

Thermolyse und einige Reaktionen von 3-Alkyl-3,5-dihydro-5,5-dimethyl-4H-1,2,3-triazol-4-onen und des 1-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-2-aziridinons. Ist das acyclische Aziridinon-Isomere ein Zwitterion?¹⁾

Helmut Quast*, Georg Meichsner und Bernhard Seiferling

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

Eingegangen am 20. August 1986

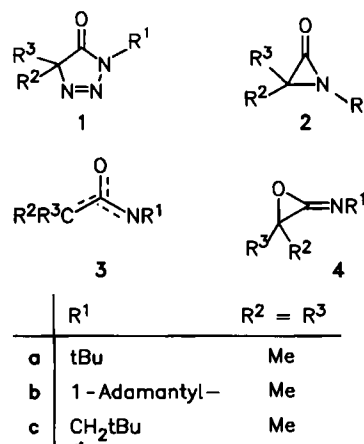
Die Thermolyse des Aziridinons **2a** (40 °C) und des Dihydro-1,2,3-triazolons **1a** (70 °C) wird von der Solvenspolarität nur wenig beeinflusst und ergibt quantitativ Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**5a**) (neben molekularem Stickstoff im Fall von **1a**). Dabei entsteht im Widerspruch zu früheren Befunden aus **2a** kein α,β -ungesättigtes Amid **7**. Mit [D₇]Dimethylformamid bilden **1a** und **2a** das Oxazolidinon [D₇]-**6**. Während Solvolyse sowohl von **1a** als auch von **2a** in reinem [D₄]Methanol hauptsächlich zum α -[D₃]Methoxyamid [D₄]-**10a** führt, unterscheiden sich **1a** und **2a** gegenüber Natrium-methanolat in Methanol. Mit diesem Reagenz erhält man aus **1a** wiederum **10a**; aus **2a** entsteht dagegen der α -Aminoester **12**. Bei fast allen Reaktionen treten geringe Mengen Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**5a**) auf. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit dem Auftreten des acyclischen „non-Kekulé“-Moleküls **3a** als Zwischenstufe, ein Diradikal, das isopolar mit seinen Vorstufen **1a** und **2a** ist und entweder durch das Solvens abgefangen wird (\rightarrow [D₇]-**6**, **10a**) oder via Iminooxiran **4a** in Aceton und Isocyanid **5a** zerfällt.

In einer bereits von Dimroth vorgezeichneten Reaktion²⁾ entstehen aus Lithium-Enolaten von α -Alkylcarbonsäuremethylestern und Alkylaziden 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazol-4-one (**1**)³⁻⁶⁾. Ihre Eliminierung von molekularem Stickstoff versprach einen neuen Zugang zur [H₂C(CO)NH]-Potentialfläche, die neben anderen Spezies Aziridinone **2** (α -Lactame)⁷⁾, deren noch nicht direkt beobachtete thermische Isomerisierungsprodukte, nämlich Iminooxirane **4**^{7,8)}, und schließlich die oft diskutierten, auch als Zwitterion formulierten^{5,7c-e)} „non-Kekulé“-Moleküle⁹⁾ **3** enthält. Diese sind Heteroanaloge des Trimethylenmethans¹⁰⁾. Wurde durch Bestrahlen des Dihydro-1,2,3-triazolons **1b** in Benzol Stickstoff abgespalten, erhielt man tatsächlich Aziridinon **2b**, Aceton und 1-Adamantylisocyanid (**5b**) (in etwa gleichen Mengen), in [D₄]Methanol neben wenig Aceton und Isocyanid **5b** das α -[D₃]Methoxyamid [D₄]-**10b**⁴⁾. Um Einblicke in den Mechanismus der Stickstoff-Eliminierung zu erhalten, suchten wir nach spezifischen Reagenzien für photochemisch oder thermisch gebildete Primärprodukte. Wir berichten daher hier über die Ergebnisse einer vergleichenden Studie der Thermolyse und einiger Reaktionen der Dihydro-1,2,3-triazolone **1a-c** und des Aziridinons **2a**. Danach müssen bisherige Vorstellungen über die thermische Reorganisation von Aziridinonen⁷⁾ revidiert

Thermolysis and Some Reactions of 3-Alkyl-3,5-dihydro-5,5-dimethyl-4H-1,2,3-triazol-4-ones and 1-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-2-aziridinone. Is the Acyclic Aziridinone Isomer a Zwitterion?¹⁾

Solvent polarity influences only little the thermolysis of both aziridinone **2a** (40 °C) and dihydro-1,2,3-triazolone **1a** (70 °C) which quantitatively decompose into acetone and *tert*-butyl isocyanide (**5a**) (besides molecular nitrogen in the case of **1a**). In contrast to earlier reports, **2a** does not produce the α,β -unsaturated amide **7** on heating. [D₇]Dimethylformamide converts **1a** and **2a** into the oxazolidinone [D₇]-**6**. While solvolysis of both **1a** and **2a** in pure [D₄]methanol predominantly yields the α -[D₃]methoxyamide [D₄]-**10a**, **1a** and **2a** react differently with sodium methoxide in methanol. This reagent converts **1a** into **10a**, as does methanol itself, but **2a** into the α -aminoester **12**. Small amounts of acetone and *tert*-butyl isocyanide (**5a**) are formed as by-products in almost all reactions. The results are consistent with the occurrence as intermediate of the acyclic “non-Kekulé”-molecule **3a**, a diradical, which exhibits the same polarity as its precursors **1a** and **2a**. The intermediate **3a** is trapped by the solvent (\rightarrow [D₇]-**6**, **10a**) or decomposes via the iminooxirane **4a** into acetone and the isocyanide **5a**.

werden. Wir fanden ferner ein Reagenz, das mit dem Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** anders reagiert als mit dem Aziridinon **2a**.



Thermolyse des Dihydro-1,2,3-triazolons **1a** und des Aziridinons **2a**

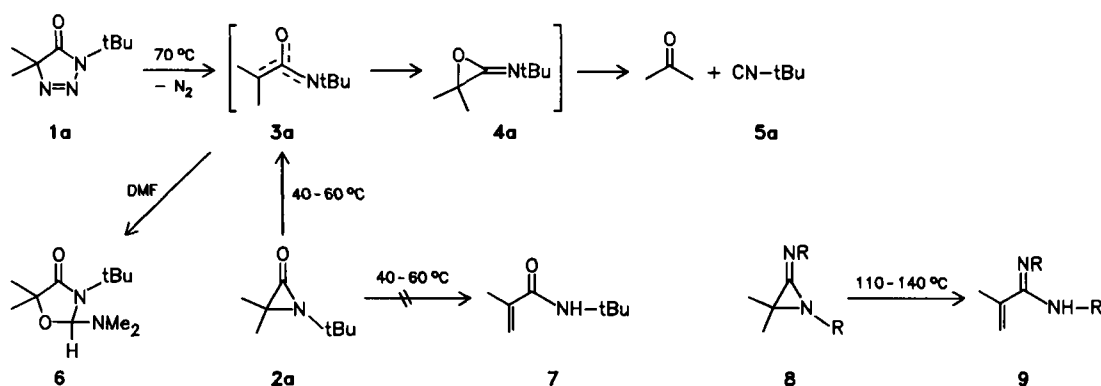
Für die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung von Reaktionen eignen sich besonders *N-tert*-Butylverbindungen. Wir studierten daher die Thermolyse des 3-*tert*-Butyldihydro-

