

Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1*H*-tetrazolen mit Vinyl- oder Phenyl-Substituenten. (*E*)-Aziridinimine und neuartige Produkte^[1]

Helmut Quast* und Thomas Hergenröther

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

Eingegangen am 11. Februar 1992

Key Words: 1*H*-Tetrazole, 5-alkylidene-4,5-dihydro- / Aziridines, 2-imino- / 1,3-Diazabutadienes / Spiro[4.5]deca-2,7-dienes, 1,2,3,4,6,8-hexaaza- / Photoextrusion of molecular nitrogen / [2 + 1] Photocycloreversion / Hydrogen shift, homo[1,5]- and homo[1,7]- / [4 + 2] Cycloaddition

Photoextrusion of Molecular Nitrogen from 5-Alkylidene-4,5-dihydro-1*H*-tetrazoles Substituted by Vinyl or Phenyl Groups. (*E*)-Aziridinimines and Novel Products^[1]

Direct irradiation of deuterated hydrocarbon solutions of the alkylidenedihydro-tetrazoles **11** affords quantitative yields of the aziridinimines (*E*)- and (*Z*)-**12**, besides molecular nitrogen, with (*E*)/(*Z*) ratios ranging from 95:5 (**12e**, -40°C) to $>99: <1$ (**12c**, 20°C). From **14**, which carries two different groups at the nitrogen atoms, equal amounts of the isomers **13** and **15** are obtained, again with a strong predominance of the (*E*) diastereomers. The structures of the aziridinimines have been elucidated by their NMR spectra and, in the case of **13** and **15**, by [2 + 1] photocycloreversion into the corresponding isocyanides **16** and imines **17**, which is induced by selective irradiations with light of shorter wavelengths. Photolysis of the alkylidenedihydro-tetrazole **18c** at -40°C affords the 2-imino-3-vinylaziridine **20c** which decomposes at higher temper-

atures. Irradiation of **18c** at 20°C or partial photolysis at -40°C followed by warming to 20°C furnishes the spirocyclic product **19c**. The analogous products **19a** and **b** are obtained from **18a** and **b**. The vinyl compound **19a** very slowly isomerizes to the ethylidene compound **23** by a proton 1,3-shift. The spirocyclic structures **19** and **23** are based on mass and NMR spectra including $^1\text{H}, ^1\text{H}$ and $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ COSY and extensive $^1\text{H}, ^1\text{H}$ decoupling experiments. The formation of the spirocycles **19** is interpreted in terms of a photoextrusion of molecular nitrogen from **18** to afford 3-vinylaziridinimines **20** which, at higher temperatures, rearrange to the 1,3-diazabutadienes **24** by a hydrogen homo[1,5]- or homo[1,7]-shift. [4 + 2] Cycloaddition of **24** to unchanged **18** eventually yields the spirocycles **19**.

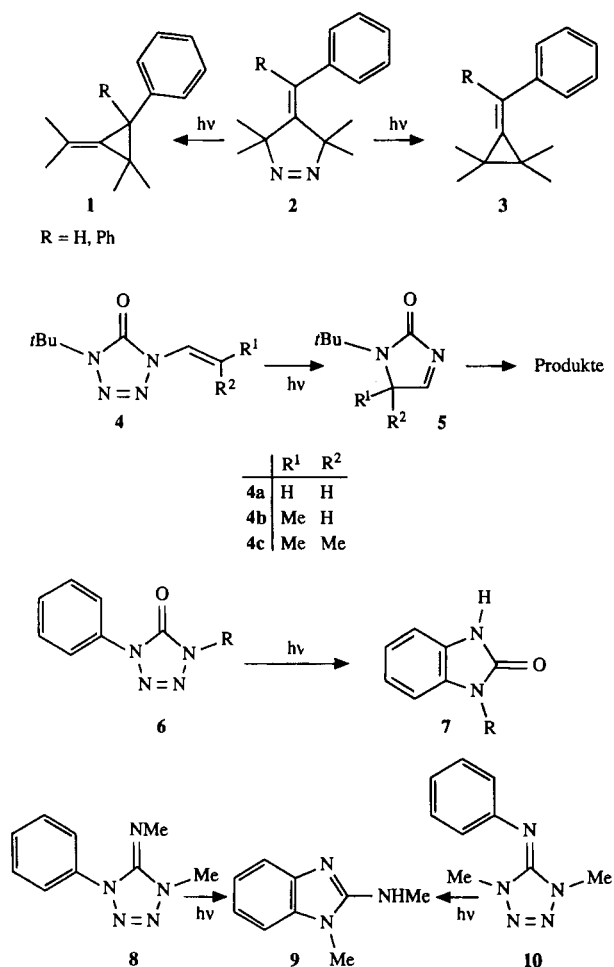
Bei der direkten Photolyse der Benzylidenpyrazoline **2** entstehen die Phenyl-substituierten Methylencyclopropane **1** und **2**^[2]. Die Phenyl-Gruppen sind also nicht an der Bildung der Produkte beteiligt. Aus den Tetrazolen mit Vinyl-(**4**)^[3] oder Phenyl-Substituenten **6**^[4], **8** und **10**^[5] erhält man dagegen nach der photochemischen Extrusion von molekularem Stickstoff keine Diaziridin-^[6], sondern Imidazol-Derivate (**5**, **7** und **9**), weil die ungesättigten Gruppen an der Cyclisierung von Zwischenstufen teilnehmen. Es war daher von Interesse zu prüfen, wie sich Alkylidendihydro-tetrazole mit Vinyl- (**18a–c**) oder Phenyl-Substituenten (**11d, e** und **14**) beim Bestrahlen verhalten, worüber wir hier berichten. Ferner untersuchten wir die Photolyse des einfachsten Alkylidendihydro-tetrazols **11c**.

