

# Synthese, NMR-Spektren und Photoelektronen-Spektren von cyclischen Keten-*N,X*-acetalen (2-Alkyliden-*N*-heterocyclen)<sup>[1]</sup>

Helmut Quast\*<sup>a</sup>, Manfred Ach<sup>a</sup>, Markus K. Kindermann<sup>b</sup>, Paul Rademacher\*<sup>b</sup> und Michael Schindler\*<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Institut für Organische Chemie der Universität GH Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

Bayer AG, Pflanzenschutzzentrum Monheim<sup>c</sup>,  
Bayerwerk, W-5090 Leverkusen

Eingegangen am 27. Juli 1992

**Key Words:** Ketene *N,X*-acetals, cyclic / Azolium salts, 2-alkyl-, deprotonation of / Imidazolidines, 2-alkylidene- / Benzimidazoles, 2-alkylidenedihydro- / Benzoxazoles, 2-alkylidenedihydro- / Oxazolidines, 2-alkylidene / Indoles, 2-alkylidenedihydro- / Perimidines, 2-alkylidenedihydro- / IGLO calculations / 1,3-Dipolar cycloaddition reactivity and carbon-13 chemical shifts, correlation between / Photoelectron spectra / Electronic structures / Calculations, AM1, MNDO, PM3

## Synthesis, NMR Spectra, and Photoelectron Spectra of Cyclic Ketene *N,X*-Acetals (2-Alkylidene-*N*-heterocycles)<sup>[1]</sup>

Deprotonation by sodium hydride of the *N*-methyl-2-alkylazolium salts **10c**, **14–16**, and **18** and of the perimidinium salt **20** as well affords the corresponding ketene *N,X*-acetals **1c**, **3–5**, **7**, and **8** as air-sensitive distillable oils or low-melting crystals. The  $\alpha$ -carbon atoms of cyclic ketene *N,X*-acetals resonate at very high field with the smallest chemical shift of no more than  $\delta = 39$  for the 5-methylenedihydro-tetrazol **2a**. Geometries of **1a**, **b**, **2a**, and **b** were optimized on the Hartree-Fock level with polarized double- $\zeta$  basis sets, followed by IGLO

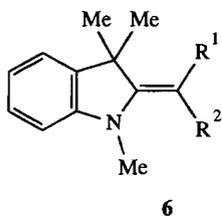
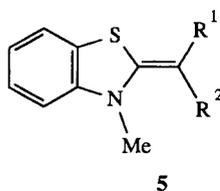
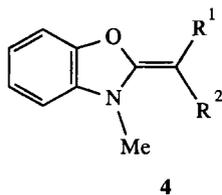
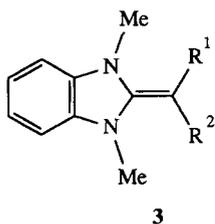
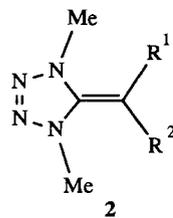
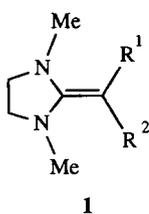
calculations of the NMR chemical shifts. These are in excellent agreement with the unusual carbon-13 shifts observed. The electronic structures of **1a**, **b**, **2a**, **b**, **3a**, **b**, **4b**, **5b**, **6a**, and **b** are investigated by photoelectron spectroscopy and semi-empirical quantum chemical calculations. The observed ionization potentials are assigned to molecular orbitals on the basis of Koopmans' theorem. The order of reactivity in 1,3-dipolar cycloaddition reactions of cyclic ketene *N,X*-acetals resembles that of the chemical shifts of their  $\alpha$ -carbon atoms.

Keten-*N,X*-acetale ohne Akzeptor-Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom zeigen eine erhöhte nucleophile Reaktivität, wenn die beiden Heteroatome zu einem Ring verknüpft sind<sup>[2–9]</sup>. Die dadurch bewirkte Einebnung erlaubt nämlich eine besonders effektive Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung und den einsamen Elektronenpaaren der Heteroatome. Darauf haben zuerst Gruseck und Heuschmann aufmerksam gemacht<sup>[10]</sup>. Cyclische Keten-*N,N*-acetale **2**, die sich von Tetrazol ableiten<sup>[11]</sup>, reagieren mit organischen Aziden zu sehr unterschiedlichen Produkten<sup>[12–14]</sup>. Um diese Reaktionen verallgemeinern zu können, haben wir aus anderen Heterocyclen cyclische Keten-*N,X*-acetale hergestellt, worüber wir hier berichten. Die Ausnahmestellung solcher Keten-*N,X*-acetale unter Alkenen mit Elektronendonoren-Substituenten zeigt sich jetzt auch durch teilweise extreme chemische Verschiebungen in Protonen- und Kohlenstoff-13-Spektren sowie durch sehr niedrige Ionisationspotentiale in Photoelektronen-Spektren. Es lag daher nahe zu prüfen, ob Zusammenhänge zwischen Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften bestehen.

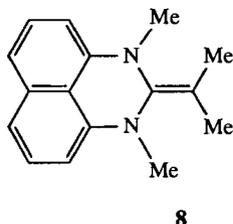
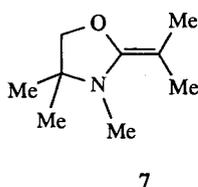
## Synthese der cyclischen Keten-*N,X*-acetale

Die als Vorstufen der cyclischen Keten-*N,X*-acetale benötigten heterocyclischen Kationen **10**, **14–16**, **18** und **20** wurden durch Methylierung der entsprechenden Heterocyclen **9**, **11–13**, **17** und **19** hergestellt, soweit sie nicht bereits bekannt waren. Diese wurden nach Standard-Methoden erhalten. Die mit Dimethylsulfat gebildeten Methosulfate, die als Öle anfielen, überführte man in gut kristallisierende Tetrafluorborate (Tab. 1).

Die Deprotonierung quartärisierter 2-Alkyl-*N*-heterocyclen mit starken Basen<sup>[2–6,10–12]</sup>, vorzugsweise Natriumhydrid, alleine<sup>[4,5,10–12]</sup> oder in Gegenwart von Zusätzen wie *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin<sup>[3,6b]</sup>, ist die beste und bereits vielfach bewährte Methode zur Herstellung cyclischer Keten-*N,X*-acetale. Dabei müssen die Reaktionsbedingungen der Löslichkeit und CH-Acidität der heterocyclischen Salze angepaßt werden, was leicht gelingt, wenn man die Reaktion anhand der Wasserstoff-Entwicklung verfolgt. Man erhält die cyclischen Keten-*N,X*-acetale als farblose, destillierbare Öle (**1**, **4** und **7**) oder als niedrig schmelzende farblose (**3a–c**, **5** und **8**) oder gelbe Kristalle (**3d**) (Tab. 2). Sie sind emp-



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1a – 3a, 5a, 6a, 10a – 16a	H	H
1b – 6b, 9b – 16b	Me	Me
1c – 5c, 9c – 16c	<i>t</i> Bu	H
1d – 3d, 10d, 14d	Ph	H



findlich gegen Luft und Feuchtigkeit und verfärben sich rasch, sind aber unter Argon bei  $-20^{\circ}\text{C}$  haltbar. Wegen ihrer Luftempfindlichkeit verzichtete man auf Elementaranalysen und beschränkte sich bei der Sicherung der Struktur auf die NMR-Spektren. Das für seine Neigung zur „Dimerisierung“ notorische 2-Methyldihydrobenzothiazol **5a**<sup>[6b]</sup> wurde in Lösung durch Deprotonierung von **16a** mit *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin hergestellt. Auf diese Weise gelang erstmals eine NMR-spektroskopische Charakterisierung.

Die Struktur der cyclischen Keten-*N,X*-acetale läßt sich ohne weiteres aus den  $^1\text{H}$ - (Tab. 9) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 10) ableiten. Nur im Falle der Neopentylidendihydrobenzazole **4c** und **5c** sind zwei Konfigurationen möglich. Beide Verbindungen sind aber stereochemisch einheitlich.

Kern-Overhauser-Experimente zeigten, daß erwartungsgemäß die (*Z*)-Konfiguration vorliegt.

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten einiger 2-Alkyl-*N*-heterocyclen und quartärisierter 2-Alkyl-*N*-heterocyclen sowie zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [ $^{\circ}\text{C}$ ] (Sdp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]/Torr)	Lösungsmittel	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr) C=N, C=C NH <sup>[a]</sup>
2-Alkylheterocyclen				
<b>9c</b>	58	91 – 93	Toluol/Pentan	1607 3425
<b>11c</b>	84	237 – 239	Ethanol	1622 3470 3220
<b>12c</b>	58	(119 – 120/15)		1593
<b>13c</b>	68	47 – 48 (146 – 147/0.05)		1515
<b>19b</b>	90	91 – 92	Hexan	1626
Quaternierte 2-Alkylheterocyclen				
<b>10c</b>	88	189 – 190	2-Propanol	1603
<b>14b</b>	70	246 – 248	Methanol	1616
<b>14c</b>	64	172 – 174	Ethanol	1620
<b>14d</b>	58	201 – 202	Ethanol/Acetonitril	1602 <sup>[a]</sup> 1530 <sup>[a]</sup>
<b>15b</b>	86	128 – 129	2-Propanol	1698
<b>15c</b>	54	139 – 140	2-Propanol	1591
<b>16b</b>	82	138 – 139	Ethanol	1620
<b>16c</b>	77	175 – 176	Ethanol	1585
<b>18</b>	70	114 – 115	2-Propanol	1653
<b>20</b>	76	217 – 219	Aceton	1647

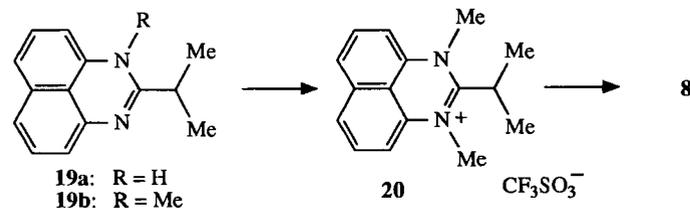
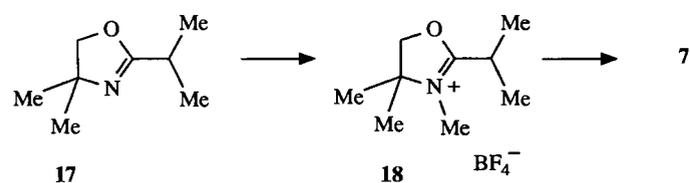
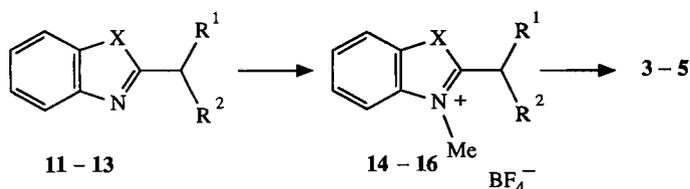
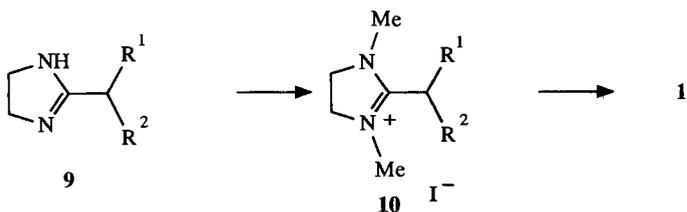
<sup>[a]</sup> In Tetrachlormethan gemessen.

Die Vinyl-Protonen der hier beschriebenen cyclischen Keten-*N,X*-acetale absorbieren bei ungewöhnlich hohem Feld ( $\delta = 3.3\text{--}4.4$ , Tab. 9). Sie werden darin nur noch übertroffen von den Vinyl-Protonen der 5-Alkylidendihydrotriazole **2a**<sup>[15]</sup>, **c**<sup>[12]</sup> und **d**<sup>[15]</sup> ( $\delta = 2.5\text{--}4.1$ ). Bereits diese chemischen Verschiebungen sind Indizien für hohe Elektrodichten an den  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atomen. Sie kommen noch deutlicher in den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome zum Ausdruck, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die Signale in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe von DEPT-Spektren<sup>[16]</sup> und auf Grund der chemischen Verschiebungen zugeordnet (Tab. 10). Die Unterscheidung zwischen dem Ring-Kohlenstoff-Atom C-2 und dem *ipso*-Kohlenstoff-Atom des 2-Benzylidendihydrobenzimidazols **3d** gelang durch Vergleich mit den entsprechenden Daten

von **2d**, deren Zuordnung durch Protonen-gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gesichert ist<sup>[15]</sup>.



