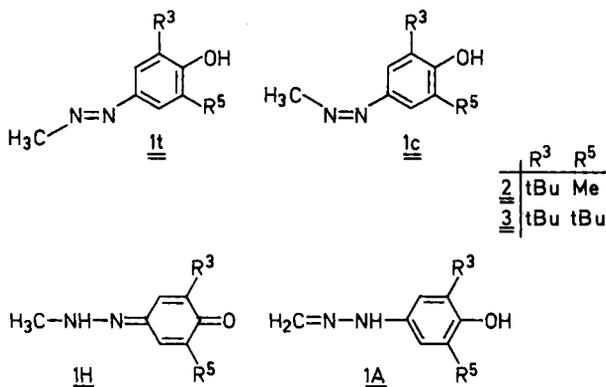
Eingegangen am 7. Dezember 1978

Photochemisch induzierte Isomerisierungen der Titelverbindungen werden untersucht. Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird gezeigt, daß die thermische *cis-trans*-Isomerisierung **3c** \rightarrow **3t** über das tautomere Chinon-alkylhydrazon **3H** verläuft. Der Lösungsmittel- und Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung wird diskutiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten für die *cis*-Isomeren **2c** und **3c** werden angegeben.

Photoisomerization of 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-methyldiazenes

Photochemically induced isomerizations of the title compounds have been studied. The thermal *cis-trans* isomerization **3c** \rightarrow **3t** occurs via the tautomeric quinone alkylhydrazone **3H** as shown by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. The influence of solvent and substituents on the velocity of the thermal *cis-trans* isomerization is discussed. $^1\text{H NMR}$ data for the *cis*-isomers **2c** and **3c** are given.

In einer ersten Mitteilung¹⁾ wurde die Synthese einiger *trans*-1-(4-Hydroxyphenyl)-2-methyldiazene **1t** beschrieben und über die Bestimmung von Tautomer- und Stereoisomerengleichgewichten in Lösung mit spektroskopischen Methoden (UV, IR, NMR) berichtet. Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind Photoreaktionen der *trans*-Hydroxydiazene **1t**, wobei besonderes Augenmerk auf mögliche Photoisomerisierungen zu den *cis*-Verbindungen **1c** und Phototautomerisierungen zu den Chinon-alkylhydrazonen **1H** und den Aldehyd-hydrazonen **1A** gerichtet werden sollte. Für erste



Untersuchungen besonders geeignete Verbindungen sind **2** und **3**: im thermischen Gleichgewicht liegt **2** in allen Lösungsmitteln ausschließlich als *trans*-Hydroxydiazon **2t** vor, während bei **3** neben dem *trans*-Isomeren **3t** in einigen Lösungsmitteln geringe Anteile Chinon-alkylhydrazon **3H** nachgewiesen wurden. Eine Beteiligung der Aldehyd-hydrazone **2A** und **3A** wurde dagegen in keinem Fall beobachtet.

Ergebnisse

Bei der Impulsphotolyse von **2t** in EPA²⁾ wird im Bereich der $n-\pi^*$ -Bande der Diazengruppe ($\lambda = 395 \text{ nm}$) eine Änderung der Extinktion beobachtet. Unmittelbar nach dem Anregungsblitz steigt die Extinktion während 30 ms an, erreicht ein Maximum und klingt danach während ca. 170 ms auf den Ausgangswert ab. Analoge Ergebnisse liefert die Impulsphotolyse von **3t**, jedoch wurden hier um etwa eine Zehnerpotenz niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden. Die Erhöhung der Extinktion läßt sich mit dem Auftreten einer Zwischenstufe erklären, deren zugehörige Absorptionsmaxima mit denen von **2t** bzw. **3t** weitgehend übereinstimmen, deren Extinktionskoeffizienten dagegen größer sein müssen. Der verzögerte Anstieg der Extinktion beweist, daß die Zwischenstufe nicht in einer photochemischen Primärreaktion, sondern in einer Dunkelreaktion aus einem vorgelagerten Produkt gebildet wird. Es liegt nahe, die auftretenden Zwischenstufen den Chinon-alkylhydrazonen **2H** bzw. **3H** zuzuordnen, da im Falle von **3t** nachgewiesen worden ist, daß die Lage der Bandenmaxima für **3H** und **3t** übereinstimmt, **3H** jedoch einen Extinktionskoeffizienten von ca. $\lg \epsilon = 4.2$ gegenüber 2.3 für **3t** aufweist¹⁾. Da über die UV-Vis-Spektren von **2e** und **3e** zunächst nichts bekannt ist, müssen jedoch auch diese für die Zwischenstufe bzw. die vorgelagerten Produkte in Betracht gezogen werden.