Bei der direkten Photolyse der Alkylidendihydro-tetrazole **11a** und **b** entstehen quantitativ und mit hoher Stereoselektivität die (*E*)-Aziridinimine **12a** und **b**^[7]. Belichtete man entgaste Lösungen der Alkylidendihydro-tetrazole **11c–e**, **14** und **18** in Kohlenwasserstoffen, verschwand die gelbe Farbe, und man erhielt auch nach vollständigem Umsatz klare, meist völlig farblose Lösungen. Der Verlauf der Photolysen wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie bei der Versuchstemperatur verfolgt. In $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan wurden die gleichen Ergebnisse wie in $[\text{D}_6]$ Benzol und $[\text{D}_8]$ Toluol erhalten.

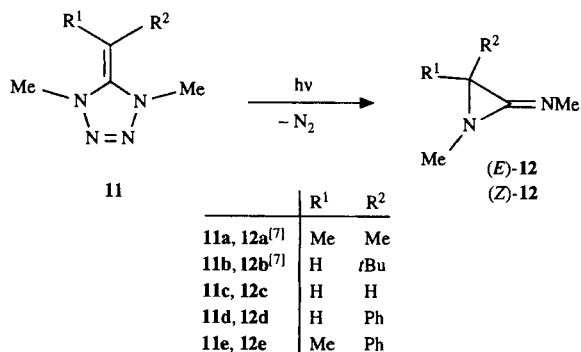
Bestrahlen des Methylendihydro-tetrazols **11c** mit Licht von $\lambda > 280 \text{ nm}$ ergab nur ein Produkt, dessen Aziridinimin-Struktur **12c** durch NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) und die hohe C=N-Frequenz ($\tilde{\nu} = 1795 \text{ cm}^{-1}$) bewiesen wurde (Tab. 1). Die Konfiguration (*E*)-**12c** wurde auf Grund der Größe der weit reichenden Kopplung $^5J_{\text{cisoid}} = 0.3 \text{ Hz}$ zwischen den Ringprotonen und den Protonen der Iminomethyl-Gruppe zugeordnet (Tab. 2). Die entsprechende weit reichende Kopplung $^5J_{\text{transoid}}$ von (*Z*)-Aziridinimininen ist nämlich wesentlich größer; zum Beispiel beträgt sie bei (*Z*)-**12b** 0.8 Hz ^[7], bei (*Z*)-**12d** 0.7 Hz (Tab. 2).

Auch die Photolysen der beiden Benzylidendihydro-tetrazole **11d** und **e** lieferten nur die Aziridinimine **12d** und **e**, wie IR- und NMR-Spektren zeigten. Die Spektren gaben insbesondere keinerlei Hinweise auf Produkte, die durch Beteiligung der Phenyl-Gruppen gebildet sein könnten. Die Konfigurationen des weit überwiegenden Aziridinimins (*E*)-**12d** und seines Diastereomeren (*Z*)-**12d** wurden wiederum auf Grund der Größe der weit reichenden Kopplungen $^5J_{\text{cisoid}}$ und $^5J_{\text{transoid}}$ zugeordnet. Die Konfigurationen der homologen Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**12e** beruhen auf einem Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen von (*E*)- und (*Z*)-**12d**.

Wie durch Photolyse der Alkyl-substituierten Verbindungen **11a, b**^[7] und **c**, wurden auch aus den Benzyliden-Verbindungen **11d** und **e** Aziridinimine mit hoher (*E*)-Diaste-



reoselektivität gebildet. Das nach einem Umsatz von 10% ermittelte (*E*)/(*Z*)-Verhältnis veränderte sich aber während der weiteren Belichtung, da bei 20 °C offenbar bereits thermische [(*E*)→(*Z*)]-Diastereomerisierung eintrat. Denn bei –40 °C blieb das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis während der Versuche konstant (Tab. 1) und besaß den gleichen Wert wie zu Anfang der Photolyse bei 20 °C (**12e**) oder sogar einen noch höheren (**12d**, **13**, **15**).



Während aus den symmetrisch *N*-substituierten Alkylidendihydrotetrazolen **11a–e** nur diastereomere Aziridinimine einer Konstitution entstehen können, erwartet man bei der Photolyse der unsymmetrisch substituierten Verbindung **14** zwei Konstitutionsisomere, die wiederum in (*E*)-

Tab. 1. Bedingungen und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Belichtung entgaster, 5–10proz. Lösungen der Alkylidendihydrotetrazole **11c–e**, **14** und **18a–c** bis zum vollständigen Umsatz; die Ausbeute an Aziridiniminen **12**, **13**, **15** und **20c** und den Folgeprodukten **19** der Aziridinimine **20** war quantitativ; zum Vergleich sind die Ergebnisse der Photolyse von **11a** und **b**^[7] angegeben

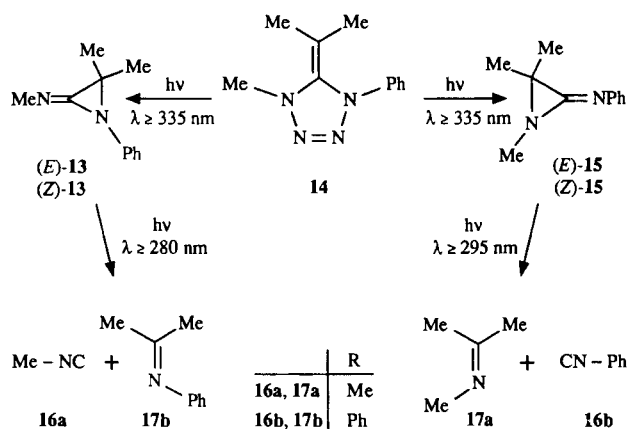
Verb.	λ [nm]	Temp. [°C]	Dauer [h]	Umsatz [%]	Produkte (<i>E</i>) : (<i>Z</i>)	IR [cm ⁻¹]	[a]
						C=N	
11a	≥280	–60			12a 90 : 10		A
11b	≥280	–105			12b 95 : 5		T
11c	≥280	20	1.5	50	12c >99 : <1	1795	C
11d	≥280	20	0.3	10	12d ^[b] 90 : 10	1795	B
			4	70	83 : 17		
			–40	2.5	97 : 3		T
11e	≥280	20	0.3	10	12e 95 : 5	1793	B
			5	quant.	68 : 32		
			–40	5	95 : 5		T
14	≥335	20	0.5	quant.	13 ^[c] 87 : 13	1783	C
					15 81 : 19		
			–40	0.5	13 ^[c] 90 : 10		T
18a	≥320	20	5	quant.	19a		B
		20	3	quant.	19a		B
18b	≥320	20	5	quant.	19b		B
18c	≥320	20	6	quant.	19c		B
		–40	3	95	20c >99 : <1		T