dihydro-1,2,3-triazolons **1a** und wiederholten Thermolyseversuche mit dem von Sheehan und Lengyel erstmals untersuchten¹¹⁾ *N*-*tert*-Butylaziridinon **2a**. Im Vergleich zu den analogen, thermisch weitgehend stabilen 1,4-Dialkyl-1,4-dihydro-5*H*-tetrazol-5-onen¹²⁾ und dem 3,3,5,5-Tetramethyl-3,5-dihydro-4*H*-pyrazol-4-on¹³⁾ sind Dihydro-1,2,3-triazolone **1** thermisch empfindlich. So zerfällt das Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** bereits bei 70°C in den perdeuterierten Lösungsmitteln Cyclohexan, Benzol, Acetonitril, Dimethylformamid und Methanol nach erster Ordnung. Die Zerfallskonstante *k* wurde durch die Polarität des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst (Tab. 1). Vielmehr ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und den Dimroth-Reichardt-Solvensparametern $E_T(30)^{14a)}$: $\ln k = (0.17 \pm 0.05) \cdot E_T(30) - (17 \pm 2)$ (Korrelationskoeffizient = 0.95). Das spricht für einen isopolaren Übergangszustand und schließt die Bildung einer stark dipolaren oder gar zwitterionischen Zwischenstufe für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Stickstoff-Eliminierung aus¹⁴⁾. In krassem Gegensatz zum thermischen Zerfall des Dihydro-5,5-diphenyl-1,2,3-triazolons **1** ($R^1 = H$, $R^2 = R^3 = Ph$), der in Toluol (100°C) und Dichlormethan (50°C) zu Stickstoff und Poly- α, α -diphenylglycin führt¹⁵⁾, entstanden aus **1a** bei 70°C in $[D_{12}]$ Cyclohexan und $[D_3]$ Acetonitril neben Stickstoff quantitativ Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**5a**), in $[D_6]$ -Benzol außer diesen noch ca. 20% unbekanntes Produkt, das auch bei der Photolyse in $[D_6]$ Benzol auftrat. Die ¹³C-NMR-Daten dieses nicht in reiner Form isolierten Produkts ähnelten denen des α -Methoxyamids **10a** und des *N*-*tert*-Butyl-2-hydroxy-2-methylpropanamids (**11**) und sprachen somit für das Vorliegen einer ganz analogen Struktur. In $[D_7]$ Dimethylformamid und $[D_4]$ Methanol (s. unten) war das Solvens am Produkt beteiligt. So bildete sich bei 20–30°C sehr langsam quantitativ das Oxazolidinon $[D_7]$ -**6**, während bei 70°C daneben noch 12% Aceton und 12% *tert*-Butylisocyanid (**5a**) beobachtet wurden. Das gleiche, allerdings nicht deuterierte Oxazolidinon **6** hatten D'Angeli und Mitarbeiter bereits aus dem Aziridinon **2a** und Dimethylformamid erhalten und das analoge *N*-Benzylloxazolidinon auf die gleiche Weise aus dem *N*-Benzyl-dihydro-1,2,3-triazolon⁵⁾.

Beim Erhitzen von Aziridinonen **2** entstehen stets Aldehyde bzw. Ketone R^2R^3CO und Isocyanide R^1NC . Ihre Bildung wird durch eine geschwindigkeitsbestimmende Iso-

merisierung der Aziridinone **2** zu den nicht beobachtbaren Iminooxiranen **4** und deren $[2 + 1]$ -Cycloelimierung interpretiert⁷⁾. Nach Befunden von Sheehan und Mitarbeitern^{7,11,16)} steht Aziridinonen wie **2a** aber noch ein zweiter Weg zur thermischen Reorganisation offen, nämlich die eliminierende Ringöffnung¹⁷⁾ zu α, β -ungesättigten Carbonsäureamiden. So erhielten Sheehan und Lengyel aus dem Aziridinon **2a** nach einer Stunde in siedendem Ether nur 12% Aceton und 12% *tert*-Butylisocyanid (**5a**), aber 65% ungesättigtes Amid **7**¹¹⁾. In überraschendem Widerspruch zu diesem Ergebnis fanden wir keinerlei Amid **7**, sondern quantitativ Aceton und Isocyanid **5a** und eine wesentlich langsamere (Halbwertszeit bei 40°C in $[D_6]$ Benzol drei, in $[D_3]$ Acetonitril 1.2 Stunden) thermische Zersetzung von **2a**, das durch photochemische Stickstoff-Eliminierung aus dem Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** entstanden war¹⁸⁾. Die Überprüfung dieses Befundes mit reinem Aziridinon **2a**, das in konventioneller Weise durch 1,3-Dehydrobromierung des entsprechenden α -Bromamids hergestellt worden war¹⁹⁾, ergab ebenfalls kein ungesättigtes Amid **7**, sondern 70% Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**5a**) und geringe Mengen mehrerer unbekannter Zersetzungsprodukte. Es erscheint äußerst unwahrscheinlich, daß der Wechsel des Lösungsmittels ($[D_6]$ Benzol bzw. $[D_3]$ Acetonitril gegenüber Ether¹¹⁾) die von uns beobachtete wesentlich höhere thermische Stabilität des Aziridinons **2a** und das Fehlen des Amids **7** bewirkt hat. Wir schließen vielmehr daraus, daß die Isomerisierung der Aziridinone zu α, β -ungesättigten Amiden im Gegensatz zur bisherigen Annahme⁷⁾ keine rein thermische Reorganisation ist, sondern durch schwer auszuschließende Spuren von Verunreinigungen, vermutlich Basen, katalysiert wird und als baseninduzierte eliminierende Ringöffnung¹⁷⁾ anzusehen ist. Dafür spricht auch, daß es sich bei der ganz analogen Isomerisierung der Aziridinimine **8** zu den α, β -ungesättigten Amiden **9** ebenfalls nicht um eine rein thermische Umlagerung, sondern um eine autokatalytische Reaktion handelt, bei der das gebildete Amidin **9** die ringöffnende Base ist²⁰⁾.

