

Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazol-4-onen. Aziridinone, Iminooxirane und Folgeprodukte¹⁾

Helmut Quast*, Georg Meichsner und Bernhard Seiferling

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-7800 Würzburg

Eingegangen am 20. August 1986

Beim Belichten ($\lambda \geq 300$ nm) spalten Dihydro-1,2,3-triazolone **6** Stickstoff ab und bilden in inerten Lösungsmitteln bei -90 bis $+20$ °C Aziridinone **7**, 1:1-Gemische der Ketone **10** und Isocyanide **11** sowie geringe Mengen Isocyanate **12**. In $[D_7]$ Dimethylformamid entsteht dagegen aus **6c** fast quantitativ das Oxazolidinon $[D_7]$ -**14** und nur Spuren Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**11c**). In reinem $[D_4]$ Methanol geben **6b-d** beim Belichten überwiegend α -Methoxyamide $[D_4]$ -**17b-d** und weniger Aceton und **11c** als in inerten Lösungsmitteln. Dagegen erhält man in Anwesenheit von Natrium- $[D_3]$ methanolat aus **6c** signifikante Mengen α -Aminoester $[D_4]$ -**15** neben $[D_4]$ -**17c** sowie Aceton und **11c**. Die Photolyse von **6c** in $[D_7]$ Dimethylformamid und $[D_4]$ -Methanol wird mit den Reaktionen von **6c** im Dunkeln verglichen. Die Ergebnisse sprechen für die Stickstoff-Eliminierung zu den acyclischen Aziridinon-Isomeren **16**, die entweder zu Aziridinonen **7** und instabilen Iminooxiranen **9** cyclisieren oder mit $[D_7]$ Dimethylformamid oder $[D_4]$ Methanol reagieren.

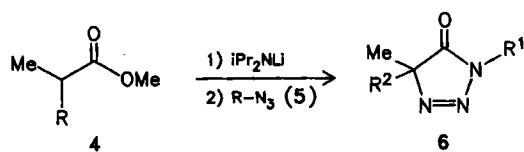
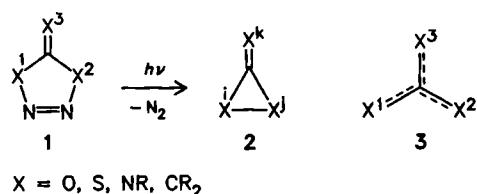
Photochemical Elimination of Molecular Nitrogen from 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazol-4-ones. Aziridinones, Iminooxiranes and Products¹⁾

The dihydro-1,2,3-triazolones **6** lose molecular nitrogen on irradiation ($\lambda \geq 300$ nm). Aziridinones **7**, 1:1 mixtures of ketones **10** and isocyanides **11**, and small amounts of isocyanates **12** are formed in inert solvents and at temperatures between -90 and $+20$ °C. In $[D_7]$ dimethylformamide as solvent, however, the oxazolidinone $[D_7]$ -**14** arises almost quantitatively from **6c** besides traces of acetone and *tert*-butyl isocyanide (**11c**). On irradiation in pure $[D_4]$ methanol, **6b-d** produce the α -methoxyamides $[D_4]$ -**17b-d** as major product and less acetone and **11c** than in inert solvents. In contrast, the presence of sodium $[D_3]$ methoxide gives rise to the formation from **6c** of significant amounts of the α -aminoester $[D_4]$ -**15** besides $[D_4]$ -**17c** as well as acetone and **11c**. The photolysis of **6c** in $[D_7]$ dimethylformamide and $[D_4]$ methanol, respectively, is compared to the reaction of **6c** in the dark but under otherwise identical conditions. The results are interpreted in terms of the nitrogen-extrusion leading to the acyclic aziridinone isomers **16** which either cyclize to yield the aziridinones **7** and the unstable iminooxiranen **9** or react with $[D_7]$ dimethylformamide or $[D_4]$ methanol.

Die Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus Stickstoffheterocyclen mit einer N=N-Gruppe als Ringglied, also cyclischen Azoverbindungen im weitesten Sinne, führte zu einer breiten Skala interessanter Moleküle, die von sehr instabilen Diradikalen bis zu völlig beständigen Verbindungen reicht²⁾. Wohlbekannte Vorteile dieser photochemischen Methode gegenüber anderen machen sie besonders attraktiv für sehr energiereiche, weniger stabile Moleküle, die man sonst nur sehr schwer oder gar nicht erhält. Wir haben daher auf diesem Weg aus Dihydroazolen **1** mit einer exocyclischen Doppelbindung, nämlich 3,5-Dihydro-4H-pyrazolen **1**, $X^1 = X^2 = \text{CMe}_2$ ³⁾ und 1,4-Dihydro-5H-tetrazolen **1**, $X^1 = X^2 = \text{NR}^{4-6})$, Heteromethylencyclopropane **2** synthetisiert. In einigen Fällen wurden ihre acyclischen Isomeren, die „non-Kekulé“-Moleküle **3**⁷⁾, ESR-spektroskopisch nachgewiesen⁵⁾, oder man erhielt andere Folgeprodukte dieser Diradikale⁶⁾. Im Rahmen dieser Untersuchungen berichten wir hier über die Photolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone **6**⁸⁾.