[a] Lösungsmittel A: [D₈]Tetrahydrofuran; B: [D₆]Benzol; C: [D₁₂]Cyclohexan; T: [D₈]Toluol. – [b] Die Lösung in [D₁₂]Cyclohexan enthielt nach vollständigem Umsatz außerdem Spuren von *N*-Benzylidenmethanamin und Methylisocyanid (**16a**), die durch [2 + 1]-Photocycloreversion entstanden waren. – [c] [(*E*)- + (*Z*)-**13**] : [(*E*)- + (*Z*)-**15**] = 1 : 1.

und (*Z*)-Konfiguration vorliegen können. Die Photolyse von **14** verlief bereits mit Licht von λ > 335 nm viel rascher als in den anderen Fällen und ergab vier Produkte, deren Verhältnis kaum von der Temperatur abhing. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen ihrer *N*-Methyl-Gruppen mit denen der anderen Aziridinimine (Tab. 2 und 3) lieferte Hinweise auf die Strukturen der vier Produkte. Der Beweis ihrer Konstitution als Aziridinimine gelang durch Bestrahlen mit Licht von kürzeren Wellenlängen. Wie im Falle von Alkylsubstituierten Aziridinimininen^[7] entstanden dabei Isocyanide **16** und Imine **17**. Ein Diastereomerenpaar [(*E*)- und (*Z*)-**15**] zerfiel bei Bestrahlung mit Licht von λ > 295 nm in Phenylisocyanid (**16b**) und das *N*-Methylimin **17a**. Das andere Diastereomerenpaar [(*E*)- und (*Z*)-**13**] wurde erst durch Licht von λ > 280 nm photolysiert und zerfiel dabei in Methylisocyanid (**16a**) und Acetonanil (**17b**). Schließlich zeigte die Lösung von (*E*)- und (*Z*)-**13** die charakteristische, hohe C=N-Frequenz von Aziridinimininen. Diese Ergebnisse ließen an der Konstitution der Photoprodukte keinen Zweifel. Ihre Konfiguration wurde durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen der *N*-Methyl-Protonensignale (Tab. 2) zugeordnet.

Auch das intensiv gelbe Alkenylidendihydrotetrazol **18c** entwickelte Stickstoff bei der Bestrahlung mit Licht von λ

> 305 nm, es bildete aber *Produkte, deren Natur ganz entscheidend von der Temperatur abhing*. Bei -40°C entstand quantitativ nur eines der beiden möglichen diastereomeren Aziridinimine, dessen Konstitution **20c** durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 3) bewiesen wurde. In Analogie zu den Aziridiniminen, die aus Alkylidendihydrotetrazolen entstehen, dürfte die $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe von **20c** die (*E*)-Konfiguration besitzen. Wie bei der Photolyse der Phenyl-substituierten Alkylidendihydrotetrazole **11d** und **e** beteiligte sich auch der ungesättigte Substituent von **18c** nicht an der Bildung des Photoprodukts. Die Lösung des Aziridinimins **20c** blieb bei tiefer Temperatur tagelang unverändert; beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzte sich **20c**, aber nicht – wie die anderen Aziridinimine – in Isocyanid und Imin, sondern in undefinierter Weise. Breite Signale in den ^1H -NMR-Spektren deuteten auf die Bildung von Polymeren hin.

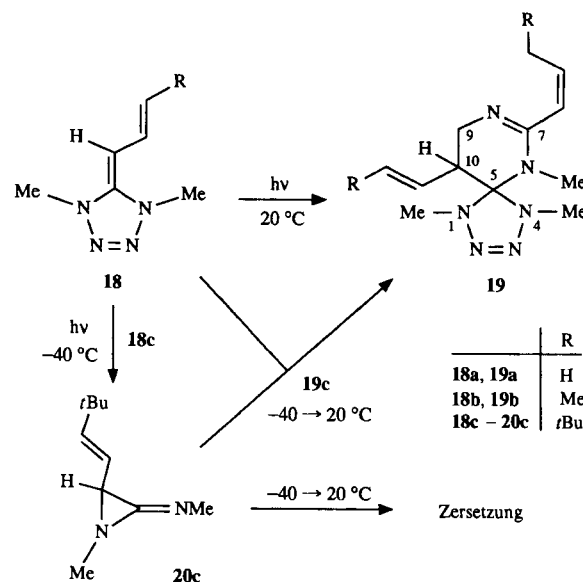


Obschon das erwartete Produkt von **18c**, das Aziridinimin **20c**, bei Raumtemperatur offenbar polymerisiert, ergab die Photolyse von **18c** bei 20°C in überraschender Weise nahezu quantitativ ein definiertes Produkt, das aber unerwartet komplexe NMR-Spektren zeigt (Tab. 6 und 8). Sie bewiesen unmittelbar, daß es aus *zwei* Molekülen **18c** entstanden war. Analoge Photoprodukte wurden bei Raumtemperatur aus **18a** und **b** erhalten.

Wichtige Hinweise auf die Struktur **19** der Raumtemperatur-Photoprodukte lieferte ein Versuch, in dem **18c** bei -40°C nur zum Teil photolysiert wurde. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Gemisch von **18c** und **20c** entstand beim Erwärmen die durch Photolyse von **18c** bei Raumtemperatur gebildete Verbindung (**19c**). Dieser Versuch zeigte, daß das Aziridinimin **20c** oder ein daraus entstehendes Produkt mit **18c** zu dem Raumtemperatur-Photoprodukt reagiert.