Mit den hier beschriebenen Ergebnissen lassen sich bisherige mechanistische Vorstellungen modifizieren und ergänzen. Dimethylformamid reagiert gewiß nicht unmittelbar mit dem Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** und auch sehr wahrscheinlich nicht direkt mit dem Aziridinon **2a**, wie die geringe Reaktionsgeschwindigkeit⁵⁾ zeigt. Vielmehr dürfte das Lösungsmittel Dimethylformamid in beiden Fällen vermut-



Tab. 1 Bedingungen und Ergebnisse der Thermolyse und einiger Reaktionen der Dihydro-1,2,3-triazolone **1a**–**c** sowie der Methanolyse des 1-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-2-aziridinons (**2a**). Die Zerfallskonstanten von **1a**, die Stoffbilanz und die Produktverhältnisse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch und/oder gaschromatographisch (Werte in Klammern) bestimmt. Die Stoffbilanz (= Summe von **1** und identifizierten Produkten) lag stets über 90%

Verb.	Solvens ^{a)}	Reagenz	Konz. [mol·l ⁻¹]	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz (%)	α-Methoxy- amid	Aceton, RNC ^{b)}	10 ⁵ <i>k</i> [s ⁻¹]
1c	CD ₃ OD	—	—	20–25	27	31	99	:	1
					57	quant.	99	:	1
1b	CD ₃ OD	—	—	20–25	48	50		:	
					264	quant.	(83	:	17)
	CH ₃ OH	Mg(OCH ₃) ₂	0.1	20–25	72	quant.	(82	:	18)
1a	C ₆ D ₁₂	—	—	70.0	27	50		quant.	0.7
	C ₆ D ₆	—	—	70.0	10	50		80 ^{c)}	2
	CD ₃ CN	—	—	70.0	5	50	Oxazolidinon	quant.	4
	(CD ₃) ₂ NCDO	—	—	20–25	136	4	quant.		
				30	177	31	quant.		
	(CD ₃) ₂ NCDO	—	—	70.0	3	50	88	:	12
							α-Methoxy- amid	α-Amino- ester	6
	CD ₃ OD	—	—	20–25 ^{d)}	15	30	85	:	15
					164	85	86	:	14
	CD ₃ OD	—	—	70.0	0.2	50	73	:	27
							(75	:	25)
	CD ₃ OD	NaOCD ₃	0.1 ^{e)}	20–25	123	quant.	85	:	4
		Mg(OCD ₃) ₂	0.1	20–25	80	50	85	:	4
		Mg(ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	0.1	20–25	70	50	86	:	14
		Mg(ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.0	20–25	30	50	86	:	14
2a	CD ₃ OD	—	—	20–25	0.5	quant.	91	:	5
							(91	:	4
		NaOCD ₃	0.1 ^{e)}	20–25	0.5	quant.	17	:	82
							(20	:	79
							(30	:	67
	CH ₃ OH	NaOCH ₃	0.09	20–25	0.5	quant.	(23	:	75
		NaOCH ₃	0.12	20–25	0.5	quant.	(14	:	84
		NaOCH ₃	0.30	20–25	0.5	quant.	(3	:	96
		NaOCH ₃	1.42	20–25	0.5	quant.	(2	:	97
		NaOCH ₃	1.95	20–25	0.5	quant.		:	

^{a)} Die Lösungen enthielten außerdem Benzol, Dioxan oder Tetramethylsilan als „Protonen-Lock“ bzw. Standard, siehe Exp. Teil. —

^{b)} Aceton und Isocyanide **5** entstanden stets in gleichen Mengen. — ^{c)} Neben Aceton und Isocyanid **5a** bildete sich ca. 20% unbekanntes Produkt, das auch bei der Photolyse in Benzol entstand. — ^{d)} 10⁻³ M H₂SO₄ oder 10⁻³ M Natrium-[D₃]methanolat änderten weder Geschwindigkeit noch Produktverhältnis. — ^{e)} Für diese Umsetzung von **1a** und **2a** wurde die gleiche Lösung von Natrium-[D₃]methanolat in [D₄]Methanol verwendet.

lich die gleiche, nicht direkt beobachtbare Spezies addieren (→**6**), und zwar bei tiefer Temperatur quantitativ, während bei 70°C aus der Zwischenstufe via Iminooxiran **4** außerdem 12% Aceton und 12% Isocyanid **5a** entstehen. Vermeidet man mit Hilfe von Ockham's Razor²¹⁾ die Annahme verschiedener Zwischenstufen für die Thermolyse von **1a** und **2a** sowie für ihre Umsetzung mit Dimethylformamid, kommt als entscheidendes Intermediat nur das acyclische „non-Kekulé“-Molekül⁹⁾ **3a** in Frage. Da weder die Thermolyse des Dihydro-1,2,3-triazolons **1a** noch die des Aziridinons **2a** und anderer Aziridinone⁸⁾ in Carbonylverbindungen und Isocyanide durch die Solvenspolarität wesentlich beeinflusst wird und auch 1,2-Methylverschiebungen wie bei der Solvolyse von Neopentylverbindungen ausblieben^{7a)}, dürfte diese reaktive Spezies im Widerspruch zu bisherigen Formulierungen^{5,7c–e)} kein Zwitterion, sondern ein Diradikal mit geringem dipolarem Charakter sein.

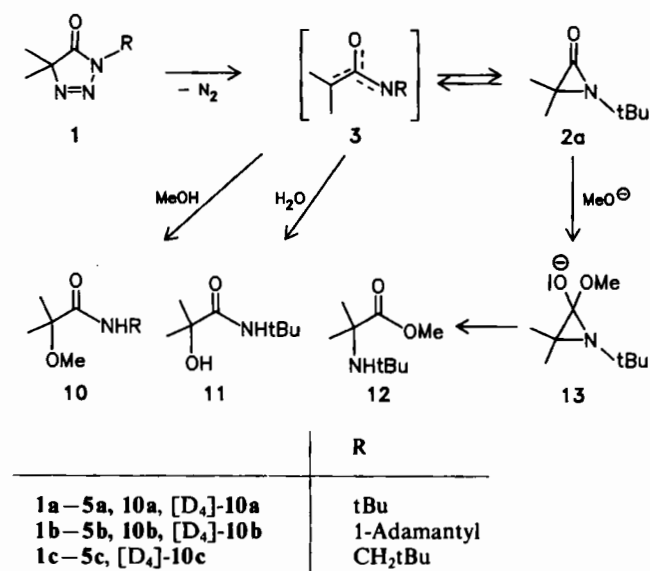
Methanolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone **1a**–**c** und des Aziridinons **2a**

Die Methanolyse des Aziridinons **2a** wurde bisher nur in einer Zusammenfassung^{7a)} erwähnt. Generell erhält man aus Aziridinen durch Alkoholyse unter neutralen Bedingungen α-Alkoxy-carbonsäureamide. Nach Sarel und Mitarbeitern verläuft diese Ringöffnung unter Retention der Konfiguration am Ringkohlenstoffatom C-3²²⁾. Alkoholat-Ionen in den entsprechenden Alkoholen greifen dagegen am Carbonylkohlenstoffatom an und bilden α-Aminocarbon säureester⁷⁾. Oft verliefen die Umsetzungen in neutralem Medium aber nicht einheitlich, und man erhielt Gemische aus α-Alkoxyamiden und α-Aminoestern^{11,23)}. Die Hydrolyse und Methanolyse von Dihydro-1,2,3-triazolonen **1** sind dagegen bisher kaum untersucht. So erhielten Smets und Mitarbeiter aus dem Dihydro-1,2,3-triazolon **1** (R¹ = Me, R² = R³ = Ph) mit wäßriger Salzsäure/Dioxan *N*-Methylbenzilsäureamid¹⁵⁾. Die Methanolyse des Dihydro-1,2,3-triazolons **1** (R¹ = CH₂SPh, R² = R³ = Me) in Tetrahydrofuran/Methanol (1:4) in Gegenwart von 1.1 mol Ma-

gnesium-methanolat ergab in gleicher Weise quantitativ das entsprechende α -Methoxy- α -methylpropanamid³⁾.