Lineare Zusammenhänge zwischen  $\pi$ -Elektronendichten und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen kennt man von vielen  $\pi$ -Systemen<sup>[17]</sup>. Daher sollen die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen auch hier als Sonde der  $\pi$ -Elektronenverteilung der cyclischen Keten-*N,X*-acetale herangezogen werden. Der jetzt mögliche Überblick über eine größere Zahl cyclischer Keten-*N,X*-acetale mit gleichem Substitutionsmuster zeigt, daß die kürzlich diskutierten<sup>[15]</sup>, durch Deprotonierung entsprechender Kationen bewirkten Verschiebungs-Änderungen nicht nur die Veränderung der Umgebung der Kohlenstoff-Atome anzeigen, sondern auch auf wesentliche Änderungen der Substituenten-Effekte zurückgehen. So bewirken zwei Methylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom bei den Kat-

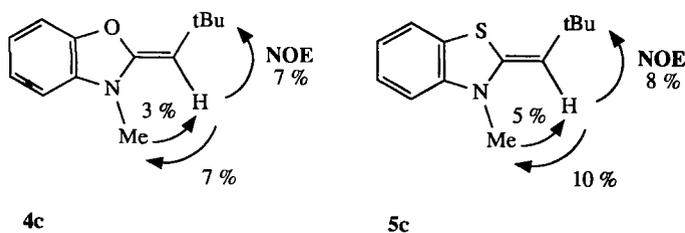
Tab. 2. Ausbeuten und physikalische Daten der 2-Alkylidenheterocyclen **1, 3–8**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Ausb. [%]	Sdp./Druck [°C/Torr]	Schmp. [°C]
<b>1b</b>	73 [86]	84 – 86 /15 89 – 92 /15 <sup>[4]</sup>	
<b>1c</b>	39	93 – 95 /15	
<b>3a</b>	96 [83]	95 – 100/0.05 110 – 120/0.005	49 – 50 <sup>[3b]</sup>
<b>3b</b>	84	102 – 105/10 <sup>-1</sup>	64 – 66
<b>3c</b>	89	100 – 105/10 <sup>-1</sup>	50 – 51
<b>3d</b>	80		59 – 61
<b>4b</b>	67	52 – 53 /10 <sup>-1</sup>	
<b>4c</b>	68	106 – 107/10 <sup>-1</sup>	
<b>5b</b>	85	81 – 83 /10 <sup>-1</sup>	30 – 31
<b>5c</b>	76	110 – 111/10 <sup>-1</sup>	41 – 42
<b>7</b>	67	73 – 75 /15	
<b>8</b>	70		105 – 107

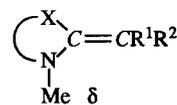
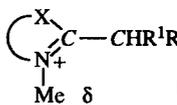
<sup>[a]</sup> bei 50°C.

ionen Tieffeld-Verschiebungen von 11–17 ppm, bei den cyclischen Keten-*N,X*-acetalen dagegen von 24–32 ppm (Tab. 3). Die entsprechenden Tieffeld-Verschiebungen durch eine *tert*-Butylgruppe betragen 23–29 ppm bei den Kationen, 29–38 ppm bei den cyclischen Keten-*N,X*-acetalen. Der für die Kationen und cyclischen Keten-*N,X*-acetale so unterschiedliche Einfluß von Alkylgruppen beruht vermutlich zum Teil darauf, daß die Planarität der cyclischen Keten-*N,X*-acetale durch sterische Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom und den *N*-Methylgruppen gestört wird. Gerade die Planarität der Systeme begünstigt aber die elektronischen Wechselwirkungen, die zu hoher Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom und damit zu starker Abschirmung führen.

Vergleicht man cyclische Keten-*N,X*-acetale verschiedenen Typs, aber mit dem gleichen Substitutionsmuster, untereinander, dann absorbieren die  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome bei zunehmend höherem Feld in der Reihenfolge Dihydroperimidin (**8**), Dihydrobenzothiazol (**5**), Imidazolidin (**1**), Dihydrobenzoxazol (**4**), Dihydrobenzimidazol (**3**) und Dihydrodrotetrazol (**2a**) mit einer Verschiebung von nicht mehr als  $\delta = 39.3$ , also um 13.4 ppm bei höherem Feld als die Methylengruppe des isoelektronischen Benzylkaliums<sup>[17]</sup>! Die  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome der vom Indol abgeleiteten Enamine **6**, die zum Vergleich herangezogen wurden, absorbieren bei etwas tieferem Feld als die der Benzothiazol-Derivate **5**, was der Abstufung der Reaktivität in 1,3-Dipolaren Cycloadditionen entspricht.



Tab. 3. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) der  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome und der benachbarten Ring-Kohlenstoff-Atome einiger heterocyclischer Kationen und der daraus durch Deprotonierung hergestellten cyclischen Keten-*N,X*-acetale (2-Alkylidenheterocyclen) 1–8 in [ $D_6$ ]Benzol

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>			Verb.			[a]
1a <sup>[4]</sup>	H	H	159.3	51.8	10a <sup>[4]</sup>	166.2	12.5	T
1b <sup>[4]</sup>	Me	Me	154.2	84.1	10b <sup>[4]</sup>	170.6	25.0	T
1c	<i>t</i> Bu	H	154.4	90.1	10c	167.8	37.2	T
1d <sup>[4]</sup>	Ph	H	157.1	76.3	10d <sup>[15]</sup>	167.4	30.0	A
2a <sup>[15]</sup>	H	H	145.1	39.3	2a•H <sup>+[21]</sup>	152.7	8.1	D
2b <sup>[12]</sup>	Me	Me	137.3	63.7	2b•H <sup>+[21]</sup>	157.6	25.3	M
2c <sup>[12]</sup>	<i>t</i> Bu	H	139.9	73.0	2c•H <sup>+[21]</sup>	154.5	36.8	M
2d <sup>[15]</sup>	Ph	H	140.6	63.0	2d•H <sup>+[21]</sup>	153.3	28.8	A
3a <sup>[3b]</sup>	H	H	152.7	47.0	14a <sup>[3b]</sup>	152.2	10.2	D
3b	Me	Me	148.7	71.0	14b	156.2	25.0	D
3c	<i>t</i> Bu	H	147.7	81.0	14c	153.9	36.6	M
3d	Ph	H	148.8	70.5	14d	151.8	28.7	D
4b	Me	Me	151.0	75.3	15b	173.1	26.6	D
4c	<i>t</i> Bu	H	153.7	81.2	15c	168.9	38.2	D
5a	H	H	148.7	71.8	16a	177.7	17.2	D
5b	Me	Me	148.1	95.8	16b	186.7	30.5	D
5c	<i>t</i> Bu	H	143.6	100.5	16c	177.4	41.8	D
6a <sup>[22]</sup>	H	H	162.7	73.7	6a•H <sup>+[23]</sup>	196.2	13.7	D
6b	Me	Me	150.8	102.1	6b•H <sup>+</sup>	200.3	30.0	D
7	Me	Me	153.3	77.9	18	180.4	27.3	T
8	Me	Me	144.6	110.7	20	167.3	31.0	D

[a] Lösungsmittel: A = [ $D_3$ ]Acetonitril; D = [ $D_6$ ]Dimethylsulfoxid; M = [ $D_4$ ]Methanol; T = [D]Trichlormethan.

### IGLO-Rechnungen an cyclischen Keten-*N,N*-acetalen

Die ungewöhnlichen Hochfeld-Verschiebungen der Signale formal trigonal-planarer Kohlenstoff-Atome gaben Anlaß zu quantenmechanischen Rechnungen mit dem Ziel, zu einem besseren Verständnis der NMR-Spektren und der Elektronenstruktur der cyclischen Keten-*N,X*-acetale zu gelangen. Für vier ausgewählte Moleküle (1a, b, 2a, b) wurden die chemischen Verschiebungen mit dem Ab-initio-Verfahren IGLO<sup>[24]</sup> berechnet. Die Basis- und Geometrie-Abhängigkeit der Ergebnisse ist in Tab. 4 für die <sup>13</sup>C-Verschiebungen dokumentiert. Neben der verwendeten Geometrie sind IGLO-Rechnungen mit zwei Basis-Sätzen angegeben, einem von Double- $\zeta$ -Qualität (DZ) und einer Triple- $\zeta$ -Basis mit Polarisationsfunktionen, unserer Standard-Basis II<sup>[24]</sup> (9s5p1d in der Kontraktion 51111/2111/1 für Atome der ersten Langperiode und 5s1p in der Kontraktion 311/1 für H). Geometrien wurden sowohl auf semi-empirischem Niveau (MOPAC, AM1, Option PRECISE) als auch auf Ab-

initio-Hartree-Fock-Niveau mit dem Programm-Paket TURBOMOLE<sup>[25]</sup> optimiert, und zwar zunächst mit einer Split-valence-3-21G- und dann mit einer polarisierten Double- $\zeta$ -Basis (DZP; je ein Satz p-Funktionen für H und d-Funktionen für die schweren Atome).

Es zeigt sich zunächst auf Grund der großen Veränderungen beim Übergang von der DZ-Basis zur Basis II, daß DZ-Basis-Sätze auch zur Berechnung relativer <sup>13</sup>C-Verschiebungen in diesen Verbindungsklassen nicht ausreichend sind, im Gegensatz zu unseren Erfahrungen mit weniger problematischen Molekülen<sup>[26]</sup>.

Die berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen hängen stark von der Geometrie ab. AM1- und (3-21G)-optimierte Strukturen von 1a unterscheiden sich deutlich in der Pyramidalisierung an den Ring-Stickstoff-Atomen. Die Ab-initio-Strukturen sind dort flacher. Anscheinend übertreibt AM1 und unter-

Tab. 4. Mit der IGLO-Methode für die Gasphase berechnete und in [ $D_6$ ]Benzol gemessene <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen der 2-Alkylidenimidazolidine 1a, b und der 5-Alkylidendihydrotetrazole 2a, b

Verb.	Geometrie <sup>[a]</sup>	Basis-Satz <sup>[b]</sup>	C(2)=C <sub>α</sub> —CH <sub>3</sub>				Ring-CH <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	
1a	AM1	Double- $\zeta$	199.1	104.9	—	55.0	49.2	
		II	180.1	77.1	—	47.0	40.8	
	3-21G	Double- $\zeta$	176.6	73.7	—	47.2	35.3	
		II	158.1	45.6	—	42.6	26.8	
	DZP	II	160.7	50.7	—	42.8	28.1	
		gemessen <sup>[4]</sup>		159.3	51.8	—	50.3	35.5
1b	AM1	II	167.2	98.6	21.5	50.4	40.7	
		DZP	II	155.0	91.7	14.8	42.5	34.2
	gemessen <sup>[4]</sup>		154.2	84.1	20.5	52.8	42.1	
	2a	AM1	II	157.8	48.7	—	—	32.0
			DZP	II	145.5	34.9	—	—
		gemessen <sup>[15]</sup>		145.1	39.3	—	—	32.1
3-21G		II	157.2	88.5	22.3	—	39.5	
	DZP	II	136.0	56.0	12.8	—	31.4	
DZP	II	140.7	60.2	13.7	—	31.4		
	gemessen <sup>[12]</sup>		137.3	63.7	19.5	—	37.4	

[a] Zur Geometrie-Optimierung verwendete Methode; DZP: Polarisierter Double- $\zeta$ -Basis (je ein Satz p-Funktionen für H und d-Funktionen für die schweren Atome). — [b] Für die IGLO-Rechnung verwendeter Basis-Satz; Standard-Basis II<sup>[24]</sup>; Triple- $\zeta$ -Basis mit Polarisationsfunktionen.

treibt 3-21G die Pyramidalisierung, wie aus den Diederwinkeln  $\text{CH}_2=\text{C}(2)-\text{N}-\text{CH}_3$  von  $49.8$  (AM1),  $25.1$  (DZP) und  $13.6^\circ$  (3-21G) ersichtlich ist. Der Heterocyclen, der nach der AM1-Rechnung noch völlig planar ist, liegt der (3-21G)- und DZP-Rechnung zufolge im Bereich der Methylen-Kohlenstoff-Atome gewellt vor. Während auf der AM1-Potentialhyperfläche eine planare Struktur von **1a** einem Sattelpunkt

entspricht (AM1, in Tab. 4), erreicht man sowohl von hier als auch vom AM1-Minimum aus ohne Barriere die Ab-initio-Minimum-Geometrien. Es ist also wahrscheinlich, daß sowohl AM1 als auch die (3-21G)-Basis zur Beschreibung solcher cyclischen Keten-*N,N*-acetale nicht ausreichen.

