

Synthese, Photolyse und Thermolyse eines 1,4,4-Trialkyl-4,5-dihydro-5-methylen-1*H*-1,2,3-triazols. Hoch diastereoselektive Bildung des (*E*)-2,2-Dimethyl-*N*-neopentyl-1-cyclopropanimins¹⁾

Helmut Quast* und Georg Meichsner

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

Eingegangen am 19. Dezember 1986

Das 3,5-Dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-on **13** reagiert glatt mit Organolithiumverbindungen zu den tertiären Alkoholen **14**. Peterson-Olefinierung oder – viel besser – Wittig-Olefinierung von **13** ergeben das erste Dihydromethylen-1,2,3-triazol **17**. Beim Bestrahlen ($\lambda \geq 320$ nm) eliminiert **17** Stickstoff und bildet quantitativ und diastereoselektiv (>98% d.e.) das Cyclopropanimin (*E*)-**22**. Bei 70°C isomerisiert dieses mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_{EZ} = 9.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_{ZE} = 15.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ zum Gleichgewichtsgemisch (*E*)-:(*Z*)-**22** = 63:37. Dieses zerfällt quantitativ in Isocyanid **23** und Isobuten, entweder in einer thermischen Reaktion erster Ordnung ($k = 5.92 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 150°C) oder photochemisch ($\lambda \geq 250$ nm) bei 20°C. Auch durch Erhitzen auf 70°C eliminiert **17** Stickstoff und bildet quantitativ nach erster Ordnung die rasch äquilibrierenden Diastereomeren (*E*)- und (*Z*)-**22** mit hoher (*E*)-Diastereoselektivität (95% d.e., $k_E = 1.58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_Z = 0.04 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Offensichtlich bleibt die in **17** durch den Ring fixierte Geometrie der $\text{CH}_2=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppe im gebildeten Cyclopropanimin **22** weitgehend erhalten, unabhängig davon, ob der Stickstoff photochemisch oder thermisch eliminiert wird. Die Ergebnisse sprechen für gleiche oder sehr ähnliche Zwischenstufen auf beiden Wegen, z. B. (*E*)-**27**, (*E*)-**28**, *S*₀(*E*)-**30**, die quasi ein konfigurationsstabiles (*E*)-1-Azaallyl-Radikal bzw. eine C=N-Doppelbindung als Teilstruktur besitzen.

Synthesis, Photolysis, and Thermolysis of a 1,4,4-Trialkyl-4,5-dihydro-5-methylene-1*H*-1,2,3-triazole. Highly Diastereoselective Formation of (*E*)-2,2-Dimethyl-*N*-neopentyl-1-cyclopropanimine¹⁾

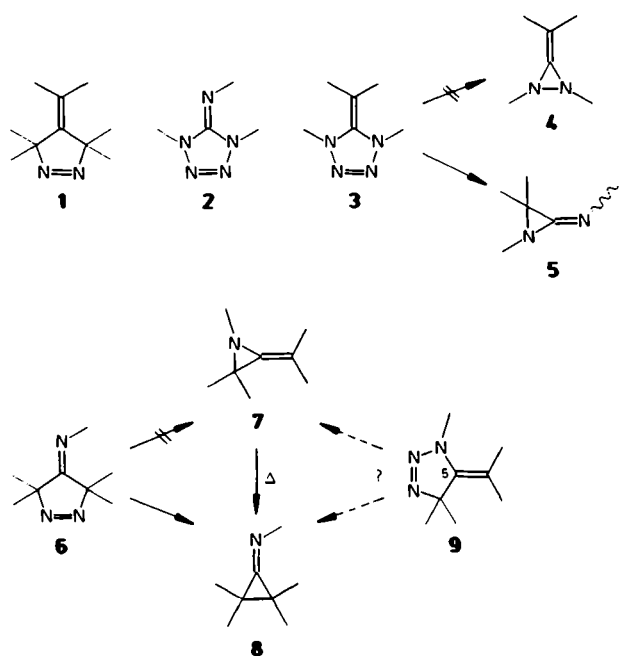
The 3,5-dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one **13** adds smoothly organolithium compounds affording the tertiary alcohols **14**. Peterson olefination or – much better – Wittig olefination of **13** yield the first dihydromethylen-1,2,3-triazole **17**. On irradiation ($\lambda \geq 320$ nm), **17** eliminates molecular nitrogen and produces quantitatively and diastereoselectively (>98% d.e.) the cyclopropanimine (*E*)-**22**. At a temperature of 70°C, (*E*)-**22** isomerizes (rate constants $k_{EZ} = 9.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $k_{ZE} = 15.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) to the equilibrium mixture (*E*)-:(*Z*)-**22** = 63:37. This decomposes quantitatively into isocyanide **23** and isobutene, either in a thermal first order reaction ($k = 5.92 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at 150°C) or on irradiation ($\lambda \geq 250$ nm) at 20°C. On heating **17** to 70°C, molecular nitrogen is eliminated and the rapidly equilibrating diastereomers (*E*)- and (*Z*)-**22** are formed quantitatively in a first order reaction with high (*E*)-diastereoselectivity (95% d.e., $k_E = 1.58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_Z = 0.04 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Obviously, the geometry of the $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2$ group fixed by the ring in **17** is retained to a large extent in the cyclopropanimine **22** formed, no matter whether the molecular nitrogen is eliminated photochemically or thermally. The results are interpreted in terms of identical or very similar diradical intermediates on both routes, e.g. (*E*)-**27**, (*E*)-**28**, *S*₀(*E*)-**30**. In a way, these diradicals possess the partial structure of an (*E*)-1-azaallyl radical or a C=N double bond, respectively, which exhibits configurational stability.

Die Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus 4-Alkylidendihiropyrazolen **1** liefert Methylencyclopropane²⁾. Da dabei Trimethylenmethan-Diradikale³⁾ als Zwischenstufen durchlaufen werden, kann die Cyclopropanring-Bindung zwischen dem exocyclischen Kohlenstoffatom und C-3 oder C-5 von **1** oder zwischen diesen beiden gebildet werden, so daß bei geeigneter Substitution dieser Atome Konstitutionsisomere entstehen²⁾. Die gleiche Situation trifft für unsymmetrisch substituierte Dihydrotetrazol-5-imine **2** zu, die beim Belichten Stickstoff eliminieren und wahrscheinlich via Tris(imino)methan-Diradikale⁴⁾ konstitutionsisomere Diaziridinimine ergeben⁵⁾. Obschon eine analoge Dichotomie auch bei 5-Alkylidendihydrotetrazolen **3** und Dihydropyrazol-4-aminen **6** auftreten könnte, wurde in diesen Fällen stets nur eines der beiden möglichen isomeren Azamethylencyclopropane beobachtet. So entstanden durch Bestrahlen von 5-Alkylidendihydrotetrazolen **3** keine Alkylidendiaziridine **4**⁶⁾, sondern Aziridinimine **5**⁵⁾, und aus den Dihydropyrazol-4-aminen **6** Cyclopropanimine **8**⁷⁾, nicht jedoch die thermodynamisch weniger stabilen⁸⁾ Alkylidenaziridine **7**⁹⁾, für die man bisher noch keinen photochemischen Zugang kennt. Diese sehr glatt verlaufenden Photolysen veranlaßten uns, die Photochemie der noch unbekannten, zu **6** isomeren 5-Alkylidendihydro-1,2,3-

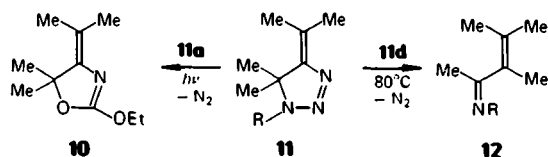
triazole **9** zu untersuchen. Wir berichten daher hier über die Synthese des ersten 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1*H*-1,2,3-triazols **17**, seine Thermolyse und das überraschende Ergebnis der photochemischen Stickstoff-Eliminierung.