Die Massenspektren der Raumtemperatur-Photoprodukte von **18a–c** führten zu den Summenformeln $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6)_n\text{R}_2$ entsprechend der doppelten Molmasse von **18** minus der Molmasse von Stickstoff. Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall beobachtet man Fragmente, die im Sinne einer Abspaltung von Methylazid sowie als Molekül-Ionen von **18** interpretiert werden können. Der Elektronenstoß-induzierte Verlust von Methylazid ist charakteristisch für

4,5-Dihydro-1*H*-tetrazole^[8,9]. Diese Ergebnisse sprechen für das Vorliegen einer solchen Teilstruktur.

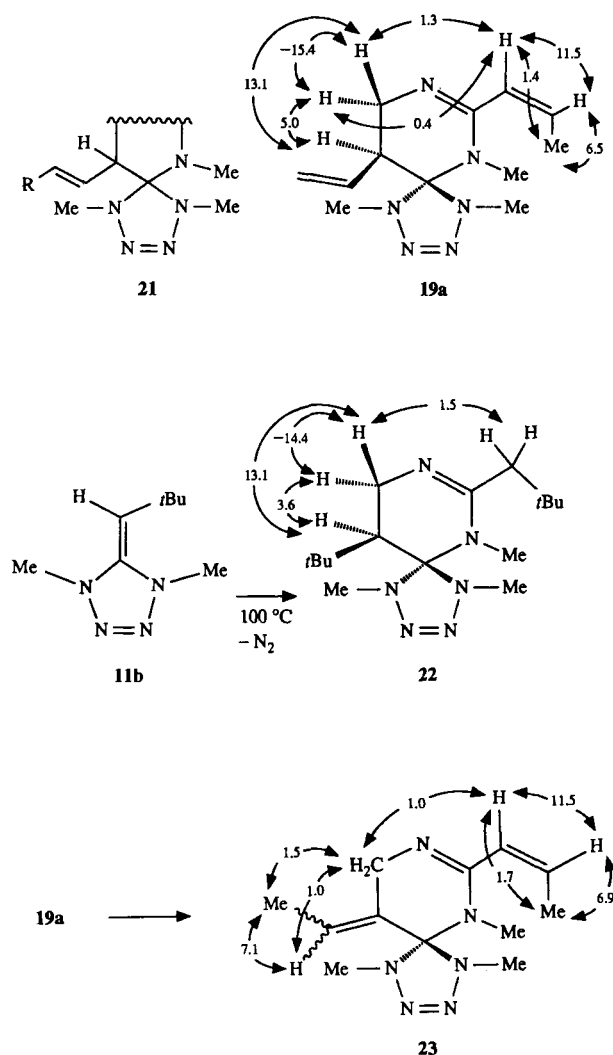


Die Strukturen **19** der Raumtemperatur-Photoprodukte wurden schließlich durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie ^1H , ^1H -COSY-, ^{13}C , ^1H -COSY- und umfangreiche Entkopplungsexperimente bei 400 MHz Meßfrequenz aufgeklärt. Eine Dihydrotetrazol-Teilstruktur mit einem Stickstoff-Atom am Ring-Kohlenstoff-Atom (C-5) wird durch das Signal eines quartären Kohlenstoff-Atoms bei $\delta = 92.9$ bis 93.2 angezeigt^[8]. Die NMR-Spektren zeigen ferner, daß außer drei *N*-Methyl-Gruppen die Substituenten (*E*)- $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-$ und (*Z*)- $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ vorhanden sind (Tab. 4–6 und 8). Dieser steht an einem quartären Kohlenstoff-Atom, jener an einer Methin-Gruppe. Nimmt man an, daß bei der Bildung der Produkte keine C–C-Bindungen gebrochen werden, führen diese Ergebnisse zu der Teilstruktur **21**, die auf eine Cycloaddition von Folgeprodukten der ungesättigten Aziridinimine vom Typ **20** an die Alkenylidendihydrotetrazole **18** hinweist. Mit der Methin-Gruppe an C-5 verknüpft ist eine Methylene-Gruppe, die von einer *N*-Methyl-Gruppe stammt und deren Beziehung zu dem zweiten ungesättigten Substituenten durch kleine, weit reichende Kopplungen offenbar wird. Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit denen des spirocyclischen Produkts **22**^[8] der Thermolyse des Alkylidendihydrotetrazols **11b** ließ schließlich an den Strukturen **19a–c** keinen Zweifel mehr.

Die Vinyl-Verbindung **19a** lagerte sich in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei Raumtemperatur langsam quantitativ in die Ethylen-Verbindung **23** um, deren Struktur ebenfalls durch das Massenspektrum und die NMR-Spektren bewiesen wurde.

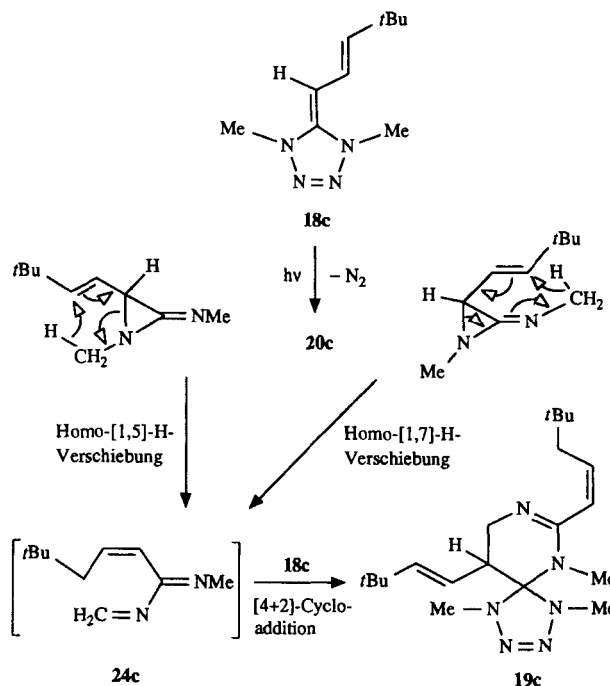
Ebenso wie das Thermolyseprodukt **22** sind auch die Raumtemperatur-Photoprodukte von **18a–c** [4 + 2]-Cycloaddukte von Alkylidendihydrotetrazolen und 1,3-Diazabutadienen^[10] vom Typ **24**. Diese entstehen bei den hier beschriebenen Umsetzungen offenbar durch eine thermische Reaktion aus den photochemisch gebildeten 3-Vinylaziri-

