

Thermolyse von 5-Alkyliden-1,4-dihydro-5H-tetrazolen¹⁾

Helmut Quast*, Lothar Bieber und Dieter Regnat

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

Eingegangen am 2. Februar 1990

Key Words: [3 + 2], [4 + 2] Cycloaddition / [2 + 1], [3 + 2] Cycloreversion / [1,4] Hydrogen shift / 5H-Tetrazoles, 5-alkylidene-1,4-dihydro- / Aziridinimines / Ketenimines / 1,2,3-Triazoles / 1,3-Diazabutadienes / Pyrimidine, 3,4,5,6-tetrahydro-4-methylimino- / Thermolysis

Thermolysis of 5-Alkylidene-1,4-dihydro-5H-tetrazoles¹⁾

In benzene solution at 100°C, the isopropylidenedihydro-tetrazole **1a** decomposes mainly (80%) into molecular nitrogen and the aziridinimines (*E*)- and (*Z*)-**2a** which are thermally unstable and afford methyl isocyanide and the imine **3a**. In addition, the novel spirocyclic tetrahydropyrimidine **7a** is formed (18% yield) in a [4 + 2] cycloaddition of **1a** and the hypothetical intermediate 1,3-diazabutadiene **19a** generated from **1a** through a [1,4] hydrogen shift and loss of molecular nitrogen. The thermolysis of the neopentylidenedihydro-tetrazole **1b** at 100°C is more complex. Only small amounts of the aziridinimines (*E*)- and (*Z*)-**2b** and their decomposition products **3b** and methyl isocyanide are observed. A major product is the

spirocyclic tetrahydropyrimidine **7b** which exhibits moderate thermal stability. Slow thermolysis of **7b** affords the tetrahydropyrimidinimine **8b** and methyl azide. The latter reacts with **1b** in a [3 + 2] cycloaddition furnishing the spiro compound **5b** which partially decomposes into the amino-1,2,3-triazole **16**, thus regenerating methyl azide. This catalyzed isomerization **1b** → **16** which is initiated through the thermal [3 + 2] cycloreversion of **7b** involves a total of 19% of **1b**. The structures of the products are elucidated by means of mass spectra and high-field NMR spectra. The mechanism of formation of the 1,3-diazabutadienes **19** from **1** is discussed.

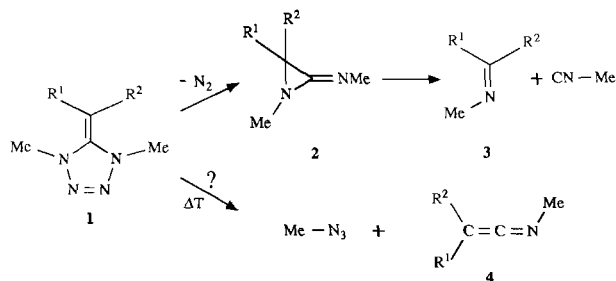
Durch Belichten der 5-Alkylidendihydrotetrazole **1** entstehen quantitativ molekularer Stickstoff und die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2**. Bei -60°C sind die Diastereomerenverhältnisse (*E*)-/(*Z*)-**2a** 90:10 und (*E*)-/(*Z*)-**2b** 95:5. Das Überwiegen der (*E*)-Diastereomeren ist nur durch konfigurativer stabile Diradikal-Zwischenstufen zu interpretieren²⁾. Wir berichten hier über die *Thermolyse* der 5-Alkylidendihydrotetrazole **1**. Dabei entstehen neben den erwarteten Aziridiniminen **2** überraschende, neuartige Produkte (**7**), die entgegen früheren Annahmen³⁾ nicht durch primäre [3 + 2]-Cycloreversion von **1** in Methylazid und Ketenimine **4** resultieren.

die im Sinne einer [3 + 2]-Cycloreversion von **1** in Methylazid und Ketenimine **4** interpretiert wurden³⁾. IR-Banden um 1650 cm⁻¹ schienen von Folgeprodukten von **4** her zu rühren⁵⁾. Das jetzt auf unabhängigem Wege durch Dehydrochlorierung des entsprechenden Imidchlorids synthetisierte Ketenimin **4b** ist jedoch unter den Bedingungen der Thermolyse von **1b** stabil, auch in Gegenwart der diversen Thermolyseprodukte (siehe unten). Eine erneute Untersuchung mit Hilfe von Hochfeld-NMR-Spektroskopie war notwendig.

Thermolyse des Isopropylidendihydrotetrazols **1a**

Man erhitzte Lösungen der Alkylidendihydrotetrazole **1a** bzw. **b** in [D₆]Benzol in NMR-Probenrohren, die im Hochvakuum entgast und zugeschmolzen waren, auf 100°C und nahm in bestimmten Zeitabständen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren auf (Abb. 1). Ca. 3% [3 + 2]-Cycloaddukte **5** von Methylazid an **1**³⁾ waren von Anfang an vorhanden. Durch Vergleich mit NMR-Spektren authentischer Verbindungen wurden die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2a**²⁾, ihre Zerfallsprodukte Imin **3a** und Methylisocyanid²⁾ und das [3 + 2]-Cycloreversions-Produkt von **5a**, nämlich das Iminodihydro-1,2,3-triazol **6a**⁶⁾, identifiziert. Außerdem enthielt die Lösung nur noch *eine* unbekannte Komponente (**7a**).

Nach Verschwinden von **1a** (76 h) wurde die Lösung durch Kapillar-Gaschromatographie mit konventioneller (Flammen-Ionisations-Detektor) und massenspektrometrischer Detektion (GC/MS-Kopplung) untersucht. Bei der dafür nötigen Temperatur ist allerdings weiterer Zerfall pri-



1a: R¹ = R² = Me; **1b:** R¹ = H, R² = *t*Bu; alle Produkte von **1a** sind mit **a**, die von **1b** mit **b** gekennzeichnet.

Durch Verfolgung des thermischen Zerfalls der Alkylidendihydrotetrazole **1** mit Hilfe von IR- und 60-MHz-¹H-NMR-Spektren war seinerzeit die Bildung der Aziridinimine **2** und geringer Mengen Methylazid nachgewiesen worden⁴⁾,