Synthese des 5-Methylen-4,5-dihydro-1*H*-1,2,3-triazols **17**

5-Alkylidendihydro-1,2,3-triazole **9** können prinzipiell als [3 + 2]-Cycloaddukte von Allenen und Aziden^{10,11)} oder von Ketenimininen und Diazoverbindungen¹²⁾ betrachtet werden. Umsetzungen dieser Verbindungen sind zwar wiederholt beschrieben worden, doch wurden dabei nie 5-Alkylidendihydro-1,2,3-triazole vom Typ **9** isoliert. So haben bereits 1968 Bleiholder und Shechter mit der gleichen Zielsetzung, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt, elektronegativ substituierte Azide an Tetramethylallen addiert und die zum Teil (**11a–c**) thermisch überraschend stabilen, zu **9** isomeren Alkylidendihydro-1,2,3-triazole **11** erhalten. Deren photochemische (**11a**) und thermische (**11d**) Stickstoff-Eliminierung führte jedoch nicht zu Alkylidenaziridinen **7** oder Cyclopropanimininen **8**, sondern zu anderen Produkten (**10** bzw. **12**)¹¹⁾



Da [3 + 2]-Cycloadditionen für die Synthese von 5-Alkylidendi-1,2,3-triazolen **9** offensichtlich nicht in Frage kamen, haben wir die Peterson-¹³⁾ und die Wittig-Olefinierung¹⁴⁾ auf das Dihydro-1,2,3-triazol-4-on **13** angewandt. Dieses gewinnt man leicht aus dem Lithium-enolat des 2-Methylpropan säure-methylesters und Neopentylazid¹⁵⁾. Wir wählten das gut kristallisierende Dihydro-1,2,3-triazol-4-on **13** als Ausgangsverbindung, da mögliche Photolyse- und Thermolyseprodukte des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17**, nämlich das Cyclopropanimin **22**¹⁶⁻¹⁸⁾ und die beiden isomeren Alkylidenaziridine **24**¹⁷⁻¹⁹⁾ und **25**^{17,18)}, bereits bekannt waren. Ferner bot die *N*-Neopentylgruppe den Vorteil bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Identifizierung von Zwischenstufen und Produkten, daß ihre Methylenprotonen diastereotop sind, wenn das Ringkohlenstoffatom C-5 von 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,3-triazolen ein Chiralitätszentrum ist.



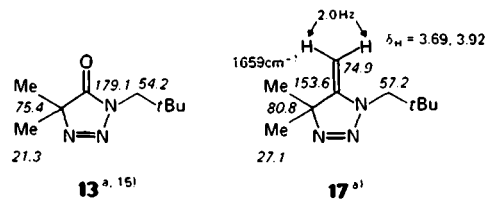
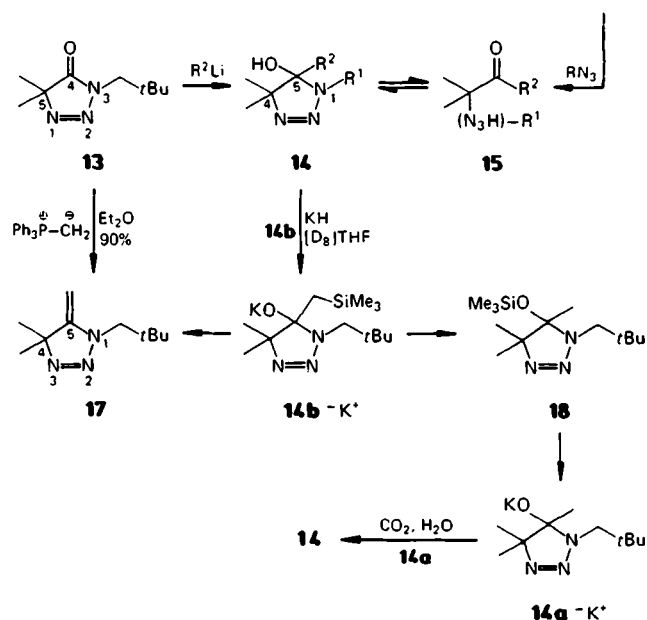
	R
11a	CO ₂ Et
11b	Ph
11c	4-NO ₂ C ₆ H ₄
11d, 12	2, 4, 6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂

Orientierende Versuche zeigten, daß das Dihydro-1,2,3-triazol-4-on **13** überraschend glatt Methyllithium addierte, wodurch das Dihydro-1,2,3-triazol-5-ol **14a** entstand (Ausb. 83%). Mit [(Trimethylsilyl)methyl]lithium reagierte **13** in der gleichen Weise zu **14b**. Beide Dihydro-1,2,3-triazol-5-ole **14** bildeten farblose Kristalle und zeigten die erwarteten IR-

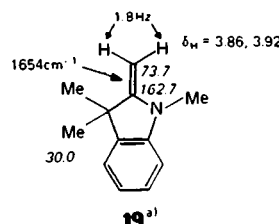
und NMR-Spektren (Tab. 1). Ähnliche Dihydro-1,2,3-triazol-5-ole hatten Olsen und Pedersen aus Keton-enolaten **16** und Methyl-, Benzyl- sowie Phenylazid erhalten²⁰⁾. In Lösung lagen diese Dihydro-1,2,3-triazol-5-ole im Gleichgewicht mit den acyclischen α -Triazenylketonen **15** vor, die direkt ¹H-NMR-spektroskopisch oder indirekt durch Diastereomerisierung von Dihydro-1,2,3-triazol-5-olen mit zwei verschiedenen Resten an C-4 nachgewiesen wurden²⁰⁾. Dieselbe Ring-Ketten-Tautomerie **14b** \rightleftharpoons **15b** zeigten die IR- und NMR-Spektren der [(Trimethylsilyl)methyl]-Verbindung an (Tab. 1), während im Fall der Methylverbindung nur das cyclische Tautomere **14a** nachzuweisen war. Die

	R ¹	R ²
14a	CH ₂ tBu	Me
14b, 15b	CH ₂ tBu	CH ₂ SiMe ₃

16 (R = *i*Pr, *t*Bu, Ph)



λ_{\max} [nm] (lgc) (Hexan)	
250 (3.720), π - π^*	224 (3.904)
305 (2.627), n - π^*	292 (3.854)



^{a)} Chemische Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum (in [D₆]Benzol) sind kursiv gedruckt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 400-MHz-¹H- und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren der Dihydro-1,2,3-triazole **14**, **17** und **18**, des α-Triazenylketons **15b** sowie der Photolyseprodukte von **17**. Lösungsmittel: B = [D₆]Benzol, C = [D]₂Chloroform, M = [D₄]Methanol bzw. [D₃]Methanol, T = [D₈]Tetrahydrofuran. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um Singulett

Verb.	Lösungs- mittel	¹ H-NMR									
		Me ₂	CH ₂	² J _{AB}	R	NCH ₂	² J _{AB}	tBu	OX		
14a	C	1.29 1.40	1.04		H	2.98 3.42	14.5	0.98	OH	3.83	
	M	1.53 1.58	1.201		H	3.24 3.53	14.5	1.196	OD		
14a-K⁺	T ^{a)}	1.23 1.43	0.99		H	3.20 3.30	14.0	1.16	OK	-	
18	T ^{a)}	1.50 1.58	1.10		H	2.96 3.46	14.3	1.140	OSiMe ₃	0.27	
14b	C ^{b)}	1.00 1.45	0.83 1.03	15.1	SiMe ₃	3.02 3.32	14.4	0.97	OH	1.28	
	M	1.22 1.64	1.23 1.41	15.1	SiMe ₃	3.29 3.43	14.4	1.20	OD	-	
15b	C ^{b)}	1.20	2.24		SiMe ₃	3.27		0.92		2.90 ^{c)}	
17	C	1.32	3.90 4.12	2.0		3.55		1.00			
	B	1.20	3.69 3.92	2.0		3.30		0.85			
	T ^{a)}	1.420	4.03 4.27	2.0		3.69		1.142			
(<i>E</i>)- 22 ^{d)}	C ^{e)}	1.27	1.06 (t)		⁵ J = 0.9	3.24 (t)		0.94			
	B	1.066	0.79 (t)		⁵ J = 0.9	3.30 (t)		1.05			
(<i>Z</i>)- 22 ^{d)}	C ^{e)}	1.25	1.26 (t)		⁵ J = 1.4	3.23 (t)		0.96			
	B ^{e)}	1.00	1.03 (t)		⁵ J = 1.4	3.28 (t)		1.070			
22 ¹⁸⁾	CCl ₄	1.27	1.05 (s)			3.25 (s)		0.93 0.96			

Verb.	Lösungs- mittel	¹³ C-NMR						
		Me ₂	C-4	C-5	CH ₂	SiMe ₃	NCH ₂	tBu
14a	C	18.5	79.6	92.1	21.5		55.1	32.0
	M	18.9 19.3	80.4	92.9	21.8		56.1	32.8
14b	C	18.7 21.2	77.3	95.5	23.8	0.9	54.3	32.1
	M	19.2 22.1	79.1	96.8	22.9	1.1	53.3	32.9
17	C	27.2	80.1	153.2	75.8		57.3	34.2
	B	27.1	80.8	153.6	74.9		57.2	34.0
			C-2	C-1	C-3			
(<i>E</i>)- 22	C ^{e)}	22.30	16.3	173.1	16.8		70.7	32.3
	B	22.42	15.9	171.1	16.7		70.8	32.6
(<i>Z</i>)- 22	C ^{e)}	22.30	17.8	173.2	18.8		70.9	31.7
	B ^{e)}	22.36	17.2	171.4	18.7		71.1	32.2

^{a)} In der Lösung lagen **14a-K⁺**, **17** und **18** (37:27:36) vor. — ^{b)} Gleichgewichtsmischung von **14b** und **15b** (66:34). — ^{c)} Breit, NH-Signal. — ^{d)} Die Methylenprotonen geben ein AA'XX'-Spektrum. Die aus den Pseudotriplets abgelesenen Werte ⁵J sind arithmetische Mittel von ⁵J_{AX} und ⁵J_{AX'.} — ^{e)} Diastereomerenmischung (*E*)-:(*Z*)-**22** = 63:37. Die Zuordnung der Pseudotriplets wurde durch selektive Entkopplung gesichert.