Ungesättigte Substituenten wie Vinyl-^{6a)} oder Phenylgruppen^{6b,9)} an den Dihydroazolen **1** ermöglichen die Cyclisierung von Zwischenstufen der Stickstoff-Extrusion zu fünfgliedrigen Heterocyclen und beeinflussen damit entscheidend das Ergebnis. Wir beschränkten uns daher zunächst auf Dihydro-1,2,3-triazolone **6** mit gesättigten Alkylsubsti-

tuenten und wählten Methyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, *tert*-Butyl- und 1-Adamantylgruppen, um NMR-spektroskopisch leicht nachzuweisende und identifizierbare bzw. gut kristallisierende Ausgangsverbindungen und Produkte zu haben. Große Substituenten sind nötig, wenn Aziridinone isoliert werden sollen¹⁰⁾. Ferner sollte diese Auswahl sterische Ein-



	R
4a, 5a	Me
5b	CH_2tBu
4c, 5c	tBu
5d	1-Adamantyl

Tab. 1. Bedingungen und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Photolyse der Dihydro-4H-1,2,3-triazol-4-one **6a–d** in inerten Lösungsmitteln

Verb.	Solvans	<i>hv</i> ^{a)} [nm]	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz (%)	Bilanz ^{b)} (%)	Aziri- dinon 7	Imin 8	Aceton, RNC 11c)
6a	Benzol	≥ 305	5	3	53	74	80	:	20
6b	Benzol	20	3	60	77	81	:	14	:
		20	7	quant.	61	20	:	74	:
		≥ 295	20	3	16	98	85	:	1
		≥ 295	20	7	50	92	76	:	7
		≥ 295 333 ^{d)}	20	10	quant.	55	16	:	69
		20	10	29		85	:	:	15
		[D ₃]Acetonitril	20	3	43	83	77	:	15
		≥ 305	20	7	18		85	:	15
		≥ 305	-47	20	15	94	95	:	5
		[D ₁₂]Cyclohexan	20	2	43		44	:	56
6c	Benzol	≥ 280	20	6	quant.	80	53	:	47
		20	2	67	90	55	:	:	45
		20	7	quant.	90	33	:	11	:
		333 ^{d)}	20	10	76	90	46	:	54
		[D ₈]Toluol	≥ 280	-90	7	54	60	:	40
		[D ₃]Acetonitril	20	5	75		52	:	48
6d	Benzol ^{e)}	-47	5	41	94	66	:	:	34
		≥ 280	15	5	quant.	50		:	50 ^{f)}
	[D ₈]Toluol	333 ^{d)}	5	4	32	50		:	50
		≥ 280	-57 ^{g)}	12	quant.	50		:	50
		≥ 280	-90	12	92	64		:	36

^{a)} Fokussierte 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe mit Quarzoptik, ungefiltert bzw. mit Kantenfiltern der angegebenen Grenzwellenlänge. — ^{b)} Summe von **6** und identifizierten Produkten. Wenn nicht anders angegeben, war die Stoffbilanz quantitativ. — ^{c)} Aceton und Isocyanid **11** entstanden stets in gleichen Mengen. — ^{d)} Linie eines Argon-Ionen-Lasers. — ^{e)} Das gleiche Ergebnis wurde mit einer nicht entgasten Probe erhalten. — ^{f)} Durch IR-Spektren und Kapillargaschromatographie wurden 1–2% Isocyanat **12** nachgewiesen. — ^{g)} Das ¹H-NMR-Spektrum wurde bei -60°C gemessen.

flüsse auf das Ergebnis der Stickstoff-Extrusion erkennen lassen.

Aus den Lithium-Enolaten der α -Methylcarbonsäure-methylester **4** und Alkylaziden **5** erhält man mit 60–70% Ausbeute die Dihydro-1,2,3-triazolone **6**¹¹⁾. Sie zeigen im UV-Spektrum zwei Absorptionsmaxima, von denen das langwellige (305–312 nm in Hexan) durch einen $n-\pi^*$ -Übergang hervorgerufen wird, wie seine niedrige Intensität ($\lg \epsilon = 2.49 - 2.72$) und die Solvatochromie beweisen. Das kurzwellige (247–253 nm in Hexan), wesentlich intensivere Absorptionsmaximum ($\lg \epsilon = 3.62 - 3.95$) röhrt von einem $\pi-\pi^*$ -Übergang her, was durch seine hohe Intensität und das Fehlen von Solvatochromie angezeigt wird. Da die bekannten der möglichen Photoprodukte der Dihydro-1,2,3-triazolone **6c** und **d**, nämlich die Aziridinone **7c, d**, beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge ihrer $n-\pi^*$ -Absorption (246–252 nm, $\lg \epsilon = 1.77 - 2.16$, in Hexan) zu Iminen **8** decarbonyliert werden¹²⁾, eignet sich nur die langwellige Absorption der Dihydro-1,2,3-triazolone **6** für die photochemische Erzeugung von Aziridinonen.

Die Dihydro-1,2,3-triazolone **6** blieben in trockenen, inerten Lösungsmitteln (ca. 0.1–0.6 M Lösungen) unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur tagelang nahezu unverändert. Die Belichtung ergab klare, farblose Lösungen und ließ sich daher bequem IR- und NMR-spektroskopisch verfolgen (Tab. 1). Neben molekularem Stickstoff (Gasentwicklung) entstanden aus **6a–d** die Aziridinone **7a–d**, (1:1)-Gemische der entsprechenden Isocyanide **11a–d** und Aceton (**10a**) sowie aus **6b–d** noch geringe Mengen (ca. 1–2%) Isocyanate **12b–d**, die an ihrer sehr intensiven IR-Absorp-

tion¹³⁾ erkannt und durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Verbindungen¹⁴⁾ identifiziert wurden¹⁵⁾. Diese Produkte waren von Anfang an nachzuweisen. Ihr Verhältnis blieb bis zum vollständigen Umsatz innerhalb der Fehlergrenzen konstant, wobei man allerdings bei einigen Versuchen wegen der Photodecarbonylierung¹²⁾ der Aziridinone **7b** und **c** zu den Iminen **8b** bzw. **c** die Summe (**7** + **8**) betrachten muß.