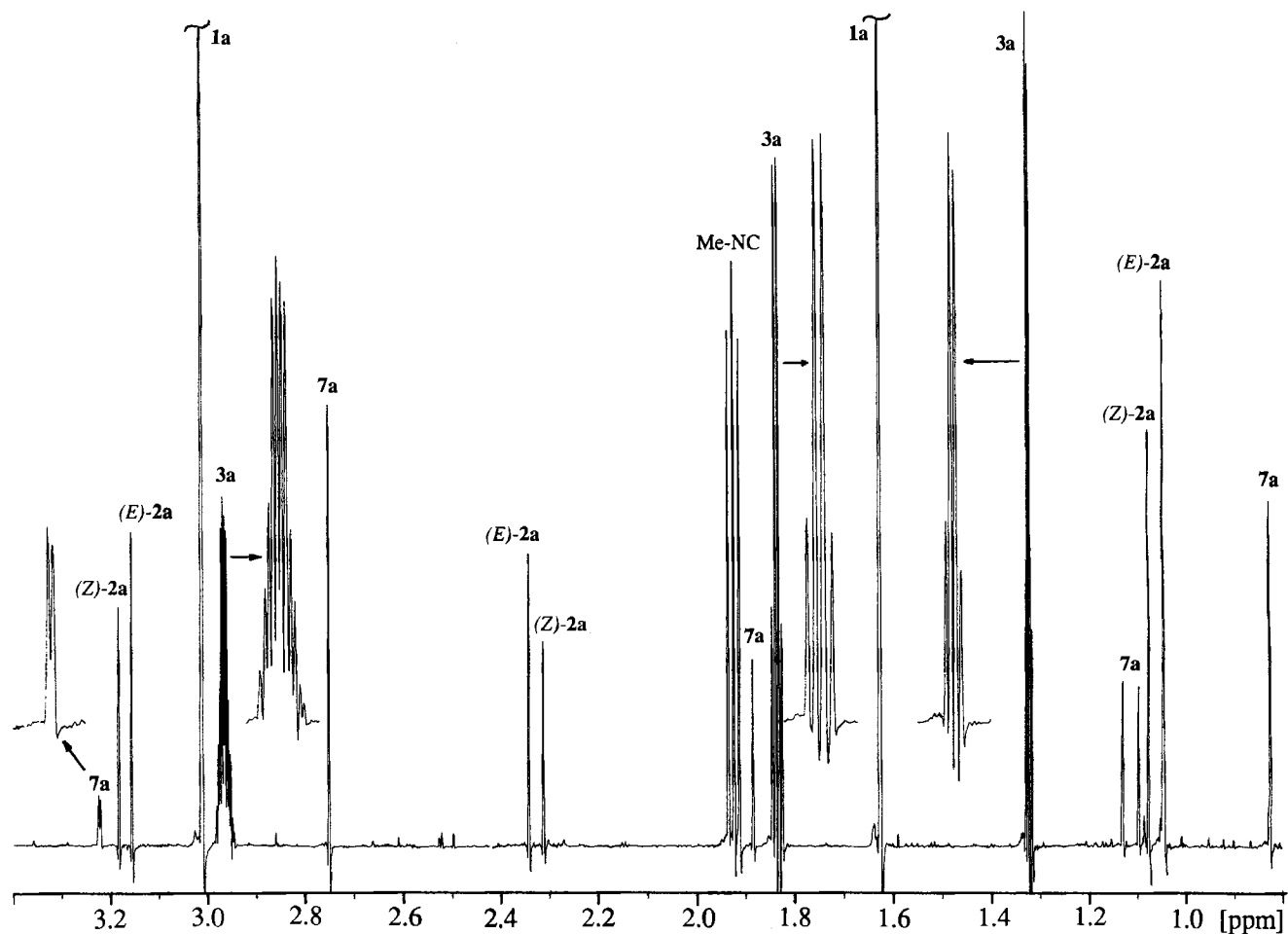
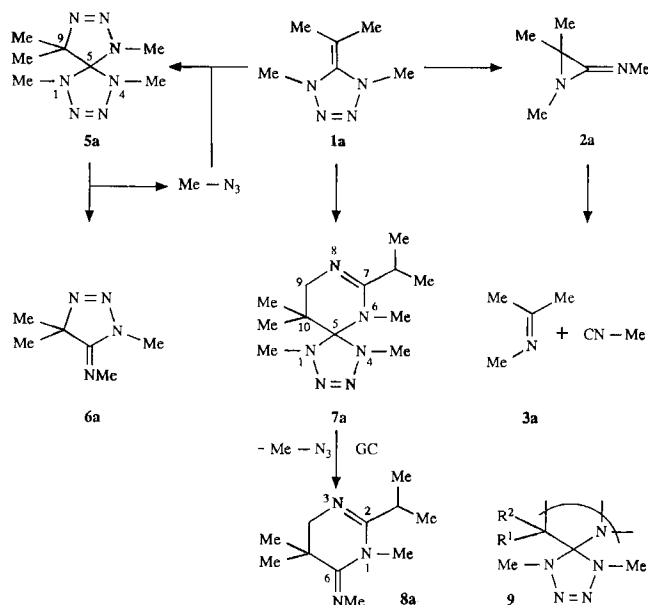


Abb. 1. 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung des Isopropylidendihydrotetrazols **1a** in $[\text{D}_6]$ Benzol nach 34 h bei 100°C ; die Signale von 3% **5a**, das von Anfang an vorhanden war, und seinem $[3+2]$ -Cycloreversions-Produkt **6a** wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

märer Thermolyseprodukte nicht ausgeschlossen. Imin **3a** und Methylisocyanid wurden vor dem Lösungsmittel eluiert und durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen authentischer Proben identifiziert. Massenspektrometrischer Vergleich mit authentischen Proben erlaubte die Identifizierung der Spiro-Verbindung **5a**³, des Iminodihydro-1,2,3-triazols **6a**⁶ und von *N*,2-Dimethylpropanamid⁷. Dieses war vor und während der Thermolyse nicht vorhanden und entstand erst danach, vermutlich durch Hydrolyse, aus geringen Mengen nicht umgesetzten Isopropylidendihydrotetrazols **1a**. Diese Spaltung des Tetrazol-Rings durch Nucleophile kennt man schon lange^{8,9}). Die längste Retentionszeit hat eine Komponente (**7a**) mit einem Molekülpeak bei $m/z = 252$, die bei der Kapillar-Gaschromatographie in geringem Umfang Methylazid abspaltet und in eine rascher eluierte Verbindung **8a** mit einem Molekülpeak bei $m/z = 195$ übergeht.

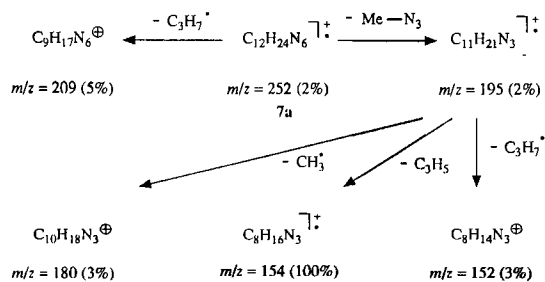
Nach dem Zerfall des Isopropylidendihydrotetrazols **1a** wurden Imin **3a** und Methylisocyanid mit dem Lösungsmittel durch Umkondensieren im Vakuum entfernt. Man erhielt so die Spiro-Verbindung **5a**, Iminotriazol **6a** sowie die unbekannte Verbindung (**7a**) im Verhältnis 1:1:2 (^1H -NMR). Da sie thermisch nicht genügend stabil ist, kann sie



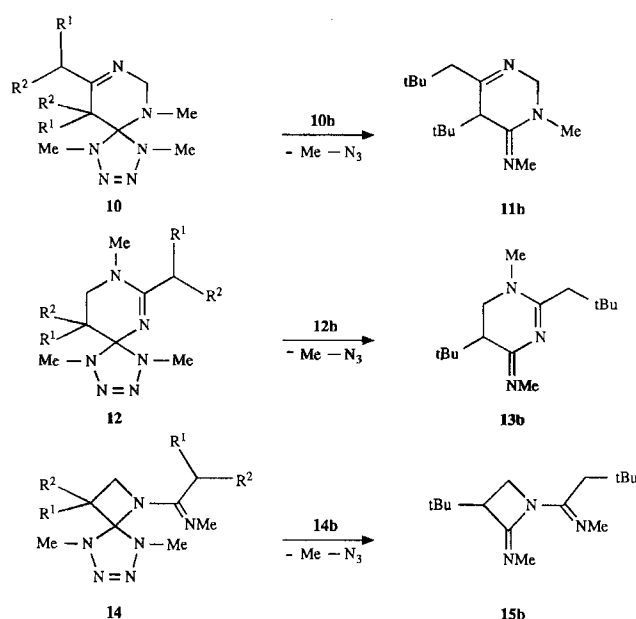
nicht durch präparative Gaschromatographie isoliert werden. Durch fraktionierende Vakuum-Destillation gelang aber eine Trennung: Der Rückstand enthielt **5a** und die

unbekannte Verbindung (**7a**), das Destillat fast nur **5a** und Iminodihydro-1,2,3-triazol **6a**. Dieses wurde durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isoliert und durch seine ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert. Durch weitere Destillation des Rückstands wurde schließlich auch die Spiro-Verbindung **5a** abgetrennt. Man erhielt so geringe Mengen der unbekanntes Verbindung (**7a**), deren Signale im ¹H-NMR-Spektrum der erhitzten Lösung von **1a** bereits vorhanden sind (Abb. 1). Ein Kapillar-Gaschromatogramm bestätigte, daß die isolierte Verbindung (**7a**) bei der GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung als letzte Komponente eluiert wird. Sie entsteht also bei der Thermolyse von **1a** und nicht etwa bei der Aufarbeitung.

Die massenspektrometrisch bestimmte Molmasse des neuen Thermolyseprodukts (**7a**) beträgt *m/z* = 252. Sie entspricht der doppelten Molmasse von **1a** minus der Molmasse von Stickstoff und führt zur Summenformel C₁₂H₂₄N₆. Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall entstehen charakteristische Fragment-Ionen durch Abspaltung eines C₃H₇-Radikals bzw. von Methylazid. Auch die Spiro-Verbindung **5a** spaltet Elektronenstoß-induziert³⁾ Methylazid ab. Diese [3 + 2]-Cycloreversion ist für Dihydotetrazole charakteristisch und wird auch bei anderen 4,5-Dihydro-1H-tetrazolen beobachtet^{6,10)}. Das Nebenprodukt der Thermolyse **7a** besitzt also eine solche Teilstruktur.



