

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 $+20^\circ\text{C}$ Aziridinone 7, 1:1-Gemische der Ketone 10 und Isocyanide 11 sowie geringe Mengen Isocyanate 12. In $[\text{D}_7]$ Dimethylformamid entsteht dagegen aus 6c fast quantitativ das Oxazolidinon $[\text{D}_7]$ -14 und nur Spuren Aceton und *tert*-Butylisocyanid (11c). In reinem $[\text{D}_4]$ Methanol geben 6b–d beim Belichten überwiegend α -Methoxyamide $[\text{D}_4]$ -17b–d und weniger Aceton und 11c als in inerten Lösungsmitteln. Dagegen erhält man in Anwesenheit von Natrium- $[\text{D}_3]$ methanolat aus 6c signifikante Mengen α -Aminoester $[\text{D}_4]$ -15 neben $[\text{D}_4]$ -17c sowie Aceton und 11c. Die Photolyse von 6c in $[\text{D}_7]$ Dimethylformamid und $[\text{D}_4]$ 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 $[\text{D}_7]$ Dimethylformamid oder $[\text{D}_4]$ Methanol reagieren.

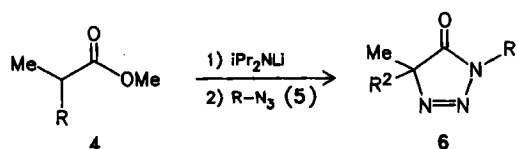
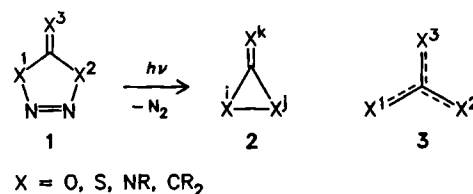
Die Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus Stickstoffheterocyclen mit einer $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe als Ringglied, also cyclischen Azoverbindungen im weitesten Sinne, führte zu einer breiten Skala interessanter Moleküle, die von sehr instabilen Diradikalen bis zu völlig beständigen Verbindungen 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, $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{CMe}_2$ ³⁾ und 1,4-Dihydro-5H-tetrazolen 1, $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{NR}^{4-6)}$, Heteromethylencyclopropane 2 synthetisiert. In einigen Fällen wurden ihre acyclischen Isomeren, die „non-Kekulé“-Moleküle 3⁷⁾, 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 6⁸⁾.

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-

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 $+20^\circ\text{C}$. In $[\text{D}_7]$ dimethylformamide as solvent, however, the oxazolidinone $[\text{D}_7]$ -14 arises almost quantitatively from 6c besides traces of acetone and *tert*-butyl isocyanide (11c). On irradiation in pure $[\text{D}_4]$ methanol, 6b–d produce the α -methoxyamides $[\text{D}_4]$ -17b–d as major product and less acetone and 11c than in inert solvents. In contrast, the presence of sodium $[\text{D}_3]$ methoxide gives rise to the formation from 6c of significant amounts of the α -aminoester $[\text{D}_4]$ -15 besides $[\text{D}_4]$ -17c as well as acetone and 11c. The photolysis of 6c in $[\text{D}_7]$ dimethylformamide and $[\text{D}_4]$ 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 iminooxiranes 9 or react with $[\text{D}_7]$ dimethylformamide or $[\text{D}_4]$ methanol.

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.	Solvens	$h\nu^a)$ [nm]	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz (%)	Bilanz ^{b)} (%)	Aziridinon 7	:	Imin 8	:	Aceton, RNC 11 ^{c)}
6a	Benzol	≥ 305	5	3	53	74	80	:	:	:	20
6b	Benzol		20	3	60	77	81	:	14	:	5
			20	7	quant.	61	20	:	74	:	6
		≥ 295	20	3	16	98	85	:	1	:	14
		≥ 295	20	7	50	92	76	:	7	:	17
		≥ 295	20	10	quant.	55	16	:	69	:	15
		333 ^{d)}	20	10	29		85	:	:	:	15
	[D ₃]Acetonitril		20	3	43	83	77	:	15	:	8
		≥ 305	20	7	18		85	:	:	:	15
		≥ 305	–47	20	15	94	95	:	:	:	5
6c	[D ₁₂]Cyclohexan		20	2	43		44	:	:	:	56
		≥ 280	20	6	quant.	80	53	:	:	:	47
	Benzol		20	2	67	90	55	:	:	:	45
			20	7	quant.	90	33	:	11	:	56
		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
			–47	5	41	94	66	:	:	:	34
6d	Benzol ^{e)}	≥ 280	15	5	quant.		50	:	:	:	50 ^{h)}
		333 ^{d)}	5	4	32		50	:	:	:	50
	[D ₈]Toluol	≥ 280	–57 ^{h)}	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 entgast Probe erhalten. — ^{h)} Durch IR-Spektren und Kapillargaschromatographie wurden 1–2% Isocyanat **12** nachgewiesen. — ^{h)} 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) rührt 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** decarboxyliert 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 zersetzten 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 Zerfall 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 ist¹⁹.