Die bekannten Aziridinone **7c**¹⁶⁾ und **d**¹⁷⁾ wurden durch spektroskopischen (IR, NMR, Tab. 3) Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert. Sie waren bei UV-Bestrahlung unter den Bedingungen von Tab. 1 weitgehend beständig. Erst gegen Ende der Photolyse von **6c** wurde das Aziridinon **7c** langsam zum Imin **8c** photodecarbonyliert¹²⁾. Auch die thermische Stabilität der Aziridinone **7c, d** reichte für Belichtungsversuche bei 20°C aus. Sie zersetzen sich aber bei Raumtemperatur im Dunkeln ganz allmählich, rascher bei 40°C, quantitativ in Aceton und Isocyanid **11c, d**¹⁸⁾.

Durch die Photoextrusion von Stickstoff aus den Dihydro-1,2,3-triazolonen **6a, b** wurden erstmals relativ beständige Lösungen eines Aziridinons mit einer *N*-Methyl- (**7a**) bzw. einer primären *N*-Alkylgruppe (**7b**) zugänglich. **7a** und **b** wurden anhand ihrer hohen Carbonylfrequenz im IR-Spektrum erkannt, die im erwarteten Bereich lag¹⁰⁾, und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 3). Die Aziridinonstruktur **7b** des Photoprodukts von **6b** wurde ferner durch die photochemische Decarbonylierung¹²⁾ zum Imin **8b** bewiesen, die selbst in Benzol und bei Belichtung durch ein 295-nm-Kantenfilter noch zu beobachten war. Auch der

langsame, thermische Zersetzung des Photoprodukts (ca. 40% in 24 Stunden bei Raumtemperatur) in (40%) Aceton und Isocyanid **11b** neben unbekannten Produkten sprach für die Aziridinonstruktur **7b**.

Nach Belichten der 5-*tert*-Butyldihydro-1,2,3-triazolone **6e,f** in Benzol (280-nm-Kantenfilter) ließen sich IR-spektroskopisch die Aziridinone **7e,f** und Spuren der Isocyanate **12d** bzw. **c**, sowie auch noch im ¹H-NMR-Spektrum die Isocyanide **11d** bzw. **c** und 3,3-Dimethyl-2-butanon (**10c**) nachweisen. Es entstanden jedoch noch etliche nicht identifizierte Nebenprodukte, was vielleicht zum Teil auf eine partielle photochemische Zersetzung von **10c** zurückzuführen ist.¹⁹⁾

Die geringen Mengen Isocyanat **12** entstehen sehr wahrscheinlich durch [3 + 2]-Cycloreversion²⁰⁾, wobei das zweite Bruchstück, die Diazoverbindung **13**, weiter photolysiert wird. Zwar geben Isocyanide beim Bestrahlen in Sauerstoffgesättigtem Acetonitril langsam Isocyanate²¹⁾, doch kann diese Bildungsweise hier ausgeschlossen werden, da die Isocyanate **12** auch in entgasten Lösungen und schon bei geringen Umsätzen aufraten. Nach der Belichtung von **6d** in [D₄]Methanol (s. unten) identifizierten wir erwartungsgemäß geringe Mengen Carbamidsäureester [D₄]-**18**.

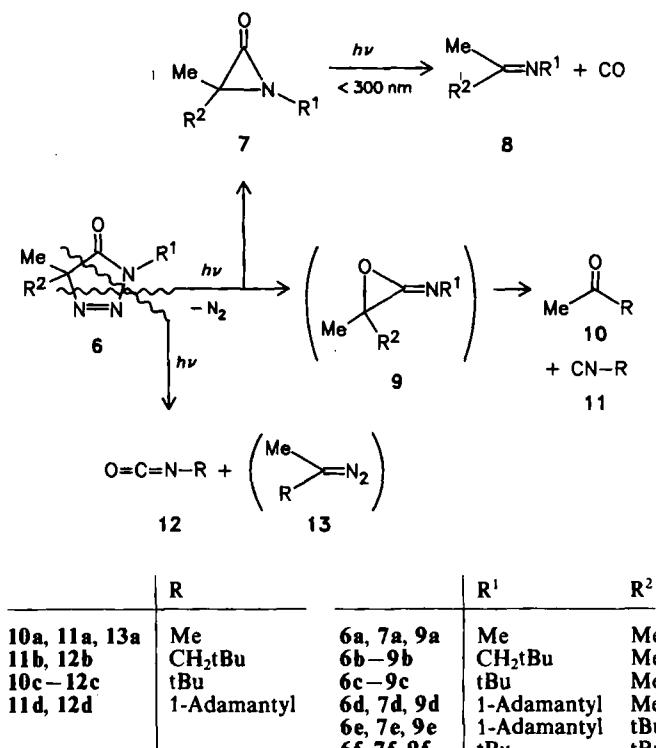
Während der Belichtungsversuche auch bei tiefer Temperatur auftretendes Keton **10** und Isocyanid **11** entstehen durch Zerfall eines intermediären Iminooxirans **9**¹⁰⁾, das aber nicht durch thermische oder eine hypothetische photochemische¹²⁾ Isomerisierung des Aziridinons **7**, sondern photochemisch aus dem Dihydro-1,2,3-triazolon **6** gebildet wird. Aufschlußreich ist hier der Einfluß der *N*-Substituenten auf das Verhältnis (Aziridinon **7** + Imin **8**):(Aceton oder Isocyanid **11**). Aus den Dihydro-1,2,3-triazolonen **6a,b** mit einer *N*-Methyl- bzw. *N*-Neopentylgruppe entstehen nämlich nur 5–20% Aceton und Isocyanid **11a** bzw. **b**, aus den Dihydro-1,2,3-triazolonen **6c,d** mit tertiären *N*-Alkylgruppen dagegen ca. 50% Aceton und Isocyanid **11c** bzw. **d**. Das weist darauf hin, daß der Ringschluß hypothetischer acyclischer Zwischenstufen zu den Aziridinonen **7c,d** durch die tertiären *N*-Alkylgruppen behindert wird, nicht jedoch die Cyclisierung zu den Iminooxiranen **9c,d**, aus denen Aceton und die Isocyanide **11c,d** hervorgehen.