Da bei der Photolyse des Dihydro-1,2,3-triazolons **1b** in $[D_4]$ Methanol neben Aceton und (1-Adamantyl)isocyanid (**5b**) das α - $[D_3]$ Methoxyamid $[D_4]$ -**10b** entstand, aber in größerer Menge (83%) als dem in $[D_6]$ Benzol erhaltenen Aziridinon **2b** (50%) entsprach⁴⁾, gingen wir der Frage nach, ob bei der Belichtung von **1** in $[D_4]$ Methanol noch andere Reaktionen des Solvens als die vermutete mit dem Aziridinon **2** eine Rolle spielen. Dafür kämen zum Beispiel die Methanolyse des Substrats **1** oder Abfangreaktionen anderer möglicher Photoprodukte, zum Beispiel **3**, **4**, in Betracht. Es war deshalb wichtig, Bedingungen zu finden, die eine Unterscheidung zwischen der Methanolyse des Aziridinons **2** und anderer Verbindungen erlaubten. Aus dem bereits erwähnten Grund beschränkten wir uns im wesentlichen auf eine Untersuchung der *N*-*tert*-Butylverbindungen **1a** und **2a**.

Die Methanolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone **1a–c** in reinem $[D_4]$ Methanol verlief bei Raumtemperatur sehr langsam und lieferte nach Tagen hauptsächlich die α - $[D_3]$ Methoxyamide $[D_4]$ -**10a–c**. Daneben entstanden aber stets signifikante Mengen Aceton und Isocyanid **5a–c**, aus dem *N*-Neopentyldihydro-1,2,3-triazolon **1c** nur 1%, aus **1a** und **b**, die an N-3 eine tertiäre Alkylgruppe tragen, immerhin ca. 15%. Diese Zerfallsreaktion wurde durch Temperaturerhöhung begünstigt und ergab bei 70°C ein Viertel der Produkte (Tab. 1). Natrium- oder Magnesium- $[D_3]$ methanolat oder Magnesiumperchlorat beschleunigten etwas die Methanolyse, änderten aber nichts am Verhältnis der Produkte. Lediglich in Anwesenheit von $[D_3]$ Methanolat bildeten sich 4% α -Aminoester **12**.



Hydrolyse des Aziridinons **2a** ergab glatt das bereits bekannte α -Hydroxyamid **11**¹¹⁾. Reines $[D_4]$ Methanol solvolysierte das Aziridinon **2a** schon bei Raumtemperatur sehr rasch und lieferte im Einklang mit einem Literaturhinweis^{7a)} überwiegend das α - $[D_3]$ Methoxyamid $[D_4]$ -**10a**. Wir fan-

den außerdem stets noch Aceton und Isocyanid **5a**, sowie wenig α -Aminoester **12**, der in Methanolat-Lösungen zum Hauptprodukt wurde. In einer Versuchsreihe untersuchten wir den Einfluß der (konstanten) Konzentration an Methanolat auf das Verhältnis **10a/12** (Tab. 1). Trägt man dieses gegen $1/[\text{Methanolat}]$ auf, erhält man eine Gerade fast genau durch den Koordinatenursprung: $[\text{10a}]/[\text{12}] = \{(40 \pm 7)[\text{MeO}^-]^{-1} + (7 \pm 40) \cdot 10^{-3}\}$. Die Steigung der Geraden ist das Verhältnis $k_{10}/k_{12} [\text{lmol}^{-1}]$, wobei k_{10} die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster oder pseudo-erster (da $[\text{MeO}^-] = \text{konstant}$) Ordnung sein kann. Dieses Ergebnis bestätigt die früheren präparativen Befunde⁷⁾, denen zufolge Alkoholate nur α -Aminoester wie **12** liefern. Methanolat addiert sich demnach an das Carbonylkohlenstoffatom des Aziridinons **2** (zum Beispiel **2a**→**13**) und konkurriert daher mit dessen Ringöffnung zu einer Zwischenstufe, höchst wahrscheinlich **3**, die vom Solvens Methanol abgefangen wird (→**10**) oder in geringem Umfang via Imino-oxiran **4** in Keton und Isocyanid **5** zerfällt. Da das Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** nahezu unempfindlich gegenüber Methanolat in Methanol ist und damit überwiegend das α -Methoxyamid **10a** liefert, steht somit ein Reagenz zur Verfügung, das zwischen dem Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** und dem Aziridinon **2a** unterscheidet. Die Bildung geringer Mengen (4%) α -Aminoester **12** aus dem Dihydro-1,2,3-triazolon **1a** scheint darauf hinzuweisen, daß unter diesen Bedingungen auch etwas Aziridinon **2a** entstehen kann, die Ringöffnung **2a**→**3a** also prinzipiell reversibel ist.

Die Photolyse einiger Dihydro-1,2,3-triazolone **1** soll an anderer Stelle mitgeteilt werden¹⁸⁾.

Wir danken Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach für die Massenspektren und Frau E. Ruckdeschel für die Hochfeld-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.⁶⁾ – Gaschromatographie (GC): Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian mit Integrator Chromatopac C-R 1 B der Fa. Shimadzu, 3,0-m-Glassäule mit 10% Siliconöl SE 30 auf Volaspher A 2 (0.18–0.25 mm, Fa. Merck); 35 ml N₂/min; Säulentemp. $S \approx 50–160^\circ\text{C}$ mit $20^\circ\text{C}/\text{min}$, Injektortemp. $I = 200^\circ\text{C}$, Detektortemp. $D = 200^\circ\text{C}$. – Kapillar-Gaschromatographie (KGC): HRGC-Fraktovap 4160 mit FID der Fa. Carlo Erba mit Integrator Chromatopac C-R 1 B der Fa. Shimadzu, (15 m \times 0.25 mm)-Fused-Silica-Kapillarsäule mit OV 1701, Filmdicke 0.15 μm ; 0.45 bar N₂; On-Column-Injection; S : 3 min 50°C , $50–250^\circ\text{C}$ mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $D = 300^\circ\text{C}$. – Stoffspezifische Korrekturfaktoren relativ zu Benzol (1.000) für Flammenionisationsdetektoren²⁴⁾ wurden für **5a** (2.009), **10a** (2.225) und **12** (2.291) anhand von 5 synthetischen Mischungen bestimmt. Alle anderen Verhältnisse wurden ohne Berücksichtigung der Korrekturfaktoren ermittelt. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Gerät 920 der Fa. Varian, 20% Siliconöl SE 30 auf Chromosorb P (60–80 mesh); Bedingungen A: (1.5 m \times 1/4")-Glassäule; 140 ml H₂/min; $S = 180$, $I = 220$, $D = 200^\circ\text{C}$; Bedingungen B: (3.0 m \times 1/4")-Glassäule; 200 ml H₂/min; $S = 130$, $I = 150$, $D = 150^\circ\text{C}$.