Lage des Gleichgewichts **14b** ⇌ **15b** hing stark vom Solvens ab: Bei ca. 30°C betrug das ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis **14b**:**15b** in [D]₂Chloroform 66:34, in [D₃]Acetonitril 79:21, in [D₈]Tetrahydrofuran 80:20, in [D₆]Dimethylsulfoxid und in [D₄]Methanol >99: <1.

Leider verlief der zweite Schritt der Peterson-Olefinierung des Dihydro-1,2,3-triazolons **13**, die Base-induzierte Eliminierung von Trimethylsilanol aus der [(Trimethylsilyl)methyl]-Verbindung **14b** ⇌ **15b**, nicht glatt. Caesiumfluorid in [D₃]Acetonitril desilylierte sie quantitativ zur Methylverbindung **14a**. Bei der ¹H-NMR-spektroskopisch (400 MHz) verfolgten Umsetzung von **14b** mit Kaliumhydrid in [D₈]Tetrahydrofuran zeigten sich neben Hexamethyldisiloxan ca. 30% Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17** und ungefähr gleiche Mengen des Kaliumsalzes **14a-K⁺** und eines

weiteren Produkts, das wir aufgrund seines ¹H-NMR-Spektrums und seiner Folgereaktion zum Kaliumsalz **14a-K⁺** für den Trimethylsilylether **18** halten. Das gleiche enttäuschende Ergebnis hatten speziell gereinigtes Kaliumhydrid²¹⁾, Kaliumhydrid in Gegenwart von 18-Krone-6²²⁾ und Kalium-*tert*-butylat. Entsprechend niedrig lag in präparativen Versuchen die Ausbeute an Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17** (ca. 10%), dessen Isolierung durch hohe Flüchtigkeit erheblich erschwert wurde.

Während Carbonsäure-Derivate Phosphorylide meist acylieren, werden damit die Carbonylgruppen von Carbonsäure-imiden, *N*-Sulfonyllactamen und *N*-Acylpyrrolen olefiniert²³⁾. Die Additionsbereitschaft von **13** gegenüber Organolithiumverbindungen und die geringe Neigung der so gebildeten Alkoholate **14-M⁺** zur Ringöffnung legten eine

Wittig-Reaktion zur Herstellung des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17** nahe. Trotz scheinbarer sterischer Behinderung der Reaktion entstand es tatsächlich überraschend glatt aus dem Dihydro-1,2,3-triazolon **13** und Triphenylphosphonium-methylid, wenn Natriumamid zur Deprotonierung des Phosphoniumsalzes verwendet worden war²⁴⁾. Durch diese Wittig-Reaktion, deren Anwendungsbreite noch auszumessen ist, wurde das erste 5-Alkylidendihydro-1,2,3-triazol **17** sehr bequem zugänglich.

Das Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17** bildet farblose, niedrig schmelzende (29°C) Kristalle und zersetzt sich laut Differentialthermoanalyse bei 65°C. Seine wesentlichen IR- und NMR-spektroskopischen Daten ähneln auffallend denen des 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindols („Fischer-Base“, **19**), wenn man berücksichtigt, daß der γ -Effekt der *tert*-Butylgruppe von **17** eine Hochfeldverschiebung des Signals von C-5 bewirkt, die bei C-2 von **19** fehlt. Im Gegensatz zum Dihydro-1,2,3-triazolon **13** zeigt **17** im UV-Spektrum neben einem kurzwelligen Absorptionsmaximum eine überraschend intensive, langwellige Bande, die in Methanol/Wasser (1:9) bei einer noch um 10 nm größeren Wellenlänge (302 nm) erscheint. Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall von **17** im Massenspektrometer läßt sich nur bei relativ hohem Druck ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) ein schwacher ($M + 1$)-Peak beobachten. Man findet daneben nur Fragmente, die durch Abspaltung von molekularem Stickstoff vom Molekül-Ion 17^{++} und weiteren Zerfall des $(17 - N_2)^{++}$ -Bruchstücks gebildet werden. Im Hinblick auf die photochemische und thermische Eliminierung von molekularem Stickstoff (s. unten) ist es bemerkenswert, daß das Massenspektrum von **17** fast in allen Einzelheiten dem Massenspektrum des Cyclopropanimins **22** gleicht.

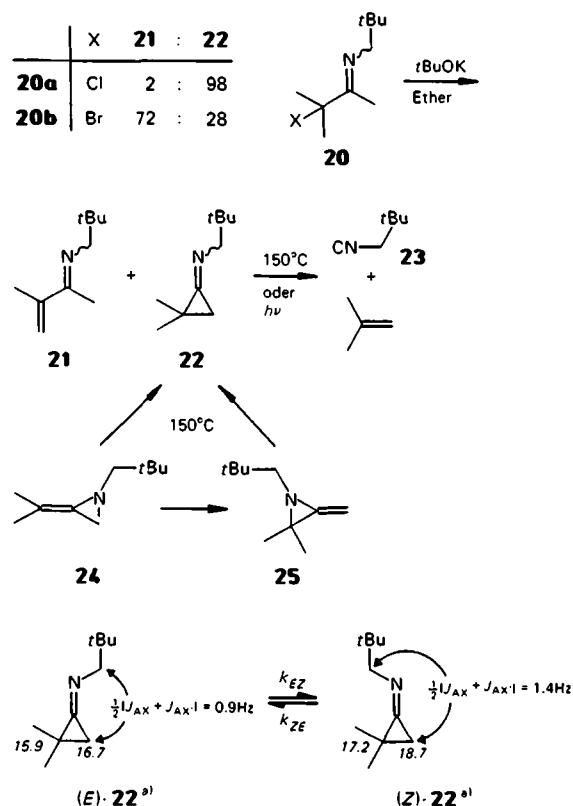
Photolyse und thermisches Verhalten des 2,2-Dimethyl-*N*-neopentyl-1-cyclopropanimins (**22**)

Wie in den nächsten Abschnitten ausgeführt wird, entsteht durch photochemische oder auch thermische Stickstoff-Eliminierung aus dem Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17** diastereoselektiv das Cyclopropanimin **22** in der (*E*)-Konfiguration. Um die notwendigen Voraussetzungen zum Studium dieses überraschenden Befunds zu schaffen, untersuchten wir die Thermolyse und Photolyse des Cyclopropanimins **22** und die Geschwindigkeit seiner thermischen *E/Z*-Diastereomerisierung.

Wie andere Cyclopropanimine^{16,25)} erhält man **22** durch 1,3-Dehydrohalogenierung der α -Halogenketimine **20a**^{16b)} und **b**^{16a,26)} mit Kalium-*tert*-butylat in Ether. Neben **22** entsteht jedoch durch 1,2-Dehydrohalogenierung das α,β -ungesättigte Ketimin **21**, dessen Anteil wesentlich von der Natur der Abgangsgruppe in **20** abhängt²⁷⁾. Thermische Valenzisomerisierung des Isopropylidenaziridins **24** führt ebenfalls zum Cyclopropanimin **22**, das aber je nach Dauer des Erhitzens nur im Gemisch mit den noch nicht vollständig isomerisierten Alkylidenaziridinen **24** und **25** und/oder mit seinen Thermolyseprodukten, Neopentylisocyanid (**23**) und Isobuten, erhalten wird^{17,18)}. So betrug nach 1.25 Stunden bei 150°C das Verhältnis **24:25:22:23** = 1:9:74:16, nach 4.7 Stunden war **25:22:23** = 2:48:50. Als Maß für

die darin zum Ausdruck kommende beträchtliche thermische Stabilität wurde die Geschwindigkeitskonstante der $[2 + 1]$ -Cycloeliminierung des Cyclopropanimins **22** bestimmt. Es zerfiel in Benzol bei 150°C während mehrerer Halbwertszeiten quantitativ und nach erster Ordnung mit $k = (5.92 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_{423K}^\ddagger = 139 \text{ kJmol}^{-1}$, Halbwertszeit 195 min)^{16b)}. Seine thermische Stabilität war somit für Versuche unterhalb von 400 K mehr als ausreichend.

Die $[2 + 1]$ -Cycloeliminierung von Cyclopropaniminen in Isocyanid und Alken kann nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch ausgelöst werden, wenn man mit Licht von Wellenlängen im Bereich der $n\text{-}\pi^*$ -Absorption (270–275 nm²⁵⁾ bestrahlt. Langsamen Zerfall beobachtet man aber selbst noch bei Wellenlängen über 320–345 nm⁷⁾. In Einklang damit ergab das Cyclopropanimin **22** bei ungefilterter Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe rasch und quantitativ Isocyanid **23** und Isobuten, mit Licht über 320 nm aber nur noch sehr langsam. Beide Diastereomeren (*E*)- und (*Z*)-**22** zerfielen photochemisch gleich schnell (Halbwertszeit 0.5 h).



^{a)}Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (in [D_6]Benzol) sind kursiv gedruckt.