Die relativ langen Reaktionszeiten, besonders im Fall **3t**, ließen es sinnvoll erscheinen, photochemisch induzierte Reaktionen von **2t** und **3t** NMR-spektroskopisch zu verfolgen, besonders wenn es gelingt, die einzelnen Reaktionsschritte durch Wahl geeigneter Lösungsmittel und Meßtemperaturen noch weiter zu verlangsamen. Dazu werden die Meßlösungen direkt in einer NMR-Quarzsonde, deren Metallmantel eine Bohrung zur Aufnahme eines Quarzlichtleiters aufweist, in Höhe der Empfängerspule mittels einer HBO-Lampe bestrahlt. Um mit möglichst verdünnten Lösungen arbeiten zu können (Meßkonzentrationen ca. $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$), wurde zur Aufnahme der NMR-Spektren ein PFT-Spektrometer verwandt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3t**, aufgenommen in [D₄]Methanol bei Raumtemperatur unter dauernder Bestrahlung, sind keine Unterschiede zu den Spektren der unbestrahlten Lösung feststellbar. Erst bei einer Meßtemperatur von 220 K treten bei Bestrahlung neben den Resonanzabsorptionssignalen des *trans*-Hydroxydiazens **3t** zwei schwache Dubletts bei $\delta = 7.06$ ³⁾ und 7.46 mit der Kopplungskonstante $J = 2.7 \text{ Hz}$ und zwei Singuletts bei $\delta = 1.28$ und 1.32 auf, die unmittelbar nach dem Bestrahlen nicht mehr registriert werden. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstante stimmen mit den früher mitgeteilten Werten für die Protonen in 2- und 6-Stellung und für die *tert*-Butylgruppen in 3- und 5-Stellung des Chinon-alkylhydrazons **3H** gut überein¹⁾. Das Signal für die *N*-Methylgruppe muß nach diesen Untersuchungen bei ca. $\delta = 3.30$ erwartet werden und wird von starken Lösungsmittelsignalen ([D₄]Methanol) überlagert. Für das ebenfalls

noch zu diskutierende *cis*-Isomere ist Nichtäquivalenz der 2,6- bzw. 3,5-Positionen nur dann zu erwarten, wenn eine Einschränkung der freien Dreharbeit um die C–N-Einfachbindung angenommen wird, was bei diesen Verbindungen und bei einer Meßtemperatur von 220 K mit Sicherheit nicht der Fall ist. Wird die Meßtemperatur weiter erniedrigt und dabei dauernd bestrahlt, so steigt der Anteil an Chinon-alkylhydrazon **3H** an und erreicht bei 190 K ca. 70%. Bei dieser Temperatur sind noch drei Stunden nach Ende der Bestrahlung geringe Mengen an **3H** im ^1H -NMR-Spektrum nachweisbar. Bei Tieftemperaturbestrahlungen tritt bei $\delta = 7.19$ ein intensitätsschwaches zusätzliches Signal auf, das nach Bestrahlungsende langsam verschwindet. Möglicherweise handelt es sich dabei um das Signal der Protonen in 3- und 5-Stellung des *cis*-Hydroxydiazens **3c**. Entsprechende Signale für die Methylgruppen und die *tert*-Butylgruppen dieses Isomeren wurden nicht gefunden. Sie sollten im Bereich der Lösungsmittelabsorption und im Bereich der *tert*-Butylgruppen von **3H** auftreten und könnten von diesen verdeckt werden.