Probenvorbereitung: Das getrocknete ($[D_{12}]$ Cyclohexan, Benzol, $[D_6]$ Benzol: Lithiumtetrahydridoaluminat; $[D_3]$ Acetonitril, $[D_7]$ -Dimethylformamid, $[D_4]$ Methanol: Calciumhydrid) und bei 10^{-3}

Torr mehrmals entgaste Lösungsmittel (2–3% Tetramethylsilan oder Dioxan als Standard, bei deuterierten Lösungsmitteln in den meisten Fällen 10–15% Benzol als „Protonen-Lock“, insgesamt 0.5 ml) wurde bei 10^{-3} Torr in ein 2-ml-Kölbchen mit Glasfritte und daran angeschmolzenem NMR-Probenrohr kondensiert, in dem 1 oder 2a vorgelegt war. Die Apparatur schmolz man bei 10^{-3} Torr zu, filtrierte die Lösung in das NMR-Probenrohr und schmolz dieses zu. Die Lösungen erhitze man in einem Thermostaten oder belichtet sie mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Fa. Osram (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 280 der Fa. Schott & Gen., Mainz).

Natriumhydrid (80proz. in Paraffinöl) wurde dreimal mit trockenem Petrolether (30–50°C) gewaschen und unter Argon aufbewahrt. — Natrium- und Magnesium- $[D_3]$ methanolat-Lösungen wurden aus Natriumhydrid bzw. Magnesium und $[D_4]$ Methanol hergestellt. — Aus Umlaufapparaturen unter Stickstoff oder Argon wurden destilliert: Dichlormethan über Diphosphorpentoxid; Toluol über Natriumhydrid. — 1-Aminoadamantan wurde aus dem Hydrochlorid gewonnen und frisch sublimiert.

Vorstufen und Vergleichsverbindungen

Weitere IR- und NMR-Daten: Tab. 2.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: 2-Brom-N-tert-butyl-2-methylpropanamid¹¹⁾ aus tert-Butylamin (2.0 mol) und 2-Brom-2-methylpropanoylbromid²⁵⁾ (1.0 mol) in Dichlormethan bei 0°C mit 79% Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 86–88°C (Lit.¹¹⁾ 92–96%, 87–89°C).

tert-Butylisocyanid (5a) wurde von der Fa. Bayer zur Verfügung gestellt.

1-Adamantylisocyanid (5b) wurde durch Sublimation bei 70°C/20 Torr und wiederholte Kristallisation aus Petrolether (50–70°C) gereinigt, Schmp. 184°C (Lit.²⁶⁾ 179–180°C). — IR (CCl_4): 2130 cm^{-1} (–NC). — 90-MHz- 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.22, 1.55, 1.70 (br, 1-Ad). — 22.64-MHz- ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 28.9 (γ -C), 35.4 (δ -C), 43.6 (β -C), 53.8 (1:1:1-t, α -C), 155.7 (1:1:1-t, NC).

2,2-Dimethylpropylisocyanid (5c)²⁷⁾: In Anlehnung an Lit.²⁸⁾ erhielt man aus 34.8 g (0.40 mol) 2,2-Dimethylpropylamin und Chloroform nach Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne 17.4 g (45%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 111–114°C/741 Torr.

$C_6H_{11}N$ (97.2) Ber. C 74.17 H 11.21 N 14.42

Gef. C 74.07 H 10.83 N 14.20

N-tert-Butyl-2-methyl-2-propenamid (7a) wurde aus tert-Butylamin (2.0 mol) und 2-Methyl-2-propensäurechlorid (1.0 mol) in Di-

Tab. 2. IR-Daten und chemische Verschiebungen in den 90-MHz- 1H - bzw. 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren des Aziridinons 2a und einiger Produkte. Lösungsmittel A = $[D_3]$ Acetonitril, B = Benzol, B' = $[D_6]$ Benzol, C = $[D]$ Chloroform, D = $[D_7]$ Dimethylformamid, M = $[D_4]$ Methanol, T = Tetrachlormethan

Verb.	C=O	IR [cm^{-1}] Andere	Solvens	tBu	C–Me	1H -NMR Übrige	Solvens
2a ^{a)}	1845		B	1.06	1.14		B'
5a ^{b)}	2135		B	0.94			B'
5c	2155		B	0.99		3.20 (CH_2)	M
$[D_7]$ -6 ^{c)}				1.42	1.21 1.26		D
7a ^{d)}				1.40	1.93 ^{e)}	5.27 ^{e)} 5.57 ^{e)} (=CH ₂) 5.60 (NH)	C
7c	1673	1630 (C=C)	T	0.93	1.97 ^{e)}	3.10 (CH_2) ^{f)} 5.26 ^{e)} 5.63 ^{e)} (=CH ₂) 6.11 (NH)	C
$[D_4]$ -10c	1677	2550 (ND)	T	0.92	1.38	3.05 (CH_2)	C
10a	1680	3420 (NH), 1509 (Amid II)	T	1.28	1.31	3.22 (OMe) 6.53 (NH)	C
11 ^{g)}	1677	3620 (OH), 3420 (NH), 1513 (Amid II)	T	1.35	1.40	1.83 (OH) 6.77 (NH)	C
12	1725	3355 (NH)	T	1.10	1.32	3.63 (OMe)	C

Verb.	CH_2	N–R tBu	Me	^{13}C -NMR C	CO	Übrige	Solvens
2a		50.9, 29.3	22.2	57.0	156.9		B'
5a ^{h)}		53.7 ^{j)} , 30.4				156.6 (–NC) ^{j)}	B'
5c ^{h)}	54.2 ⁱ⁾	31.7, 26.6				157.6 (–NC) ^{j)}	M
$[D_7]$ -6		54.7, 27.5	23.8	78.3	174.9	100.2 (C-2)	D
7a ^{h)}		51.1, 28.7	18.8	141.5	168.0	118.2 (=CH ₂)	C
7c ^{h)}	50.5	32.2, 27.3	18.8	140.6	168.7	118.7 (=CH ₂)	C
$[D_4]$ -10c	50.1	32.1, 27.3	23.4	78.7	175.3		C
10a		50.3, 28.7	23.1	78.6	174.4	50.8 (OMe)	C
11		50.5, 28.6	27.8	73.4	176.0		C
12		51.3, 31.1	28.2	57.6	179.8	51.8 (OMe)	C