Wir führten einige Versuche durch, um den Einfluß experimenteller Parameter auf die konkurrierenden Reaktionswege zu prüfen. Die Lösungsmittelpolarität und die Wellenlänge des UV-Lichts hatten keinen bzw. nur einen geringen Einfluß auf das Verhältnis (Aziridinon **7** + Imin **8**):(Aceton oder Isocyanid **11**). So änderte Laserlicht der Wellenlänge 333 nm so gut wie nichts gegenüber Belichtungen mit einer 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe und verschiedenen Filtern. Dagegen scheint die ungefilterte Bestrahlung von **6b** die Bildung von Aziridinon **7b** + Imin **8b** gegenüber der von Aceton und Isocyanid **11b** zu begünstigen. Auch Temperaturniedrigung förderte etwas die Entstehung der Aziridinone **7c** und **d** (Tab. 1).

Eine Sensibilisierung durch das Solvens Benzol oder die gebildeten Ketone **10** kann ausgeschlossen werden. Orientierende Sensibilisierungsversuche mit Benzophenon blieben erfolglos: Belichtete man **6c** in einer 0.8 M Lösung von Ben-

zophenon in Benzol (500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe, 345-nm-Filter), wurden in zwölf Stunden weniger als 5% umgesetzt. Zwar wurden fast alle Belichtungsversuche wegen der Empfindlichkeit der meisten Aziridinone **7** mit sorgfältig entgasten Lösungen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, doch beeinflußte Luftsauerstoff die Photolyse von **6d** in Benzol nicht.

Für die photochemische Herstellung von Aziridinonen **7** aus Dihydro-1,2,3-triazolonen **6** eignen sich somit am besten tiefe Temperatur und Licht mit Wellenlängen über 300 nm, um Photodecarbonylierung zu vermeiden.

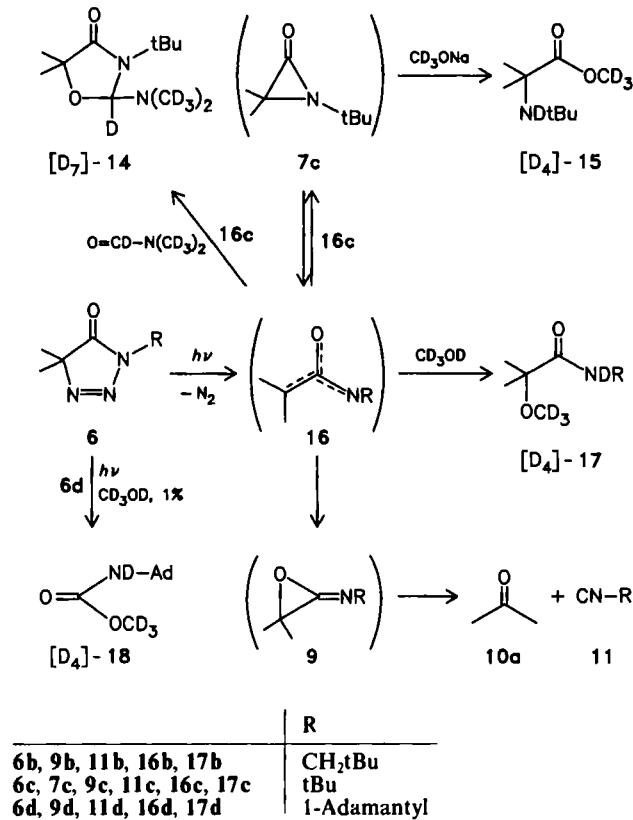


	R	R ¹	R ²
10a, 11a, 13a	Me	6a, 7a, 9a	Me
11b, 12b	CH ₂ tBu	6b–9b	Me
10c–12c	tBu	6c–9c	tBu
11d, 12d	1-Adamantyl	6d, 7d, 9d 6e, 7e, 9e 6f, 7f, 9f	1-Adamantyl 1-Adamantyl tBu

Mit dem Ziel, mögliche Zwischenstufen der Photolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone **6** abzufangen, belichteten wir diese in [D₇]Dimethylformamid, [D₄]Methanol sowie in einer 0.1 M Lösung von Natrium-[D₃]methanolat in [D₄]Methanol. Im Dunkeln zerfällt das Dihydro-1,2,3-triazolon **6c** in [D₇]Dimethylformamid bereits wenig oberhalb Raumtemperatur, wenn auch nur sehr langsam (Halbwertszeit bei 30°C 80 h), in Stickstoff und ein Fragment, das das Solvens nahezu quantitativ zum Oxazolidinon [D₇]-**14** addiert¹⁸⁾. Belichten ($\lambda \geq 280$ nm) von **6c** in [D₇]Dimethylformamid bei 20°C ergab ebenfalls nahezu quantitativ [D₇]-**14**, aber bereits nach acht Stunden. Daneben entstanden nur etwa 1% Aceton und 1% *tert*-Butylisocyanid **11c**, also wesentlich weniger als bei der Photolyse von **6c** in inertnen Medien (Tab. 1). Das nicht deuterierte Oxazolidinon **14** erhielten D'Angeli et al. aus dem Aziridinon **7c** und Dimethylformamid²²⁾.