Im Gegensatz zu protischen Lösungsmitteln werden bei Bestrahlungen in aprotischen Solventien schon bei 300 K Isomerisierungsprodukte beobachtet. Abb. 1a) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **3t** in $[\text{D}_6]$ Benzol bei einer Meßtemperatur von 300 K vor Bestrahlung. Die Singulets bei $\delta = 8.00, 5.14, 3.85$ und 1.32 mit dem Integrationsverhältnis 2:1:3:18 werden den Protonen in 2- und 6-Stellung, dem OH-Proton, der *N*-Methyl-

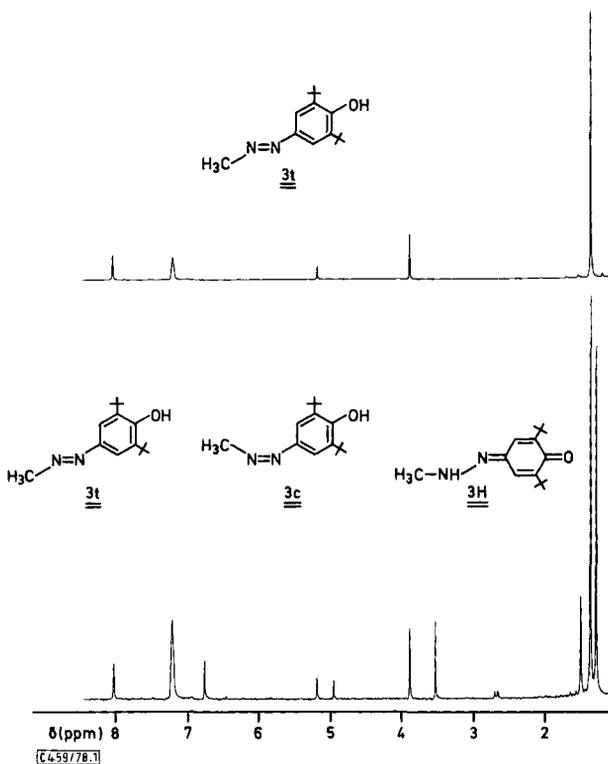


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **3t** ($[\text{D}_6]$ Benzol, 90MHz, δ -Skala, TMS innerer Standard)
a) vor Bestrahlen (oben) b) während des Bestrahlens (unten)

gruppe und den *tert*-Butylgruppen in 3- und 5-Stellung zugeordnet. Bei Bestrahlung (Abb. 1b) treten zusätzlich zu den Signalen von **3t** vier Singulets bei $\delta = 6.71, 4.90, 3.49$ und 1.25 wiederum mit dem Integrationsverhältnis 2:1:3:18 auf, die mit Sicherheit dem *cis*-Hydroxydiazen **3c** zugeordnet werden können. Hochfeldverschiebungen dieser Größenordnung sind bei *cis*-Dialkyldiazenen und *cis*-Alkyl-2-phenyldiazen mitgeteilt worden⁴⁾. Das zusätzlich zu beobachtende Dublett mit der Kopplungskonstante $J = 4$ Hz bei $\delta = 2.62$ und das Singulett bei $\delta = 1.46$, deren Integrationsverhältnis 3:18 beträgt, beweisen, daß in $[D_6]$ Benzol bei Raumtemperatur durch Bestrahlung auch das Chinon-alkylhydrazon **3H** gebildet wird. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante des Dubletts für die *N*-Methylgruppe stimmen mit früher mitgeteilten Werten für die *N*-Methylgruppe von **4** überein¹⁾. In Analogie zu diesen Untersuchungen ist in $[D_6]$ Benzol als Lösungsmittel das Signal für die *tert*-Butylgruppen von **3H** bei tieferem Feld als die der *tert*-Butylgruppen von **3t** zu erwarten, was mit der vorgenommenen Zuordnung übereinstimmt. Signale für NH und die Protonen in 2- und 6-Stellung werden wegen der geringen Intensität dieser Signale nicht registriert.

Bei dauernder Bestrahlung liegen 48% **3t**, 40% **3c** und 12% **3H** vor, bestimmt durch das Integrationsverhältnis der *tert*-Butylsignale. Wird $[D_6]$ benzolisches Lösungsmittel 10% $[D_4]$ Methanol zugesetzt, kann danach keine Tautomerisierung oder Isomerisierung festgestellt werden. Die unter dauernder Bestrahlung aufgenommenen NMR-Spektren lassen jetzt ausschließlich Signale von **3t** erkennen.