diniminen, zum Beispiel **20c** → **24c**. Wie die Struktur, insbesondere die (*Z*)-Konfiguration, des ungesättigten Substituenten *t*Bu-CH₂-CH=CH- des [4 + 2]-Cycloaddukts **19c** zeigt, kommt dafür wohl nur eine Homo-[1,5]-H-Verschiebung oder eine Homo-[1,7]-H-Verschiebung in **20c** unter gleichzeitiger Öffnung des Aziridinimin-Rings in Frage. Solche thermischen Umlagerungen sind von Vinylcyclopropanen wohlbekannt^[11].



Wird das 1,3-Diazabutadien **24c** aus dem ungesättigten Aziridinimin **20c** in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner gebildet, tritt Polymerisation ein. Mit dem Alkenyldihydrotetrazol **18c** läßt es sich durch eine [4 + 2]-Cycloaddition abfangen. Wir prüften daher, ob das auch mit anderen Elektronen-reichen Dienophilen gelingt. Dazu wurde **18c** bei -40°C in Gegenwart von überschüssigem 2,3-Dimethylbuten, 2,3-Dihydrofuran oder *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin vollständig photolysiert. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb mehrerer Tage beobachtete man im ¹H-NMR-Spektrum aber nur das Auftauchen der bereits bekannten, breiten Signale der Polymeren von **24c**. Zum Abfangen von **24c** sind offenbar nur sehr Elektronen-reiche Dienophile geeignet.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die bisher nur von **11a** und **b** bekannte photochemische Extrusion von molekularem Stickstoff unter stereoselektiver Bildung von (*E*)-Aziridiniminen auch bei Alkyldihydrotetrazolen mit Phenyl- (**11d,e**) oder Vinyl-Substituenten (**18c**) zu beobachten ist. Diese Gruppen beteiligen sich also *nicht* an der Cyclisierung von Zwischenstufen, zum Beispiel zu fünfgliedrigen Ringen. Die Alkyldihydrotetrazole **11** und **18** verhalten sich also in dieser Hinsicht wie die 4-Benzylidendi-hydropyrazole **2**, aber ganz anders als *N*-Vinyl- (**4**) und *N*-Phenyltetrazolone **6** sowie die *N*-Phenyliminotetrazole **8** und **10**. Die hohe (*E*)-Stereoselektivität bei der Bildung der Aziridinimine **12** und **20c** beruht darauf, daß durch Photolyse von **11** und **18c** Zwischenstufen entstehen, die die durch den Ring in **11** und **18c** fixierte Geometrie der Gruppierung Me-N-C-N-Me bis zur Cyclisierung zum Aziridinimin beibehalten.



Wir danken Frau E. Ruckdeschel für die Aufnahme der 400-MHz-¹H- und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren sowie Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Messung der Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Bestrahlungsbedingungen und Ergebnisse: Tab. 1; ¹H-NMR: Tab. 2 und 4–7; ¹³C-NMR: Tab. 3 und 8. — ¹H-NMR: Bruker AC 200 (0.153 Hz/Pkt.), AC 250 (0.305 Hz/Pkt.) und WM 400. In einigen Fällen wählte man den Meßbereich so klein wie möglich und führte vor der Fourier-Transformation „Zero-Filling“ auf 64 K Datenpunkte^[12] durch (**12c**: 0.025 Hz/Pkt.; **12d**: 0.037 Hz/Pkt.). Zur Auflösung kleiner Fernkopplungen wurde eine Lorentz-Gauss-Transformation^[12] vorgenommen. Von **19a** und **c** wurden ¹H,¹H-COSY-Spektren aufgenommen. — ¹³C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], in eckigen Klammern) in den ^1H -NMR-Spektren der Aziridinimine **12c–e**, **13** und **15**; Daten Symmetrie-äquivalenter Protonen sind nur einmal aufgeführt; wenn nicht anders angegeben, sind die Signale Singulett

Verb.	CR ¹	CR ²	>NMe	=NMe	[a]
(E)- 12c	1.80 2.19 (q) [0.3]		2.28 2.49	3.14 3.10 (t) [0.3]	B C
(E)- 12d	2.82 (m) 3.09 (m)	6.8–7.3 6.8–7.2	2.39 (d) [0.2] 2.59 (d) [0.2]	3.13 (d) [0.3] 3.08 (d) [0.3]	B C
(Z)- 12d	3.02 (m) 3.16 (m)	6.8–7.3 6.8–7.2	2.31 (d) [0.3] 2.66 (d) [0.3]	3.23 (d) [0.7] 3.19 (d) [0.7]	B C
(E)- 12e	1.41	6.9–7.5	2.34	3.16	B
(Z)- 12e	1.51	6.9–7.5	2.24	3.22	B
<hr/>					
		>NPh			
(E)- 13	1.10 1.34		6.7–7.5 6.8–7.2	3.17 3.17	B C
(Z)- 13	1.12 1.25		6.7–7.5 6.8–7.2	3.32 3.25	B C
<hr/>					
		>NMe	=NPh		
(E)- 15	1.02 1.32		2.40 2.62	6.7–7.5 6.8–7.2	B C
(Z)- 15	1.09 1.34		2.19 2.45	6.7–7.5 6.8–7.2	B C

[a] Lösungsmittel B: $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; C: $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$.