^{a)} IR und 1H -NMR Lit.^{11,19)}. — ^{b)} IR Lit.³¹⁾, 1H -NMR Lit.³²⁾. — ^{c)} IR und 1H -NMR von 6 Lit.⁵⁾. — ^{d)} 1H -NMR Lit.¹¹⁾. — ^{e)} Multiplett. — ^{f)} (d, J = 6.3 Hz). — ^{g)} IR Lit.¹¹⁾, 1H -NMR Lit.¹⁹⁾. — ^{h)} 22.64-MHz- ^{13}C -NMR. ^{13}C -NMR von Isocyaniden Lit.³³⁾. — ⁱ⁾ 1:1:1-Triplett.

chlormethan mit 72% Ausb. als farblose Kristalle mit Schmp. 57–58°C [aus Petrolether (30–50°C)] erhalten (Lit.²⁹ 58°C).

$C_8H_{15}NO$ (141.2) Ber. C 68.05 H 10.71 N 9.92
Gef. C 67.95 H 11.07 N 9.69

N-(1-Adamantyl)-2-methyl-2-propenamid (**7b**) wurde aus 1-Adinoadamantan (2.0 mol) und 2-Methyl-2-propensäurechlorid (1.0 mol) in trockenem Dichlormethan/Petrolether (30–50°C) (1:1) mit 83% Ausb. als farblose Kristalle mit Schmp. 98–100°C erhalten (Lit.³⁰ 102–104°C). — IR (CCl_4): 3435 cm^{-1} (NH), 1674 (C=O), 1639 (C=C), 1502 (Amid II). — 90-MHz- 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.38, 1.91, 1.98 (br, 1-Ad), 1.82 (mc, Me), 5.25 (br, NH), 4.97, 5.45 (mc, CH_2). — 22.64-MHz- ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 19.0 (Me), 29.9 (γ -C), 36.7 (δ -C), 41.7 (β -C), 51.7 (α -C), 117.5 (CH_2), 142.5 (C-2), 167.4 (C=O).

N-(2,2-Dimethylpropyl)-2-methyl-2-propenamid (**7c**) wurde aus 2,2-Dimethylpropanamin (2.0 mol) und 2-Methyl-2-propensäurechlorid (1.0 mol) in Dichlormethan mit 67% Ausb. als farblose Kristalle mit Schmp. 48°C [aus Petrolether (30–50°C)] erhalten.

$C_9H_{17}NO$ (155.2) Ber. C 69.63 H 11.04 N 9.02
Gef. C 69.50 H 11.59 N 9.12

1-tert-Butyl-3,3-dimethyl-2-aziridinon (**2a**): In Anlehnung an Lit.¹⁹ rührte man unter Stickstoff 17.8 g (80.0 mmol) 2-Brom-*N*-*tert*-butyl-2-methylpropanamid, 3.17 g (12.0 mmol) 18-Krone-6 und 15.9 g (280 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver in 300 ml Toluol 4 h bei 0°C, filtrierte rasch bei 0°C, wusch das Filtrat mit eiskaltem Wasser und zweimal mit kalter, gesättigter, wäßriger Natriumchlorid-Lösung, filtrierte rasch über Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel bei 0°C/10⁻² Torr und den farblosen, festen Rückstand bei 20–25°C/10⁻² Torr. Man erhielt 4.43 g (70%) (Lit.¹⁹ 50%) farblose Kristalle mit Schmp. 22–24°C (Lit.¹¹ 22–24°C). Wiederholte Kristallisation aus Pentan bei –36°C erhöhte den Schmp. auf 23–24°C.

N-tert-Butyl-2-hydroxy-2-methylpropanamid (**11**): Man löste 1.70 g (12.0 mmol) **2a** in 2 ml Aceton und gab 10 ml Wasser zu. Nach 0.5 h Rühren bei 20–25°C sättigte man die Mischung mit Natriumchlorid, extrahierte viermal mit je 100 ml Dichlormethan, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Solvens bei 15 Torr ab. Den Rückstand kristallisierte man aus Petrolether (30–50°C) und erhielt 1.35 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 97°C (Lit.¹¹ 97–98°C).

Thermolyse von 3-tert-Butyl-3,5-dihydro-5,5-dimethyl-4H-1,2,3-triazol-4-on (**1a**): 40 mg (0.24 mmol) **1a**⁹ in 0.5 ml der folgenden Gemische erhitzte man auf 69.98 ± 0.04°C und nahm während 2–3 Halbwertszeiten 90-MHz- 1H -NMR-Spektren auf (6 Hz/cm Skalendehnung, ca. 10 Zeitpunkte, je 5 Messungen): [D_{12}]Cyclohexan, Benzol, Me_4Si (88:10:2); [D_6]Benzol, Benzol, Me_4Si (78:19:3); [D_3]Acetonitril, Dioxan, Me_4Si (84:2:14); [D_7]Dimethylformamid, Me_4Si (97:3); [D_7]Dimethylformamid, Benzol, Me_4Si (81:16:3) und [D_4]Methanol, Benzol, Me_4Si (86:12:2). Das Verhältnis $c = 1a/[Standard]$ (Me_4Si oder Dioxan) bestimmte man aus Signalhöhen. Nach $c = c_0 \cdot \exp(-kt)$ errechnete man mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Geschwindigkeitskonstanten k , von denen Mittelwerte aus zwei Versuchen in Tab. I angegeben sind. Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen in [D_{12}]Cyclohexan 10%, in Benzol 20%, in [D_3]Acetonitril 3%, in [D_7]Dimethylformamid 15% und in [D_4]Methanol 24%. Die Summe von **1a** und identifizierten Produkten war in [D_{12}]Cyclohexan, [D_3]Acetonitril, [D_7]Dimethylformamid und [D_4]Methanol quantitativ. In Benzol bzw. [D_6]Benzol entstanden 20% nicht identifiziertes Produkt. 400-MHz- 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.27 (s), 1.44 (s) (Verhältnis 3:2); 100-MHz- ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ =

26.7 (Me), 28.6, 50.3 (tBu), 79.6 (C-2), 174.7 (CO). Nach Entfernen des Acetons, Lösungsmittels und Isocyanids **5a** im Argon-Strom, IR (CCl_4): 3420 cm^{-1} (NH), 2970, 2930, 2870 (CH), 1683 (CO), 1502 (Amid II), 1454; 400-MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.36 (tBu), 1.45 (2 Me), 6.36 (br, NH); 100-MHz- ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 26.5 (Me), 28.6, 50.6 (tBu), 79.3 (C-2), 175.2 (CO).