Die NMR-Spektren (Abb. 1, Tab. 1) beweisen die paarweise Äquivalenz von zwei *N*-Methyl- und zwei *C*-Methyl-Gruppen (außer den Methyl-Gruppen eines Isopropyl-Rests) sowie von zwei Methylen-Protonen und damit eine zweizählige Symmetrie des Moleküls. Die Methylen-Protonen sind mit dem Methin-Proton der Isopropyl-Gruppe schwach gekoppelt. Eine Dihydotetrazol-Teilstruktur mit einem Stickstoff-Atom am Ring-Kohlenstoff-Atom wie in der Spiro-Verbindung **5a**³⁾ wird durch das Signal eines quartären Kohlenstoff-Atoms bei $\delta = 97.3$ angezeigt. Mit der Annahme, daß keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bei der Thermolyse von **1a** gebrochen wird, kommt als weiterer Substituent am Kohlenstoff-Atom des Dihydotetrazol-Rings nur die CMe₂-Gruppe in Frage. Somit liegt die Teilstruktur **9a** vor, die mit einer *N*-Methyl-Gruppe und einem Fragment der Formel (C₂H₂N)*i*Pr zu einem Ring verknüpft ist, der die Symmetrieebene bildet. An der CMe₂-Gruppe von **9a** muß ein Kohlenstoff-Atom stehen, wie die chemische Verschiebung des quartären Kohlenstoff-Atoms ($\delta = 38.3$) beweist. Das Signal des analogen Kohlenstoff-Atoms C-9 der Spiro-Verbindung **5a** erscheint nämlich bei 25 ppm tieferem Feld³⁾. Die chemische Verschiebung eines quartären Kohlenstoff-Atoms ($\delta = 161.5$) spricht für die Anwesenheit einer C=N-Bindung in dem Fragment (C₂H₂N)*i*Pr. Damit ergeben sich als mögliche Strukturen die Spirocyclen **7a**, **10a**, **12a** und **14a**. Da die ¹³C-chemische Verschiebung der Methyl-Gruppe von **10a** 76–80 ppm betragen müßte¹¹⁾, das Methylen-Signal aber bei $\delta = 56.6$ beobachtet wird, kann die Struktur **10a** ausgeschlossen werden. Die Kopplung des Methin-



Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten [Hz] in den 200-MHz-¹H- und 50-MHz-¹³C-NMR-Spektren der spirocyclischen Tetrahydropyrimidine **7a** und **b** ([D₆]Benzol) und des Tetrahydropyrimidinimins **8b** ([D₂]Trichlormethan); die Verschiebungen symmetrie-äquivalenter Atome sind nur einmal angegeben; *kursiv* gedruckte Werte können vertauscht sein; die Zuordnung der Signale von **8b** basiert auf 2D-INADEQUATE- und ¹H,¹³C-COSY-Experimenten

¹ H-NMR Verb.	Substituenten														
	an C-7		an C-10		NMe										
7a	9-(H _A) ₂		H _X	Me ₂	Me ₂										
	3.23	CH _X Me ₂	2.31	1.11	0.82	1.85 2.73									
7b	9-H _A	9-H _B	H _X	H _Y	<i>t</i> Bu	H _Z									
	3.13	3.67	CH _X H _Y <i>t</i> Bu	2.00	2.00	1.11	1.56	0.87	1.84 2.59 2.79						
8b	4-H _A	4-H _B	an C-2			an C-5									
	3.37	3.88	CH _X H _Y <i>t</i> Bu	2.22	2.37	1.05	2.69	0.97	3.15 3.21						
	² J _{AB}		² J _{XY}		³ J _{AZ}		³ J _{BZ}		³ J _{X,Me}		⁵ J _{AX}	⁵ J _{AY}	¹ J _{C-4,A}	¹ J _{C-4,B}	¹ J _{C-5,Z}
7a															
7b	-14.4	^{a)}	13.1	3.6		6.7	0.8								
8b	-16.7	-14.5	6.0	1.2		1.8	1.1	133	143	129					

¹³ C-NMR	Substituenten								
	C-5	C-7	C-9	C-10	an C-7	an C-10	NMe		
7a	97.3	161.5	56.6	38.3	CHMe ₂	30.9	Me ₂	21.1	31.1
7b	94.2	156.6	44.8	46.5	CH ₂ <i>t</i> Bu	23.7	<i>t</i> Bu	33.0	34.9
						44.9		28.6	30.9
						31.5			31.1
						30.4			34.4
8b		C-2	C-4	C-5	C-6	an C-2		an C-5	
	155.2	45.5	38.4	158.2	CH ₂ <i>t</i> Bu	46.2	<i>t</i> Bu	34.9	32.9
						31.8		29.1	36.9
						30.3			

^{a)} Kann dem Spektrum nicht entnommen werden, da |(ν_X - ν_Y)/²J_{XY}| ≤ 0.1¹⁵⁾.

Protons der Isopropyl-Gruppe mit der Methylen-Gruppe ($J = 0.8$ Hz) spricht für die Struktur **7a**. Die Alternativen **12a** und **14a** sind mit dieser weitreichenden Kopplung kaum zu vereinbaren. Denn Kopplungen über fünf σ -Bindungen sind meist sehr klein, Homoallyl-Kopplungen dagegen häufig zu beobachten¹²⁻¹⁴. Das neuartige Produkt der Thermolyse des Isopropylidientetrazols **1a** ist folglich das spirocyclische Tetrahydropyrimidin **7a**.

Thermolyse des Neopentylidendihydrotetrazols **1b**

Durch Vergleich der NMR-Spektren (Abb. 2) mit NMR-Spektren authentischer Verbindungen wurden die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2b**², ihre Zerfallsprodukte Imin **3b** und Methylisocyanid² sowie die Spiro-Verbindung **5b**³ und ihr Abbauprodukt Methylamino-1,2,3-triazol **16**³ identifiziert. Außerdem enthält die erhitzte Lösung noch zwei weitere Verbindungen (**7b**, **8b**), da zwei Gruppen von ¹H-NMR-Signalen verschiedene Zeitabhängigkeit aufweisen. Das Primärprodukt **7b** ist während der ersten Stunden fast allein vorhanden. Das Sekundärprodukt (**8b**) nimmt auf Kosten von **7b** stetig zu (Abb. 4).

Nach vollständigem Verschwinden des Neopentylidendihydrotetrazols **1b** (29 h) wurde die Lösung durch Kapillar-Gaschromatographie mit konventioneller und massenspektrometrischer Detektion (GC/MS-Kopplung) untersucht. Dabei werden Imin **3b** und Methylisocyanid vor dem Lösungsmittel eluiert. Ein Vergleich mit authentischen Proben erlaubt fer-

ner die Identifizierung der Spiro-Verbindung **5b**³, des Methylaminotriazols **16**³ und geringer Mengen *N*,3,3-Trimethylbutanamid³. Außerdem enthält das Gemisch zwei weitere Komponenten (**7b**, **8b**). Die Peakform im Gaschromatogramm¹⁶ der zuletzt eluierten (**7b**; Molekülpeak:

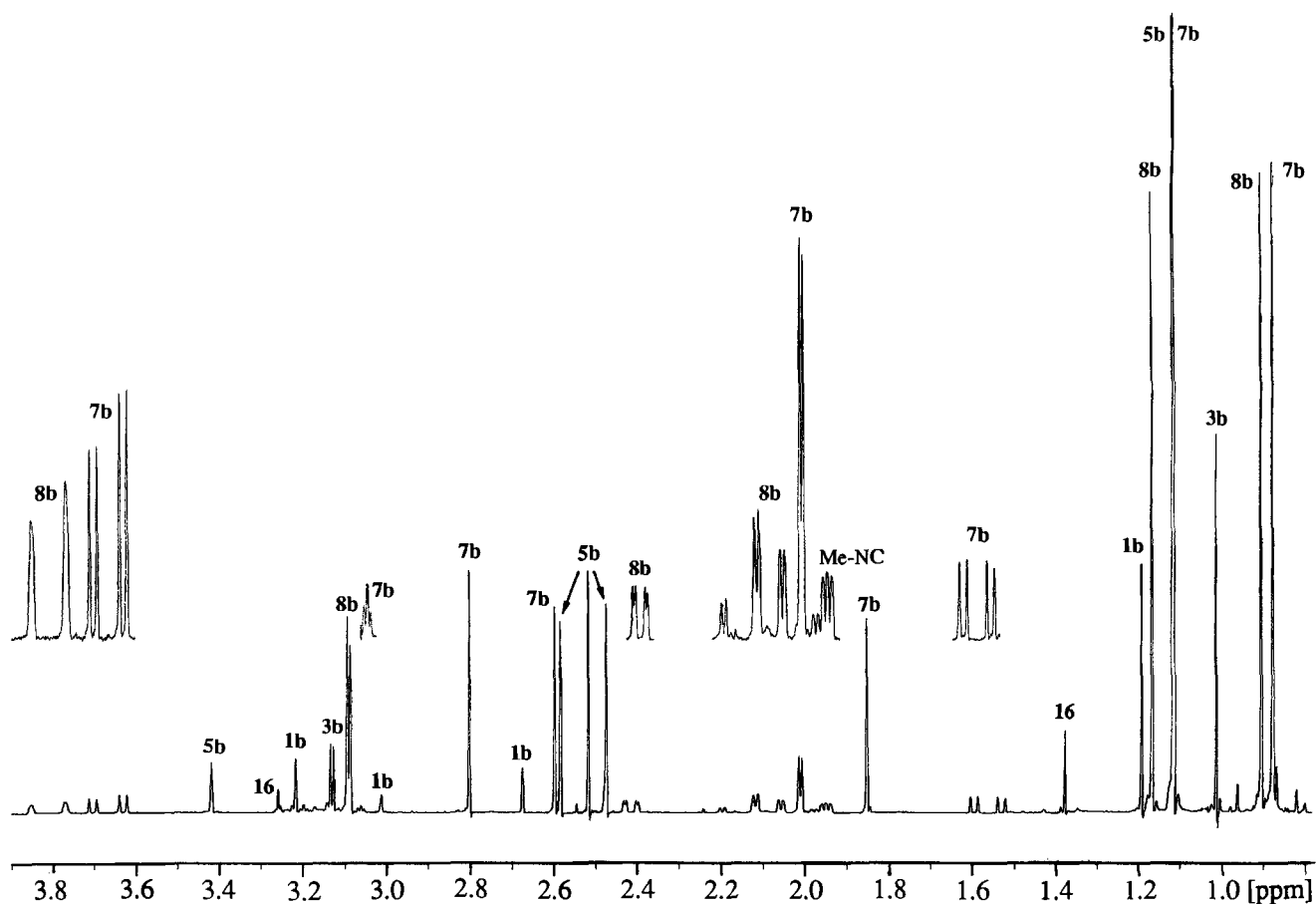
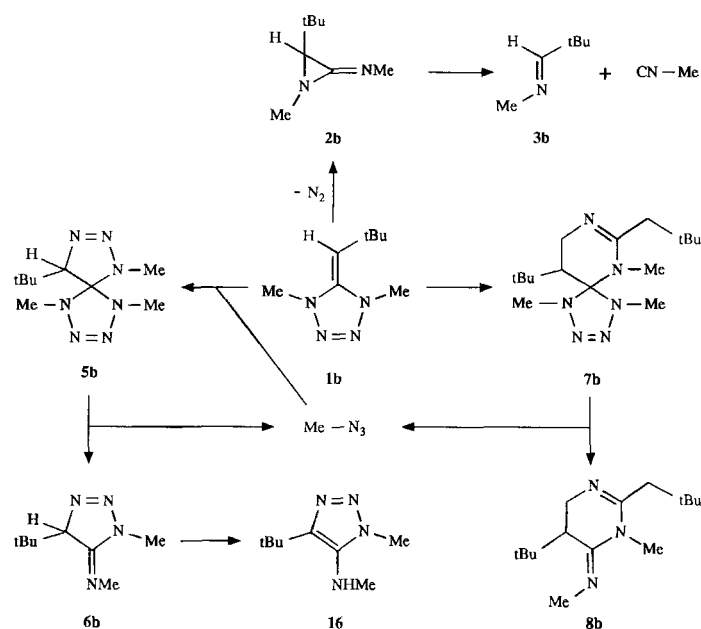


Abb. 2. 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum einer Lösung des Neopentylidendihydrotetrazols **1b** in [D₆]Benzol nach 22 h bei 100 °C; das Quartett des Methin-Protons von **3b** ($\delta = 7.30$) ist nicht abgebildet

$m/z = 308$) zeigt, daß diese auf der Säule teilweise in eine rascher eluierte übergeht. Die Massendifferenz der Molekülpeaks entspricht der Molmasse von Methylazid. Daher war zu vermuten, daß die eine Verbindung (**8b**) durch [3 + 2]-Cycloelimination von Methylazid aus der anderen (**7b**) hervorgeht. Dafür spricht auch, daß **8b** und das [3 + 2]-Cycloaddukt **5b** von Methylazid an **1b** bei der Thermolyse von **1b** gleichzeitig entstehen (Abb. 4).

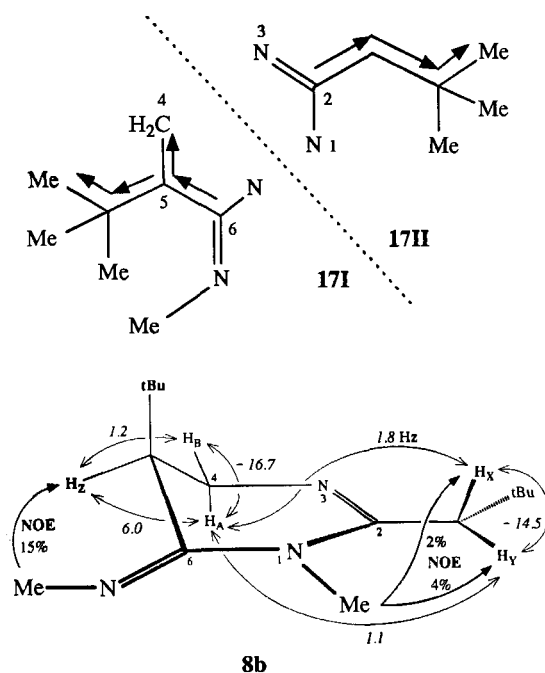
Da eine Trennung durch Blitzchromatographie an Kieselgel mißlang, wurde das Gemisch durch präparative Gaschromatographie getrennt. Das Primärprodukt (**7b**) ist jedoch bei der erforderlichen Temperatur nicht genügend stabil. Man erhält daher zwar nacheinander die sehr flüchtigen Bestandteile, Methylaminotriazol **16** und Verbindung **8b**, jedoch nicht die Spiro-Verbindung **5b** und das Primärprodukt (**7b**). Diese spalten Methylazid ab, was für **5b** (\rightarrow **16**) in einem getrennten Versuch bewiesen wurde. Das Sekundärprodukt (**8b**) wurde als blaßgelbes Öl isoliert, das durch Sublimation farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 27°C ergab.

Die Molmasse des Primärprodukts (**7b**) beträgt $m/z = 308$ (GC/MS). Sie entspricht der doppelten Molmasse von **1b** minus der Molmasse von Stickstoff und führt zur Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_6$. Der Basispeak im Massenspektrum ($m/z = 251$) entsteht durch Abspaltung von Methylazid aus dem Molekül-Ion und spricht für eine Dihydropyrimidin-Teilstruktur^{6,10}. Bereits diese Ergebnisse legen die zu **7a** analoge Struktur **7b** nahe. Die NMR-Daten (Tab. 1) kann man den Spektren der erhitzten Lösungen von **1b** (Abb. 2) entnehmen, da kaum Überlagerungen auftreten. Die NMR-Spektren zeigen, daß das Primärprodukt (**7b**) unsymmetrisch ist und Merkmale besitzt, die denen des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **7a** ähneln. So sprechen die chemischen Verschiebungen für Strukturelemente wie in **7a** [C=N-Bindung, Dihydropyrimidin-Ring mit einem Stickstoff-Atom am Ring-Kohlenstoff-Atom (**9b**)]. Die Kopplung des Methin-Protons (H_Z) mit der Methylen-Gruppe bei tiefem Feld (NCH_AH_B) und deren schwache Kopplung mit der Methylen-Gruppe bei hohem Feld ($\text{CCH}_X\text{H}_Y\text{tBu}$) zeigen eine Verknüpfung zu dem Fragment $\text{tBuCH}_2\text{CH}_A\text{H}_B\text{N}=\text{CCH}_X\text{H}_Y\text{tBu}$ an. Das für die diastereotopen Methylen-Protonen H_X und H_Y der Neopentyl-Gruppe zu erwartende Aufspaltungsmuster wird aber nicht beobachtet, da die chemischen Verschiebungen zu ähnlich sind. Wie bei **7a** ergeben sich schließlich als mögliche Strukturen die Spirocyclen **7b**, **10b**, **12b** und **14b**. Die bereits bei **7a** diskutierten Gründe und die Größe der geminalen Kopplung der Ring-Protonen $^2J_{AB} = -14.4$ Hz schließen die Tetrahydropyrimidin-Strukturen **10b**, **12b**, und die Azetidin-Struktur **14b** aus. Denn so große negative Kopplungskonstanten treten nur neben π -Bindungen auf¹², und die Kopplung der α -Methylen-Protonen von Azetidinen beträgt nur ca. -7 bis -8 Hz¹⁷. Somit besitzt das primäre Thermolyseprodukt die Konstitution **7b**. Die Größe der vicinalen Kopplung $^3J_{AZ} = 13.1$ Hz läßt auf eine Halbsessel-Konformation mit antiperiplanarer Stellung der Protonen H_A und H_Z schließen. Nur dann nämlich beträgt die vicinale Kopplungskonstante in einfach ungesättigten Sechseringen 10 – 13 Hz^{18,19}. Folglich steht die *tert*-Butyl-Gruppe am Tetrahydropyrimidin-Ring äquatorial.