Durch ^1H - (Abb. 1) und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei hoher Magnetfeldstärke ließ sich jetzt die Vermutung bestätigen, daß das Cyclopropanimin **22** als *E/Z*-Diastereomerenpaar vorliegt. Die Zuordnung der Konfiguration gelang mit Hilfe von Kriterien, die anhand von Ketiminen und verwandter Verbindungen entwickelt und bereits auf 2-*tert*-Butyl-1-cyclopropanimine angewandt wurden²⁵⁾. So gilt für

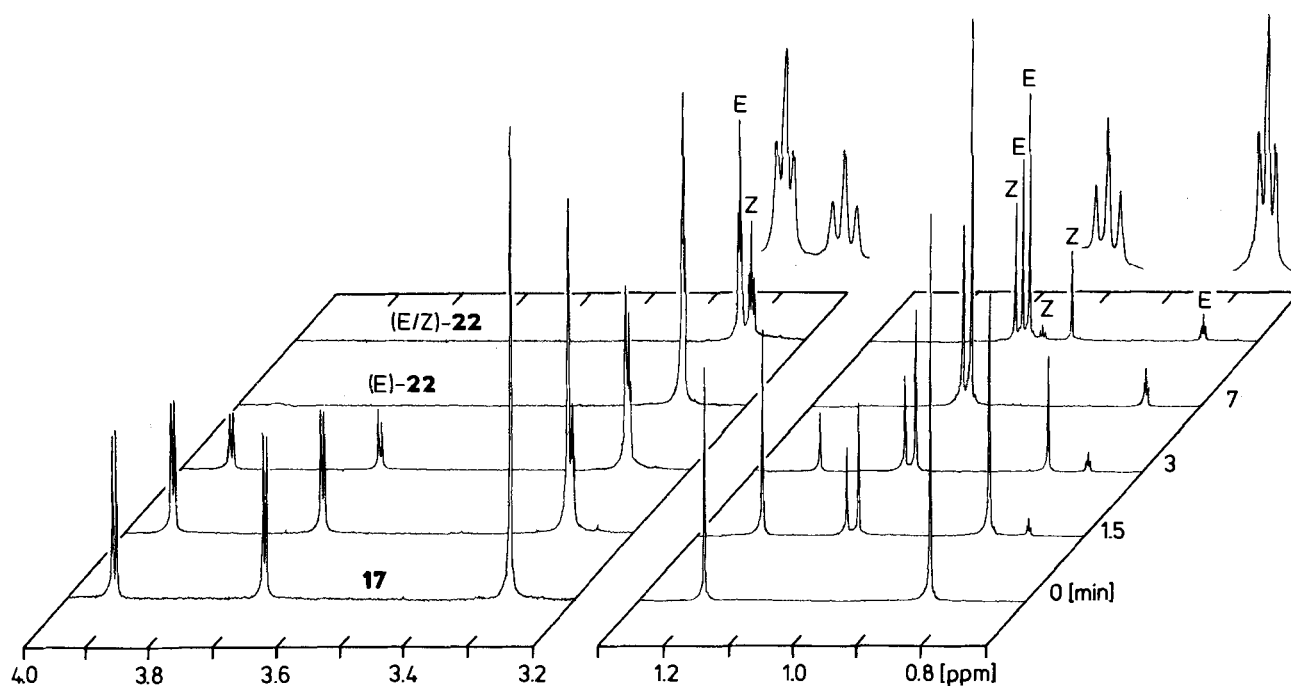


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren (0.364 Hz/Pkt.) einer Lösung des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, die während der rechts angegebenen Zeit belichtet wurde ($\lambda \geq 320 \text{ nm}$). Das oberste Spektrum (0.102 Hz/Pkt.) stammt von einem Gleichgewichtsgemisch der Cyclopropanimine (E)-(Z)-**22** = 63:37. Der Bereich von 3.2–4.0 ppm ist mit zehnfacher Amplitude wiedergegeben

die Homoallyl-Kopplungen $^5J(\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{H})$ von *N*-Alkylketiminen $^5J_{\text{trans}} > ^5J_{\text{cis}}$ und für die chemischen Verschiebungen ihrer α -Methyl- und α -Methylenprotonen $\delta_{\text{anti}} > \delta_{\text{syn}}$ ^{28,29}. Ferner erscheint das Signal des *syn*- α -Kohlenstoffatoms von Ketonhydrazonen, Ketoximen und Ketiminen aufgrund des abschirmenden γ -Effekts³⁰ des *N*-Substituenten bei höherem Feld als das eines vergleichbaren *anti*- α -Kohlenstoffatoms³¹. Nach beiden ^1H -NMR-spektroskopischen Kriterien kommt dem im Gleichgewicht überwiegenden Diastereomeren die (E)-Konfiguration (E)-**22** zu. Diese Zuordnung resultierte auch aus dem γ -Effekt des *N*-Substituenten auf die Lage des ^{13}C -NMR-Signals der Ringmethylengruppe. Die relative Lage der Signale des quartären Ringkohlenstoffatoms (C-2) von (E)- und (Z)-**22** entsprach dagegen *nicht* der Erwartung. Das ^1H -NMR-spektroskopisch in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ oder $[\text{D}]\text{Chloroform}$ bestimmte Diastereomerenverhältnis (E)-(Z)-**22** betrug 63:37 ($\Delta\Delta G_{298\text{K}} = 1.3 \text{ kJmol}^{-1}$) und war somit fast genauso groß wie das E/Z-Verhältnis bei dem 2-*tert*-Butyl-*N*-neopentyl-1-cyclopropanimin (E:Z = 69:31)²⁵.

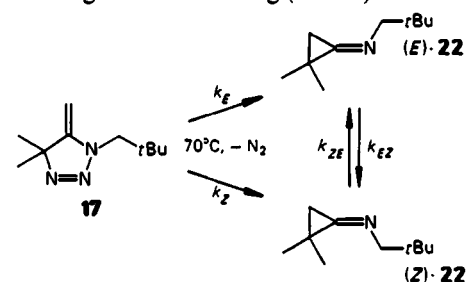
Da Lösungen von nahezu diastereomerenreinem (Diastereomerenüberschuß >98%) Cyclopropanimin (E)-**22** zur Verfügung standen (s. unten), konnte daran die Geschwindigkeit der E/Z-Diastereomerisierung gemessen werden. Das war wichtig für die Prüfung der Diastereoselektivität der Cyclopropanimin-Bildung durch *thermische* Stickstoff-Eliminierung aus dem Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17**. Die ^1H -NMR-spektroskopische (400 MHz) Verfolgung der $\text{E} \rightleftharpoons \text{Z}$ -Äquibrierung bei 70°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ergab die Gleichgewichtskonstante $K = k_{\text{EZ}}/k_{\text{ZE}} = 0.60 \pm 0.06$, die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{EZ}} +$

$k_{\text{ZE}} = (24.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und damit $k_{\text{EZ}} = (9.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{ZE}} = (15.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die mittlere Aktivierungsbarriere ($\Delta G_{343\text{K}}^\ddagger = 110 \text{ kJmol}^{-1}$) ist also nur wenig höher als bei der *syn-anti*-Isomerisierung von Aziridinimininen³² und Diaziridinimininen³³. Die Größe der Barriere spricht für einen Inversionsmechanismus³⁴.

Photolyse und Thermolyse des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17**

Das zu 5-Alkylidendihydro-1,2,3-triazolen wie **9** und **17** isomere System der Dihydropyrazol-4-imine **6** verhielt sich bei Raumtemperatur photochemisch ausgesprochen träge. Erst bei erhöhter Temperatur (ca. 90°C) wurde photochemisch Stickstoff eliminiert, und es entstanden Cyclopropanimine **8** mit hohen Ausbeuten⁷. Im Gegensatz dazu erwies sich jetzt das Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17** als sehr labil gegenüber Licht mit Wellenlängen über 320 nm, zum Beispiel den 333-, 352- und 364-nm-Linien eines Argon-Ionen-Lasers. Bestrahlen mit einer fokussierten Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein 320-nm-Filter bei 20°C bewirkte schon in sieben Minuten vollständige Photolyse (Abb. 1). Ohne ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischen- und Nebenprodukte entstand dabei neben molekularem Stickstoff das Cyclopropanimin **22**, in überraschender Weise aber hoch diastereoselektiv in der (E)-Konfiguration (E)-**22** (Diastereomerenüberschuß >98%). Erst längeres Belichten (5.3 h) führte zu teilweiser Diastereomerisierung [(E)-(Z)-**22** = 8:2] und zu minimaler [2 + 1]-Cycloelimierung (ca. 8%) in Neopentylisocyanid (**23**) und Isobuten. Die Identität des Photoprodukts von **17** und der Hauptkomponente (E)-**22** des Gleichgewichtsgemischs des

authentischen Cyclopropanimins **22** wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bewiesen. Insbesondere gelang durch diesen Vergleich die sichere Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu den beiden Diastereomeren (*E*)- und (*Z*)-**22** der Gleichgewichtsmischung (Tab. 1).