Thermolyse von 1-tert-Butyl-3,3-dimethyl-2-aziridinon (**2a**): Man verwendete folgende Lösungen:

a) 50 mg (0.35 mmol) **2a** in 0.55 ml [D_6]Benzol mit 2% Me_4Si .

b) Eine Lösung von 40 mg **1a** (0.24 mmol) in 0.55 ml [D_6]Benzol, Benzol und Me_4Si (78:19:3) wurde 8 h bei 20°C bestrahlt. Man erhielt **2a**, Aceton, **5a** und unbekanntes Produkt im Verhältnis 32:25:25:18.

c) Eine Lösung von 40 mg (0.24 mmol) **1a** in 0.55 ml [D_3]Acetonitril, Dioxan und Me_4Si (84:2:14) wurde 7 h bei 21°C bestrahlt. Man erhielt **2a**, Aceton und **5a** im Verhältnis 24:38:38.

Die Proben erhitzte man auf 40°C, zum Schluß auf 60–65°C und verfolgte die Reaktion 1H -NMR-spektroskopisch (90 MHz). Die Thermolyse von **2a** in [D_3]Acetonitril wurde wie die von **1a** ausgewertet [9 Zeitpunkte, je 5 Messungen, $k = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} s^{-1}$].

Methanolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone 1a–c: Man gab in NMR-Probenrohren zu 40 mg (0.24 mmol) **1a** 0.5 ml einer Lösung von Natrium- $[D_3]$ methanolat (0.1 M), Magnesium- $[D_3]$ methanolat (0.1 M) bzw. Magnesiumperchlorat-monohydrat (0.1 M bzw. 1.0 M) in [D_4]Methanol, Benzol und Me_4Si (86:12:2) und ließ die Proben bei 20–25°C im Dunkeln stehen. Ausbeuten und Verhältnisse wurden 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt (90 MHz). Von den Magnesiumperchlorat-monohydrat-Lösungen und der Magnesium- $[D_3]$ methanolat-Lösung wurden während 2 Halbwertszeiten wie bei der Thermolyse von **1a** 1H -NMR-Spektren aufgenommen (6 Zeitpunkte, je 5 Messungen) und ausgewertet.

N-Deuterio-N-(2,2-dimethylpropyl)-2-[D_3]methoxy-2-methylpropanamid (**1c**): Man ließ eine Lösung von 0.38 g (2.1 mmol) **1c** in 0.5 ml [D_4]Methanol bei 20–25°C 10 d stehen. Nach Zugabe von Pentan kristallisierten 0.36 g (91%) farblose Kristalle mit Schmp. 55°C (aus Pentan). — 70-eV-MS (Tiegeltemp. 30°C): m/z (%) = 191 (0.1, M), 176 (1, M – Me), 159 (2, M – CD_2O), 76 (100, D_3CO – CMe_2). An der Luft tritt langsam D/H-Austausch ein. Molmasse und Elementaranalyse stammen daher von der NH-Verbindung.

$C_{10}H_{18}D_3NO_2$ (190.2) Ber. C 63.13 H + D 12.69 N 7.36
Gef. C 63.40 H + D 13.01 N 7.31

N-(1-Adamantyl)-2-methoxy-2-methylpropanamid (**10b**): Man ließ 148 mg (0.600 mmol) **1b** in 2.5 ml Methanol bei 20–25°C 40 d stehen, entfernte das Lösungsmittel im Stickstoffstrom und erhielt quantitativ ein Gemisch aus **5b** und **10b** (17:83, KGC), das man bei 50°C/10⁻² Torr sublimierte. Aus dem Sublimat erhielt man durch PGC (Bedingungen A) **10b** mit Schmp. 51–52°C. — IR (CCl_4): 3410 cm^{-1} (NH), 1679 (C=O), 1500 (Amid II). — 90-MHz- 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.35 (2 Me), 1.53, 1.93, 2.02 (br, 1-Ad), 2.97 (OMe). — 100-MHz- ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 23.5 (Me), 31.0 (γ -C), 37.5 (δ -C), 42.5 (β -C), 51.3 (OMe), 52.5 (α -C), 79.6 (C-2), 176.7 (CO). — 70-eV-MS (Tiegeltemp. 25°C): m/z (%) = 251 (0.2, M), 221 (5, M – CH_2O), 180 (2), 135 (6, Ad), 73 (100, MeO – CMe_2).

$C_{15}H_{25}NO_2$ (251.4) Ber. C 71.67 H 10.02 N 5.57
Gef. C 72.29 H 10.52 N 5.93

Methanolyse von 1-tert-Butyl-3,3-dimethyl-2-aziridinon (**2a**): Bedingungen und Ergebnisse siehe Tab. I.

a) In NMR-Probenrohren wurden unter Argon 70 mg (0.50 mmol) **2a** in 0.5 ml $[D_4]$ Methanol, Benzol, Me_4Si (86:12:2) bzw. in 0.5 ml einer 0.1 M Natrium- $[D_3]$ methanolat-Lösung in $[D_4]$ -Methanol, Benzol, Me_4Si (86:12:2) gelöst. Nach 20 min bei 20 bis 25°C war die Ausbeute an $[D_4]$ -**10a**, $[D_4]$ -**11**, Aceton und Isocyanid **5a** quantitativ bzw. 96% (400-MHz- 1H -NMR).

b) Zu je 1.0 ml Natrium-methanolat-Lösung verschiedener Konzentration in Methanol wurden bei 20–25°C 85 mg (0.60 mmol) **2a** gegeben. Nach 0.5 h bestimmte man das Verhältnis **5a**:**10a**:**11** gaschromatographisch unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren.

N-tert-Butyl-2-methoxy-2-methylpropanamid (**10a**): Man löste 0.80 g (5.7 mmol) **2a** in 5 ml Methanol und destillierte nach 15 min bei 20–25°C das Solvens bei Normaldruck ab. Kristallisation des Öls bei –40°C aus Pentan ergab 0.78 g (79%) farblose Kristalle mit Schmp. <20°C, die durch PGC (Bedingungen B) gereinigt wurden. Man erhielt 0.61 g (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 29–30°C.

$C_9H_{19}NO_2$ (173.2) Ber. C 62.39 H 11.05 N 8.08
Gef. C 62.25 H 11.36 N 8.40

2-(tert-Butylamino)-2-methylpropanensäure-methylester (**12**): In Anlehnung an die Herstellung von **2a**¹⁹⁾ rührte man unter Stickstoff 2.64 g (12.0 mmol) 2-Brom-*N*-tert-butyl-2-methylpropanamid, 0.48 g (1.8 mmol) 18-Krone-6 und 2.40 g (43.0 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver in 100 ml Toluol 4 h bei 0°C, gab 20 ml Methanol zu, filtrierte nach 10 h bei 20–25°C und wusch das Filtrat zweimal mit wäßriger Natriumchlorid-Lösung. Nach Trocknen mit Natriumsulfat destillierte man das Lösungsmittel bei Normaldruck und das Öl in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 50°C Badtemp./10^{–2} Torr. Man erhielt 1.66 g (80%) farblose Flüssigkeit. PGC (Bedingungen B) lieferte 1.39 g (67%) farblose Flüssigkeit.