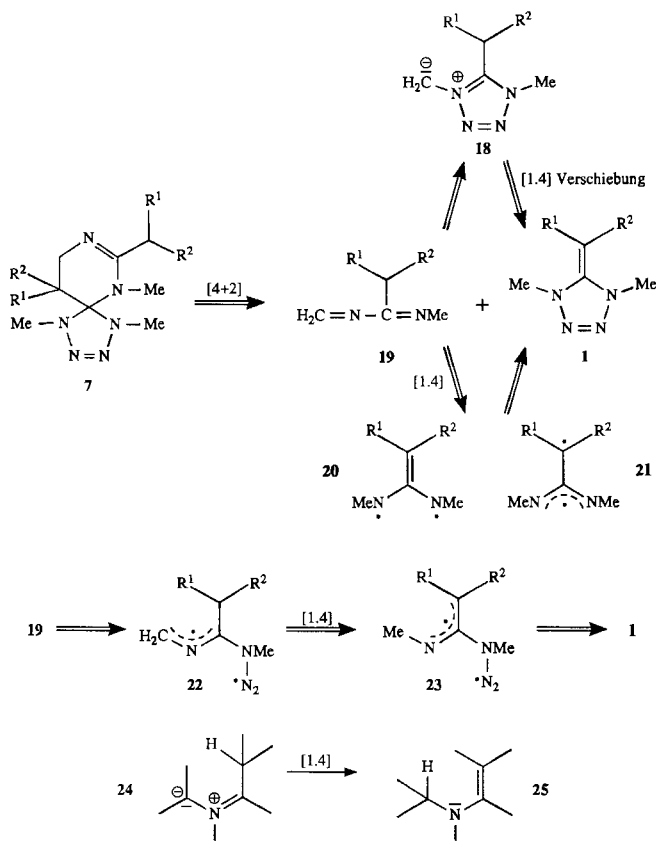
Die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3$ des Sekundärprodukts (**8b**), das im präparativen Maßstab isoliert wurde, ergab sich aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse und entspricht der Summenformel von **7b** minus CH_3N_3 (Methylazid). Eine intensive IR-Bande bei 1648 cm^{-1} deutet auf C=N-Bindungen hin. Außer CH-Absorptionen zeigt das IR-Spektrum im Bereich von 4000 – 1500 cm^{-1}

keine weiteren Banden. Bei der Elektronenstoß-induzierten Fragmentierung werden nur Kohlenwasserstoff-Reste vom Molekül-Ion abgespalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 1) beweist die Anwesenheit von zwei C=N-Bindungen und bestätigt damit die vermutete Bildung durch [3 + 2]-Cycloelimination von Methylazid aus **7b**. Die Verknüpfung der Kohlenstoff-Atome wurde durch ein zweidimensionales ^{13}C , ^{13}C -COSY-Experiment (2D-INADEQUATE) bewiesen, mit dem die Tetrahydropyrimidin-Struktur **11b** unmittelbar ausgeschlossen werden konnte. Ein Imin-Kohlenstoff-Atom (C-6) hat als Kopplungspartner die Methin-Gruppe (C-5), der eine *tert*-Butyl-Gruppe und eine Methylen-Gruppe benachbart sind. Diese hat keine weiteren Kopplungspartner. Damit erhält man die Teilstruktur **17I**. Das andere Imin-Kohlenstoff-Atom (C-2) ist einer Methylen-Gruppe benachbart, die noch eine *tert*-Butyl-Gruppe trägt (\rightarrow **17II**). Die zugehörigen Protonen-Signale wurden durch ein ^1H , ^{13}C -COSY-Experiment ermittelt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, wie im Falle von **7b**, das Vorliegen eines ABXYZ-Spin-systems, dessen Kopplungskonstanten auf eine enge Strukturverwandtschaft von **7b** und **8b** hinweisen. Die Verknüpfung der Teilstrukturen **17I** und **17II** ergibt sich aus den weitreichenden Kopplungen der Methylen-Gruppe an C-2 (H_X , H_Y) mit einem der Ring-Methylen-Protonen (4-H_A). Sie sind als Homoallyl-Kopplungen anzusprechen (siehe oben)^{12–14} und kaum vereinbar mit den möglichen Strukturen **13b** und **15b**. Wie im Falle von **7b** schließt auch die Größe der geminalen Kopplung der Ring-Methylen-Protonen ($^2J_{AB} = -16.7$ Hz) die Tetrahydropyrimidin-Struktur **13b** und die Azetidin-Struktur **15b** aus. Denn man findet bei β -Lactamen die geminale Kopplung der Protonen neben dem Stickstoff-Atom im Bereich von -5 ²⁰ bis -6 Hz²¹. Gegen die mögliche Kombination der Fragmente **17I** und **17II** zu dem Azetidimin **15b** spricht nicht zuletzt die Lage der C=N-Bande im IR-Spektrum (1648 cm^{-1}), die Azetidin-*N*-alkylimine bei 1735 cm^{-1} zeigen²². Damit war die Konstitution **8b** des Sekundärprodukts der Thermolyse von **1b** bewiesen.

Die relative Konfiguration und die Konformation von **8b** wurde aus der Größe der vicinalen Kopplungen und Kern-Overhauser-Effekten hergeleitet. Aus den Kopplungskonstanten $J_{AZ} = 6.0$ und $J_{BZ} = 1.2$ Hz erhält man nach der Karplus-Gleichung²³ die Torsionswinkel $\Theta_{AZ} = 39^\circ$ und $\Theta_{BZ} = 65^\circ$. Die Intensitätszunahme



des Signals von 5-Hz beim Sättigen der Methyl-Gruppe am Imin-Stickstoff-Atom ($\delta = 3.15$) beweist die (*E*)-Konfiguration der exocyclischen C=N-Bindung. Am Modell wird deutlich, daß dieser Kern-Overhauser-Effekt nur dann auftritt, wenn die *tert*-Butyl-Gruppe am Ring axial steht. In dieser Halbsessel-Konformation ist die sterische Wechselwirkung zwischen der *tert*-Butyl-Gruppe und der Imin-Gruppe am geringsten.



Diskussion

Der Verlauf der Thermolyse von **1a** und **b** bei 100°C ist in Abb. 3 bzw. 4 wiedergegeben. Das Isopropylidendihydro-tetrazol **1a** verschwindet in 66 h bis auf 2%. Es zerfällt überwiegend in molekularen Stickstoff und die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2a**. Diese wiederum zerfallen quantitativ in Methylisocyanid und Imin **3a**. Der Anteil der Aziridinimine **2a** erreicht nach ca. 14 h ein Maximum von 28%, der der Spiro-Verbindung **5a** ($3 \pm 1\%$), die bereits zu Beginn als Verunreinigung von **1a** vorhanden war, bleibt unverändert. Außerdem entstehen 4% des zu **1a** isomeren Iminodihydro-1,2,3-triazols **6a** und 18% spirocyclisches Tetrahydropyrimidin **7a**, das bei 100°C stabil ist.