Die Photolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone **6b,c** in reinem [D₄]Methanol lieferte die α -[D₄]-Methoxyamide [D₄]-**17** als Hauptprodukte neben Aceton und den Isocyaniden **11** (Tab. 2), die wiederum in geringerer Menge als in inertnen

Medien gebildet wurden (Tab. 1). Zu einem ähnlichen Ergebnis führte die Methanolysen von **6c** und dem Aziridinon **7c**, das allerdings noch 5% α -Aminoester [D_4]-**15** ergab (Tab. 2). Nach Belichten der *N*-Adamantylverbindung **6d** ließ sich 1% Carbamidsäureester [D_4]-**18** nachweisen, der zweifellos aus dem Isocyanat **12d** hervorgegangen war.



Da Natriummethanolat ein spezifisches Reagenz für das Aziridinon **7c** ist und nur dieses in den α -Aminoester **15** überführt¹⁸⁾, verglichen wir die Photolyse von **6c** mit der Solvolyse von **6c** und **7c** in der gleichen Natrium-[D_3]methanolat-Lösung. Beide Umsetzungen von **6c** ergaben die

gleiche Menge α -[D_3]Methoxyamid [D_4]-**17c** wie in reinem Methanol, aber signifikante Mengen α -Aminoester [D_4]-**15** auf Kosten von Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**11c**). Mit dem Aziridinon **7c** überwog erwartungsgemäß [D_4]-**15** bei weitem.

Zwar unterscheiden sich thermische und photochemische Stickstoff-Eliminierung aus den Dihydro-1,2,3-triazolonen **6** drastisch bezüglich der Geschwindigkeit und in einigen Fällen auch hinsichtlich der Produkte, beide Wege führen aber zu reaktiven, acyclischen Zwischenstufen, die sich sehr ähnlich verhalten oder gar identisch sind. In inerten Medien konkurriert ihre Cyclisierung zu den instabilen Iminooxiranen **9**. In Dimethylformamid, Methanol bzw. Natriummethanolat/Methanol dominieren Abspaltreaktionen über die beiden konkurrierenden Cyclisierungen. Es liegt nahe, den acyclischen Isomeren **16** der Aziridinone **7** und Iminooxiranen **9** die Rolle der entscheidenden Zwischenstufen zuzuschreiben. Diese sind wie Trimethylenmethan²³⁾ und Trisiminomethan⁵⁾ „non-Kekulé“-Moleküle⁷⁾ und als Diradikale mit geringem polarem Charakter zu beschreiben¹⁸⁾.

Wir danken Frau E. Ruckdeschel für die Hochfeld-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen und Dihydro-1,2,3-triazolone **6** Lit.¹¹⁾. — Aceton wurde mit Diphosphorpentoxid, Pentan mit Lithiumtetrahydridoaluminat getrocknet. Molekularsieb 3 Å (Perlform der Fa. Merck) wurde bei 10^{-3} Torr 6 h auf 350°C erhitzt und unter Stickstoff aufbewahrt. — Einige Vergleichsverbindungen (**11b**–**d**, [D_7]-**14**, **15**, [D_4]-**17b**, **17c**) Lit.¹⁸⁾.

Vorstufen und Vergleichsverbindungen

Weitere IR- und NMR-Daten Tab. 3.

In Anlehnung an Literaturangaben wurden hergestellt:

*2,2-Dimethyl-N-(1-methylethyliden)propylamin (8b)*²⁴⁾: In Anlehnung an Lit.²⁵⁾ schüttelte man 5.81 g (100 mmol) Aceton und 9.15 g (105 mmol) 2,2-Dimethylpropylamin mit Molekularsieb (3 Å) 75 h

Tab. 2. 1 H-NMR-Spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Photolyse ($\lambda \geq 280$ nm) einiger Dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one **6** in [D_4]Methanol bei 20°C. Zum Vergleich sind die Produkte der Umsetzung von **6c** und des Aziridinons **7c** mit reinem [D_4]Methanol und Natrium-[D_3]methanolat in [D_4]Methanol bei 20–25°C ohne Belichtung angegeben¹⁸⁾. Die Stoffbilanz war stets quantitativ

Verb.	Reagenz	Dauer [h]	Umsatz [%]	α -Methoxyamid [D_4]- 17	α -Aminoester [D_4]- 15	Aceton, RNC 11
6b	—	10	quant.	99	:	1
6d^{a)}	—	5	quant.	82	:	18 ^{b)}
6c	—	7	78	76	:	24
	NaOCD ₃ ^{c)}	11	quant.	77	14	9
Versuche ohne Belichtung						
6c	—	164	85	86	:	14
	NaOCD ₃ ^{c)}	123	quant.	85	4	11
7c	—	0.5	quant.	91	5	4
	NaOCD ₃ ^{c)}	0.5	quant.	17	82	1

^{a)} Das gleiche Ergebnis wurde mit einer nicht entgasten Probe erhalten. — ^{b)} Durch Kapillargaschromatographie wurde 1% Carbamidsäureester [D_4]-**18** nachgewiesen. — ^{c)} Für diese Versuche wurde die gleiche Lösung von 0.1 M Natrium-[D_3]methanolat in [D_4]Methanol verwendet.