Die AM1-Geometrien der Tetrazol-Derivate **2a** und **b** unterscheiden sich von den DZP-optimierten Strukturen im wesentlichen durch die zu großen  $\text{C}(5)-\text{N}$ -Bindungslängen (**2a**:  $144.4$  vs.  $137.0$  pm; **2b**:  $146.8$  vs.  $140.5$  pm) und die daraus resultierende Vergrößerung des Rings. Hinzu kommt eine leichte Verdrehung der Ringebene zur  $\text{C}(5)=\text{C}_\alpha\text{Me}_2$ -Ebene (ca.  $13^\circ$ ), die es der DZP-Struktur ermöglicht, den Pyramidalisierungswinkel am Stickstoff-Atom mit  $33^\circ$  (gegenüber  $45^\circ$  bei AM1) relativ gering zu halten und damit besser am aromatischen Ringsystem zu partizipieren. Offensichtlich wirkt sich das drastisch auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen aus.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den mit der Standard-Basis berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für die  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome, die ungewöhnlich stark abgeschirmt sind, und die benachbarten Ring-Kohlenstoff-Atome ist gut bei den DZP-Strukturen. Das erlaubt im Fall von **1a** die Aussage, daß in diesem Teil des Moleküls die AM1-Minimum-Struktur weiter von der „wirklichen“ Geometrie entfernt ist als die mit der (3-21G)-Rechnung gefundene. Auf Grund der besseren Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist zu vermuten, daß die andere Hälfte des Tetrahydroimidazol-Rings wahrscheinlich eben ist. Diese Vermutung wird auch durch die Daten von **1b** gestützt.

#### Elektronische Struktur der Keten-*N,X*-acetale

Sieht man von den 2-Alkyldendihydroindolen **6** ab, die Enamine sind, läßt sich die elektronische Struktur der un-

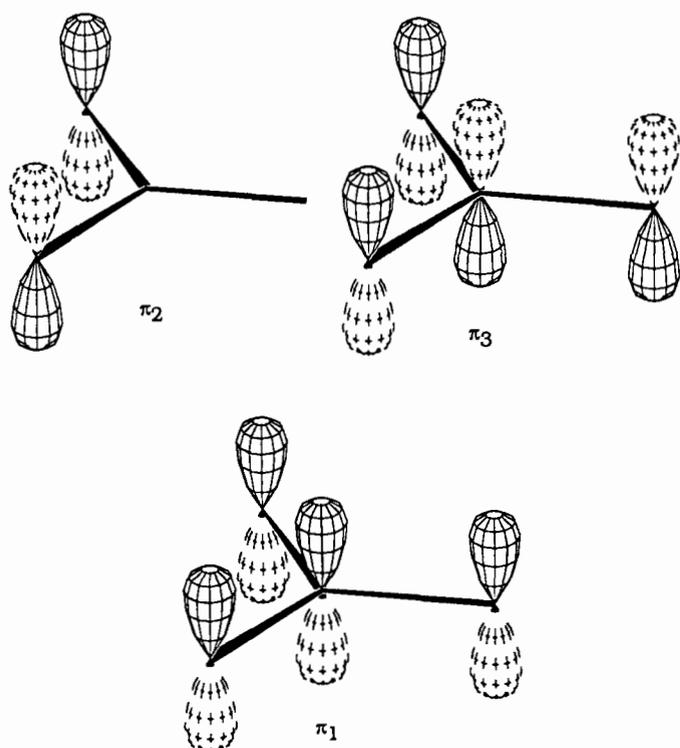


Abb. 1.  $\pi$ -Orbitale eines Moleküls  $\text{XYC}=\text{CH}_2$

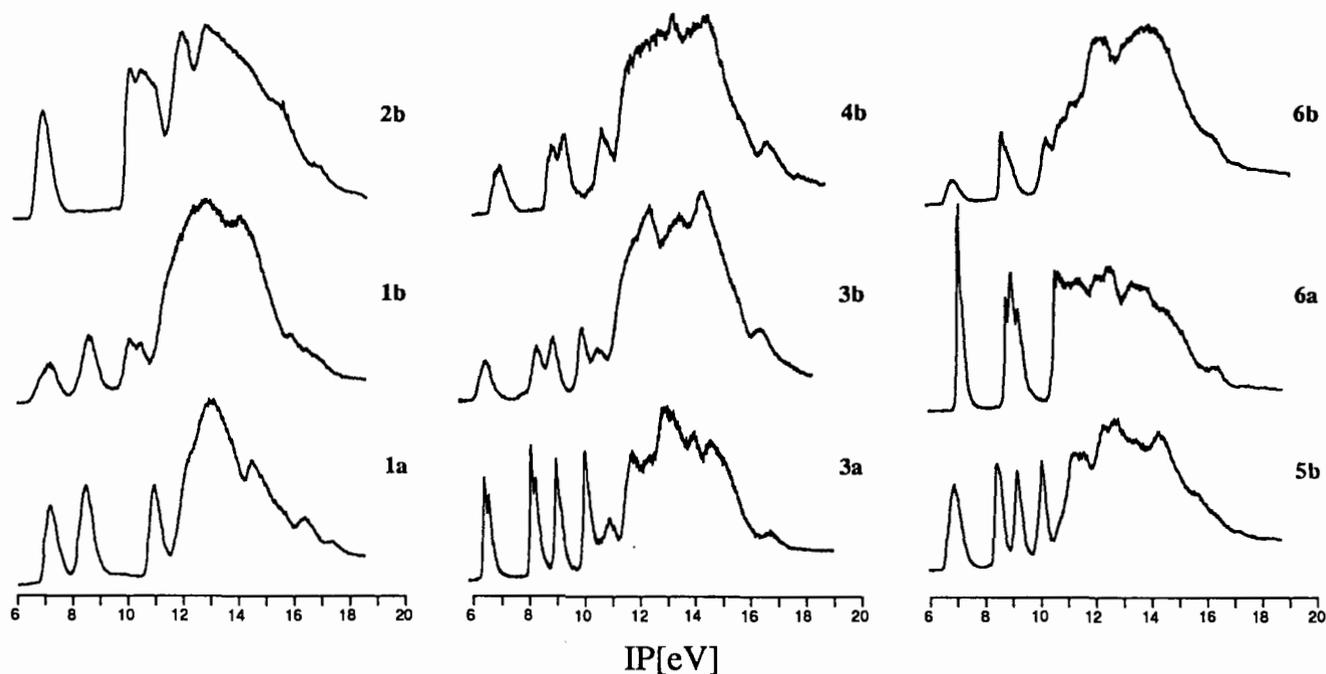


Abb. 2. Photoelektronen-Spektren von **1–6**

tersuchten Substanzen qualitativ aus der eines 1,1-hetero-substituierten Ethens  $\text{XYC}=\text{CH}_2$  herleiten. Dabei sind X und Y Atome mit einem konjugationsfähigen einsamen Elektronenpaar. Die drei besetzten  $\pi$ -Orbitale solcher Moleküle ergeben sich durch Linearkombination der  $2p_z$ -Atom-Orbitale (Abb. 1).  $\pi_1$  ist das total bindende Orbital,  $\pi_3$  stellt eine antisymmetrische Kombination der n-Orbitale von X und Y mit dem  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Orbital dar, und  $\pi_2$  ist eine antisymmetrische Kombination von  $n_X$  und  $n_Y$ . In **2–5** werden diese Orbitale durch Wechselwirkungen mit der NN-Doppelbindung (**2**) oder den  $\pi$ -Orbitalen des Aromaten (**3–5**) gestört. Man kann aber davon ausgehen, daß sie ihren Charakter weitgehend behalten. Für **6** sind neben den  $\pi$ -Orbitalen des Benzolrings drei  $\pi$ -Orbitale der Enamin-Einheit<sup>[27]</sup> zu erwarten, von denen zwei besetzt sind. Diese können als symmetrische ( $\pi_1$ ) und antisymmetrische ( $\pi_2$ ) Kombination des  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Orbitals und des  $n_{\text{N}}$ -Orbitals charakterisiert werden. Näherungsweise kann man das  $\pi_1$ -Orbital auch als  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Orbital und das  $\pi_2$ -Orbital als  $n_{\text{N}}$ -Orbital bezeichnen.

Die Photoelektronen-Spektren der 2-Alkylidenheterocyclen **1–6** sind in Abb. 2 dargestellt; in Tab. 5 sind die gemessenen Ionisationspotentiale aufgeführt. Ihre Zuordnung zu besetzten Orbitalen gemäß dem Koopmans-Theorem<sup>[28]</sup> erfolgte mit Hilfe von semi-empirischen SCF-MO-Rechnungen nach den Methoden MNDO<sup>[29]</sup>, AM1<sup>[30]</sup> und PM3<sup>[31]</sup>. Die damit berechneten Orbital-Energien sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 5. Ionisationspotentiale [eV] cyclischer Keten-N,X-acetale und der 2-Alkylidendihydroindole **6**

Verb.	$\pi_3$	$\pi_2$	$\pi_1$	$\pi_3^{\text{Ar}}$	$\pi_2^{\text{Ar}}$
<b>1a</b>	7.15	8.45	10.93		
<b>1b</b>	7.06	8.50	10.00		
<b>2b</b>	6.90	10.08	10.51	10.95 ( $n_{\text{N}}^-$ )	11.93 ( $n_{\text{N}}^+$ )
<b>3a</b>	6.45	10.02	10.91	9.00	8.11
<b>3b</b>	6.33	9.82	10.38	8.75	8.17
<b>4b</b>	6.85	10.56	10.7 (Sch.)	8.76	9.21
<b>5b</b>	6.76	9.97	10.58	8.33	9.05
<b>6a</b>		6.98	10.12	8.88	
<b>6b</b>		6.84	10.15	8.59	8.75

Die 2-Alkylidenimidazolidine **1a** und **b** sind 1,1-Diaminoalkene, deren konformative Beweglichkeit durch die Verbrückung der beiden Aminogruppen stark eingeschränkt wird. In **1a** und **1b** liegen die drei  $\pi$ -Orbitale (Abb. 1) weitgehend ungestört vor. Diesen Orbitalen entsprechen die drei ersten Ionisationsbanden in den Photoelektronen-Spektren. Nennenswerte Unterschiede in den Ionisationspotentialen finden sich nur in der dritten Bande. Das zugehörige Orbital ( $\pi_1$ ) wird bei **1b** durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen um 0.93 eV destabilisiert. Dieser Wert ist nur etwas

kleiner als die Differenz der beiden ersten Ionisationspotentiale von Ethen und 2-Methylpropen ( $\Delta\text{IP} = 1.06 \text{ eV}$ )<sup>[32]</sup>.