WM 400. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-Spektren oder ^{13}C , ^1H -COSY-Spektren (**19a**, **b**, **23**) gesichert. — IR: Perkin-Elmer 1420. — MS (70 eV): Finnigan MAT 8200. — Exakte Masse von **19a**: Finnigan MAT 90, Kalibrierung mit Perfluorkerosin.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: **11c–e**, **14** und **18a–c** [¹³], **17a** [¹⁴] und **b** [¹⁴]. — *N*-Benzylidenmethanamin wurde durch ein ^1H -NMR-Spektrum identifiziert ($[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$): $\delta = 3.42$ (d, $J = 1.7$ Hz, Me), 7.1–7.3 (Ph), 8.14 (q, $J = 1.7$ Hz, CH) (Lit. [¹⁵] ^1H -NMR in $[\text{D}]\text{Trichlormethan}$).

N-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin unter Verwendung von *tert*-Butylmethylether an Stelle von Benzol bei der azeotropen Destillation: In Anlehnung an Lit. [¹⁶] erhitze man in einem 500-ml-Rundkolben mit 40-cm-Vigreux-Kolonne [¹⁷] und darauf gesetztem, gekühlten Wasserabscheider (Fa. O. Fritz, Hofheim a.T.) ein Gemisch aus 29.4 g (0.30 mol) Cyclohexanon, 28.4 g (0.39 mol) Pyrrolidin und 150 ml *tert*-Butylmethylether 4 h unter Rückfluß, wobei 5.5 ml Wasser abgeschieden wurden. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. unter Stickstoff (Badtemperatur 35°C) und das Produkt im Ölpumpenvakuum unter guter Kühlung der Vorlage und erhielt 39.0 g (86%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 57–58°C/0.1 Torr [Lit. [¹⁶] 44.6 g (98%), Sdp. 76–77°C/0.5 Torr].

Photolyse der 5-Alkyliendihydrotetrazole **11**, **14** und **18**: In einer für die Probenvorbereitung entwickelten Hochvakuum-Apparatur [¹³] kondensierte man das mit Lithium-tetrahydridoaluminat getrocknete und bei 10^{-5} Torr mehrmals entgaste Lösungsmittel und

11c–e, **14** oder **18a–c** bei 10^{-5} Torr an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, von dem nach dem Auftauen die gelbe Lösung in das angeschmolzene NMR-Probenrohr tropfte, das bei 10^{-5} Torr zugeschmolzen wurde. Die auf 20°C thermostatisierte Lösung belichtete man mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Firma Osram (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 280, WG 295, WG 305 oder WG 335 der Fa. Schott & Gen., Mainz) bis zum Verschwinden der gelben Farbe (Tab. 1). In Versuchen bei tiefer Temperatur kühlte man das NMR-Probenrohr in einer mit Methanol gefüllten 1-cm-Quarzküvette in einem Kupferblock. Dieser wurde von der Kühlflüssigkeit durchströmt und hing in einem Quarz-Dewar-Gefäß mit Suprasil-Quarz-Fenstern, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde. Die Temperatur in der Küvette wurde vor und nach der Belichtung gemessen. Man nahm ^1H -NMR-Spektren bei –40°C auf und bestimmte Verhältnisse aus der Höhe und den Integralen von Singulett.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ^{13}C -NMR-Spektren der Aziridinimine **12c–e**, **13**, **15** und **20c**; die kursiv gedruckten chemischen Verschiebungen von *N*-Methyl-Gruppen können vertauscht sein

Verb.	R ¹ R ² C	CMe	>NMe	=NMe	C=N	Ph quart.C ^[a]	CH ^[a]	[b]
(E)- 12c	33.0 32.9	–	41.2 41.0	41.7 42.0	151.3 150.9	–	–	B C
(E)- 12d	48.2 48.8	–	39.3 39.3	40.9 40.8	152.4 151.5	136.9	128.7 128.3 127.7	B C
(Z)- 12d	48.3 48.3	–	38.7 38.5	39.2 39.4	153.1 152.5	136.5	128.5 128.1 127.9	B C
(E)- 12e		17.1	33.4	40.7	156.5	139.3	128.7 128.1 127.4	B
(Z)- 12e	49.4	19.4	34.0	38.2	157.0	138.5	128.6 128.0 127.7	B
(E)- 13	50.4 50.3	20.8 21.2	–	40.55 40.54	153.8 153.3	143.2 143.5		B C
(Z)- 13	^[a] 20.7 48.7	21.0	–	^[a] 152.8 40.45	143.6 152.6	144.2		B C
(E)- 15	47.2 47.3	20.2 20.6	32.8 32.9	–	159.8 159.0	149.7		B C
(Z)- 15	42.6 42.8	19.7 20.0	32.0 32.1	–	158.0			B C
20c ^[c]	47.6	29.1	39.4	41.3	154.5	–	–	T

[a] Die Signale konnten in einigen Fällen nicht identifiziert werden, wenn sie von Lösungsmittel-Signalen überlagert wurden oder die Verbindung nur im Gemisch mit anderen Aziridinimininen oder deren Photoprodukten vorlag. — [b] Lösungsmittel B: $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; C: $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$; T: $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. — [c] Bei –40°C gemessen; übrige Signale: $\delta = 33.3$ (CMe₃), 121.2 (=CH), 146.0 (=CHtBu).

Äquibrierung (E)-**12d** \rightleftharpoons (Z)-**12d**: Im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr erwärmte man eine durch Belichten von **11d** hergestellte Lösung (Tab. 1) von (E)- und (Z)-**12d** (83:17) und **11d** {(E)- + (Z)-**12d**}/**11d** = 70:30} in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ 1 h auf 40°C. Das Ver-

hältnis von (*E*)- und (*Z*)-**12d** betrug danach 75:25 (^1H -NMR). Daneben waren 12% **16a** entstanden, und das ^1H -NMR-Spektrum zeigte viele neue Signale im Bereich bei $\delta = 2-4$.