Aufschlußreiche Ergebnisse werden erzielt, wenn **3t** in $[D_6]$ Benzol während 30 s bestrahlt und danach die zeitliche Änderung der Konzentration der drei Isomeren verfolgt wird (Abb. 2). 5 min nach Ende der Bestrahlung beträgt das Isomerenverhältnis 60% *trans*-Hydroxydiazen **3t**, 33% *cis*-Hydroxydiazen **3c** und 7% Chinon-alkylhydrazon **3H**. Der Anteil an **3c** nimmt danach ständig ab und wird nach 2 h unmeßbar. Dagegen steigt der Anteil an **3H** zunächst an, erreicht nach ca. 30 min ein Maximum, um danach ebenfalls nach insgesamt 2 h auf Null abzuklingen. Der Anteil an **3t** nimmt zunächst rasch zu und nähert sich darauf allmählich der 100%-Marke an.

Die langsame thermische Isomerisierung erlaubt durch einfache externe Bestrahlung, die UV-Vis-Spektren des Isomerenmisches in Benzol aufzunehmen. Lösungen von **3t**, die direkt in der Küvette bestrahlt und anschließend sofort vermessen werden, zeigen

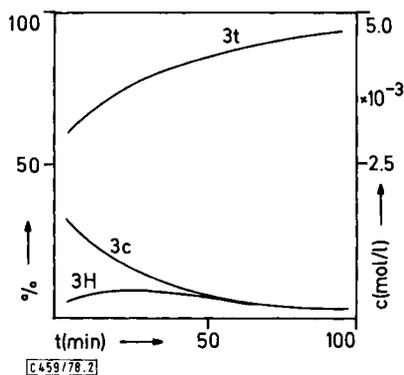


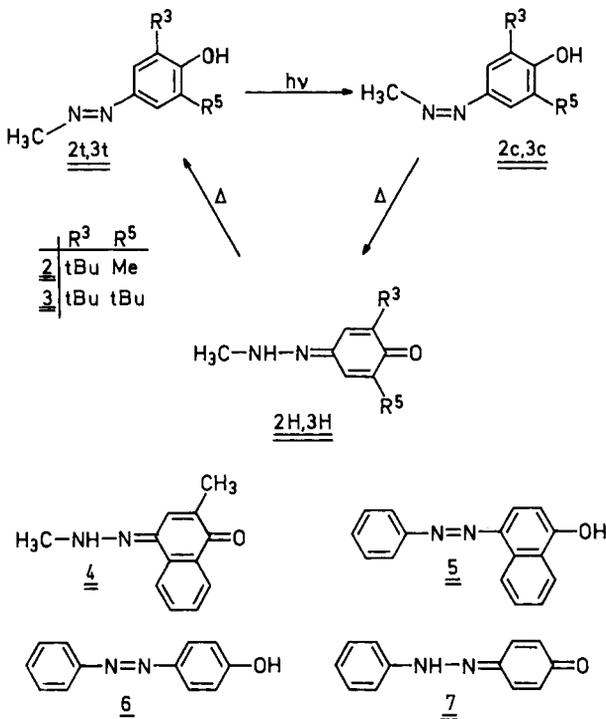
Abb. 2. Konzentrationsverlauf von **3t**, **3c** und **3H** nach Bestrahlen von **3t** in $[D_6]$ Benzol

oberhalb 350 nm nur eine Absorptionsbande bei $\lambda = 395$ nm, deren Lage und Linienform vollkommen mit der der unbestrahlten Lösung übereinstimmt, deren relative Absorption jedoch stark angestiegen ist. Das heißt, daß die Lagen der Absorptionsmaxima von **3c** und **3H** mit der von **3t** weitgehend übereinstimmen, nicht jedoch die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten.

Impulsphotolytische Messungen an **2t** hatten um eine Zehnerpotenz höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als bei **3t** ergeben. Dennoch können auch in diesem Fall photochemisch induzierte Reaktionen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei dauernder Bestrahlung werden in $[D_6]$ Benzol 31% *cis*-Hydroxydiazen **2c** gefunden. Das Chinonalkylhydrazon **2H** kann im NMR-Spektrum dagegen nicht nachgewiesen werden. Wird 30 s bestrahlt und danach sofort das 1H -NMR-Spektrum aufgenommen, beträgt der Anteil an *cis*-Hydroxydiazen **2c** zunächst 28%, erreicht nach 20 min nur noch 7% und ist nach 40 min nicht mehr nachweisbar. In $[D_4]$ Methanol ist bei Bestrahlung auch bei Temperaturen von 190 K weder **2c** noch **2H** zu erkennen.