Tab. 3. IR-Daten und chemische Verschiebungen in den 90-MHz-¹H-NMR- und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren einiger Photoprodukte der Dihydro-4H-1,2,3-triazol-4-one 6 und des Aziridinons 7. Lösungsmittel A = [D₃]Acetonitril, B = Benzol, B' = [D₆]Benzol. Wenn nicht anders angegeben, sind die ¹H-NMR-Signale Singulets.

Verb.	IR [cm ⁻¹]	Solvans	tBu	C – Me	¹ H-NMR	Übrige	Solvans
7a	1863, 1831 (CO)	A		0.97		2.23 (NMe)	B'
7b	1839 (CO)	B	0.78	0.93		2.45 (CH ₂)	B'
			0.93	1.38		2.83 (CH ₂)	A
7e	1838 (CO)	B					
7f	1830 (CO)	B					
8b ^{a)}	1665 (C=N)	B	1.08	1.43 ^{b)} , 1.87 ^{c)}		2.83 ^{d)} (CH ₂)	B'
8c ^{e)}	1670 (C=N)	—	1.28	1.57, 1.84			B'
12b ^{f)}	2275 (NCO)	B					
12c	2265 (NCO)	B	0.94				B'

Verb.	CH ₂	N – R	tBu	¹³ C-NMR	C	CO	Solvans
7b	56.7		31.4, 27.5	20.4	54.9	168.5	A
12c			55.3, 31.7			^{g)}	B'

^{a)} IR und ¹H-NMR Lit.²⁶⁾. — ^{b)} t, ⁵J = 1 Hz, *syn*-Me³⁰⁾. — ^{c)} t, ⁵J = 1.5 Hz, *anti*-Me³⁰⁾. — ^{d)} Nicht aufgelöstes Multiplett. — ^{e)} IR und ¹H-NMR Lit.²⁹⁾. — ^{f)} IR und ¹H-NMR Lit.^{14a)}. — ^{g)} Auch in einer konzentrierten Lösung in [D₆]Benzol wurde das ¹³C-NMR-Signal der Isocyanatgruppe nicht beobachtet.

bei 20–25°C, filtrierte nach Zugabe von Pentan unter Stickstoff und destillierte das Lösungsmittel bei Normaldruck ab. Destillation ergab 9.81 g (77%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 78–80°C/100 Torr (Lit.²⁶⁾ 29%, Sdp. 60°C/15 Torr).

N-(1-Methylethyliden)-tert-butylamin (8c)²⁴⁾: In Anlehnung an Lit.²⁷⁾ tropfte man unter Röhren bei 0°C in 2.5 h 57 g (0.30 mol) Titan(IV)-chlorid zu einer Lösung von 29 g (0.50 mol) trockenem Aceton und 149 g (2.09 mol) *tert*-Butylamin in 650 ml Petrolether (30–50°C), filtrierte nach 4 h, gab wenig Natriumhydrid zu und destillierte das Lösungsmittel bei Normaldruck ab. Man filtrierte den Rückstand und erhielt durch fraktionierende Destillation 39.1 g (69%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 56–58°C/100 Torr (Lit.^{28a)} 1%, Sdp. 38–39°C/44 Torr; Lit.^{28b)} 110–115°C/760 Torr; Lit.^{28c)} 29%).

1-Adamantylisocyanat (12d) aus 1-Adamantancarbonsäureamid und Natriumhypobromit-Lösung in Wasser, Schmp. 143°C (Lit.^{14b)} 144–145°C). — IR (CCl₄): 2255 cm⁻¹ (NCO). — 90-MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.36, 1.62, 1.76 (br, Ad). — 100-MHz-¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.9 (γ-C), 35.8 (δ-C), 45.2 (β-C), 55.5 (α-C), das Carbonylkohlenstoffsignal war nicht zu erkennen.

(1-Adamantyl)carbamidsäure-methylester (18) durch Erhitzen von 12d in Methanol in Gegenwart von 2 M NaOH. Kristallisation aus Methanol und Sublimation bei 90°C/15 Torr ergab Kristalle mit Schmp. 119–120°C (Lit.^{14b)} 120°C). — IR (CCl₄): 3430 cm⁻¹ (NH), 1733 (CO), 1500 (NH). — 90-MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.50, 1.85, 1.95 (br, Ad), 6.40 (NH). — 100-MHz-¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.9 (γ-C), 36.5 (δ-C), 41.9 (β-C), 50.5 (α-C), 51.6 (OMe), 155.0 (CO).

N-(1-Adamantyl)-2-brom-2-methylpropansäureamid aus 1-Amidoadamantan (1.0 mol), Triethylamin (1.0 mol) und 2-Brom-2-methylpropanoylbromid²⁹⁾ (1.0 mol) in Dichlormethan bei 0°C mit 70% Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 114–115°C [Benzol/Petrolether (30–70°C) (1:1)] (Lit.¹⁷⁾ Ausb. 71%, Schmp. 119°C). — IR (CCl₄): 3410 cm⁻¹ (NH), 1672 (CO), 1510 (Amid II). — 90-MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.50 (br, Ad), 1.85 (2 Me), 1.95 (br, Ad), 6.40

(br, NH). — 100-MHz-¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.6 (γ-C), 32.6 (Me), 36.4 (δ-C), 41.9 (β-C), 51.9 (α-C), 64.5 (C-2), 170.2 (CO).