Äquilibrierungen (*E*)-13** \rightleftharpoons (*Z*)-**13** und (*E*)-**15** \rightleftharpoons (*Z*)-**15**:** Im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr erwärmte man eine durch Belichten von **14** bei -40°C hergestellte Lösung (Tab. 1) von gleichen Mengen (*E*)- und (*Z*)-**13** (87:13) und (*E*)- und (*Z*)-**15** (81:19) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ von -40°C auf $20-25^\circ\text{C}$. Nach 2 d bei $20-25^\circ\text{C}$ betrug das Verhältnis von (*E*)- und (*Z*)-**13** 85:15 und von (*E*)- und (*Z*)-**15** 78:22 (^1H -NMR).

Photochemische [2 + 1]-Cycloreversion der Aziridinimine **13 und **15**:** a) Man bestrahlte bei 20°C eine durch Photolyse von **14** hergestellte Lösung (Tab. 1) von gleichen Mengen (*E*)- und (*Z*)-**13** (85:15) und (*E*)- und (*Z*)-**15** (78:22) in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ mit Licht von $\lambda > 295\text{ nm}$. Nach 2.5 h waren 11% von (*E*)- und (*Z*)-**13** in **16a** und **17b** sowie 97% von (*E*)- und (*Z*)-**15** in **16b** und **17a** zerfallen (^1H -NMR).

b) Bestrahlte man bei 20°C eine (gelbe) Lösung von **14** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ 20 min mit Licht von $\lambda > 280\text{ nm}$, entfärbte sich die Lösung und enthielt danach 45% (*E*)- und (*Z*)-**13** (89:11), 29% (*E*)- und (*Z*)-**15** (83:17), 22% **16b** und **17a** sowie 4% **16a** und **17b**.

Massenspektren von **19a–**c** und **23**:** Man öffnete die zugeschmolzenen NMR-Probenrohre mit Lösungen von **19a**–**c** und **23** unter Argon, destillierte das Lösungsmittel bei $20-25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr und erhielt gelbe Öle.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (0.104 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **19a** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

	Ringprotonen			an C-7	Substituent ^[a]		an C-10	
	9- H_A	9- H_M	10- H_X	$\text{CH}_\alpha=\text{CH}_\beta-\text{C}(\text{H}_\gamma)_3$	$\text{CH}_\delta=\text{CH}_\epsilon\text{H}_\eta$			
H_A	3.317	-15.4	13.1	1.3				
H_M		3.673	5.0	0.4				
H_X			2.473			7.2	1.3	1.1
H_α				5.608	11.5	1.4		
H_β					5.670	6.5		
$(\text{H}_\gamma)_3$						1.877		
H_δ						5.691	17.3	10.5
H_ϵ							4.854	1.7
H_η								4.934

^[a] Übrige Signale: $\delta = 1.96, 2.55, 2.73$ (NMe).

Tab. 5. Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (0.104 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **19b** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

	Ringprotonen			an C-7	Substituent ^[a]		an C-10	
	9- H_A	9- H_M	10- H_X	$\text{CH}_\alpha=\text{CH}_\beta-\text{C}(\text{H}_\gamma)_2-\text{Me}^{[b]}$	$\text{CH}_\delta=\text{CH}_\epsilon-\text{C}(\text{H}_\eta)_3$			
H_A	3.393	-15.4	13.1					
H_M		3.741	5.0					
H_X			2.573			7.4	0.9	0.8
H_α				5.59–5.68				
H_β								
$(\text{H}_\gamma)_2$					2.38–2.54			
H_δ						5.406	15.4	1.5
H_ϵ							5.284	6.2
$(\text{H}_\eta)_3$								1.471

^[a] Übrige Signale: $\delta = 2.03, 2.63, 2.80$ (NMe). – ^[b] $\delta = 1.005$ (t, $J = 7.5\text{ Hz}$).

Tab. 6. Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (0.086 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **19c** in $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$

	Ringprotonen			an C-7	Substituent ^[a]		an C-10	
	9- H_A	9- H_M	10- H_X	$\text{CH}_\alpha=\text{CH}_\beta-\text{C}(\text{H}_\gamma)_2/\text{Bu}^{[b]}$	$\text{CH}_\delta=\text{CH}_\epsilon/\text{Bu}^{[c]}$			
H_A	3.323	-15.4	12.7					
H_M		3.560	5.0					
H_X			2.570			7.1	1.1	
H_α				5.80–5.85				
H_β				5.74–5.82				
$(\text{H}_\gamma)_2$					2.20–2.40			
H_δ						5.290	15.9	
H_ϵ							5.465	

^[a] Übrige Signale: $\delta = 2.24, 2.89, 2.98$ (NMe). – ^[b] $\delta = 0.913$. – ^[c] $\delta = 0.968$.

19a: MS: m/z (%) = 248 (20) $[\text{M}^+]$, 233 (13) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 219 (3) $[\text{M}^+ - \text{Et}]$, 205 (4), 192 (7) $[\text{M} + 1 - \text{MeN}_3]$, 176 (12), 150 (13), 138 (21) $[\text{18a}^{++}]$, 135 (19), 109 (17), 82 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6$ Ber. 248.1749 Gef. 248.1750 (MS)

19b: MS: m/z (%) = 276 (4) $[\text{M}^+]$, 219 (1) $[\text{M}^+ - \text{MeN}_3]$, 193 (1), 190 (1), 178 (6), 165 (16), 152 (38) $[\text{18b}^{++}]$, 123 (16), 114 (49), 95 (44), 58 (100).

19c: MS: m/z (%) = 360 (2) $[\text{M}^+]$, 303 (1) $[\text{M}^+ - \text{MeN}_3]$, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$, 274 (1), 262 (2), 259 (3), 207 (18), 205 (7), 194 (16) $[\text{18c}^{++}]$, 179 (20), 139 (29), 122 (22), 57 (100).

23: MS: m/z (%) = 248 (17) $[\text{M}^+]$, 233 (12) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 219 (3) $[\text{M}^+ - \text{Et}]$, 205 (4), 192 (6), 176 (15), 138 (13) $[\text{18a}^{++}]$, 135 (14), 109 (14), 82 (100).