$C_9H_{19}NO_2$ (173.2) Ber. C 62.39 H 11.05 N 8.08
Gef. C 62.18 H 11.19 N 8.33

CAS-Registry-Nummern

1a: 104014-80-4 / **1b**: 85433-68-7 / **1c**: 104014-79-1 / **2a**: 14387-85-0 / **5a**: 7188-38-7 / **5b**: 22110-53-8 / **5c**: 72443-18-6 / **6**: 88986-17-8 / **7c**: 105944-63-6 / **10a**: 105944-65-8 / **10a** (D_4 -Verbindung): 105944-51-2 / **10b**: 105944-64-7 / **10b** (D_4 -Verbindung): 85433-70-1 / **10c** (D_4 -Verbindung): 105944-50-1 / **12**: 105944-66-9 / **12** (D_4 -Verbindung): 105944-52-3 / 2-Methyl-2-propensäurechlorid: 920-46-7 / 2-Brom-*N*-tert-butyl-2-methylpropanamid: 66875-78-3 / 2,2-Dimethylpropanamin: 5813-64-9 / Aceton: 67-64-1

¹¹⁾ Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 13. Mitteilung. — 12. Mitteilung: Lit.⁶⁾. — Die Ergebnisse sind der Dissertation von G. Meichsner, Univ. Würzburg, 1987, und der Dissertation von B. Seiferling, Univ. Würzburg, 1984, entnommen.

²⁾ O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35** (1902) 1029, 4041; *Liebigs Ann. Chem.* **336** (1905) 143; O. Dimroth, E. Letsche, *ibid.* **335** (1904) 93.

³⁾ B. M. Trost, W. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2483.

⁴⁾ H. Quast, B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4681.

⁵⁾ P. Scrimin, F. D'Angeli, A. C. Veronese, V. Baioni, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4473.

⁶⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891.

⁷⁾ a) I. Lengyel, J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* **80** (1968) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 25. — b) G. V. Boyd, in: *The Chemistry of Acid Derivatives, Suppl. B, Teil 1* (Hrsg. S. Patai), 1. Aufl., S. 18, Wiley, New York 1979. — c) J. A. Deyrup, in: *Small Ring Heterocycles* (Hrsg. A. Hassner), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (Hrsg. A. Weissberger, E. C. Taylor), 1. Aufl., Bd. 42/1, S. 177, Wiley, New York 1983. — d) P. J. Stang, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 119. — e) Theoretische Untersuchungen: J. F. Liebman, A. Greenberg, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 123; E. R. Talaty, M. E. Zandler, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 151.

⁸⁾ Geringe Mengen thermisch labiler Iminooxirane entstehen intermediär auch bei der Dehydrobromierung von (1-Adamantyl)-chloroessigsäure-*N*-tert-butylamiden mit Kalium-*tert*-butylat in Ether bei 20°C. K. Bott, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3323; *Liebigs Ann. Chem.* **755** (1972) 58.

M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 232, McGraw-Hill, New York 1969.

¹⁰⁾ Heteroanalogie von „non-Kekulé“-Kohlenwasserstoffen: H. Quast, L. Bieber, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1306; W. W. Schoeller, E. Yurtsever, D. D. Shillady, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 603; M. Rule, A. R. Matlin, D. E. Seeger, E. F. Hilinski, D. A. Dougherty, J. A. Berson, *Tetrahedron* **38** (1982) 787; M. S. Platz, G. Carrol, F. Pierat, J. Zayas, S. Auster, *ibid.* **38** (1982) 777; H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2761; H. Quast, A. Fuß, U. Nahr, *ibid.* **118** (1985) 2164; P. M. Lathi, A. R. Rossi, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2273; P. Dowd, Y. H. Paik, *ibid.* **108** (1986) 2788.

¹¹⁾ J. C. Sheehan, I. Lengyel, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1356.

¹²⁾ W. S. Wadsworth, jr., *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2994.

¹³⁾ H. Quast, A. Fuß, *Angew. Chem.* **93** (1981) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 291; W. Adam, A. Fuß, F. P. Mazenod, H. Quast, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 998.

¹⁴⁾ a) C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987. — b) C. Reichardt, in: *Molecular Interactions* (Hrsg. H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas), 1. Aufl., Bd. 3, Kap. 5, S. 241, Wiley, New York 1982; C. Laurence, P. Nicolet, C. Reichardt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, im Druck.

¹⁵⁾ K. Ikeda, G. Smets, G. L'abbé, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **11** (1973) 1177.

¹⁶⁾ J. C. Sheehan, I. Lengyel, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 746; J. C. Sheehan, J. H. Beeson, *ibid.* **89** (1967) 366. In diesen Untersuchungen wurden keine reinen Aziridinone thermolysiert.

¹⁷⁾ Zusammenfassungen: C. J. M. Stirling, *Chem. Rev.* **78** (1978) 517; *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 198; *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 111; A. Bury, H. A. Earl, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 393, und frühere Arbeiten.

¹⁸⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 225, nachstehend.

¹⁹⁾ P. Scrimin, F. D'Angeli, A. C. Veronese, *Synthesis* **1982**, 586.

²⁰⁾ H. Quast, P. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1057.

²¹⁾ Formulierung und neuere Anwendungen von Ockham's Razor: J. E. Baldwin, C. Ullenius, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1542; M. J. S. Dewar, A. B. Pierini, *ibid.* **106** (1984) 203; D. D. Tanner, D. W. Reed, S. L. Tan, C. P. Meintzer, C. Walling, A. Sopchik, *ibid.* **107** (1985) 6576.

²²⁾ S. Sarel, B. A. Weissman, Y. Stein, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 373.

²³⁾ J. C. Sheehan, J. H. Beeson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 362; N. T. Buu, J. T. Edward, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 3719.

²⁴⁾ R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., Bd. 3, S. 283, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.

²⁵⁾ C. W. Smith, D. G. Norton, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4** (1963) 348.

²⁶⁾ T. Sasaki, S. Eguchi, T. Katada, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1239.

²⁷⁾ R. Frank, Dissertation, Univ. Würzburg, 1974.

²⁸⁾ W. P. Weber, G. W. Gokel, I. Ugi, *Angew. Chem.* **84** (1972) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 530.

²⁹⁾ J. Heyboer, A. J. Staverman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **69** (1950) 787.

³⁰⁾ D. N. Kevill, F. L. Weill, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 2526.

³¹⁾ I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* **93** (1960) 239.

³²⁾ I. D. Kuntz, P. v. R. Schleyer, A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1533.

³³⁾ R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Dreuth, *Org. Magn. Reson.* **6** (1974) 45.