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 Sauerstoffsättigtem Acetonitril langsam Isocyanate²¹, doch kann diese Bildungsweise hier ausgeschlossen werden, da die Isocyanate 12 auch in entgasten Lösungen und schon bei geringen Umsätzen auftraten. Nach der Belichtung von 6d in [D₄]Methanol (s. unten) identifizierten wir erwartungsgemäß geringe Mengen Carbamidsäureester [D₄]-18.

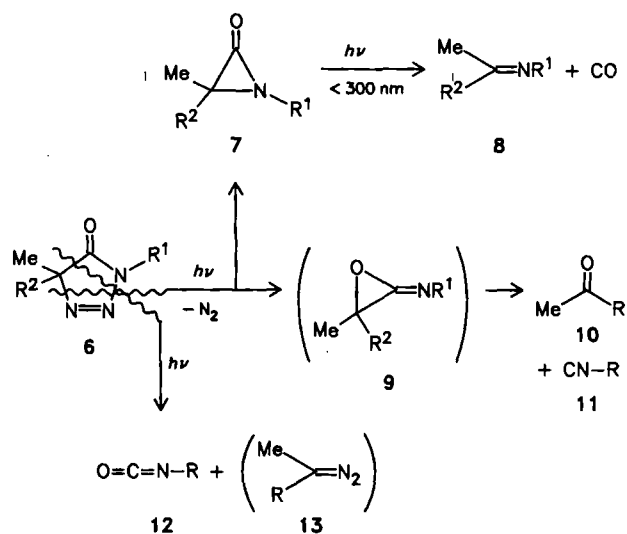
Während der Belichtungsversuche auch bei tiefer Temperatur auftretendes Keton 10 und Isocyanid 11 entstehen durch Zerfall eines intermediären Iminooxirans 9¹⁰, das aber nicht durch thermische oder eine hypothetische photochemische¹² Isomerisierung des Aziridinons 7, sondern photochemisch aus dem Dihydro-1,2,3-triazolon 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 Luftsaurestoff 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.