Sowohl bei **2t** wie bei **3t** führen auch Bestrahlungszeiten bis zu 6 h zu keinen erkennbaren Neben- oder Zersetzungsreaktionen. Insbesondere ist eine Stickstoff-Eliminierung unter Ausbildung radikalischer Zwischenprodukte und eine Umlagerung zu den Aldehydhydrazonen **2A** und **3A** nicht beobachtet worden⁵¹.

Schema 1



Diskussion

Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse ist ein Reaktionsablauf, wie in Schema 1 dargestellt, geeignet. Ein entsprechender Mechanismus wurde für **5** aufgrund UV-Vis-spektroskopischer Untersuchungen bei Tieftemperaturbestrahlungen formuliert⁶⁾. In einem photochemischen Primärschritt werden aus den *trans*-Hydroxydiazenen **2t** bzw. **3t** zunächst die *cis*-Hydroxydiazene **2c** bzw. **3c** gebildet. Über die Art dieses Schritts erlauben die vorliegenden Experimente keine Aussagen, jedoch kann angenommen werden, daß auch hier wie bei entsprechenden Diazenen ohne Tautomeriemöglichkeit die Anregung des $n-\pi^*$ -Übergangs der Diazengruppe zur Photoisomerisierung führt⁷⁾. Das wird gestützt durch die Beobachtung, daß bei Zwischenschaltung eines Filters mit einer Durchlässigkeit oberhalb 350 nm eine *trans-cis*-Isomerisierung erfolgt. Die sich anschließende thermische Isomerisierung verläuft über die tautomeren Chinon-alkylhydrazone **2H** und **3H** zu den Ausgangsprodukten **2t** und **3t**.

Bewiesen wird das im Falle von **3t** in Benzol durch den gemessenen Konzentrationsverlauf der beteiligten Isomeren bzw. Tautomeren. **3H** erreicht seine maximale Konzentration erst nach ca. 30 min; es muß also in einer thermischen Reaktion aus einem Vorprodukt entstehen. Als Vorprodukt kommt nur **3c** in Frage, da nur dessen Konzentration zu Anfang der Reaktion abnimmt. **3H** wiederum kann nicht stabiles Endprodukt sein, da seine Konzentration nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt, dafür kommt nur **3t** in Betracht, dessen Konzentration ständig zunimmt und das am Ende ausschließlich vorliegt.

Ein zweistufiger Reaktionsablauf über das Chinon-alkylhydrazon **3H** ist offensichtlich energetisch günstiger als die direkte *cis-trans*-Isomerisierung. Die Energiebarrieren für die beiden Teilreaktionen müssen so tief liegen, daß Konkurrenzreaktionen wie Stickstoff-Eliminierung und Umlagerung zum Aldehyd-hydrazon **3A**, die bei Photoreaktionen von Diazenen ohne Tautomeriemöglichkeit gefunden werden, nicht mehr ablaufen können. Genauere Aussagen darüber sind dann möglich, wenn es gelingt, die kinetischen und thermodynamischen Daten der Teilreaktionen zu ermitteln. Dann sollte es auch möglich sein, abzuschätzen, ob bei anderen als Methyl Diazenen die eben erwähnten Nebenreaktionen wieder eine Rolle spielen können. Prinzipiell ist die experimentelle Methode zur Ermittlung solcher Daten geeignet. Die zur Zeit gegebenen apparativen Möglichkeiten führen jedoch zu großen und schlecht abzuschätzenden Fehlern, über deren Ursache kurz im experimentellen Teil diskutiert wird. Ergänzende Versuche zur Optimierung der Arbeitsweise sind in Vorbereitung.

Im Falle von **2t** war durch impulsphotolytische Messungen bekannt, daß auch hier während der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung ein Zwischenprodukt aus einer vorgelegerten Spezies gebildet wird. Nach den Ergebnissen der ¹H-NMR-Spektroskopie kann **2c**, dessen Konzentration nach Bestrahlungsende stetig abnimmt, als photochemisches Primärprodukt und **2t** als Endprodukt der thermischen Isomerisierung angesehen werden. Auch wenn **2H** durch ¹H-NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar ist, erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß auch in diesem Fall die thermische Isomerisierung über das Chinon-alkylhydrazon **2H** verläuft und sich die Gesamtreaktion aus den beiden Teilreaktionen $2c \rightarrow 2H$ und $2H \rightarrow 2t$ zusammensetzt. Unter der Voraussetzung, daß die Lebensdauer der beteiligten Isomeren im Sinne der NMR-Zeitskala groß genug ist, um

zu getrennten Resonanzabsorptionssignalen zu führen, kann angenommen werden, daß die stationäre Konzentration an **2H**, die durch das Verhältnis der Teilreaktionsgeschwindigkeiten bestimmt wird, unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie bleibt.