(1-Adamantyl)-3,3-dimethyl-2-aziridinon (7d): In Anlehnung an Lit.^{16b)} rührte man unter Stickstoff 1.20 g (4.0 mmol) *N-(1-Adamantyl)-2-brom-2-methylpropansäureamid*, 160 mg (0.60 mmol) 18-Krone-6 und 800 mg (14 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver in 30 ml trockenem Toluol 3 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 und destillierte das Lösungsmittel bei 0°C/10⁻² Torr ab. Der farblose Rückstand bestand aus nicht umgesetztem α-Bromamid und 7d im Verhältnis 7:3 (¹H-NMR). Die NMR-Spektren des Gemisches wurden bei 5°C aufgenommen (Lit.¹⁷⁾ Schmp. 113 bis 114°C). — IR (CCl₄): 1847 cm⁻¹ (CO). — 400-MHz-¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.20 (2 Me), 1.41, 1.77 (br, Ad). — 100-MHz-¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 22.8 (Me), 29.4 (γ-C), 36.0 (δ-C), 42.0 (β-C), 50.8 (α-C), 57.6 (C-3), 156.1 (CO).

Belichtungsversuche

Das getrocknete ([D₁₂]Cyclohexan, Benzol, [D₆]Benzol, [D₈]Toluol; Lithiumumtetrahydridoaluminat; [D₃]Acetonitril, [D₇]Dimethylformamid, [D₄]Methanol; Calciumhydrid) und bei 10⁻³ Torr entgaste Lösungsmittel (2–3% Tetramethylsilan als Standard, bei deuterierten Lösungsmitteln in den meisten Fällen 10–15% Benzol oder Dioxan, bei der Photolyse von 6d in [D₈]Toluol Dichlormethan als „Protonen-Lock“, insgesamt 0.5 ml) wurde bei 10⁻³ Torr in ein 2-ml-Kölbchen mit Fritte und angeschmolzenem NMR-Probenrohr (für Laserversuche zusätzlich mit angeschmolzener 2-mm-Quarzküvette) auf 6 (0.15–0.4 mmol) kondensiert. Die Apparatur schmolz man i. Vak. zu, filtrierte die Lösung in das NMR-Probenrohr bzw. die Quarzküvette und schmolz erneut zu. Die Lösung belichtete man mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Fa. Osram (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 280, WG 295 oder WG 305 der Fa. Schott & Gen., Mainz). Belichtungen mit der 333-nm-Linie eines CR-18-Argon-Ionen-Lasers der Fa. Coherent, Palo

Alto, California, USA, führte man in der 2-mm-Quarzküvette durch. Verhältnisse bestimmte man ¹H-NMR-spektroskopisch aus den Höhen oder Integrationen der Signale von *tert*-Butyl- oder geminalen Methylgruppen oder durch Ausschneiden und Wägen der Flächen der Signale, die man fünfmal in beiden Richtungen registrierte. Ergebnisse Tab. 1 und 2.

1-Adamantylisocyanid (11d) und 1-Adamantylisocyanat (12d): Eine Lösung von 361 mg (1.46 mmol) 6d in 10 ml Benzol belichtete man (5-mm-Kantenfilter WG 280) unter magnetischem Rühren und Stickstoff in einem (13 × 120)-mm-Duranrohr 31 h bei 16°C (¹H-NMR-Kontrolle) und erhielt ein Gemisch aus 7d, 11d und Aceton (ca. 1:1:1), das geringe Mengen 12d enthielt (KGC). Den nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleibenden Rückstand (289 mg, 91%) sublimierte man bei 70°C/20 Torr und erhielt 96 mg (41%) eines Gemisches aus 11d und 12d (96:4, KGC).

CAS-Registry-Nummern

6a: 104014-78-0 / 6b: 104014-79-1 / 6c: 104014-80-4 / 6d: 85433-68-7 / 6e: 104014-81-5 / 6f: 104014-82-6 / 7a: 105944-49-8 / 7b: 105969-31-1 / 7c: 14387-85-0 / 7d: 85433-69-8 / 7e: 105944-53-4 / 7f: 105944-54-5 / 8b: 6407-34-7 / 8c: 66548-20-7 / 11a: 593-75-9 / 11b: 72443-18-6 / 11c: 7188-38-7 / 11d: 22110-53-8 / 12c: 1609-86-5 / 15c: 105944-52-3 / 17b: 105944-50-1 / 17c: 105944-51-2 / 17d: 85433-70-1 / Aceton: 67-64-1