70°C $10^5 \cdot k [\text{s}^{-1}]$

$$k_E = 1.58 \pm 0.02$$

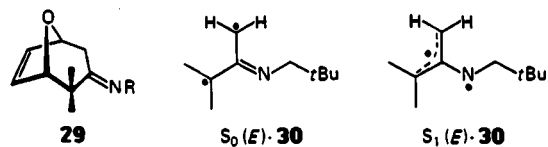
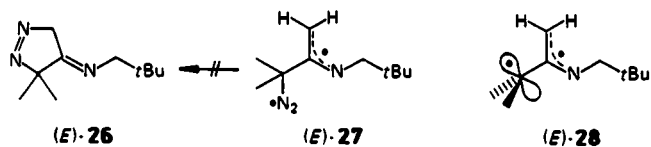
$$k_Z = 0.0401 \pm 0.0004$$

$$k_{EZ} = 9.0 \pm 0.5$$

$$k_{ZE} = 15.0 \pm 0.9$$

$$K = k_{EZ}/k_{ZE} = 0.60 \pm 0.06$$

$$k_E : k_Z = 97.5 : 2.5$$



Angesichts der relativ raschen *E/Z*-Diastereomerisierung des Cyclopropanimins **22** war die Beobachtung reiner Diastereomerer (*E*)- oder (*Z*)-**22** bei der Thermolyse des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17** von vornherein ausgeschlossen. Trotzdem gelang es, die Diastereoselektivität der thermischen Bildung des Cyclopropanimins **22** durch kinetische Messungen zu ermitteln. Da laut Differentialthermoanalyse oberhalb 65°C Zersetzung von **17** eintrat, erhitze man seine Lösung in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ auf 70°C und verfolgte den Zerfall ^1H -NMR-spektroskopisch (400 MHz). Er verlief nach erster Ordnung und ergab ohne erkennbare Zwischen- oder Nebenprodukte (*E*)-**22** (mit k_E) und (*Z*)-**22** (mit k_Z). Die Zerfallskonstante von **17** entsprach der Summe ($k_E + k_Z$) = $(1.617 \pm 0.017) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Mit Hilfe der integrierten Geschwindigkeitsgleichungen für das Drei-Komponenten-System³⁵ aus **17**, (*E*)- und (*Z*)-**22** sowie der im vorstehenden Abschnitt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der *E/Z*-Diastereomerisierung, k_{EZ} und k_{ZE} , wurde das Verhältnis $k_E/(k_E + k_Z)$ optimiert. Dabei wurden die berechneten Kurven durch Minimalisierung der Fehlerquadratsumme mit einer Schrittweite von $[k_E/(k_E + k_Z)] = 10^{-6}$ den Meßpunkten angepaßt (Abb. 2). Mit dem besten Wert $k_E/(k_E + k_Z) = 0.975$ erhielt man die Geschwindigkeitskonstanten k_E und k_Z der Bildung der diastereomeren Cyclopropanimine (*E*)- und (*Z*)-**22**. Somit entsteht (*E*)-**22** thermisch 40mal

schneller als (*Z*)-**22**, entsprechend einem Diastereomerenüberschuß von 95%.

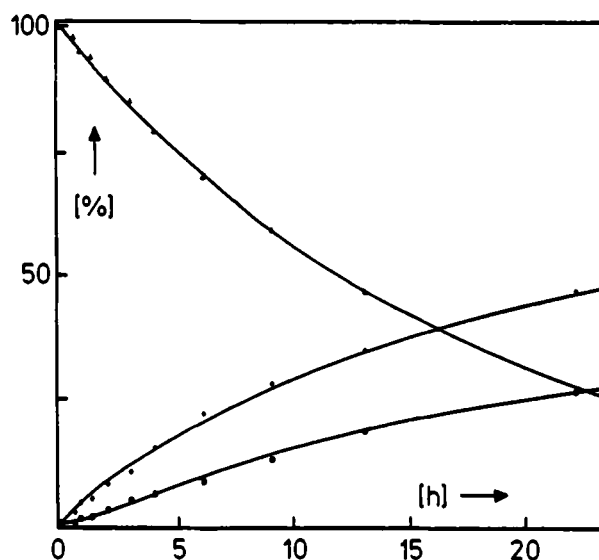


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektroskopisch (400 MHz) bestimmte Umsätze und mit den optimierten Geschwindigkeitskonstanten k_E , k_Z , k_{EZ} und k_{ZE} (s. Text) berechnete Zeit-Umsatz-Kurven der Abnahme des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17** (obere Kurve) und der Zunahme der Cyclopropanimine (*E*)- und (*Z*)-**22** (mittlere bzw. untere Kurve) bei 70°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

Diskussion

Die auffallende photochemische und thermische Labilität des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17** im Vergleich zu analogen, kinetisch und thermodynamisch³⁶ stabileren 3,5-Dihydro-4*H*-pyrazol-4-iminen **6**⁷, die ein isomeres, symmetrisches Grundgerüst besitzen, rührt sicherlich von der in **17** vorhandenen „Sollbruchstelle“, nämlich der N–N-Bindung, her. Wegen der Unsymmetrie des Grundgerüsts von **17** ist es höchst unwahrscheinlich, daß der molekulare Stickstoff durch konzertierten Bruch beider Bindungen, der C–N- und der N–N-Bindung, eliminiert wird. Vielmehr dürfte zuerst die N–N-Bindung brechen, wodurch das Diazenyl-Diradikal (*E*)-**27** entsteht. Weder schließt dieses nach Rotation um die C–C-Bindung den Ring zum hypothetischen 3,5-Dihydro-4*H*-pyrazol-4-imin (*E*)-**26**, noch bildet es unter Stickstoff-Abspaltung die Alkylidenaziridine **24** oder **25**, die unter den Versuchsbedingungen kinetisch stabil sind, sondern nur das Cyclopropanimin (*E*)-**22**. Dieses kann aus (*E*)-**27** unmittelbar durch intramolekulare Substitution der N_2 -Gruppe oder via orthogonales (*E*)-**28** oder planares Azatri-methylenmethan-Diradikal (*E*)-**30** entstehen. Nach CNDO/2-CI- und *ab-initio*-CI-Berechnungen (STO-3G-Niveau) von Schoeller et al.³⁸ der beiden tief liegenden Singulett-Zustände des unsubstituierten planaren Azatri-methylenmethans besitzt der S_1 -Zustand die *niedrigere* Energie und entspricht einem Allyl-Radikal, das mit einem einfach besetzten p-Atomorbital am Stickstoffatom schwach gekoppelt ist. Der *höhere* S_0 -Zustand läßt sich mit einer C=N-Doppelbindung beschreiben, die in schwacher Wechselwirkung mit einem einfach besetzten p-Atomorbital an jedem der beiden terminalen Kohlenstoffatome steht. Al-

kylsubstituenten sollten daran nichts Wesentliches ändern, so daß hier $S_0(E)$ -**30** und $S_1(E)$ -**30** in Betracht kommen.

Cyclopropanimine **8** sind thermodynamisch stabiler als Alkylidenaziridine **7**^{8,17}. Wie bei der Photolyse von 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1*H*-tetrazolen **3** (\rightarrow **5**) und 3,5-Dihydro-4*H*-pyrazol-4-iminen **6** (\rightarrow **8**) scheint also auch hier auf den ersten Blick die relative Stabilität der möglichen Azamethylencyclopropane die entscheidende Rolle zu spielen. Das überrascht, da die Übergangszustände der Cyclisierung zu den Dreiringen nach dem Hammond-Postulat sehr den energiereichen Diradikal-Zwischenstufen ähneln und daher von der relativen Stabilität der Produkte kaum beeinflusst werden sollten.

Mit welchen Diradikal-Zwischenstufen sind die Regioselektivität der Cyclisierung und die (*E*)-Diastereoselektivität der Cyclopropanimin-Bildung vereinbar? Dannenberg und Tanaka haben kürzlich durch quantenmechanische Rechnungen gezeigt, daß der Übergangszustand der Rekombination des Methyl- und 1-Azaallyl-Radikals um 30 kJmol⁻¹ niedriger liegt, wenn dabei eine C–C-Bindung entsteht, als der Übergangszustand für den Angriff des Methyl-Radikals am Stickstoffatom unter Bildung der C–N-Bindung³⁹. Die ESR-Parameter des kürzlich erstmals nachgewiesenen unsubstituierten(*E*)- und (*Z*)-1-Azaallyl-Radikals zeigen eine höhere Spindichte an der Methylengruppe als an den Methylengruppen des Allyl-Radikals an. Danach ist das ungepaarte Elektron des 1-Azaallyl-Radikals stärker an der Methylengruppe lokalisiert, und die C–N-Bindung besitzt erheblichen Doppelbindungscharakter⁴⁰. Da (*E*)-**27** und (*E*)-**28** eine 1-Azaallyl-Radikal-Teilstruktur besitzen, können sie die Regioselektivität der Cyclisierung erklären. Das gilt erst recht für den S_0 -Zustand von (*E*)-**30**, nicht aber für den energieärmeren S_1 -Zustand.