Analoge Überlegungen können auch für den Ablauf der Photoreaktion von **3t** in $[D_4]$ Methanol angestellt werden. Bei 300 K ist die Gesamtgeschwindigkeit der Photoreaktion zu schnell, um mit Mitteln der NMR-Spektroskopie erfaßt zu werden; sie wird jedoch bei tiefen Temperaturen nachweisbar. Hier ist das Verhältnis der Teilreaktionsgeschwindigkeiten aber so gelagert, daß nun die stationäre Konzentration von **3c** an der Grenze der Nachweisbarkeit der NMR-Spektroskopie liegt. Im Gegensatz zu **3t** bleibt auch für **2t** bei tiefen Temperaturen die thermische Rückreaktion in $[D_4]$ Methanol zu schnell, um sie NMR-spektroskopisch zu erfassen.

Der formulierte Reaktionsmechanismus erlaubt die Deutung der Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Ein Reaktionsablauf über die tautomeren Chinon-alkylhydrazone **2H** bzw. **3H** erfordert intermolekulare Protonierungen und Deprotonierungen, die in Lösungsmitteln mit guten Protonenübertragungseigenschaften wie $[D_4]$ Methanol besser ablaufen als in aprotischen Solventien. Zur Erhöhung der Isomerisierungsgeschwindigkeit reichen geringe Mengen OH-haltige Lösungsmittel aus, wie die Methanolzugabe zu Benzollösungen beweist. Auffallend ist die starke Erniedrigung der Isomerisierungsgeschwindigkeit beim Übergang von **3** nach **2**. Zur Deutung kann die bessere sterische Abschirmung der Sauerstofffunktion bei **3** herangezogen werden, die Protonierungen und Deprotonierungen an dieser Stelle erschwert und damit die Isomerisierungsgeschwindigkeit herabsetzt. Das eröffnet die Möglichkeit, photochemisch induzierte Reaktionen bei tautomeriefähigen Diaryldiazenen erneut zu untersuchen. Für **6** liegen Angaben über die Halbwertszeiten der *cis-trans*-Isomerisierung in Benzol vor⁸⁾. Wenn auch hier ein analoger Mechanismus unter Beteiligung des tautomeren Chinon-phenylhydrazons **7** angenommen wird, läßt die Einführung von Substituenten, die die Sauerstofffunktion sterisch blockieren, langsamere Isomerisierungsgeschwindigkeiten erwarten, so daß ein direkter Nachweis von Chinon-phenylhydrazonen des Typs **7** gelingen sollte. Entsprechende Versuche werden zur Zeit angestellt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-90 mit durchbohrtem Probenkopf und Quarzinsert für photochemische Arbeiten, Tetramethylsilan als innerer Standard. – UV-Vis-Spektren: Zeiss PMQ II. – Impulsphotolyse: Blitzlampen Heimann HG 702 (Länge 200 mm; 2.25 kV; 10 μ F)⁹⁾, UV-Brenner: HBO Osram 200 W/2, Quarzlichtleiter: Durchmesser 9 mm, Filter: Schott u. Gen. BG 5-24675 und BG 12-48047 wassergekühlt im Duranglastrog. – Lösungsmittel: Handelsübliche Lösungsmittel für die ¹H-NMR-Spektroskopie, die deutlich erkennbare Spuren an Wasser enthalten.