Tab. 6. Berechnete Orbital-Energien  $-\epsilon$  [eV] cyclischer Keten-N,X-acetale und der 2-Alkylidendihydroindole **6**

Verb.	MNDO	AM1	PM3	Orbital
<b>1a</b>	8.32	8.42	8.42	$\pi_3$
	10.01	9.73	9.36	$\pi_2$
	11.80	11.19	11.34	$\pi_1$
<b>1b</b>	8.19	8.13	8.16	$\pi_3$
	10.10	9.80	9.38	$\pi_2$
	11.54	10.76	10.75	$\pi_1$
<b>2b</b>	8.58	8.47	8.59	$\pi_3$
	11.72	11.27	10.77	$\pi_2$
	11.79	11.28	11.45	$\pi_1$
	12.47	11.84	10.90	$n_{\text{N}}^-$
	13.26	13.45	12.94	$n_{\text{N}}^+$
<b>3a</b>	8.11	8.12	8.07	$\pi_3, \pi_3^{\text{Ar}}$
	9.12	9.21	9.10	$\pi_2^{\text{Ar}}, \pi_2$
	9.74	9.95	10.00	$\pi_3^{\text{Ar}}, \pi_1$
	11.05	10.86	10.61	$\pi_2, \pi_2^{\text{Ar}}$
	11.86	11.77	11.91	$\pi_1, \pi_1^{\text{Ar}}$
<b>3b</b>	7.90	7.79	7.82	$\pi_3, \pi_3^{\text{Ar}}$
	9.26	9.33	9.21	$\pi_2^{\text{Ar}}, \pi_2$
	9.59	9.60	9.78	$\pi_3^{\text{Ar}}, \pi_1$
	11.25	10.87	10.55	$\pi_2, \pi_2^{\text{Ar}}$
	11.80	11.49	11.41	$\pi_1, \pi_1^{\text{Ar}}$
<b>4b</b>	8.30	8.12	8.20	$\pi_3, \pi_3^{\text{Ar}}$
	9.47	9.61	9.59	$\pi_2^{\text{Ar}}, \pi_2$
	9.82	9.83	9.94	$\pi_3^{\text{Ar}}, \pi_1$
	11.65	11.44	11.10	$\pi_2, \pi_2^{\text{Ar}}$
	12.45	11.98	12.35	$\pi_{\text{CH}_3}$
<b>5b</b>	8.28	7.88	8.07	$\pi_3, \pi_3^{\text{Ar}}$
	9.25	9.24	9.21	$\pi_2^{\text{Ar}}, \pi_2$
	9.89	9.92	10.14	$\pi_3^{\text{Ar}}, \pi_1$
	10.88	10.92	10.68	$\pi_2, \pi_2^{\text{Ar}}$
	12.11	11.64	11.70	$n_{\text{S}}$
	11.74	11.90	11.84	$\pi_1, \pi_1^{\text{Ar}}$
<b>6a</b>	8.20	8.19	8.33	$\pi_2$
	9.40	9.59	9.67	$\pi_3^{\text{Ar}}$
	9.73	9.89	10.04	$\pi_2^{\text{Ar}}, \pi_{\text{C}=\text{C}}$
	11.61	11.27	11.22	$\pi_1$
<b>6b</b>	8.44	8.05	8.27	$\pi_2$
	9.43	9.47	9.63	$\pi_3^{\text{Ar}}, \pi_{\text{C}=\text{C}}$
	9.52	9.56	9.66	$\pi_2^{\text{Ar}}$
	11.13	10.95	10.74	$\pi_1$

Das Photoelektronen-Spektrum des 5-Alkylidendihydro-tetrazols **2b** läßt im vorderen Bereich vier Ionisationen erkennen, wobei zwischen der ersten und der zweiten Bande eine Lücke von 3 eV klafft und sich die zweite bis vierte Bande stark überlappen. **2b** besitzt insgesamt vier besetzte

$\pi$ -Orbitale. Zu den Orbitalen  $\pi_1$  bis  $\pi_3$  kommt noch das  $\pi_{N=N}$ -Orbital der Azogruppe. Außerdem sind noch die beiden einsamen Elektronenpaare an dieser Gruppe zu berücksichtigen, deren Orbitale als  $n_{N^-}$  und  $n_{N^+}$  bezeichnet werden. Als ein Vergleichsmolekül mit einer 2-Tetrazen-Einheit in einem fünfgliedrigen Ring bietet sich 1,4,5-Trimethyl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol an, für das folgende  $\pi$ - und  $n$ -Ionisationen gefunden wurden: 8.38 ( $\pi$ ), 9.86 ( $\pi$ ), 10.74 ( $n_{N^-}$ ), 11.93 eV ( $n_{N^+}$ )<sup>[33]</sup>.

Aufgrund der Ergebnisse der AM1-Rechnungen sind die ersten drei Ionisationen von **2b** den  $\pi$ -Orbitalen  $\pi_1$  bis  $\pi_3$  und die beiden nächsten den  $n$ -Orbitalen  $n_{N^-}$  und  $n_{N^+}$  zuzuordnen. Die PM3-Rechnung führt jedoch zur umgekehrten Zuordnung des dritten und vierten Ionisationspotentials. Die auffällige Stabilisierung der Orbitale  $\pi_1$  und  $\pi_2$  gegenüber denen von **1b** ist auf den induktiven Effekt der Azogruppe zurückzuführen. Ihr  $\pi$ -Orbital wirkt aber dieser Stabilisierung von  $\pi_1$  entgegen, so daß bei ihm der Effekt nur ein Drittel von dem des  $\pi_2$ -Orbitals beträgt. Die dem  $\pi_{N=N}$ -Orbital entsprechende Ionisation liegt oberhalb von 12 eV und ist im Photoelektronen-Spektrum nicht zu lokalisieren.

Die 2-Alkylidendihydrobenzimidazole **3a** und **b** entstehen formal aus **1a** und **b** durch Anellierung eines Benzolrings. Entsprechend umfaßt das  $\pi$ -Elektronen-System insgesamt sechs besetzte Orbitale. Von den drei besetzten  $\pi$ -Orbitalen des Benzolrings (Abb. 3) können Symmetrie-bedingt  $\pi_1^{Ar}$  und  $\pi_3^{Ar}$  mit  $\pi_1$  und  $\pi_3$  sowie  $\pi_2^{Ar}$  mit  $\pi_2$  des 1,1-Diaminoalken-Fragments in Wechselwirkung treten.  $\pi_2^{Ar}$  und  $\pi_3^{Ar}$  sind in einem 1,2-substituierten Benzol-Derivat nicht wie in Benzol entartet. Als Orientierung für die Analyse der  $\pi$ -Orbitale von **3a** und **b** können die entsprechenden Ionisationspotentiale des 1,2-Dimethylbenzols herangezogen werden [8.57 ( $\pi_3^{Ar}$ ) und 9.09 eV ( $\pi_2^{Ar}$ )<sup>[34]</sup>].

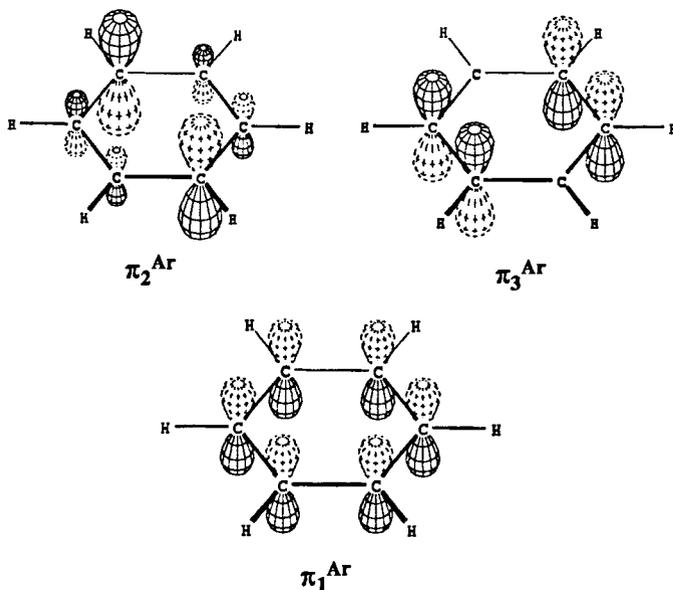


Abb. 3. Besetzte  $\pi$ -Orbitale des Benzols

An Hand der Ergebnisse der AM1-Rechnungen lassen sich die  $\pi$ -Orbitale von **3a** so beschreiben: Das höchste be-

setzte Orbital (HOMO) (IP = 6.45 eV) stellt eine antisymmetrische Kombination von  $\pi_3$  und  $\pi_3^{Ar}$  dar. Die antisymmetrische und die symmetrische Kombination von  $\pi_2$  und  $\pi_2^{Ar}$  führen zum zweithöchsten (IP = 8.11 eV) und vierthöchsten besetzten Orbital (IP = 10.02 eV), während sich das dritthöchste (IP = 9.00 eV) als antisymmetrische Kombination von  $\pi_3^{Ar}$  und  $\pi_1$  und das fünfhöchste (IP = 10.91 eV) als antisymmetrische Kombination von  $\pi_1$  und  $\pi_1^{Ar}$  auffassen lassen. Näherungsweise können das HOMO als  $\pi_3$ , das vierthöchste Orbital als  $\pi_2$ , das fünfhöchste als  $\pi_1$ , das zweithöchste als  $\pi_2^{Ar}$  und das dritthöchste als  $\pi_3^{Ar}$  klassifiziert werden. Verglichen mit denen der Ausgangsmoleküle **1a** und 1,2-Dimethylbenzol sind die Orbitale  $\pi_3$  und  $\pi_2^{Ar}$  destabilisiert, dagegen  $\pi_2$  und  $\pi_3^{Ar}$  stabilisiert worden, während  $\pi_1$  unverändert geblieben ist.

Im 2-Isopropylidendihydrobenzimidazol **3b** bewirken die zusätzlichen Methylgruppen gegenüber **3a** erwartungsgemäß eine leichte Destabilisierung aller  $\pi$ -Orbitale, wobei wie im Falle der 2-Alkylidenimidazolidine **1a** und **b** der größte Effekt bei  $\pi_1$  auftritt.

Im 2-Isopropylidendihydrobenzoxazol **4b** ist formal ein Methyl-substituiertes Stickstoff-Atom von **3b** durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt worden. Diese Veränderung sollte keinen großen Einfluß auf die  $\pi$ -Elektronenstruktur haben. In der Tat ähneln sich die Photoelektronen-Spektren sehr im Bereich bis 11 eV, wobei allerdings im Spektrum von **4b** die der fünften Ionisation von **3b** (10.38 eV) entsprechende Bande nicht separat, sondern als Schulter (ca. 10.7 eV) auftritt. Verglichen mit **3b** liegen die Ionisationspotentiale von **4b** um ca. 0.5 eV höher, da alle Orbitale infolge der größeren Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms stabilisiert sind.

Die für **4b** gefundene Sequenz der  $\pi$ -Orbitale liegt auch im 2-Isopropylidendihydrobenzothiazol **5b** vor, so daß eine Zuordnung der Ionisationsbanden zu Orbitalen keine Probleme bereitet. Allerdings sind auch in diesem Fall im vorderen Bereich des Spektrums nur vier Banden zu finden. Das fünfte Ionisationspotential gibt sich als Schulter bei 10.58 eV zu erkennen. Die gemessenen Ionisationspotentiale von **5b** liegen durchwegs in der Nähe derjenigen von **3b**, zumeist zwischen denen von **3b** und **4b**, was zu den Unterschieden in der Elektronegativität eines Sauerstoff-Atoms, eines Methyl-substituierten Stickstoff-Atoms und eines Schwefel-Atoms parallel geht. Zu erwähnen ist noch, daß sich die drei verwendeten quantenchemischen Verfahren hinsichtlich der Zuordnung des fünfhöchsten und des sechsthöchsten besetzten Orbitals unterscheiden: Während nach der MNDO-Rechnung jenes  $\pi_1$  und dieses  $n_{\sigma}(S)$  darstellen, ergeben Rechnungen nach AM1 und PM3 die umgekehrte Sequenz.

Die Zuordnung der Photoelektronen-Spektren der Enamine **6a** und **b** bereitet keine besonderen Probleme. Allerdings fallen die Ionisationen von  $\pi_2^{Ar}$  und  $\pi_3^{Ar}$  zu einer Bande zusammen. Die semi-empirischen Berechnungen ergeben bei **6a** Unterschiede dieser Orbitale (zweithöchstes und dritthöchstes besetztes) von 0.3 eV und bei **6b** von weniger als 0.1 eV. Auch hier machen sich die zusätzlichen Methylgruppen von **6b** in einer Destabilisierung der  $\pi$ -Orbitale gegenüber **6a** bemerkbar.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Form der ersten Ionisationsbande von **6a** und **b**. Während das Photoelektronen-Spektrum von **6a** einen intensiven, scharfen Peak zeigt, beobachtet man im Falle von **6b** eine breite Bande geringer Intensität, die keine Schwingungs-Feinstruktur erkennen läßt. Die Erklärung dafür dürfte darin liegen, daß das bei der Ionisation von **6a** erzeugte Radikal-Kation nur geringfügig in seiner Struktur von dem Ausgangsmolekül abweicht, während die Ionisation von **6b** mit einer größeren Struktur-Änderung verbunden ist.

$$-\epsilon^{\text{SCF}} = a \cdot \text{IP}_v + b \quad (1)$$

Gemäß der Koopmans-Näherung<sup>[35]</sup> besteht eine lineare Korrelation (Gleichung 1) zwischen den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen (Tab. 5) und den berechneten Orbital-Energien (Tab. 6). Die zugehörigen Korrelationskoeffizienten betragen 0.973 (MNDO), 0.984 (AM1) und 0.981 (PM3). Alle drei quantenchemischen Methoden führen somit zu einer sehr guten Korrelation, ohne daß man Anlaß hätte, eine zu bevorzugen.