Die (*E*)-Diastereoselektivität der Cyclopropanimin-Bildung zeigt, daß die im Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazol **17** durch den Ring fixierte Geometrie der $\text{CH}_2=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppe erhalten bleibt. Daher müssen alle in Betracht kommenden Diradikal-Zwischenstufen die (*E*)-Konfiguration besitzen und bezüglich der Zeitskala ihrer Umwandlungen konfigurationsstabil sein. Die Cyclisierung zum Dreiring muß also mindestens 40mal schneller verlaufen als die *E/Z*-Diastereomerisierung der Diradikal-Zwischenstufe(n). Damit kommen auch für die Interpretation der (*E*)-Diastereoselektivität wiederum nur (*E*)-**27**, (*E*)-**28** und der S_0 -Zustand von (*E*)-**30** in Frage, nicht aber der S_1 -Zustand. Während an der Konfigurationsstabilität des S_0 -Zustands von (*E*)-**30** kaum zu zweifeln ist, wie der Vergleich mit **22** lehrt, zeigten erst jüngste ESR-spektroskopische Untersuchungen, daß das unsubstituierte (*E*)-1-Azaallyl-Radikal, das (*E*)-**27** und (*E*)-**28** quasi zugrunde liegt, tatsächlich im Temperaturbereich von 160–290 K seine Konfiguration beibehält⁴⁰.

Kürzlich fanden Le Fevre und Crawford^{41a} sowie Adam und Dörr^{41b} Hinweise darauf, daß dem Diazenyl-Diradikal **27** ähnliche Zwischenstufen durch Bruch einer CN-Bindung von 4-Alkyliden-4,5-dihydro-3*H*-pyrazolen **1** entstehen. Daß sowohl photochemische als auch thermische Anregung von **17** mit nahezu gleicher Diastereoselektivität zum Cyclo-

propanimin (*E*)-**22** führen, weist auf die Bildung gleicher oder sehr ähnlicher Zwischenstufen auf beiden Wegen hin. Weitere Auskünfte über die Natur und stereochemische Integrität der hypothetischen Diradikal-Zwischenstufen sind von optisch aktiven Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazolen zu erwarten.

Versuche, Zwischenstufen der Thermolyse des Dihydro-5-methylen-1,2,3-triazols **17** durch [4 + 3]-Cycloaddition an Furan abzufangen, wodurch **29** (R = Neopentyl) entstünde⁴², blieben erfolglos. Aus **17** entstand in einem 1:1-Gemisch von [D_6]Benzol und Furan bei 80°C quantitativ Cyclopropanimin **22** (*E*:*Z* = 66:34).

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.¹⁵. – IR-Spektren: Ratio Recording Infrared Spectrophotometer 1420 der Fa. Perkin-Elmer, Eichung mit Polystyrol. – UV-Spektren: Spektrometer 330 der Fa. Perkin-Elmer. – Differentialthermoanalyse (DTA) von **17**: Thermal Analyzer 990 der Fa. Du Pont Instruments; DSC-Zelle mit $0.2 \times 10^{-3} \text{ cal s}^{-1} \text{ inch}^{-1}$. – Gaschromatographie (GC): Gerät 1400 der Fa. Varian; 3-m-Glassäule mit 10% Siliconöl SE 30 auf Volaspher A2 (0.18–0.25 mm, Fa. Merck); 40 ml N₂/min; Säulentemp. 45, Injektortemp. 160, Detektortemp. 210°C. – Die ¹H-FT-NMR-spektroskopische Bestimmung von Produktverhältnissen wurde bei 400 MHz Meßfrequenz, möglichst hoher Punktdichte (Hz/Pkt. ist in Klammern angegeben) und optimiertem Pulswinkel durchgeführt. Die angegebenen Verhältnisse wurden aus den Peakhöhen der *tert*-Butylsignale errechnet. – ¹H- und ¹³C-NMR-Daten: Tab. 1. – Kinetische Berechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Würzburg an einem Rechner 7860 L der Fa. Siemens durchgeführt. Dabei wurde das Programmpaket SAS⁴⁴ der Fa. SAS-Institute Inc., Cary, North Carolina, USA, verwandt.

Aus Umlaufapparaturen unter Argon destillierte man: Ether über Kalium-Natrium-Legierung/Benzophenon und Pentan über Natriumhydrid. – Kaliumhydrid in Paraffinöl (Fa. Merck) wurde dreimal mit Pentan gewaschen und im Argon-Strom getrocknet. – Kalium-*tert*-butylat wurde zweimal bei 10^{-2} Torr sublimiert und unter Argon gehandhabt.

2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindol (**19**): Fa. Merck. – IR (CCl₄): 3105 cm⁻¹, 3055, 3030 (=CH₂, =CH), 2965, 2925, 2900, 2815 (CH₃), 1654 (C=C), 1607, 1497, 1457. – ¹H-NMR ([D_6]Benzol): δ = 1.28 (Me₂), 2.60 (*N*-Me), 3.86, 3.92 (*J*_{AB} = 1.8 Hz, =CH₂), 6.28–7.12 (m, 4 ArH). – ¹³C-NMR ([D_6]Benzol): δ = 28.4 (*N*-Me), 30.0 (Me₂), 44.2 (C-3), 73.7 (=CH₂), 105.3 (C-7), 118.9 (C-5), 122.0 (C-6), 127.8 (C-4), 137.8 (C-3a), 146.7 (C-7a), 162.7 (C-2).

N-(2,2-Dimethylpropyl)-2,2-dimethyl-1-cyclopropanimin (**22**) wurde durch Dehydrochlorierung von **20a** hergestellt^{16b}. – MS (70 eV, Referenzeinlaß 160°C): *m/z* (%) = 153 (12, M), 138 (8, M – CH₃), 97 (14, C₅H₁₁NC), 96 (100, M – C₄H₉), 82 (12, M – C₅H₁₁), 71 (40, C₅H₁₁), 55 (74, C₄H₉), 43 (65, C₃H₇), 41 (64, C₃H₅). – ¹H-NMR: Abb. 1. – ¹H-NMR-Daten von 2,2-Dimethylpropylisocyanid (**23**): Lit.⁴⁵, von 2-Methyl-1-propen: Lit.⁴⁶.

1-(2,2-Dimethylpropyl)-4,5-dihydro-4,4,5-trimethyl-1*H*-1,2,3-triazol-5-ol (**14a**): a) Unter Stickstoff und Rühren tropfte man zu einer Lösung von 2.02 g (11 mmol) **13**¹⁵ in 50 ml Ether bei –50°C lang-

sam 12 ml einer 1.08 M Lösung von Methylolithium in Ether (13 mmol) und entfernte nach 5 min das Kältebad. Nach 2 h bei 20–25 °C gab man 50 ml Ether zu, wusch mit gesättigter, wäßriger Ammoniumchlorid- und Natriumchloridlösung, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 1.83 g (83%) farblose Kristalle mit Schmp. 111–112 °C. Kristallisation aus Essigester/Petrolether (30–50 °C) (1:1) erhöhte den Schmp. auf 112–113 °C. – IR (CHCl₃): 3580 cm⁻¹ (OH), 3360 (OH, assoz.), 2960, 2865 (CH).

C₁₀H₂₁N₃O (199.3) Ber. C 60.27 H 10.62 N 21.08
Gef. C 60.52 H 10.87 N 20.58

b) Man rührte 20 mg (0.07 mmol) **14b** und 22 mg (0.15 mmol) Caesiumfluorid 0.5 h in 0.6 ml [D₃]Acetonitril bei 20–25 °C, filtrierte und erhielt quantitativ **14a** (¹H-NMR).

1-(2,2-Dimethylpropyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-1H-1,2,3-triazol-5-ol (14b): Nach der Vorschrift für **14a** aus 11 mmol **13**¹⁵ und 16 ml einer 0.76 M Lösung von [(Trimethylsilyl)methyl]lithium⁴¹ in Pentan (12 mmol). Man erhielt 2.19 g (71%) farblose Kristalle mit Schmp. 105–109 °C. Kristallisation aus 100 ml Pentan/Essigester (96:4) ergab 1.38 g (45%) farblose Kristalle mit Schmp. 117–118 °C. – IR (CHCl₃): **14b**: 3580 cm⁻¹ (OH), 3325 (OH, assoz.); **15b**: 3450 cm⁻¹ (NH), 3325 (NH, assoz.), 1685 (CO).