Bestrahlungsbedingungen: Bestrahlt wurden Lösungen, die vor der Messung 30 min mit hochgereinigtem Stickstoff gespült wurden. Die Meßkonzentration war 5×10^{-3} mol/l. Die Bestrahlung erfolgte senkrecht zur NMR-Meßzelle (Durchmesser 5 mm) in Höhe der Sende-/Empfangsspule. Der kurzweilige Anteil unterhalb 370 nm ließ sich durch wassergekühlte Glasfilter aussondern. Prinzipielle Unterschiede zwischen Bestrahlungen mit und ohne Filter wurden nicht festgestellt.

cis-trans-Isomerisierung: Nach einer Bestrahlungszeit von 30 s wird der Strahlengang durch einen mechanischen Verschuß unterbrochen und die ¹H-NMR-Messung gestartet. Die Konzentration von **3t**, **3c** und **3H** bzw. **2t** und **2c** wird durch Integration der entsprechenden *tert*-Butyl-

signale bestimmt. Um reproduzierbare Integrale zu erreichen, werden 100 FID's (Free Induction Decays) akkumuliert, anschließend das transformierte Spektrum registriert und graphisch integriert. Da kein externer Speicher zur Verfügung stand, konnte nur alle 20 min ein Meßwert erhalten werden. Die Meßzeit zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren beträgt bei 8 K Datenpunkten und einer spektralen Breite von 1200 Hz 5.7 min. Die experimentellen Bedingungen führen neben Integrationsfehlern auch bei der Bestimmung der Reaktionszeiten zu Ungenauigkeiten, so daß auf eine quantitative Auswertung der Kinetik zunächst verzichtet wurde.

Verbindungen: Die Darstellung der Hydroxydiazene **2t** und **3t** erfolgte nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren¹⁾. Die ^1H -NMR-Daten für *cis*-1-(3-*tert*-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-2-methyldiazin [= *cis*-2-*tert*-Butyl-6-methyl-4-(methyldiazenyl)phenol] (**2c**) und *cis*-1-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-methyldiazin [= *cis*-2,6-Di-*tert*-butyl-4-(methyldiazenyl)phenol] (**3c**) sind zusammen mit den ^1H -NMR-Daten für **2t**, **3t** und **3H** in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten von **2t**, **2c** und **3t**, **3c**, **3H**

Nr.	Solvens	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	OH	CH ₃ (N)
2t	[D ₆]Benzol	8.00 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	1.48 s 9 H	1.57 s 3 H	7.58 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	4.34 s 1 H	3.82 s 3 H
	[D ₄]Methanol	7.52 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	1.46 s 9 H	2.28 s 3 H	7.32 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz		3.90 s 3 H
2c	[D ₆]Benzol	6.69 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	1.39 s 9 H	1.53 s 3 H	6.19 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	4.16 s 1 H	3.42 s 3 H
3t	[D ₄]Methanol	7.57 s 1 H	1.44 s 9 H	1.44 s 9 H	7.57 s 1 H		3.94 s 3 H
	[D ₆]Benzol	8.00 s 1 H	1.32 s 9 H	1.32 s 9 H	8.00 s 1 H	5.14 s 1 H	3.85 s 3 H
3c	[D ₆]Benzol	6.71 s 1 H	1.25 s 9 H	1.25 s 9 H	6.71 s 1 H	4.90 s 1 H	3.49 s 3 H
3H	[D ₆]Benzol	^{a)}	1.46 s 9 H	1.46 s 9 H	^{a)}	^{b)}	2.62 d 3 H <i>J</i> = 4.0 Hz
	[D ₄]Methanol	7.06 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	1.28 s 9 H	1.32 s 9 H	7.46 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz		^{c)}

^{a)} Wegen geringer Intensität im ^1H -NMR-Spektrum nicht zu erkennen.

^{b)} NH-Signal wegen geringer Intensität nicht zu erkennen.

^{c)} Verdeckt von Lösungsmittelsignalen.

Literatur

¹⁾ E. Hofer, Chem. Ber. **112**, 2913 (1979), vorstehend.

²⁾ Ethanol/Isopentan/Ether (2:5:5).

³⁾ TMS = 0, innerer Standard.

⁴⁾ S. N. Ege und R. R. Sharp, J. Chem. Soc. B **1971**, 2014.

⁵⁾ N. A. Porter und L. J. Marnett, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4361 (1973).

⁶⁾ E. Fischer und Y. F. Frei, J. Chem. Soc. **1959**, 3159.

⁷⁾ Übersicht: P. S. Engel und C. Steel, Acc. Chem. Res. **6**, 275 (1973).

⁸⁾ ^{8a)} D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. **612**, 138 (1958). — ^{8b)} G. Gabor, Y. F. Frei und E. Fischer, J. Phys. Chem. **72**, 3266 (1968).

⁹⁾ F. Bölsing und E. Spanuth, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1391 (1976).