- ¹⁾ Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: Lit.^[18]. – Die Ergebnisse sind den Dissertationen von G. Meichsner, Univ. Würzburg, 1987, und B. Seiferling, Univ. Würzburg, 1984, entnommen.
- ²⁾ Zusammenfassungen: H. Dürr, B. Ruge, *Top. Curr. Chem.* **66** (1976) 53; H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **89** (1977) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 835; W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **92** (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 762; P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99; R. S. Givens, *Photoextrusion of Small Molecules, Organic Photochemistry* (Hrsg. A. Padwa), 1. Auf., Bd. 5, Kap. 3, S. 227, Marcel Dekker, New York 1981.
- ³⁾ H. Quast, A. Fuß, A. Heublein, *Angew. Chem.* **92** (1980) 55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 49; H. Quast, A. Fuß, *Angew. Chem.* **93** (1981) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 291.
- ⁴⁾ H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 428; *Chem. Ber.* **114** (1981) 3253; H. Quast, *Heterocycles* **14** (1980) 1677; H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3427.
- ⁵⁾ H. Quast, L. Bieber, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1306.
- ⁶⁾ a) H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2761. – b) H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **118** (1985) 526; H. Quast, A. Fuß, U. Nahr, *ibid.* **118** (1985) 2164.
- ⁷⁾ Weitere Heteroanaloga von „non-Kekulé“-Kohlenwasserstoffen: 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. Carroll, F. Pierat, J. Zayas, S. Auster, *ibid.* **38** (1982) 777; M. S. Platz, in: *Diradicals* (Hrsg. W. T. Borden), 1. Aufl., S. 195, Wiley, New York 1982; P. M. Lahti, A. R. Rossi, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2273; P. Dowd, Y. H. Paik, *ibid.* **108** (1986) 2788.
- ⁸⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Quast, B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4681.
- ⁹⁾ K. Ikeda, G. Smets, G. L'abbé, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **11** (1973) 1177.
- ¹⁰⁾ Zusammenfassungen: ^[10a] I. Lengyel, J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* **80** (1968) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 25. – ^[10b] G. V. Boyd, in: *The Chemistry of Acid Derivatives*, Suppl. B, Teil 1 (Hrsg. S. Patai), 1. Aufl., S. 18, Wiley, New York 1979. – ^[10c] 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.
- ¹¹⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891.
- ¹²⁾ J. C. Sheehan, M. M. Nafissi-V, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1176; E. R. Talaty, A. E. Dupuy, jr., T. H. Golson, *Chem. Commun.* **1969**, 49; E. R. Talaty, A. E. Dupuy, jr., L. H. Stekoll, *Organic Photochemical Synthesis* (Hrsg. R. Srinivasan), 1. Aufl., Bd. 2, S. 3, Wiley, New York 1976.
- ¹³⁾ IR von Isocyanaten: D. A. Ben-Efraim, in: *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives* (Hrsg. S. Patai), 1. Aufl., Bd. 1, Kap. 5, S. 202, Wiley, New York 1977.
- ^{14a)} **12b:** R. Reck, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **115** (1982) 860. – ^{14b)} **12d:** H. Stetter, C. Wulff, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2302.
- ¹⁵⁾ Das Isocyanat **12d** wurde zunächst irrtümlich als 1-Adamantan-carbonitril angesprochen^[8].
- ¹⁶⁾ a) J. C. Sheehan, I. Lengyel, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1356. – b) P. Scrimin, F. D'Angeli, A. C. Veronese, *Synthesis* **1982**, 586.
- ¹⁷⁾ H. Stetter, P. Mayska, U. Wießner, *Neue Synthesen und Reaktionen in der Adamantan-Reihe, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 3095*, Westdeutscher Verlag, Opladen 1982; U. Wießner, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, 1981.
- ¹⁸⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 217, vorstehend.
- ¹⁹⁾ N. C. Yang, E. D. Feit, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 504.
- ²⁰⁾ Zusammenfassung: G. Bianchi, C. De Micheli, R. Gandolfi, *Angew. Chem.* **91** (1979) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 721; G. Bianchi, R. Gandolfi, in: *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg. A. Padwa), 1. Aufl., Bd. 2, S. 451, Wiley, New York 1984.
- ²¹⁾ J. H. Boyer, V. T. Ramakrishnan, K. G. Srinivasan, A. J. Spak, *Chem. Lett.* **1981**, 43.
- ²²⁾ P. Scrimin, F. D'Angeli, A. C. Veronese, V. Baioni, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4473.
- ²³⁾ Zusammenfassungen: F. Weiss, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **24** (1970) 278; P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 242; J. A. Berson, *ibid.* **11** (1978) 446; in: *Rearrangements in Ground and Excited States* (Hrsg. P. De Mayo), 1. Aufl., Bd. 1, S. 311, Academic Press, New York 1980; in: *Diradicals* (Hrsg. W. T. Borden), 1. Aufl., S. 151, Wiley, New York 1982; W. T. Borden, *ibid.* S. 24; in: *Reactive Intermediates* (Hrsg. M. Jones jr., R. A. Moss), 1. Aufl., Bd. 2, S. 198, Wiley, New York 1981; *ibid.*, Bd. 3, S. 151 (1984); B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1.
- ²⁴⁾ P. Schäfer, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1977.
- ²⁵⁾ D. P. Roelofsen, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 605; D. S. C. Black, N. A. Blackman, *Aust. J. Chem.* **28** (1975) 2547.
- ²⁶⁾ W. Meister, R. D. Guthrie, J. L. Maxwell, D. A. Jaeger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4452.
- ²⁷⁾ H. Weingarten, J. P. Chupp, W. A. White, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 3246; D. A. Evans, L. A. Domeier, *Org. Synth.* **54** (1974) 93; H. Feuer, R. M. McMillan, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3410.
- ^{28a)} F. P. Kyba, R. A. Abramovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 735. – ^{28b)} J. K. Smith, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4396. – ^{28c)} S. J. Sheu, *Tung Wu Shu Li Hsueh Pao* **2** (1976) 95 [Chem. Abstr. **88** (1978) 189974b].
- ²⁹⁾ C. W. Smith, D. G. Norton, *Org. Synth., Coll. Vol. 4* (1963) 348.
- ³⁰⁾ Zur chemischen Verschiebung $[\delta(\text{syn-Me}) < \delta(\text{anti-Me})]$ und weitreichenden Kopplung ($^3J_{\text{syn}} < ^3J_{\text{anti}}$) der *syn*- und *anti*-Methylgruppe von *N*-(1-Methylethyliden)alkylaminen siehe: D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **708** (1967) 36; D. A. Nelson, R. L. Atkins, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5197; G. J. Karabatos, S. S. Lande, *Tetrahedron* **24** (1968) 3907.

[195/86]