C₁₃H₂₉N₃OSi (271.5) Ber. C 57.52 H 10.77 N 15.48
Gef. C 57.78 H 11.05 N 15.19

1-(2,2-Dimethylpropyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methylen-1H-1,2,3-triazol (17): a) Unter Argon und Rühren gab man zu einer Suspension von 21 mg (0.52 mmol) Kaliumhydrid in 0.7 ml [D₈]Tetrahydrofuran 73 mg (0.27 mmol) **14b** und filtrierte nach dem Ende der Gasentwicklung in ein NMR-Probenrohr. Nach 1 h enthielt die Lösung neben Hexamethyldisiloxan **14a**-K⁺, **17** und (wahrscheinlich) **18** im Verhältnis 37:27:36. Nach 4 d waren nur noch **14a**-K⁺ und **17** (7:3) sowie Hexamethyldisiloxan vorhanden (400-MHz-¹H-NMR). Man gab 5 µl Wasser zu, sättigte die Lösung mit Kohlendioxid und erhielt 70% **14a** und 30% **17** (¹H-NMR).

b) Nach vorstehender Vorschrift erhielt man aus einer Lösung von 21 mg (0.19 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 0.6 ml [D₈]Tetrahydrofuran und 70 mg (0.26 mmol) **14b** nach 1 h **14a**-K⁺, **17** und **18** (¹H-NMR), das nach 1 d verschwunden war.

c) Unter Argon und Rühren gab man zu einer Suspension von 0.85 g (21 mmol) Kaliumhydrid in 80 ml Ether 3.0 g (11 mmol) **14b**, rührte 6 h, filtrierte von **14a**-K⁺ unter Argon ab und destillierte das Lösungsmittel bis auf 5 ml bei Normaldruck, den Rest in einer geschlossenen Apparatur bei 20–25 °C/15 Torr in zwei Kühlfallen (0 und –78 °C) (GC-Kontrolle). Sublimation des Rückstands bei 20–25 °C/10⁻² Torr ergab 215 mg (11%) farbloses Öl. Sublimation bei 20–25 °C/10⁻² Torr in einer geschlossenen Apparatur mit –10 °C kaltem Finger ergab 72 mg (4%) farblose Kristalle.

d) Unter Stickstoff rührte man eine Suspension von 390 mg (10.0 mmol) Natriumamid²⁴ und 2.14 g (6.0 mmol) Triphenylphosphoniumbromid 1 d in 10 ml Ether, filtrierte, gab 0.48 g (2.6 mmol) **13** zu, rührte weitere 3 d (IR-Kontrolle), filtrierte erneut, wusch den Rückstand mit Ether und destillierte den Ether bei Normaldruck bis auf 1 ml, den Rest i. Vak. ab. Sublimation des Rückstands in einer geschlossenen Apparatur bei 20–25 °C/10⁻² Torr an einen auf –196 °C gekühlten Finger ergab 0.40 g (90%) farblose Kristalle, die bei 20–25 °C geschmolzen waren. Erneute Sublimation ergab 0.36 g (81%) farblose Kristalle. DTA: Schmp. 29 °C, Zers.-P. 65 °C. – IR (CCl₄): 3115 cm⁻¹ (=CH), 2960, 2870 (CH₂, CH₃), 1659 (C=C), 1480, 1371. – UV (Methanol/Wasser, 1:9): λ_{max} = 221, 302 nm. – GC: Retentionszeit 1.8 min. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 20 °C): *m/z* (%) = 182 (1, M + 1), 153 (3, M – N₂), 138 (23, M –

N₂ – CH₃), 97 (20, C₅H₁₁NC), 96 (61, M – N₂ – C₄H₉), 82 (34, M – N₂ – C₅H₁₁), 71 (30, C₅H₁₁), 55 (33, C₄H₇), 43 (78, C₃H₇), 41 (100, C₃H₅). – Wegen der großen Flüchtigkeit konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden.

Photolyse- und Thermolyseversuche

Probenvorbereitung: In einer Sublimationsapparatur mit angeschmolzenem NMR-Probenrohr und absperrbarem 3-ml-Kölbchen für das Lösungsmittel kondensierte man bei 10⁻³ Torr 17 bzw. **22** und 0.6 ml Lösungsmittel (über LiAlH₄ getrocknet und bei 10⁻³ Torr mehrmals entgast) an einem –196 °C kalten Finger, ließ unter Argon auftauen und die Lösung in das NMR-Probenrohr tropfen und schmolz es bei 10⁻³ Torr zu.

N-(2,2-Dimethylpropyl)-2,2-dimethyl-1-cyclopropanimin (22): a) Man belichtete 42 mg (0.23 mmol) **17** in einem Gemisch aus [D₆]Benzol, Benzol und Tetramethylsilan (91:8:1) insgesamt 7.5 min bei 20 °C mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Fa. Osram (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 320, λ ≥ 320 nm, der Fa. Schott & Gen., Mainz⁴⁸) oder mit den 333-, 352- und 364-nm-Linien eines CR-18-Argon-Ionen-Lasers der Fa. Coherent, Palo Alto, California, USA. Man erhielt quantitativ (*E*)-**22** (¹H-NMR, Abb. 1).

b) Man erhitzte 42 mg (0.23 mmol) **17** in einem Gemisch aus [D₆]Benzol, Furan und Tetramethylsilan (49:49:2) 6 h auf 80 °C (¹H-NMR-Kontrolle). Nach 6 h (73% Umsatz) erhielt man quantitativ (*E*)- und (*Z*)-**22** (66:34).

Äquilibrierung (E)-22 ⇌ (Z)-22: a) Qualitative Ergebnisse: Eine Lösung von (*E*)-**22** in [D₆]Benzol belichtete man mit einer 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (λ ≥ 320 nm) und erhielt nach 5.3 h ein Verhältnis (*E*):(*Z*)-**22** = 82:18. In einer Lösung von (*E*)-**22** in [D₆]Benzol waren nach 2.5 h bei 40 °C 11% und nach weiteren 72 h bei 20–25 °C 15% (*Z*)-**22** entstanden.

b) Eine Lösung von **22** in [D₆]Benzol [(*E*):(*Z*)-**22** = 97:3] erhitzte man 4 h auf (69.94 ± 0.05) °C. An 10 Zeitpunkten bestimmte man ¹H-NMR-spektroskopisch (0.203 Hz/Pkt.) das Verhältnis (*E*):(*Z*)-**22**. Die Gleichgewichtskonstante *K* = *k*_{EZ}/*k*_{ZE} ermittelte man bei mehreren Proben, die 10 Halbwertszeiten erhitzt worden waren. Die Summe (*k*_{EZ} + *k*_{ZE}) errechnete man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand der (nichtlinearen) Gleichung⁴⁹ [*m*_E*K* – *m*_Z] = [(*m*_E)₀*K* – (*m*_Z)₀] exp [–(*k*_{EZ} + *k*_{ZE})*t*] [*m*_E, *m*_Z = Molenbruch von (*E*)- bzw. (*Z*)-**22**; (*m*_E)₀, (*m*_Z)₀ = Molenbrüche zu Beginn].

Thermolyse von 22^{16b}: Man erhitzte 105 mg (0.69 mmol) **22** und 29 mg (0.16 mmol) Ferrocen als zweiter ¹H-NMR-Standard in einem Gemisch von [D₆]Benzol, Benzol und Tetramethylsilan (90:8:2) 10.5 h auf (150.0 ± 0.5) °C. Man nahm an 15 Zeitpunkten 60-MHz-¹H-NMR-Spektren auf (Skalendehnung 4 Hz/cm) und verfolgte die Abnahme von **22**, relativ zu Ferrocen, anhand der *N*-CH₂-Signale (10 Integrationen/Zeitpunkt). Die Zerfallskonstante errechnete man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand der (nichtlinearen) Gleichung *m*₂₂ = exp (–*kt*) (*m*₂₂ = Molenbruch von **22**).

Photolyse von 22: Man belichtete 63 mg (0.41 mmol) **22** (*E*:*Z* = 63:37) in einem Gemisch von [D₆]Benzol und Tetramethylsilan (98:2) 2 h bei 20 °C mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter) und bestimmte an 6 Zeitpunkten ¹H-NMR-spektroskopisch (0.368 Hz/Pkt.) das Verhältnis (*E*):(*Z*)-**22**: **23**.

Thermolyse von 17: Man erhitzte 42 mg (0.23 mmol) **17** in einem Gemisch von [D₆]Benzol, Benzol und Tetramethylsilan (91:8:1) 22.5 h auf (69.94 ± 0.05) °C. Während 2 Halbwertszeiten bestimmte

man an 11 Zeitpunkten ^1H -NMR-spektroskopisch (0.364 Hz/Pkt.) das Verhältnis von 17:(E):(Z)-22. Die Zerfallskonstante ($k_E + k_Z$) von 17 errechnete man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand der (nichtlinearen) Gleichung $m_{17} = \exp - (k_E + k_Z)t$ (m_{17} = Molenbruch von 17). Zur Berechnung von k_E und k_Z wurde das Verhältnis $k_E/(k_E + k_Z)$ solange variiert, bis die mit den integrierten Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung von (E)- bzw. (Z)-22 berechneten Kurven³⁵ an die Meßpunkte angepaßt waren. Die halbe Schrittweite dieser Iteration, $1/2\Delta[k_E/(k_E + k_Z)] = 5 \cdot 10^{-7}$, und der Fehler von ($k_E + k_Z$) dienten zur Berechnung der angegebenen Fehler von k_E und k_Z .