## Diskussion

Bringt man die Gruppe der cyclischen Keten-*N,X*-acetale, deren einzelne Vertreter und Typen bisher in zahlreichen Arbeiten<sup>[2-6,10-12]</sup> mit sehr verschiedenen Zielsetzungen verwendet wurden, in Zusammenhang, so zeigt sich eine gleiche Abstufung sehr unterschiedlicher Eigenschaften: Die Reaktivität in der 1,3-Dipolaren Cycloaddition mit Aziden ist um so größer, je höher das Feld ist, bei dem das  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom absorbiert. Beide nehmen zu in der Reihe Dihydropyrimidin **8** < Dihydroindole **6** < Dihydrobenzothiazole **5** < Dihydrobenzoxazole **4** und Oxazolidin **7** < Imidazolidine **1** < Dihydrobenzimidazole **3** < Dihydro-tetrazole **2**. Es besteht somit ein qualitativer Zusammenhang zwischen diesen „globalen“ Eigenschaften, die dem gesamten Molekül zukommen.

Ein Vergleich von Ionisationspotentialen ist nur angebracht, wenn die dazugehörigen Orbital-Energien sich auf Orbitale gleichen Typs beziehen. So ist es nur sinnvoll, die den HOMOs entsprechenden niedrigsten Ionisationspotentiale von **1b** und **2b** und andererseits die der Benzo-anelierten 2-Alkylidenheterocyclen **3b**, **4b**, **5b** und **6b** untereinander zu vergleichen. Demzufolge liegt das HOMO von **2b** deutlich höher als das HOMO von **1b**, in Einklang mit den Unterschieden in der Reaktivität und den Kohlenstoff-13-Spektren. In der Reihe der 2-Alkylidenbenzazole **3b**, **4b**, **5b**, einschließlich des 2-Isopropylidendihydroindols **6b**, liegt nur das HOMO von **3b** deutlich höher, während sich die Lagen der HOMOs der anderen Verbindungen kaum unterscheiden. Die Ionisationspotentiale sind daher nur unter bestimmten Bedingungen ein Kriterium für die Reaktivität der cyclischen Keten-*N,X*-acetale in 1,3-Dipolaren Cycloadditionen. Zur Abschätzung der Reaktivität neuer Verbindungen dieses Typs wird es in Zukunft nützlich sein, die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome heranzuziehen.

Wir danken Frau E. Ruckdeschel für die 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Kern-Overhauser-Experimente, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Massenspektren, Herrn K. Kowski für die Aufnahme der Photoelektronen-Spektren und Herrn W. Sicking für seine Hilfe bei der Anfertigung der Orbital-Zeichnungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten: Tab. 1 und 2. — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 7 und 9. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 8 und 10. — Summenformeln, Molmassen, Base-Äquivalentmassen und Elementaranalysen: Tab. 11. — Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, oder mit einem Kofler-Mikroheiztisch der Fa. C. Reichert, Wien, bestimmt. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC 200 (0.135 Hz/Pkt.), AC 250 (0.305 Hz/Pkt.) und WM 400. Für die Kern-Overhauser-Experimente wurden die NMR-Probenrohre bei 10<sup>-2</sup> Torr entgast und zugeschmolzen. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200 und AC 250. Die Zuordnung der Signale wurde durch DEPT-Spektren gesichert. — IR: Perkin-Elmer 1420. — MS (70 eV): Finnigan MAT 8200. — Base-Äquivalentmassen wurden durch Titration mit 0.1 M Perchlorsäure in Essigsäure und Kristallviolett als Indikator bestimmt<sup>[36]</sup>. Versuche mit Natrium- oder Kaliumhydrid wurden in trockenen Lösungsmitteln unter Stickstoff oder Argon (99.998%) durchgeführt.

*Photoelektronen-Spektren:* Hochauflösendes Photoelektronen-Spektrometer UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus, Strahlungsquelle: He(I)-Lampe (21.21 eV, 58.46 nm), Kalibrierung der Spektren mit Xenon- (12.130 und 13.436 eV) und Argon-Linien (15.759 und 15.973 eV), Auflösung ca. 0.02 eV, im Bereich breiter, sich überlappender Banden sinkt die Genauigkeit auf etwa  $\pm 0.05$  eV. Die Substanzen wurden durch ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, Dampfdruck im Einlaß-System 1–10 Pa.

*MNDO-, AM1- und PM3-Rechnungen* wurden mit dem Programm-Paket MOPAC 6.1<sup>[37]</sup> durchgeführt. Die Orbitale (Abb. 1 und 3) wurden mit dem Programm PERGRA<sup>[38]</sup> graphisch dargestellt. — Geometrie-Optimierungen auf Ab-initio-Niveau erfolgten mit dem Programm-Paket TURBOMOLE<sup>[25]</sup>, die Berechnungen der magnetischen Eigenschaften mit dem neu entwickelten direkten IGLO<sup>[39]</sup>-Code.

## Lösungsmittel und Reagenzien

Aus Umlaufapparaturen unter Stickstoff oder Argon wurden destilliert: Acetonitril über Calciumhydrid; Trichlormethan über Diphosphorpentoxid; Ether, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol über Natriumhydrid. [<sub>D<sub>6</sub></sub>]Benzol, [<sub>D<sub>6</sub></sub>]Dimethylsulfoxid, [<sub>D<sub>12</sub></sub>]Cyclohexan und 2-Propanol wurden mit Calciumhydrid getrocknet. — 1,2-Ethandiamin destillierte man über Calciumhydrid. — Natrium- und Kaliumhydrid wurden durch wiederholtes Waschen mit Pentan vom Paraffinöl befreit und im Stickstoff-Strom getrocknet. Kaliumhydrid suspendierte man danach in Pentan und tropfte eine gesättigte Lösung von Iod in Pentan zu, bis die Iod-Farbe mehrere min erhalten blieb<sup>[40]</sup>. Man wusch mehrmals mit Pentan und trocknete im Stickstoff-Strom. — 1,8-Naphthalindiamin wurde bei 80°C (Badtemp.)/10<sup>-1</sup> Torr sublimiert. — Tetramethylguanidin wurde mit Natriumhydrid getrocknet und i. Vak. destilliert, Sdp. 55–57°C/20 Torr. — Käufliches 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-2,3-dihydroindol (**6a**) wurde frisch destilliert, Sdp. 60–63°C/10<sup>-1</sup> Torr. — 2-Methylpropanimid säure-methylester-hydrochlorid<sup>[41]</sup> wurde aus 2-Methylpropanitril, Methanol und Chlorwasserstoff hergestellt, Ausb. 71%.

**3,3-Dimethylbutanimidsäure-methylester-hydrochlorid:** In Anlehnung an Lit.<sup>[41]</sup> leitete man unter Eiskühlung bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff in eine Mischung aus 34.0 g (0.35 mol) 3,3-Dimethylbutannitril und 11.2 g (0.35 mol) Methanol. Man kühlte 14 d auf 2°C, filtrierte, wusch mit trockenem Ether, trocknete i. Vak. und erhielt 51.7 g (89%) farblose Schuppen mit Schmp. 133–135°C (Zers.). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3300–2500 cm<sup>-1</sup> (NH), 1645 (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.09 (tBu), 2.66 (CH<sub>2</sub>), 4.31 (OMe), 11.6 (br., NH), 12.5 (br., NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 29.7, 32.4 (tBu), 45.7 (OMe), 60.5 (CH<sub>2</sub>), 179.0 (C=N).

**3,3-Dimethylbutansäureanhydrid:** In Anlehnung an Literaturangaben<sup>[42]</sup> tropfte man zu einer Lösung von 15.8 g (0.20 mol) Pyridin in 25 ml trockenem Toluol 13.5 g (0.10 mol) 3,3-Dimethylbutanoylchlorid und danach 11.6 g (0.10 mol) 3,3-Dimethylbutansäure. Man filtrierte, wusch mit wenig Essigester und Pentan und destillierte die flüchtigen Bestandteile bei 15 Torr. Den festen Rückstand destillierte man i. Vak. und erhielt 16.8 g (78%) farbloses Öl mit Sdp. 68–70°C/0.05 Torr (Lit.<sup>[43]</sup> 50–60°C/10<sup>-2</sup> Torr), das zu Kristallen mit Schmp. 43–44°C erstarrte. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1810 cm<sup>-1</sup>, 1740 (Lit.<sup>[43]</sup> 1805 cm<sup>-1</sup>, 1740).

### Vorstufen

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: **1,3,3-Trimethyl-2-(1-methylethyl)-3H-indolium-iodid (6b · HI)**<sup>[44]</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta$  = 1.45 (d, *J* = 7 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 1.61 (CMe<sub>2</sub>), 3.72 (sept, *J* = 7 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 4.09 (NMe), 7.6–8.0 (4 Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.3 (2 Me), 22.6 (2 Me), 30.0 (CH), 37.9 (NMe), 55.7 (quart. C), 115.6, 122.6, 129.4, 130.4 (CH), 141.24, 141.56 (quart. C), 200.3 (C-2). – **1,3,3-Trimethyl-2-(1-methylethyliden)-2,3-dihydro-1H-indol (6b)**<sup>[44]</sup>. – **2-(1-Methylethyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (9b)**<sup>[4]</sup> aus 2-Methylpropanimidsäure-methylester-hydrochlorid und 1,2-Ethandiamin mit 43% Ausb. als hygroskopische Kristalle mit Schmp. 54–56°C, Sdp. 120°C (Badtemp.)/15 Torr (Lit.<sup>[4]</sup> 99–100°C/15 Torr). – **1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyl)-4,5-dihydroimidazolium-iodid (10b)**<sup>[4]</sup> aus **9b** und Iodmethan mit 86% Ausb. und Schmp. 191–192°C (Lit.<sup>[4]</sup> 191–192°C). – **2-(1-Methylethyl)-1H-benzimidazol (11b)**<sup>[45]</sup> aus 2-Aminoanilin und 2-Methylpropansäure mit 85% Ausb. und Schmp. 235–236°C (Lit.<sup>[45]</sup> 234–236°C). – **2-(1-Methylethyl)benzoxazol (12b)**<sup>[46]</sup> aus 2-Aminophenol und 2-Methylpropansäure mit 52% Ausb. und Sdp. 105–110°C/15 Torr (Lit. 186°C<sup>[46]</sup>, 109–110°C/10 Torr<sup>[47]</sup>). – **4,4-Dimethyl-2-(1-methylethyl)-4,5-dihydrooxazol (17)**<sup>[48]</sup> aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 2-Methylpropansäure mit 61% Ausb. und Sdp. 35–37°C/15 Torr (Lit.<sup>[48]</sup> 50–53°C/28 Torr).

**2-(2,2-Dimethylpropyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (9c):** Man tropfte unter Eiskühlung zu einer Lösung von 82.8 g (0.50 mol) 3,3-Dimethylbutanimidsäure-methylester-hydrochlorid in 125 ml Acetonitril 30.0 g (0.50 mol) 1,2-Ethandiamin und erhitzte die Mischung 0.5 h unter Rückfluß. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak., gab zum Rückstand 100 ml 40proz. wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung, extrahierte mit Dichlormethan (3 × 50 ml), trocknete mit gepulvertem Kaliumhydroxid, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt einen farblosen Kristallbrei. Aus Toluol/Pentan (1:10) kristallisierten bei –25°C 40.7 g (58%) farbloses Pulver mit Schmp. 91–93°C. – MS, *m/z* (%): 140 (1) [M<sup>+</sup>], 125 (10) [M<sup>+</sup> – Me], 84 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 57 (10), 55 (27), 44 (17), 42 (13), 41 (17).