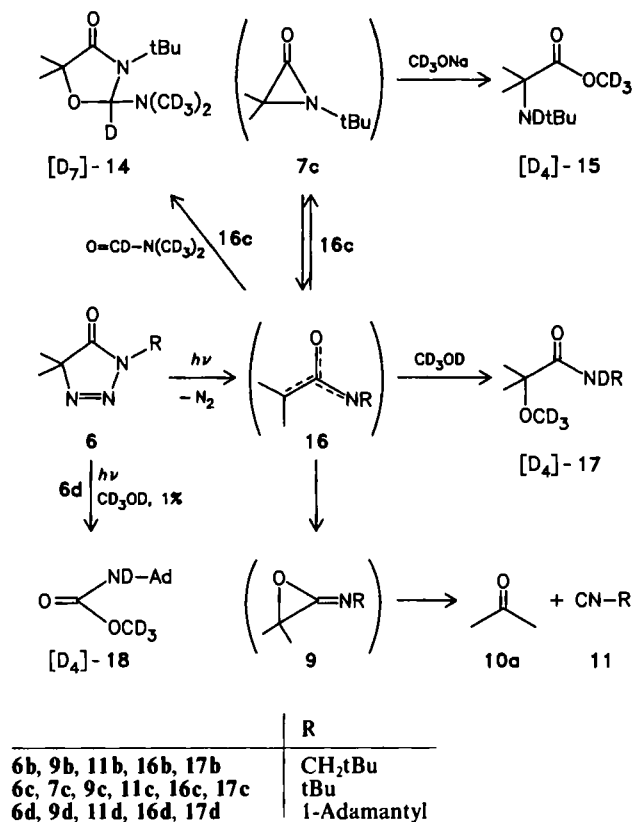


	R		R ¹	R ²
10a, 11a, 13a	Me	6a, 7a, 9a	Me	Me
11b, 12b	CH ₂ tBu	6b–9b	CH ₂ tBu	Me
10c–12c	tBu	6c–9c	tBu	Me
11d, 12d	1-Adamantyl	6d, 7d, 9d	1-Adamantyl	Me
		6e, 7e, 9e	1-Adamantyl	tBu
		6f, 7f, 9f	tBu	tBu

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-[D₇]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 (λ ≥ 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 inerten 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 inerten

Medien gebildet wurden (Tab. 1). Zu einem ähnlichen Ergebnis führte die Methanolyse von **6c** und dem Aziridinon **7c**, das allerdings noch 5% α -Aminoester **[D₄]-15** ergab (Tab. 2). Nach Belichten der *N*-Adamantylverbindung **6d** ließ sich 1% Carbamidsäureester **[D₄]-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-[D₃]methanolat-Lösung. Beide Umsetzungen von **6c** ergaben die

gleiche Menge α -[D₃]Methoxyamid **[D₄]-17c** wie in reinem Methanol, aber signifikante Mengen α -Aminoester **[D₄]-15** auf Kosten von Aceton und *tert*-Butylisocyanid (**11c**). Mit dem Aziridinon **7c** überwog erwartungsgemäß **[D₄]-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 Aziridinonen **7** mit dem Ringschluß zu den instabilen Iminooxiranen **9**. In Dimethylformamid, Methanol bzw. Natriummethanolat/Methanol dominieren Abfangreaktionen über die beiden konkurrierenden Cyclisierungen. Es liegt nahe, den acyclischen Isomeren **16** der Aziridinone **7** und Iminooxirane **9** die Rolle der entscheidenden Zwischenstufen zuzuschreiben. Diese sind wie Trimethylenmethan²³⁾ und Trisiminomethan⁹⁾ „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 (Perlfom der Fa. Merck) wurde bei 10⁻³ Torr 6 h auf 350°C erhitzt und unter Stickstoff aufbewahrt. — Einige Vergleichsverbindungen (**11b–d**, **[D₇]-14**, **15**, **[D₄]-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. ¹H-NMR-Spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Photolyse ($\lambda \geq 280$ nm) einiger Dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one **6** in **[D₄]Methanol** bei 20°C. Zum Vergleich sind die Produkte der Umsetzung von **6c** und des Aziridinons **7c** mit reinem **[D₄]Methanol** und Natrium-[D₃]methanolat in **[D₄]Methanol** bei 20–25°C ohne Belichtung angegeben¹⁸⁾. Die Stoffbilanz war stets quantitativ

Verb.	Reagenz	Dauer [h]	Umsatz [%]	α -Methoxyamid [D₄]-17	α -Aminoester [D₄]-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 **[D₄]-18** nachgewiesen. — ^{c)} Für diese Versuche wurde die gleiche Lösung von 0.1 M Natrium-[D₃]methanolat in **[D₄]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 Singulett.

Verb.	IR [cm ⁻¹]	Solvens	¹ H-NMR			
			tBu	C – Me	Übrige	Solvens
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.	¹³ C-NMR					
	CH ₂	N – R	Me	C	CO	Solvens
		tBu				
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 Multipl. — ^{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 Rühren 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-Amino-*adamantan* (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 Gemischs 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: Lithiumtetrahydridoaluminat; [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. Aufl., 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.
- ^{6a)} H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2761. — ^{6b)} 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. Carrol, 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.
- ¹⁴⁾ ^{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-Adamantancarbonitril angesprochen⁸⁾.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} J. C. Sheehan, I. Lengyel, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1356. — ^{16b)} 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. Roelofsens, 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. Karabatsos, S. S. Lande, *Tetrahedron* **24** (1968) 3907.

[195/86]