Das Neopentylidendihydro-tetrazol **1b** ist nach 30 h verschwunden. Die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2b** erreichen nach ca. 5 h einen maximalen Anteil von nur 2% und zerfallen in Imin **3b** und Methylisocyanid, deren Anteil zuletzt 16% beträgt. Im Gegensatz zu **1a** bildet das Neopentylidendihydro-tetrazol **1b** überwiegend das spirocyclische Tetrahydropyrimidin **7b**. Es erreicht nach ca. 16 h seinen höchsten Anteil (ca. 26%), ist aber thermisch instabil und zerfällt teilweise in das Sekundärprodukt **8b** und Methylazid. Dieses addiert sich rasch an **1b** und bildet eine **8b** entsprechende

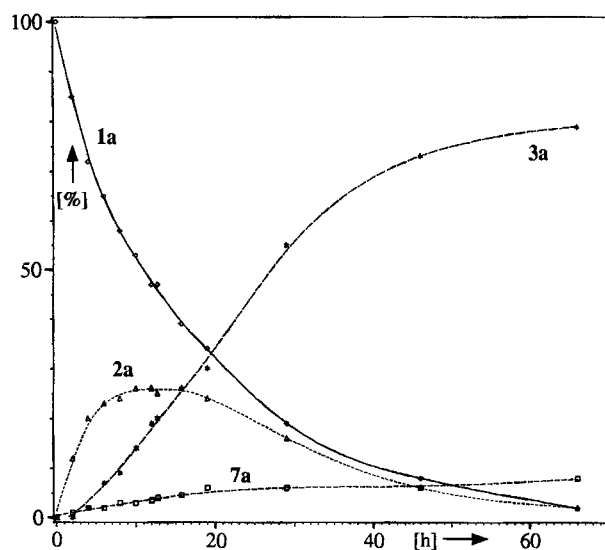


Abb. 3. Relative Anteile der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2a**, ihrer Zerfallsprodukte Imin **3a** und Methylisocyanid sowie des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **7a** bei der Thermolyse des Isopropylidendihydro-tetrazols **1a** in $[D_6]$ Benzol bei 100°C; die Spiro-Verbindung **5a** ($3 \pm 1\%$) und das Iminodihydro-1,2,3-triazol **6a** (max. 4%) wurden nicht berücksichtigt

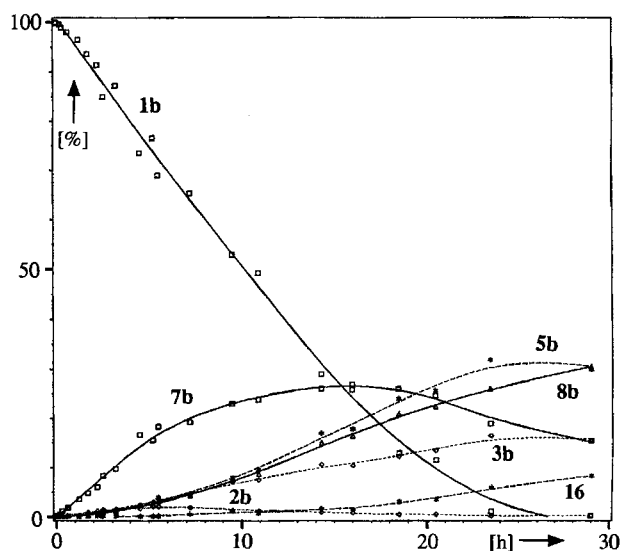


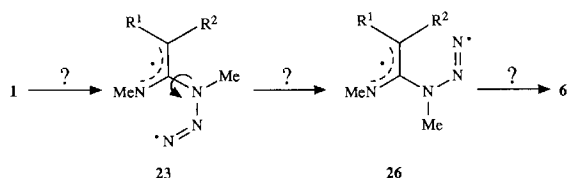
Abb. 4. Relative Anteile der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2b**, ihrer Zerfallsprodukte Imin **3b** und Methylisocyanid, der Tetrahydropyrimidine **7b** und **8b**, der Spiro-Verbindung **5b** und des Aminotriazols **16** bei der Thermolyse des Neopentylidendihydro-tetrazols **1b** in $[D_6]$ Benzol bei 100°C

Menge Spiro-Verbindung **5b**. Außerdem entstehen 8% Methylaminotriazol **16**.

Die spirocyclischen Tetrahydropyrimidine **7** können als [4+2]-Cycloaddukte von **1** und den 1,3-Diazabutadienen **19** betrachtet werden. 1,3-Diazabutadiene wurden bisher nur wenig untersucht^{24–27}. Mit elektronenarmen²⁸ und elektronenreichen^{29,30} Dienophilen bilden sie [4+2]-Cycloaddukte^{30,31}, mit Diphenylketen auch [2+2]-Cycloaddukte^{28,31}. Die hypothetischen 1,3-Diazabutadiene **19** können auf mehreren Wegen auf die Alkylidendihydro-tetrazole **1** zurückgeführt werden. Einer führt über die Azomethinylide

18, die durch sigmatrope [1,4]-H-Verschiebung aus **1** entstehen können. Solche [1,4]-H-Verschiebungen kennt man von Azomethinyliden **24**^{32–34}, die sich so in Enamine **25** umlagern. Da die Alkylidendihydrotetrazole **1** als Endamine betrachtet werden können, wäre die Bildung der Azomethinylide **18** nichts anderes als die Umkehrung dieser Reaktion. Extrusion von molekularem Stickstoff aus den Azomethinyliden **18** würde die 1,3-Diazabutadiene **19** ergeben. Ähnliche [3 + 2]-Cycloreversionen unter Bildung von molekularem Stickstoff und eines energiearmen, konjugierten Systems verlaufen sehr schnell³⁵. Die Reihenfolge von Stickstoff-Extrusion und [1,4]-H-Verschiebung könnte auch vertauscht sein. Diese läßt sich auch auf der Stufe der Diaza-trimethylenmethan-Diradikale **20** oder **21** (\rightarrow **19**) oder der Diazenyl-1-azaallyl-Diradikale (**1** \rightarrow **23** \rightarrow **22** \rightarrow **19**) formulieren.

Das durch die auf die Neopentyl-Reihe beschränkte Sekundärreaktion **7b** \rightarrow **8b** entstehende Methylazid trägt erheblich zum Verschwinden des Neopentylidendihydrotetrazols **1b** bei. Trotzdem läßt sich der Unterschied im Thermolyseverhalten der Alkylidendihydrotetrazole **1a** und **b** am Verhältnis der primären Produkte **2** und **7** ablesen (unter Berücksichtigung der Folgeprodukte **2** \rightarrow **3** und **7b** \rightarrow **8b**). Beim Isopropylidendihydrotetrazol **1a** ist es (**2a** + **3a**):**7a** = 10:1 und beim Neopentylidendihydrotetrazol **1b** (**2b** + **3b**):(**7b** + **8b**) = 1:3. Die Ursache für diesen Unterschied dürfte die sterische Wechselwirkung zwischen der *tert*-Butyl- und einer *N*-Methyl-Gruppe von **1b** sein. Diese Abstoßung bewirkt eine Verdrillung der C=C-Bindung und erhöht die Elektronendichte am exocyclischen Kohlenstoff-Atom. Offenbar wird dadurch die Bildung des 1,3-Diazabutadiens **19b** gegenüber der der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**2b** begünstigt. Daher entstehen die 1,3-Diazabutadiene **19** sehr wahrscheinlich via Azomethinylide **18** und nicht durch [1,4]-H-Verschiebung auf der Stufe der Diradikale **20**, **21** oder **23**, in denen die sterische Wechselwirkung zwischen *tert*-Butyl- und *N*-Methyl-Gruppe noch mehr (**20**, **23**) oder weniger (**21**) vorhanden ist.



Die Isomerisierung der Alkylidendihydrotetrazole **1a** und **b** zu den 1,2,3-Triazol-Derivaten **6a** bzw. **16** könnte auf dem Wege über die Diazenyl-1-azaallyl-Diradikale **23** und **26** verlaufen. Ähnliche Dimroth-Umlagerungen via Diradikale wurden bei 4-Alkyliden-3,5-dihydropyrazolen³⁶, 5-Methylenisoxazolidinen³⁷ und 4-Methylen-1,2,3-benzotriazinen³⁸ beobachtet. Viel wahrscheinlicher erscheint aber ein mehrstufiger, katalysierter Ablauf. Durch langsame [3 + 2]-Cycloreversion des anfangs vorhandenen **5a** bei 100 °C entsteht nämlich neben dem Iminodihydro-1,2,3-triazol **6a** Methylazid⁶, das sich sofort wieder an **1a** addiert³ und so **5a** regeneriert. Die Spiro-Verbindung **5a** und Methylazid

katalysieren auf diese Weise die Isomerisierung des Isopropylidendihydrotetrazols **1a** zum Iminodihydro-1,2,3-triazol **6a**. In der Neopentyliden-Reihe addiert sich das durch [3 + 2]-Cycloreversion von **7b** gebildete Methylazid an **1b**, wodurch beträchtliche Mengen Spiro-Verbindung **5b** entstehen. Diese zerfällt bei 100 °C langsam in Methylazid und Methylaminotriazol **16**⁶. Das kann auf zwei Wegen geschehen. Base-induzierte eliminierende Ringöffnung des Tetrahydrotetrazol-Rings von **5b** führt zu einem Tetrazenid-Anion, das Methylazid verliert³. Auch die thermische [3 + 2]-Cycloreversion von **5b** bei 100 °C in Abwesenheit von Base liefert Methylazid und Methylaminotriazol **16**, wobei das Iminodihydro-1,2,3-triazol **6b** vermutlich als Zwischenstufe auftritt⁶.