**2-(2,2-Dimethylpropyl)-1H-benzimidazol (11c):** Man erhitzte eine Mischung aus 108 g (1.00 mol) 2-Aminoanilin, 232 g (2.00 mol) 3,3-Dimethylbutansäure und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 6 h, wobei die Temp. langsam von 100 auf 250°C gesteigert wurde, und destillierte das gebildete Wasser. Die flüchtigen Bestandteile destil-

lierte man i. Vak., wusch den festen Rückstand mit gesättigter, wäßriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral, kristallisierte ihn aus Wasser/Ethanol (1:1) um und erhielt 158 g (84%) rotbraune Nadeln mit Schmp. 230–237°C. Aus Wasser/Ethanol (1:1) kristallisierten 119 g (63%) farblose Nadeln mit Schmp. 237–239°C. – MS, *m/z* (%): 188 (6) [M<sup>+</sup>], 173 (7) [M<sup>+</sup> – Me], 132 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 131 (19), 104 (4), 65 (4), 57 (10), 41 (10).

**2-(2,2-Dimethylpropyl)benzoxazol (12c):** Man erhitzte eine Mischung aus 55 g (0.50 mol) 2-Aminophenol und 116 g (0.50 mol) 3,3-Dimethylbutansäure 4 h auf 120–150°C. Man destillierte die Mischung i. Vak. und erhielt ein gelbes Öl mit Sdp. 110–120°C/15 Torr. Man löste es in 50 ml Toluol, wusch die gelbe Lösung mit 10proz. wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und Wasser (3 × 50 ml), trocknete mit Kaliumcarbonat, destillierte das Lösungsmittel und das Öl i. Vak. und erhielt 54.5 g (58%) hellgelbes Öl mit Sdp. 119–120°C/15 Torr. – MS, *m/z* (%): 189 (7) [M<sup>+</sup>], 174 (15) [M<sup>+</sup> – Me], 133 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 105 (5), 77 (3), 64 (3), 57 (25), 41 (10).

**2-(1-Methylethyl)benzothiazol (13b):** In Anlehnung an Literaturangaben<sup>[49]</sup> erhitzte man eine Suspension aus 62.5 g (0.50 mol) 2-Aminothiophenol und 1.50 g (20 mmol) Zinkstaub in 80 ml Trichlormethan 0.5 h unter Rückfluß, tropfte unter Eiskühlung 79.1 g (0.50 mol) 2-Methylpropansäureanhydrid in 0.5 h zu und erhitzte 1 h unter Rückfluß. Man goß die Mischung in 150 ml Eiswasser, wusch mit 10proz. wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und Wasser (3 × 150 ml) neutral, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel bei 15 und das Öl bei 10<sup>-1</sup> Torr und erhielt 75.3 g (85%) farbloses Öl mit Sdp. 95–105°C/10<sup>-1</sup> Torr (Lit.<sup>[50]</sup> 130°C/7 Torr).

**2-(2,2-Dimethylpropyl)benzothiazol (13c):** Nach der Vorschrift für **13b** erhielt man 69.5 g (68%) farbloses Öl mit Sdp. 146–147°C/0.05 Torr, das zu Kristallen mit Schmp. 47–48°C (Lit.<sup>[51]</sup> 53°C) erstarrte.

**2-(1-Methylethyl)perimidin (19a):** In Anlehnung an Literaturangaben<sup>[52]</sup> tropfte man zu einer Lösung von 15.8 g (0.10 mol) 1,8-Naphthalindiamin in 100 ml Toluol in 0.5 h 17.4 g (0.11 mol) 2-Methylpropansäureanhydrid und erhitzte die Mischung 7 h unter Rückfluß. Man wusch mit gesättigter, wäßriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 19.1 g (91%) gelbes Pulver mit Schmp. 142–143°C. Aus Toluol/Ligroin (1:1) kristallisierten 17.2 g (82%) gelbe Nadeln mit Schmp. 146–147°C (Lit. 87°C<sup>[52]</sup>, 143°C<sup>[53]</sup>).

**1-Methyl-2-(1-methylethyl)perimidin (19b):** Zu einer Suspension von 1.26 g (52 mmol) Natriumhydrid in 100 ml Tetrahydrofuran gab man unter Eiskühlung portionsweise 10.5 g (50 mmol) **19a**, rührte 0.5 h, tropfte 7.40 g (52 mmol) Iodmethan zu und rührte 2 h. Man filtrierte durch eine (5 × 4) cm-Schicht Kieselgel (32–63 µm), destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 10.9 g (97%) grüne Kristalle mit Schmp. 87–91°C. Aus 0.5 l Hexan kristallisierten bei –25°C 10.1 g (90%) grüne Plättchen mit Schmp. 91–92°C. – MS, *m/z* (%): 224 (100) [M<sup>+</sup>], 209 (86) [M<sup>+</sup> – Me], 196 (35), 194 (44), 182 (22) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 154 (36), 140 (18), 127 (25), 104.5 (27) [M<sup>2+</sup> – Me], 97 (17).

**2-(2,2-Dimethylpropyl)-1,3-dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-iodid (10c):** Man tropfte unter Eiskühlung zu einer Lösung von 5.00 g (35 mmol) **9c** in 30 ml Tetrahydrofuran in 15 min 12.2 g (86 mmol) Iodmethan, gab portionsweise 0.86 g (36 mmol) Natriumhydrid zu und rührte 12 h. Man destillierte die flüchtigen Bestandteile i. Vak., extrahierte den Rückstand mit 100 ml Dichlormethan, filtrierte, trocknete mit Calciumchlorid, destillierte das Lösungsmittel i. Vak.

und erhielt 10.2 g (96%) farblose Nadeln mit Schmp. 180–185°C. Aus 2-Propanol kristallisierten 9.31 g (88%) farblose Nadeln mit Schmp. 189–190°C.

**1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyl)benzimidazolium-tetrafluoroborat (14b):** In Anlehnung an Literaturangaben<sup>[56]</sup> tropfte man zu einer Suspension von 126 g (1.50 mol) Natriumhydrogencarbonat und 80.1 g (0.50 mol) **11b** in 470 ml Wasser 158 g (1.25 mol) Dimethylsulfat und rührte 14 h. Man tropfte 250 ml einer gesättigten, wäßrigen Tetrafluoroborsäure-Lösung zu, die mit 3 Tropfen 50proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure angesäuert war, und filtrierte. Aus Ethanol kristallisierten 96.6 g (70%) farblose Schuppen mit Schmp. 246–248°C.

**2-(2,2-Dimethylpropyl)-1,3-dimethylbenzimidazolium-tetrafluoroborat (14c):** Nach der Vorschrift für **14b** erhielt man aus **11c** und Dimethylsulfat 117 g (64%) farblose Schuppen mit Schmp. 172–174°C.

**2-Benzyl-1,3-dimethylbenzimidazolium-tetrafluoroborat (14d):** In Anlehnung an Literaturangaben<sup>[54]</sup> tropfte man zu einer Lösung von 5.45 g (40 mmol) Phenyllessigsäure in 20 ml Tetrahydrofuran unter Rühren bei –20°C 4.20 g (42 mmol) *N*-Methylmorpholin, 6.0 g (44 mmol) Chlorameisensäure-(2-methylpropyl)ester und nach 15 min 6.0 g (44 mmol) *N,N'*-Dimethyl-1,2-benzoldiamin. Nach 5 min entfernte man das Kältebad, rührte 1 h, tropfte 20 ml 50proz. wäßrige Tetrafluoroborsäure zu, kühlte 12 h auf 0°C und erhielt 7.54 g (58%) farblose Kristalle mit Schmp. 197–199°C. Aus Ethanol/Acetonitril kristallisierten 6.03 g (47%) farblose Kristalle mit Schmp. 201–202°C.

**2-Alkylazolium-tetrafluoroborate (15b, c, 16a–c und 18).** – *Allgemeine Vorschrift:* Man tropfte unter Eiskühlung und Rühren zu 100 mmol **12b, c, 13a–c** oder **17** 15.8 g (125 mmol) Dimethylsulfat, erhitzte 1.5 h auf 110°C, kühlte auf 50°C und gab 10 ml Ethanol zu, so daß eine klare Lösung entstand.

**3-Methyl-2-(1-methylethyl)benzoxazolium-tetrafluoroborat (15b):** Man tropfte 16 ml einer 54proz. Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether zu, kühlte 20 h auf 0°C und erhielt 26.2 g (quant.) farblofes Pulver mit Schmp. 123–127°C. Aus 100 ml trockenem 2-Propanol kristallisierten 22.6 g (86%) farblose Nadeln mit Schmp. 128–129°C.

**2-(2,2-Dimethylpropyl)-3-methylbenzoxazolium-tetrafluoroborat (15c):** Man tropfte 16 ml einer 54proz. Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether zu, kühlte 20 h auf –25°C und erhielt 15.7 g (54%) farblofes Pulver mit Schmp. 139–140°C.

**2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat (16a):** Man tropfte 25 ml einer gesättigten, wäßrigen Natriumtetrafluoroborat-Lösung zu, kühlte 20 h auf 0°C und erhielt 23.8 g (95%) farblofes Pulver mit Schmp. 114–117°C. Aus 200 ml Ethanol kristallisierten 21.6 g (86%) farblose Plättchen mit Schmp. 116–118°C (Iodid: Lit.<sup>[55]</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.17 (Me), 4.20 (NMe), 7.7–8.4 (4 Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR<sup>[55]</sup> ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 17.2 (Me), 36.4 (NMe), 117.1, 124.7, 128.5, 129.7 (CH), 129.1, 142.0 (quart.C), 177.7 (C-2).

**3-Methyl-2-(1-methylethyl)benzothiazolium-tetrafluoroborat (16b):** Man tropfte 25 ml einer gesättigten, wäßrigen Natriumtetrafluoroborat-Lösung zu, kühlte 20 h auf 0°C und erhielt 25.8 g (92%) farblofes Pulver mit Schmp. 134–137°C. Aus 200 ml Ethanol kristallisierten 23.0 g (82%) farblose Plättchen mit Schmp. 138–139°C.

**2-(2,2-Dimethylpropyl)-3-methylbenzothiazolium-tetrafluoroborat (16c):** Man tropfte 25 ml einer gesättigten, wäßrigen Natriumtetrafluoroborat-Lösung zu, kühlte 20 h auf 0°C und erhielt 27.0 g (88%) farblofes Pulver mit Schmp. 170–174°C. Aus 200 ml Ethanol

kristallisierten 23.6 g (77%) farblose Plättchen mit Schmp. 175–176°C.

**3,4,4-Trimethyl-2-(1-methylethyl)-4,5-dihydrooxazolium-tetrafluoroborat (18):** Man tropfte bei 50°C 10 ml trockenes 2-Propanol und bei 25°C 16 ml einer 54proz. Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether zu, kühlte 2 d auf –25°C und erhielt 21.4 g (88%) farblose Nadeln mit Schmp. 107–111°C. Aus 130 ml trockenem 2-Propanol kristallisierten 16.9 g (70%) farblose Nadeln mit Schmp. 114–115°C.

**1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyl)perimidinium-trifluormethansulfonat (20):** Zu einer Lösung von 5.61 g (25 mmol) **19b** in 20 ml Dichlormethan tropfte man 5.50 g (33 mmol; 3.7 ml) Trifluormethansulfonsäure-methylester und erhitzte 6 h unter Rückfluß. Man filtrierte und erhielt 7.98 g (82%) gelbes Pulver mit Schmp. 215–217°C. Aus wenig Aceton kristallisierten bei –25°C 7.39 g (76%) gelbe Nadeln mit Schmp. 217–219°C.