CAS-Registry-Nummern

13: 104014-79-1 / 14a: 107769-07-3 / 14a⁺-K⁺: 107769-09-5 / 14b: 107769-08-4 / 15b: 107769-10-8 / 17: 107769-06-2 / 18: 107769-11-9 / 19: 118-12-7 / 20a: 87207-63-4 / 22 (E-Isomer): 83553-86-0 / 22 (Z-Isomer): 83553-93-9 / 26: 107769-04-0 / 28: 107769-05-1 / [(Trimethylsilyl)methyl]lithium: 1822-00-0

- ¹) Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 15. Mitteilung. — 14. Mitteilung: H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 225. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von G. Meichsner, Univ. Würzburg, 1987.
- ²) D. Wendisch, in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 42, Thieme, Stuttgart 1971; W. Rundel, *ibid.* Bd. VI/5b, S. 1149 (1975); K. Mackenzie, in: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 374, Wiley, New York 1975; R. J. Drewer, *ibid.* S. 987; 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*, in: *Organic Photochemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 5, Kap. 3, Marcel Dekker, New York 1981.
- ³) F. Weiss, *Q. 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* (P. de Mayo, Ed.), 1. Aufl., Bd. 1, S. 311, Academic Press, New York 1980; in: *Diradicals* (W. T. Borden, Ed.), 1. Aufl., S. 151, Wiley, New York 1982; W. T. Borden, *ibid.* S. 24; in: *Reactive Intermediates* (M. Jones jr., R. A. Moss, Ed.), 1. Aufl., Bd. 2, S. 198, Wiley, New York 1981; *ibid.* Bd. 3, S. 151 (1985); B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1.
- ⁴) H. Quast, L. Bieber, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1306.
- ⁵) H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 428; H. Quast, *Heterocycles* **14** (1980) 1677.
- ⁶) Zur Frage der Existenz von Alkylidendiaziridinen siehe: Y.-N. Kuo, J. M. Nye, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 1995; T. Sasaki, S. Eguchi, T. Ogawa, *Heterocycles* **3** (1975) 193; G. L'abbé, C.-C. Yu, S. Toppet, *Angew. Chem.* **89** (1977) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 475; G. L'abbé, C.-C. Yu, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Angew. Chem.* **90** (1978) 394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 352; P. J. Stang, M. G. Mangum, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2597; P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 107; *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 119.
- ⁷) H. Quast, A. Fuß, A. Heublein, *Angew. Chem.* **92** (1980) 55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 49.
- ⁸) H. Quast, W. Risler, *Angew. Chem.* **85** (1973) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 414.
- ⁹) H. Quast, R. Jakob, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **117** (1984) 840, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁰) W. Ried, H. Mengler, *Liebigs Ann. Chem.* **678** (1964) 95; S. Børresen, J. R. Crandall, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 678; P. Battioni, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978-II**, 415; S. R. Landor, *Dipolar Cycloaddition to Allenes*, in: *The Chemistry of Allenes* (S. R. Landor, Ed.), 1. Aufl., Bd. 2, S. 511, Academic Press, New York 1983; W. Lwowski, in: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 1, S. 559, Wiley, New York 1984.
- ¹¹) R. F. Bleiholder, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2131; siehe auch E. M. Bingham, J. C. Gilbert, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 224.
- ¹²) M. W. Baker, J. H. Gardner, *J. Heterocycl. Chem.* **6** (1969) 251; J. K. Crandall, L. C. Crawley, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 489; J. Bourgois, M. Bourgois, F. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978-II**, 489; M. W. Baker, W. E. McHenry, in: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., Bd. 2, Kap. 17, Wiley, New York 1980; P. K. Kadaba, B. Stanovnik, M. Tišler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **37** (1984) 288; M. Regitz, H. Heydt, in: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 1, Kap. 4, Wiley, New York 1984.
- ¹³) Zusammenfassung: D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384.
- ¹⁴) Neuere Zusammenfassungen: H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **109** (1983) 85; H. Pommer, P. C. Thieme, *ibid.* **109** (1983) 165.
- ¹⁵) H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891.
- ¹⁶) ^{16a}) R. Frank, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1974; A. Heublein, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1976. — ^{16b}) H. Quast, R. Recktenwald, unveröffentlichte Versuche 1981.
- ¹⁷) W. Risler, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1977.
- ¹⁸) P. G. Wiering, H. Steinberg, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 56. Die in dieser Arbeit für 22 angegebenen ^1H -NMR-Daten können wir nicht bestätigen (vgl. Tab. 1).
- ¹⁹) J. B. P. A. Wijnberg, P. G. Wiering, H. Steinberg, *Synthesis* **1981**, 901.
- ²⁰) C. E. Olsen, C. Pedersen, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3805; *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 2271, 2279. Zur analogen Reaktion des Enolats des Acetaldehyds mit Phenylazid siehe L. Di Nunno, A. Scilimati, *Tetrahedron* **42** (1986) 3913.
- ²¹) T. L. Macdonald, K. J. Natalie jr., G. Prasad, J. S. Sawyer, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1124.
- ²²) T. F. Braish, P. L. Fuchs, *Synth. Commun.* **16** (1986) 111.
- ²³) W. Flitsch, S. R. Schindler, *Synthesis* **1975**, 685.
- ²⁴) M. Schlosser, B. Schaub, *Chimia* **36** (1982) 396; M. Schlosser, B. Schaub, J. de Oliveira-Neto, S. Jegannathan, *ibid.* **40** (1986), 244.
- ²⁵) H. Quast, R. Frank, A. Heublein, E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1814.
- ²⁶) H. Quast, R. Frank, A. Heublein, E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 83.
- ²⁷) Zum Einfluß der Abgangsgruppe auf das Verhältnis konkurrierender 1,2- und 1,3-Eliminierungen siehe C. L. Bumgardner, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4420; *Chem. Commun.* **1965**, 374; C. L. Bumgardner, H. Iwerks, *ibid.* **1968**, 431; C. L. Bumgardner, J. R. Lever, S. T. Purrington, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 748; B. Issari, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 684.
- ²⁸) *syn* und *anti* geben hier die Stellung relativ zur N-Alkylgruppe an.
- ²⁹) H. A. Staab, F. Vögtle, A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 697; 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; H. Ahlbrecht, S. Fischer, *ibid.* **26** (1970) 2837; R. A. Abramovitch, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 480, und dort zitierte Literatur.
- ³⁰) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 93, Thieme, Stuttgart 1984.
- ³¹) N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin, J. Pornet, *Org. Magn. Reson.* **7** (1975) 326; C. A. Bunnell, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2614; P. Geneste, R. Durand, J.-M. Kamenka, H. Beierbeck, R. Martino, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1940, und in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- ³²) H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* **82** (1970) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970), 381.
- ³³) H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1234.
- ³⁴) R. Paetzold, M. Reichenbacher, K. Appenroth, *Z. Chem.* **21** (1981) 421; H. Kessler, *Tetrahedron* **30** (1974) 1861; H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* **7** (1973) 295.
- ³⁵) R. A. Alberty, W. G. Miller, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 1231.
- ³⁶) Die aus Gruppeninkrementen³⁷) berechnete Differenz der Bildungsenthalpie der Grundkörper von 6 (27) und 9 (17) beträgt 46 kJmol⁻¹.
- ³⁷) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1976.
- ³⁸) W. W. Schoeller, E. Yurtsever, D. D. Shillady, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 603.
- ³⁹) J. J. Dannenberg, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 671.
- ⁴⁰) I. MacInnes, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1604.

- ⁴¹⁾ ^{41a)} G. N. Le Fevre, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1019. — ^{41b)} W. Adam, M. Dörr, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1240.
- ⁴²⁾ Verbindungen vom Typ **29** (R = Me, iPr) haben kürzlich De Kimpe et al. durch [4 + 3]-Cycloaddition intermediärer 2-Aminoallyl-Kationen, die durch Bromid-Abstraktion mit Silber-Ionen aus α -Bromketiminen erzeugt wurden, an Furan erhalten⁴³⁾.
- ⁴³⁾ N. De Kimpe, M. Palamareva, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *J. Chem. Res.* **1986**, 190.
- ⁴⁴⁾ H.-M. Uehlinger, *Datenverarbeitung und Datenanalyse mit SAS*, 1. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1984; F. Faulbaum, U. Hannig, A. Merkel, R. Schuemer, M. Senger, *Statistik Analyse System. Eine anwendungsorientierte Beschreibung von SAS*, Bd. 1 und 2, 1. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1983 bzw. 1985.
- ⁴⁵⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 217.
- ⁴⁶⁾ R. K. Harris, B. R. Howes, *J. Mol. Spectr.* **28** (1968) 191.
- ⁴⁷⁾ L. H. Sommer, R. M. Murch, F. A. Mitch, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1619; J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 645.
- ⁴⁸⁾ H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 63, Thieme, Stuttgart 1975.
- ⁴⁹⁾ S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, 1. Aufl., S. 28, McGraw-Hill Book Company, New York 1960.

[333/86]