Wir danken Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Massenspektren, Frau E. Ruckdeschel sowie den Herren Dr. D. Scheutzw und Dr. A. Kraft für NMR-Experimente. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Qu 25/6) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. D. R. dankt besonders dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 1, Abb. 1 und 2. — Schmp.: In zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt. — NMR: Spektrometer AC 200, AC 250 und WM 400 der Fa. Bruker. — IR: Gerät 1420 der Fa. Perkin-Elmer. — MS (70 eV): Spektrometer CH 7 mit Datensystem SS 200 der Fa. Varian-MAT. — Kapillar-GC: Gerät Chrompack Packard Modell 436 mit FID und (10 m \times 0,25 mm)-„Fused-Silica“-Kapillarsäule CP-SIL-5 CB, Filmdicke 0,12 μ m; 0,7 bar N₂; „Split Injection“ 1:20; Säulentemp. *S* = 40 °C–125 °C mit 6 °C/min; Injektortemp. *I* = 160 °C; Detektortemp. *D* = 200 °C; Retentionszeit *t_R* [min] = 1 (Methylisocyanid), 1,5 (**3a**), 1,5 (**3b**). — Kapillar-GC/MS: Gaschromatograph 3700 der Fa. Varian mit „Interface“, offene Kopplung, „Interface“-Temp. 160 °C; „Split Injection“ 1:20; Massenspektrometer 8200 mit Datensystem SS 200 der Fa. Finnigan-MAT; Bedingungen A: 0,4 bar He, 1,14 ml/min, *S* = 1 min 50 °C, 50–125 °C mit 9 °C/min, *I* = 170 °C, *t_R* [min] = 2,6 (*N*,2-Dimethylpropanamid), 4,2 (**6a**), 9,8 (**5a**), 16,4 (**8a**), 19,3 (**7a**); Bedingungen B: 0,62 bar He, 1,2 ml/min, *S* = 40 °C–125 °C mit 6 °C/min, *I* = 160 °C, *t_R* [min] = 4,2 (*N*,3,3-Trimethylbutanamid) 11,4 (**16**), 13,6 (**5b**), 25,7 (**8b**), 40,0 (**7b**). — Präparative GC: Gerät 920 der Fa. Varian, (1,2 m \times 1/4")-Glassäule mit 3% Silicon-Öl SE 30 auf Volaspher A₂ (0,18–0,25 mm, Fa. Merck); Bedingungen A: 70 ml H₂/min, *S* = 147 °C, *I* = 165 °C, *D* = 165 °C; Bedingungen B: 60 ml H₂/min, *S* = 51 °C, *I* = 120 °C, *D* = 160 °C.

Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5-(1-methylethyliden)-5H-tetrazol³ (**1a**), 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5-(2,2-dimethylpropyliden)-5H-tetrazol³ (**1b**), (*E,Z*)-*N*-(1,3,3-Trimethyl-2-aziridinyliden)methanamin² (**2a**), (*E,Z*)-*N*-(3-*tert*-Butyl-1-methyl-2-aziridinyliden)methanamin² (**2b**), 1-Methylethyliden)methanamin² (**3a**), (2,2-Dimethylpropyliden)methanamin² (**3b**), 1,4,6,9,9-Pentamethyl-1,2,3,4,6,7,8-heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dien³ (**5a**), 9-*tert*-Butyl-1,4,6-trimethyl-1,2,3,4,6,7,8-heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dien³ (**5b**), 1,4,4-Trimethyl-4,5-dihydro-5-methylimino-1H-1,2,3-triazol⁶ (**6a**), 4-*tert*-Butyl-1-methyl-5-methylamino-1H-1,2,3-triazol³ (**16**).

N,3,3-Trimethylbutanimidoylchlorid: In Anlehnung an Literaturangaben³⁹ leitete man bei 0 °C in eine Lösung von 12,9 g (0,1 mol)

N,3,3-Trimethylbutanamid in 100 ml Benzol so lange Phosgen, bis kein farblos Niederschlag mehr ausfiel (ca. 4 h). Anschließend erhitzte man unter Rückfluß bis zum Ende der Gasentwicklung. Man destillierte das Lösungsmittel und den Rückstand i. Vak. und erhielt 10.5 g (75%) (Lit.³⁹) 66–68%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 46–49°C/22 Torr. – IR (C₆H₆): $\tilde{\nu}$ = 1725, 1702 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.96 (tBu), 2.40 (q, ⁵J = 1.1 Hz, CH₂), 3.05 (t, ⁵J = 1.1 Hz, NMe). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.5, 31.6 (tBu), 40.2 (NMe), 55.5 (CH₂), 167.9 (C=N).

N-(3,3-Dimethyl-1-butenyliden)methanamin (**4b**): In Anlehnung an Literaturangaben⁴⁰ erhitzte man unter Stickstoff eine Lösung von 10.3 g (70 mmol) *N*,3,3-Trimethylbutanimidoylechlorid und 7.1 g (70 mmol) Triethylamin in 50 ml Benzol 3 h auf 80°C, gab 50 ml Petrolether (Siedebereich 30–50°C) zu und filtrierte unter Stickstoff. Man wusch (je 50 ml) mit Wasser, zweimal mit ges. wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel zum größten Teil über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne (bis Sdp. 75°C) und den Rückstand in einer Mikrodestillations-Apparatur und erhielt 8.1 g farblose Flüssigkeit mit Sdp. 75–125°C, die aus **4b** und Benzol im Verhältnis 45:55 bestand (Ausbeute 47%). Präparative Gaschromatographie der Lösung (Bedingungen B) und Destillation ergaben 2.9 g (38%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 55°C/100 Torr. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2020 cm⁻¹ (C=C=N). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.04 (tBu), 2.87 (d, ⁵J = 2.3 Hz, NCH₃), 3.50 (q, ⁵J = 2.3 Hz, CH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.9, 31.6 (tBu), 40.3 (NMe), 63.6 (CH), 190.8 (C=N). – MS: *m/z* (%) = 111 (22) [M⁺], 96 (100) [M⁺ – Me], 82 (10) [M⁺ – NMe], 55 (35) [M⁺ – C₄H₈].

Versuche

Thermolyse-Versuche: Aus einer Mikrodestillations-Apparatur, die zuvor i. Vak. ausgeheizt und mehrmals mit Argon belüftet wurde, destillierte man bei 4 · 10⁻² Torr (Sdp. 35–40°C) ca. 30 mg **1** in ein NMR-Probenrohr. Mit Lithiumtetrahydridoaluminat getrocknetes und mehrmals entgastes [D₆]Benzol (0.5 ml) wurde bei 10⁻⁵ Torr unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufkondensiert. Das NMR-Probenrohr wurde mehrmals entgast und bei 10⁻⁵ Torr zugeschmolzen. Man erhitzte auf 100.0 ± 0.2°C und nahm während 2–3 Halbwertszeiten NMR-Spektren auf. Die Verhältnisse der Komponenten bestimmte man aus den Signalhöhen von Singulets. Da stets gleiche Mengen Methylisocyanid und **3** entstehen, wurde in diesem Fall das 1:1:1-Triplett des Methylisocyanids herangezogen. Die zu Beginn des Versuchs vorhandene Menge **5b** (3 ± 1%) wurde von der Gesamtmenge abgezogen. Für die Messung der ¹³C-NMR-Spektren wurde ein Versuch mit 168 mg (1.0 mmol) **1b** in 0.4 ml [D₆]Benzol durchgeführt. Ergebnisse s. Abb. 3 und 4.

7-Isopropyl-1,4,6,10,10-pentamethyl-1,2,3,4,6,8-hexaazaspiro[4,5]deca-2,7-dien (7a): Man erhitzte eine entgaste Lösung von 525 mg (7.5 mmol) **1a** in 3 ml trockenem Benzol 76 h in einem evakuierten (10⁻² Torr), zugeschmolzenen dickwandigen Glasrohr auf 100°C. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile destillierte man bei 20°C/20 Torr, den öligen Rückstand zum Teil bei 65°C Badtemp./4 · 10⁻² Torr an einen auf –78°C gekühlten Finger und erhielt ein farbloses Öl, das aus **5a**, **6a** und **7a** im Verhältnis 1:1:2 bestand. Destillation bei 33°C Badtemp./4 · 10⁻² Torr ergab ein farbloses Öl, das aus **5a** und **6a** im Verhältnis 1:1 bestand. Der Rückstand (ca. 50 mg) enthielt **5a** und **7a** im Verhältnis 2:3. Erneute Destillation bei 45°C Badtemp./4 · 10⁻² Torr ergab ca. 10 mg **7a** als farbloses Öl mit 95% Reinheit.