## Versuche

**1,3-Dimethyl-2-methylen-2,3-dihydro-1H-benzimidazol (3a):** In einem 80-ml-Zentrifugenbecher mit Serumkappe rührte man 2 d eine Suspension von 5.21 g (20 mmol) feingepulvertem **14a** (ClO<sub>4</sub> statt

Tab. 7. Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einiger 2-Alkyl-N-heterocyclen und quartärisierter 2-Alkyl-N-heterocyclen

Verb.	Me <sub>2</sub> C—H	<sup>3</sup> J	NMe	Ring-H	[a]	
<b>14b</b>	1.53	3.88	7.2	4.09	7.67 8.02 <sup>[b]</sup>	D
<b>15b</b>	1.56	3.83	6.9	4.15	7.6 – 7.9	T
<b>16b</b>	1.59	3.98	6.8	4.32	7.7 – 8.4	M
<b>18</b>	1.32	3.17	6.9	3.29	1.57 (4-Me <sub>2</sub> ) 4.70 (CH <sub>2</sub> )	T
<b>19a</b>	1.26	2.56	7.0	8.42 (NH)	6.5 – 7.1	T
<b>19b</b>	1.27	2.89	6.7	3.13	6.1 – 7.3	T
<b>20</b>	1.54	3.95	7.1	3.65	7.1 – 7.7	D
	<u>tBu — CH<sub>2</sub></u>					
<b>9c</b>	1.02	2.13			3.56	T
<b>10c</b>	1.13	2.67		3.24	4.08	T
<b>11c</b>	1.03	2.74			7.19 7.50 <sup>[b]</sup>	M
<b>12c</b>	1.08	2.81			7.2 – 7.8	T
<b>13c</b>	1.09	3.01			7.3 – 8.1	T
<b>14c</b>	1.25	3.51		4.28	7.73 8.01 <sup>[b]</sup>	A
<b>15c</b>	1.15	3.39		4.19	7.7 – 8.3	D
<b>16c</b>	1.13	3.57		4.33	7.8 – 8.5	D
	<u>Ph-CH<sub>2</sub></u>					
<b>14d</b>		4.86		4.07	7.3 – 8.1	D

[a] Lösungsmittel: A = [D<sub>6</sub>]Aceton; D = [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid; M = [D<sub>4</sub>]Methanol; T = [D]Trichlormethan. – [b] Zentren eines AA'XX'-Spektrums.

BF<sub>4</sub>)<sup>[6a]</sup>, 1.2 g (30 mmol) Kaliumhydrid und 2 mg [18]Krone-6 in 25 ml Tetrahydrofuran. Man zentrifugierte unter Argon, destillierte das Lösungsmittel und den Rückstand i. Vak. und erhielt 3.07 g (96%) farblosen Feststoff mit Sdp. 95–100°C/0.05 Torr (Lit.<sup>[3b]</sup>)

Tab. 8. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren einiger 2-Alkyl-*N*-heterocyclen und quartärisierter 2-Alkyl-*N*-heterocyclen

Verb.	Substituenten			übrige Ring-C		[a]		
	Me <sub>2</sub>	CH	NMe	C-2	CH quart. C			
<b>14b</b>	18.1	25.0	32.4	156.2	113.1 126.3	131.9	D	
<b>15b</b>	18.6	26.6	32.6	173.1	113.2 114.5 127.7 128.6	130.9 147.5	D	
<b>16b</b>	21.4	30.5	36.3	186.7	117.0 124.4 128.11 129.4	128.08 142.0	D	
<b>18</b>	17.3	27.3	28.6	180.4	81.8 (CH <sub>2</sub> ) 23.5 <sup>[6b]</sup>	67.5	T	
<b>19a</b>	20.3	34.6		161.5	107.9 119.3 128.3	122.1 135.5 140.9	T	
<b>19b</b>	20.5	31.3	33.0	160.6	100.6 114.7 118.7 119.3 127.4 128.7	121.9 135.0 140.6 143.2	T	
<b>20</b>	17.6	31.0	38.4	167.3	108.6 123.1 128.2	119.8 133.1 134.5	D	
	<u>Me<sub>3</sub> C—CH<sub>2</sub></u>							
<b>9c</b>	29.9	30.7	43.7	166.1	49.6 (CH <sub>2</sub> )		T	
<b>10c</b>	30.4	35.0	37.2	36.4	167.8	50.8 (CH <sub>2</sub> )	T	
<b>11c</b>	30.1	32.8	43.7		154.6	115.3 123.1	M	
<b>12c</b>	29.6	32.0	42.4		165.8	110.3 119.6 123.98 124.35	141.4 150.8	T
<b>13c</b>	29.6	32.0	47.9		169.1	121.3 122.7 124.6 125.8	135.5 153.3	T
<b>14c</b>	30.3	37.0	36.6	33.6	153.9	113.9 127.9	133.5	M
<b>15c</b>	29.0	34.3	38.2	33.2	168.9	112.8 114.8 127.7 128.9	130.4 147.5	D
<b>16c</b>	28.9	34.2	41.8	37.2	177.4	117.4 124.1 128.3 129.2	128.9 141.8	D
	<u>Ph-CH<sub>2</sub></u>							
<b>14d</b>		28.7	31.9	151.8	113.0 126.2 127.6 128.5 129.1	131.4 132.5	D	

[a] Lösungsmittel: D = [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid; M = [D<sub>4</sub>]Methanol; T = [D]Trichlormethan. — [b] 4-Me<sub>2</sub>.

110–120°C/0.005 Torr), der bei –20°C unter Argon aufbewahrt wurde.

**2-Benzyliden-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol (3d)**: Unter Stickstoff rührte man eine Suspension von 5.0 g (15.4 mmol) **14d** und 0.96 g (40 mmol) Natriumhydrid in 200 ml Tetrahydrofuran 5 h, filtrierte die gelbe Suspension unter Stickstoff, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und erhielt ein gelbes Öl. Man gab 20 ml Cyclohexan zu, destillierte das Lösungsmittel i. Vak., um Tetrahydrofuran vollständig zu entfernen, und erhielt ein gelbes, viskoses Öl (2.9 g, 80%), das beim Behandeln mit Pentan kristallisierte. Aus Benzol/Pentan kristallisierten nach 2 d bei –25°C gelbe Plättchen mit Schmp. 59–61°C. Bei der Bestimmung der Base-Äquivalentmasse kristallisierte das Perchlorat **14d** (ClO<sub>4</sub> statt BF<sub>4</sub>), das nach Zugabe von Ether als farblose Kristalle mit 97% Ausb. und Schmp. 218–220°C erhalten und durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakterisiert wurde.

**3-Methyl-2-methylen-2,3-dihydrobenzothiazol<sup>[6b]</sup> (5a)**: Man tropfte zu einer Suspension von 50 mg (0.2 mmol) **16a** in 0.5 ml [D<sub>6</sub>]Benzol oder [D<sub>12</sub>]Cyclohexan in einem NMR-Probenrohr 23 mg (0.2 mmol) Tetramethylguanidin. Man schüttelte kurz, zentrifugierte und erhielt Lösungen, die **5a** und sein „Dimer“ {2,3-Dimethyl-2-[(3-methyl-2,3-dihydro-2-benzothiazolyden)methyl]-2,3-dihydrobenzothiazol}<sup>[6b]</sup> im Verhältnis 4:1 enthielten. — „Dimer“, <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.62 (Me), 2.40 (NMe), 2.46 (NMe),

Tab. 9. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Lösungen der 2-Alkylidenheterocyclen **1**, **3–8** in [D<sub>6</sub>]Benzol. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich um Singulets

Verb.	Me <sub>2</sub> C=	NMe	Ring-H
<b>3b</b>	1.86	2.80	6.35, 6.82 <sup>[a]</sup>
<b>4b</b>	1.65, 1.90	2.65	6.1 – 6.8
<b>5b</b>	1.67, 1.69	2.76	6.2 – 7.0
	<u>CMe<sub>2</sub></u>		
<b>6b</b>	1.74, 1.79	1.48	2.92
<b>7</b>	1.80, 1.94	0.83	2.40
<b>8</b>	1.59	2.94	6.4 – 7.4
	<u>tBu—CH=</u>		
<b>1c</b>	1.33	3.44	2.28, 2.62
<b>3c</b>	1.35	3.34	2.50, 2.98
<b>4c</b>	1.43	3.42	2.28
<b>5c</b>	1.32	4.34	2.38
	<u>Ph-CH=</u>		
<b>3d<sup>[c]</sup></b>	4.41	2.43, 2.62	6.1 – 7.2
	<u>H<sub>2</sub>C=</u> <u>2J</u>		
<b>5a</b>	3.84	4.07	3.2
<b>5a<sup>[d]</sup></b>	3.84	3.89	3.3
		3.00	3.00

[a] Zentren eines AA'XX'-Spektrums. — [b] AA'BB'-Spektrum. — [c] In Gegenwart einer Spur LiAlH<sub>4</sub>. — [d] Lösungsmittel [D<sub>12</sub>]Cyclohexan.

4.21 (=CH), 6.2–7.1 (8 Ar-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 28.33 (Me), 28.41 (NMe), 30.5 (NMe), 81.9 (quart. C), 86.8 (=CH), 107.7, 108.5, 119.1, 120.0, 121.2, 121.8, 125.37, 125.58 (CH), 127.3, 128.9, 142.4, 146.7, 149.8 (quart. C).

Tab. 10. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Lösungen der 2-Alkylidenheterocyclen **1**, **3**–**8** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

Verb.	Substituenten			übrige Ring-C		
	Me <sub>2</sub>	C=	NMe	C-2	CH	quart. C
<b>3b</b>	20.9	71.0	36.8	148.7	106.0 120.1	140.7
<b>4b</b>	16.8 18.5	75.3	35.1	151.0	106.0 107.0 119.8 122.0	139.1 148.2
<b>5b</b>	20.2 24.0	95.8	39.1	148.1	109.2 120.38 120.59 125.4	126.7 137.7
<b>6b</b>	20.4 22.1	102.1 28.2	39.4	150.8	108.1 119.4 121.4 127.7	45.1 140.0 150.4
<b>7</b>	17.6 18.8	77.9 22.2	33.1	153.3	75.1 (CH <sub>2</sub> )	60.5
<b>8</b>	19.6	110.7	42.0	144.6	105.7 118.0 127.2	117.5 135.7 138.3
<b>1c</b>	33.0	30.8 90.1	36.3 44.9	154.4	51.2 (CH <sub>2</sub> ) 52.9 (CH <sub>2</sub> )	
<b>3c</b>	34.4	30.3 81.0	29.1 37.1	147.7	103.4 106.3 118.5 120.5	137.0 138.9
<b>4c</b>	32.0	30.7 81.2	25.1	153.7	104.3 107.7 118.7 122.7*	135.5 148.0
<b>5c</b>	30.4	31.4 100.5	30.4	143.6	106.7 119.2 120.9 125.7	125.2 140.4
<b>3d</b> <sup>[a]</sup>		70.5	28.9 35.3	148.8	104.7 106.7 119.7 120.8 122.0 127.2 128.3	135.8 137.4 139.9
<b>5a</b>		71.8	29.7	148.7	107.2 120.1 121.8 125.7	124.5 144.0

<sup>[a]</sup> In Gegenwart einer Spur  $\text{LiAlH}_4$ .

2-Alkylidenheterocyclen **1b**, **c**, **3b**, **c**, **4b**, **c**, **5b**, **c**, **7**, **8**. — *Allgemeine Vorschrift*: In einem 80-ml-Zentrifugenbecher mit Serumkappe rührte man eine Suspension von 20 mmol feingepulvertem 2-Alkylazolium-Salz **10b**, **c**, **14b**, **c**, **15b**, **c**, **16b**, **c**, **18** oder Perimidinium-Salz **20** und 0.72 g (30 mmol) Natriumhydrid in 25 ml Tetrahydrofuran bis zum Ende der Gasentwicklung. Man zentrifugierte unter Argon, destillierte das Lösungsmittel und den Rückstand i. Vak. und erhielt farblose Öle (**1b**, **c**, **4b**, **c**, **7**) oder farblose, niedrig schmelzende Feststoffe (**3b**, **c**, **5b**, **c**, **8**), die bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Argon aufbewahrt wurden.

*1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (1b)*: Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde nach Lit.<sup>[4]</sup> ein 1:1-Gemisch aus Dichlormethan und Tetrahydrofuran bei  $50^\circ\text{C}$  verwendet. Man erhielt nach 1.5 h 3.05 g (73%) farbloses Öl mit Sdp.  $84-86^\circ\text{C}/15$  Torr (Lit.<sup>[4]</sup>  $89-92^\circ\text{C}/15$  Torr).

*2-(2,2-Dimethylpropyliden)-1,3-dimethylimidazolidin (1c)*: Man erhielt nach 1 d 1.98 g (39%) farbloses Öl mit Sdp.  $93-95^\circ\text{C}/15$  Torr.

*1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-2,3-dihydro-1H-benzimidazol (3b)*: Man erhielt nach 4 d 3.16 g (84%) farblosen Feststoff mit Schmp.  $64-66^\circ\text{C}$  und Sdp.  $102-105^\circ\text{C}/10^{-1}$  Torr.

Tab. 11. Summenformeln, Molmassen und analytische Daten einiger 2-Alkyl-N-heterocyclen und quartärisierter 2-Alkyl-N-heterocyclen

Verb.	Summenformel	Molmasse		Base-Äquivalentmasse		
				C	H	N
<b>3d</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$	236.3	Gef.	235.9		
<b>9c</b>	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$	140.2	Gef.	139.6, 140.5		
<b>11c</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$	188.3	Gef.	188.3, 188.7		
<b>12c</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$	189.3	Gef.	189.0, 189.4		
<b>19b</b>	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$	224.3	Gef.	220.2, 223.4		
<b>10c</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{IN}_2$	296.2	Ber. Gef.	40.55 40.79	7.15 7.36	9.46 9.50
<b>14b</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{N}_2$	276.1	Ber. Gef.	52.21 52.25	6.21 6.50	10.15 10.16
<b>14c</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_2$	304.1	Ber. Gef.	55.29 55.39	6.96 7.24	9.21 9.09
<b>14d</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{N}_2$	324.1	Ber. Gef.			8.64 8.80
<b>15b</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{NO}$	263.0	Ber. Gef.	50.23 50.52	5.36 5.62	5.32 5.16
<b>15c</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}$	291.1	Ber. Gef.	53.64 53.69	6.23 6.52	4.81 4.65
<b>16b</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{NS}$	279.1	Ber. Gef.	47.34 47.68	5.04 5.34	5.02 4.86
<b>18</b>	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}$	243.1	Ber. Gef.	44.47 44.20	7.46 7.66	5.76 5.68
<b>20</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	388.4	Ber. Gef.	52.57 52.99	4.93 5.00	7.21 7.13

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol (**3c**): Man erhielt nach 4 d 3.84 g (89%) farblosen Feststoff mit Schmp. 50–51°C und Sdp. 100–105°C/0.05 Torr.

3-Methyl-2-(1-methylethyliden)-2,3-dihydrobenzoxazol (**4b**): Man erhielt nach 3 h 2.35 g (67%) farbloses Öl mit Sdp. 52–53°C/10<sup>-1</sup> Torr.

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-methyl-2,3-dihydrobenzoxazol (**4c**): Man erhielt nach 3 h 2.78 g (68%) farbloses Öl mit Sdp. 106–107°C/10<sup>-1</sup> Torr.

3-Methyl-2-(1-methylethyliden)-2,3-dihydrobenzothiazol (**5b**): Man erhielt nach 3 h 3.27 g (85%) farblosen Feststoff mit Schmp. 30–31°C und Sdp. 81–83°C/10<sup>-1</sup> Torr.

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol (**5c**): Man erhielt nach 1 d 3.33 g (76%) farbloses Öl mit Sdp. 110–111°C/10<sup>-1</sup> Torr, das zu Kristallen mit Schmp. 41–42°C erstarrte.

3,4,4-Trimethyl-2-(1-methylethyliden)oxazolidin (**7**): Man erhielt nach 2 d 2.03 g (67%) farbloses Öl mit Sdp. 73–75°C/15 Torr.

1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-2,3-dihydroperimidin (**8**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift kristallisierte man den Rückstand aus Pentan/Ether (2:1) um und erhielt nach 2 h 3.34 g (70%) farbloses Pulver mit Schmp. 105–107°C.

[1] Die experimentellen Ergebnisse sind den Dissertationen von M. Ach, Univ. Würzburg, 1992, und M. K. Kindermann, Univ. GH Essen, 1992, entnommen.

[2] H. Böhme, F. Soldan, *Chem. Ber.* 1961, 94, 3109–3116.

[3] [3a] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilaule, R. Baralle, C. Gaurat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 3156–3162; J. Bourson, *ibid.* 1971, 152–159, 3541–3547; 1975, 644–646. — [3b] C. Reichardt, N. Kaufmann, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3424–3427.

[4] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* 1987, 120, 2053–2064.

[5] A. I. Meyers, N. Nazarenko, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3243–3245; A. I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Wiley, New York, 1974, S. 205; M. Baumgarth, *Kontakte (Merck)* 1974, 9–19.

[6] Cyclische Keten-*N,S*-acetale: [6a] G. H. Alt, *J. Org. Chem.* 1968, 33, 2858–2860. — [6b] J. R. Owen, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2709–2712; *Org. Chem. Bull. (Eastman Kodak)* 1971, 43, 3–7; *Chem. Abstr.* 1972, 76, 114815u. — [6c] M. B. Bryce, E. Fleckenstein, S. Hünig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990, 1777–1783. — [6d] Gleichgewichts-Acidität in Dimethylsulfoxid von 2-Alkylthiazolium-Kationen, deren konjugierte Basen cyclische Keten-*N,S*-acetale sind, zum Beispiel **5a**: F. G. Bordwell, A. V. Satish, F. Jordan, C. B. Rios, A. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 792–797.

[7] Cyclische Keten-*S,S*-acetale: [7a] D. Seebach, B. T. Groebel, A. K. Beck, M. Braun, K. H. Geiss, *Angew. Chem.* 1972, 84, 468–477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 443–444; G. J. S. Doad, *J. Chem. Res. (S)* 1987, 370–371; M. Barbero, S. Cadamuro, M. Ceruti, I. Degani, R. Fochi, V. Regondi, *Gazz. Chim. Ital.* 1987, 117, 227–235; W. O. Moss, R. H. Bradbury, N. J. Hales, T. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 6475–6478; W. O. Moss, R. H. Bradbury, N. J. Hales, T. Gallagher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 51–53; T. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. E. Niziurski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5035–5039, und dort zitierte Literatur. — [7b] Zusammenfassungen: D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17–36; M. Kolb, *ibid.* 1990, 171–190.

[8] Cyclische Keten-*S,O*-acetale: S. Cadamuro, I. Degani, R. Fochi, A. Gatti, V. Regondi, *Synthesis* 1986, 544–547.

[9] Cyclische Keten-*O,O*-acetale: R. W. M. Aben, J. W. Scheeren, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1990, 109, 399–400; E. Taskinen, M.-L. Pentikäinen, *Tetrahedron* 1978, 34, 2365–2370.

[10] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Tetrahedron Lett.* 1987, 23, 6027–6030.

[11] H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* 1975, 87, 422–423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1975, 14, 428–429.

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

[13] 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.

[14] H. Quast, D. Regnat, J. Balthasar, K. Banert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 409–416.

[15] H. Quast, T. Hergenröther, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 581–590.

[16] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1987.

[17] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1984.

[18] H. Quast, J. Balthasar, T. Hergenröther, D. Regnat, K. Banert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.

[19] H. Quast, M. Ach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 1259–1269.

[20] M. Ach, Dissertation, Universität Würzburg, 1992.

[21] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 469–475.

[22] H. Quast, G. Meichsner, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1049–1058.

[23] W. Grah, *Tetrahedron* 1976, 32, 1931–1939.

[24] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1919–1933.

[25] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 104–111; R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 162/3, 165–169.

[26] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Principles and Progress* 1990, 23, 165–262.

[27] Photoelektron-Spektren von Enaminen siehe z.B.: F. P. Colonna, G. Distefano, S. Pignataro, G. Pitacco, E. Valentin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1975, 71, 1572–1576; R. S. Brown, *Can. J. Chem.* 1976, 54, 1521–1527; T. Itoh, K. Kaneda, I. Watanabe, S. Ikeda, S. Teranishi, *Chem. Lett.* 1976, 227–230; L. N. Domelsmith, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1981–1986; K. Müller, F. Previdoli, H. Desilvestro, *Helv. Chim. Acta* 1981, 64, 2497–2507; K. Müller, F. Previdoli, *ibid.* 1981, 64, 2508–2514; B. Albrecht, M. Allan, E. Haselbach, L. Neuhäus, P. A. Carrupt, *ibid.* 1984, 67, 220–223; C. Lafon, D. Gombau, G. Pfister-Guillouzo, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *Nouv. J. Chim.* 1986, 10, 69–72; W. W. Schoeller, J. Nieman, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1988, 369–373.

[28] T. Koopmans, *Physica* 1934, 1, 104–113.

[29] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4899–4907, 4907–4917.

[30] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, H. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902–3909.

[31] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 209–220, 221–264.

[32] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, 1. Aufl., Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981.

[33] P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppek, *Chem. Ber.* 1988, 121, 1213–1217.

[34] K. Kesper, N. Münzel, W. Pietzuch, H. Specht, A. Schweig, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1989, 200, 375–400; H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* 1978, 111, 3552–3572; F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, *ibid.* 1973, 106, 961–969; K. Klessinger, *Angew. Chem.* 1972, 84, 544–546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 525–527.

[35] J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, 2. Aufl., Butterworths, London, 1984.

[36] W. Huber, *Titrationen in Nonaqueous Solvents*, 1. Aufl., Academic Press, New York, 1967.

[37] J. J. P. Stewart, *Quantum Chem. Progr. Exchange Bull.* 1985, 5, 126–133; J. J. P. Stewart, *Quantum Chem. Progr. Exchange* Nr. 455, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA.

[38] R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1323–1330.

[39] U. Meier, C. van Wüllen, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* 1992, 13, 551–559.

[40] T. L. Macdonald, K. J. Natalie, Jr., G. Prasad, J. S. Sawyer, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 1124–1126.

[41] H. Henecka, P. Kurtz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952, Bd. 8, S. 647.

[42] C. F. H. Allen, C. J. Kibler, D. M. McLachlin, C. V. Wilson, *Org. Synth., Coll. Vol.* 1955, 3, 28–30.

- [43] U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt, R. Schaller, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 261–287.
- [44] A. S. Bailey, R. Scattergood, W. A. Warr, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3769–3778.
- [45] T. Nishiwaki, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 428–430.
- [46] L. Oliveros, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2628–2630.
- [47] N. S. Kozlov, B. I. Kiselev, *Khim. Geterotsykl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR* **1966**, 345–347; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 8889h.
- [48] P. L. De Benneville, L. S. Luskin, H. J. Sims, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1355–1357.
- [49] R. Guglielmetti, R. Meyer, C. Dupuy, *J. Chem. Ed.* **1973**, *50*, 413–415.
- [50] J. Metzger, H. Plank, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 1692–1696.
- [51] R. Guglielmetti, E. Pretelli, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2812–2823.
- [52] F. Sachs, M. Steiner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 3674 bis 3683.
- [53] N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, M. Marty, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 461–463.
- [54] H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 568–574.
- [55] <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure: E. Solčániová, I. Čulák, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 663–665.
- [56] H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4012–4014.

[300/92]

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 68738-47-6 / **1b**: 109153-24-4 / **1c**: 139703-97-2 / **1d**: 91556-65-9 / **2a**: 139688-67-8 / **2b**: 54986-15-1 / **2c**: 54986-16-2 / **2d**: 139688-68-9 / **3a**: 31488-71-8 / **3b**: 143268-49-9 / **3c**: 143857-64-1 / **3d**: 143857-63-0 / **4b**: 143268-59-1 / **4c**: 143268-61-5 / **5a**: 23574-67-6 / **5b**: 143268-64-8 / **5c**: 143268-67-1 / **6a**: 118-12-7 / **6b**: 82458-41-1 / **6b · HI**: 143857-65-2 / **7**: 143268-56-8 / **8**: 143268-54-6 / **9c**: 143857-66-3 / **10c**: 143857-70-9 / **11c**: 136670-88-7 / **12c**: 143857-68-5 / **13b**: 17626-86-7 / **13c**: 17147-82-9 / **14b**: 143857-71-0 / **14c**: 143857-73-2 / **14d**: 143857-75-4 / **15b**: 143857-76-5 / **15c**: 143857-78-7 / **16a**: 21786-62-9 / **16b**: 143857-79-8 / **16c**: 143857-80-1 / **18**: 143857-82-3 / **19a**: 143857-69-6 / **19b**: 28478-14-0 / **20**: 143886-96-8 / 3,3-Dimethylbutanimidsäure-methylester: 143857-67-4 / 1,2-Ethandiamin: 107-15-3 / 2-Aminoanilin: 95-54-5 / 3,3-Dimethylbutansäure: 1070-83-3 / 2-Aminophenol: 95-55-6