(E)-5-tert-Butyl-2-(2,2-dimethylpropyl)-1-methyl-6-methylimino-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin (8b): Man erhitzte eine entgaste Lösung von 1.25 g (7.4 mmol) **1b** in 6 ml Benzol 27 h in einem evakuierten (10⁻² Torr), zugeschmolzenen dickwandigen Glasrohr auf 100°C.

Präparative GC (Bedingungen A) der Lösung lieferte 401 mg (43%) blaßgelbes Öl, das an einen auf –78°C gekühlten Finger (60–65°C Badtemp./4 · 10⁻² Torr) destilliert wurde und 390 mg (42%) farblose Kristalle mit Schmp. 27°C ergab. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1648 cm⁻¹ (C=N). – MS: *m/z* (%) = 251 (17) [M⁺], 236 (5) [M⁺ – Me], 195 (61) [M⁺ – C₄H₈], 194 (27) [M⁺ – C₄H₅].

C₁₅H₂₉N₃ (251.4) Ber. C 71.66 H 11.63 N 16.71
Gef. C 71.72 H 11.88 N 16.93

Thermische Stabilität des Ketenimins 4b und Verhalten gegenüber 1b und 16: a) Im NMR-Probenrohr wurde eine Lösung von **4b** in [D₆]Benzol 7 d auf 80°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum war danach unverändert.

b) Unter Argon erhitzte man im NMR-Probenrohr eine Lösung von gleichen Mengen **1b** und **4b** in 0.5 ml [D₆]Benzol auf 70°C. Die nach 7 und 24 h gemessenen NMR-Spektren zeigten, daß nur **1b**, aber nicht **4b** abnahm.

c) Im NMR-Probenrohr wurde eine Lösung von 15 mg (0.13 mmol) **4b** und 20 mg (0.12 mmol) **16** in 0.5 ml [D₆]Benzol 10 d auf 70°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum war danach unverändert.

CAS-Registry-Nummern

1a: 54986-15-1 / **1b:** 54986-16-2 / **2a:** 126134-26-7 / **2b:** 126134-27-8 / **3a:** 6407-34-7 / **3b:** 26029-56-1 / **4b:** 63742-02-9 / **5a:** 113353-97-2 / **5b:** 113353-98-3 / **6a:** 126134-28-9 / **7a:** 126134-30-3 / **7b:** 126134-31-4 / **8b:** 126134-29-0 / **16:** 113354-00-0 / **19** (R' = R² = Me): 126134-32-5 / **19** (R' = H, R² = CMe₃): 126134-33-6 / *N*,3,3-Trimethylbutanimidoylechlorid: 126134-34-7

¹⁾ Die Ergebnisse sind den *Dissertationen* von L. Bieber, Univ. Würzburg 1975, und D. Regnat, Univ. Würzburg 1990, entnommen.

²⁾ H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2117.

³⁾ H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1285.

⁴⁾ L. Bieber, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1975.

⁵⁾ G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83** (1971) 455, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 435; M. W. Barker, J. D. Rosamond, *J. Heterocycl. Chem.* **9** (1972) 1147, 1419; C. L. Stevens, R. C. Freeman, K. Noll, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 3718; A. Dondoni, G. Barbaro, A. Battaglia, V. Bertolasi, P. Giorgianni, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2200.

⁶⁾ H. Quast, D. Regnat, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁷⁾ S. M. McElvain, C. L. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2667.

⁸⁾ T. Isida, S. Fujimori, K. Nabika, K. Sisido, S. Kozima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 1246.

⁹⁾ R. Stollé, F. Pollecoff, F. Henke-Stark, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63** (1930) 965; G. F. Duffin, J. D. Kendall, H. R. J. Waddington, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1355; T. Isida, T. Akiyama, K. Sisido, S. Kozima, N. Mihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **4** (1973) 1250; D. Moderhack, A. Lembcke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 1157.

¹⁰⁾ P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppe, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1213; T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida, M. Kawanisi, *Chem. Lett.* **1974**, 185; B. Carboni, F. Tonnard, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 525.

¹¹⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 314, Thieme, Stuttgart 1984.

¹²⁾ S. Sternhell, *Q. Revs., Chem. Soc.* **23** (1969) 236.

¹³⁾ M. Barfield, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1905.

¹⁴⁾ M. A. Weinberger, R. Greenhalgh, *Can. J. Chem.* **41** (1963) 1038.

¹⁵⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983.

¹⁶⁾ W. Bürkle, H. Karfunkel, V. Schurig, *J. Chromatogr.* **288** (1984) 1.

¹⁷⁾ R. H. Higgins, E. Doomes, N. H. Cromwell, *J. Heterocycl. Chem.* **8** (1971) 1063; R. H. Higgins, N. H. Cromwell, W. W. Paudler, *ibid.* **8** (1971) 961.

¹⁸⁾ R. Lafrance, J.-P. Aycard, H. Bodot, *Org. Magn. Reson.* **9** (1977) 253.

- ¹⁹) Eine **7b** ähnliche Verbindung, 5-Ethoxycarbonyl-6-hydroxy-2,6-dimethyl-4-(3-nitrophenyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin zeigt eine ähnlich große vicinale Kopplungskonstante ($^3J = 12.0$ Hz): H. Cho, K. Shima, M. Hayashimatsu, Y. Ohnaka, A. Mizuno, Y. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4227.
- ²⁰) K. D. Barrow, T. M. Spotswood, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3325.
- ²¹) M. Hashimoto, T. Komori, T. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3023.
- ²²) R. Fuks, D. Baudoux, C. Piccinni-Leopardi, J.-P. Declercq, M. Van Meerssche, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 18.
- ²³) $J = J^0 \cos^2 \Theta - C$ für $0^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$, $J = J^{180} \cos^2 \Theta - C$ für $90^\circ \leq \Theta \leq 180^\circ$ mit $J^0 = 8.5$ Hz, $J^{180} = 9.5$ Hz, $C = -0.3$ Hz¹².
- ²⁴) C. Grundmann, G. Weisse, S. Seide, *Liebigs Ann. Chem.* **577** (1952) 77.
- ²⁵) V. M. Cherkasov, N. A. Kapran, V. N. Zavatskii, *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR) (Engl. Transl.)* **5** (1969) 266 [*Chem. Abstr.* **71** (1969) 30455k].
- ²⁶) D. L. Boger, *Tetrahedron* **39** (1983) 2869; D. L. Boger, S. N. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, 1. Aufl., S. 272, Academic Press, New York 1987.
- ²⁷) P. Luthardt, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1705.
- ²⁸) I. Matsuda, S. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. f.* **1976**, 1528.
- ²⁹) H. M. Blatter, H. Lukaszewski, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 722.
- ³⁰) H. Weidinger, H. J. Sturm, *Liebigs Ann. Chem.* **716** (1968) 143.
- ³¹) P. Luthardt, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 921.
- ³²) A. L. Schwan, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 2285.
- ³³) A. L. Schwan, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 385.
- ³⁴) R. Smith, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **41** (1985) 3559.
- ³⁵) R. A. Olofson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1863; D. M. Zimmerman, R. A. Olofson, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3453; R. A. Olofson, K. D. Lotts, *ibid.* **1979**, 3131; R. Kalish, W. H. Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2781; A. Padwa, P. Cimiluca, D. Eastman, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 805; R. Huisgen, *ibid.* **41** (1976) 403; R. H. Lowack, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 333.
- ³⁶) D. A. Cichra, M. S. Platz, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8507; J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 446; D. A. Cichra, C. D. Duncan, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6527; J. A. Berson, in *Diradicals* (W. T. Borden, Hrsg.), 1. Aufl., S. 151, Wiley, New York 1982; W. Adam, M. Dörr, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1240.
- ³⁷) A. Padwa, W. H. Bullock, D. N. Kline, J. Perumattam, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2862; A. Padwa, D. N. Kline, B. H. Norman, *ibid.* **54** (1989) 810; A. Padwa, Y. Tomioka, M. K. Venkatraman, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 755.
- ³⁸) S. J. Noyce, K. R. Randles, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 941.
- ³⁹) R. Sustmann, H.-G. Korth in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben, Weyl, Müller), 4. Aufl., Bd. E 5, S. 629, Thieme, Stuttgart 1985.
- ⁴⁰) D. Borrmann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben, Weyl, Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 323, Thieme, Stuttgart 1968.

[49/90]