(*E,E*)-*N*-[1-Methyl-3-(3,3-dimethyl-2-buten-1-yl)aziridin-2-yliden]methanamin (**20c**): Im entgasten, zugeschmolzenen NMR-Probenrohr wurde durch Bestrahlen von **18c** bei -40°C (Tab. 1) eine nahezu farblose Lösung von **18c** und **20c** (5:95) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ erhalten, die bei -30 bis -40°C tagelang unverändert blieb. – ^1H -NMR (-40°C , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.87$ (*t*Bu), 2.37, 3.22 (NMe), 2.38 (dd, $J = 8.5$ und 0.6 Hz , Ring-CH), 5.24 (dd, $J = 15.7$ und 8.5 Hz , =CH), 5.59 (dd, $J = 15.7$ und 0.6 Hz , =CH*t*Bu). – Erwärmte man die Lösung im Insert eines Bruker-AC-200-NMR-Spektrometers von -40 auf 28°C , zeigte das ^1H -NMR-Spektrum der nach 50 min intensiv gelben Lösung neben wenig **19c** nur weniger als 3% **20c** an. Breite Signale deuteten auf undefinierte Zersetzung hin.

Versuche zum Abfangen des Produkts **24c der Isomerisierung von **20c**:** a) In der für die Probenvorbereitung entwickelten Hochvakuum-Apparatur^[13] kondensierte man eine mit Lithium-tetrahydridoaluminat getrocknete und bei 10^{-5} Torr mehrmals entgaste Mischung aus 2,3-Dimethyl-2-buten/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (4:1) und **18c** bei 10^{-5} Torr an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, von dem nach dem Auftauen die gelbe Lösung in das angeschmolzene NMR-Probenrohr tropfte, das bei 10^{-5} Torr zugeschmolzen wurde. Durch Bestrahlen der Lösung bei -40°C mit Licht von $\lambda > 305\text{ nm}$ erhielt man eine farblose Lösung von **20c**. Man erwärmte diese in 5 d von -40°C auf $20-25^\circ\text{C}$. In der dann intensiv gelben Lösung war **20c** nicht mehr vorhanden (^1H -NMR). Breite Signale deuteten auf undefinierte Zersetzung hin.

b) Mit 2,3-Dihydrofuran an Stelle von 2,3-Dimethyl-2-buten erhielt man das gleiche Ergebnis.

Tab. 7. Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Hauptdiagonale) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten ([Hz], andere Werte) im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (0.098 Hz/Pkt.) einer Lösung des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **23** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

		an C-7	Substituent ^[a]	an C-10	
	9-(H) ₂	$\text{CH}_\alpha=\text{CH}_\beta-\text{C}(\text{H}_\gamma)_3$	$\text{CH}_\delta-\text{C}(\text{H}_\epsilon)_3$		
(H ₉) ₂	4.106	1.0		1.5	1.0
H _α		5.629	11.5	1.7	
H _β			5.739	6.9	
(H _γ) ₃			1.995		
H _δ				5.718	7.1
(H _ε) ₃					1.453

^[a] Übrige Signale: $\delta = 2.70$ [N(1)Me und N(4)Me], 2.04 [N(6)Me].

Tab. 8. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen der spirocyclischen Tetrahydropyrimidine **19** und **23** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; Verschiebungen von *tert*-Butyl-Gruppen sind in der Reihenfolge quartäres Kohlenstoff-Atom, Methyl-Kohlenstoff-Atom angegeben; *kursiv* gedruckte Werte können vertauscht sein; zum Vergleich sind die Daten des spirocyclischen Tetrahydropyrimidins **22**^[8] aufgeführt

Verb.	an C-7			Substituent			an C-10			NMe
	C-5	C-7	C-9	C-10	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	$\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$	C-5	C-7	C-9	
19a (R = H)	92.9	154.3	48.3	43.6	124.7	133.0	15.1	135.1	116.5	30.5 31.9 33.3
19b (R = Me)	93.2	154.3	49.1	43.0	123.4	140.1	22.7	14.0	127.9	127.5 18.2 30.6 32.1 33.4
19c (R = <i>t</i> Bu)	93.2	154.4	48.9	42.7	125.4	135.4	42.5	31.2	121.4	143.9 33.1 30.6 32.1 33.3
					CH_2-CMe_3	CMe_3				
22	94.2	156.6	44.8	46.5	44.9	31.5	30.4	33.0	28.6	30.9 31.1 34.4
					$\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$	$=\text{CH}-\text{Me}$				
23	94.0	155.4	45.7	132.2	123.8	134.4	15.3	124.7	12.8	31.3 31.9

c) In das NMR-Probenrohr der Hochvakuumapparatur^[13] gab man frisch destilliertes *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin und kondensierte das Lösungsmittel ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$) und **18c** an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger. Man verfuhr weiter wie unter a) beschrieben und erhielt das gleiche Ergebnis.

Isomerisierung 19a \rightarrow **23**: Im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr ließ man eine Lösung von **19a** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ 90 d bei

20–25 °C stehen. Man erhielt eine Lösung von **19a** und **23** (3:97, ^1H -NMR).

- ^[1] Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 25. Mitteilung. — 24. Mitteilung: H. Quast, A. Fuß, A. Heublein, H. Jakobi, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2545–2554. — Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von T. Hergenröther, Univ. Würzburg, **1992**.
- ^[2] R. J. Busby, M. V. Jesudason, M. D. Pollard, K. F. Shuhaibar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2647–2654.
- ^[3] H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2761–2778.
- ^[4] H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 526–540.
- ^[5] H. Quast, A. Fuß, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2164–2185.
- ^[6] Die Photolyse von Tetrazolonen und Iminotetrazolen mit Alkyl-Substituenten ergibt Diaziridinone und Diaziridinimine: H. Quast, L. Bieber, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3253–3272; H. Quast, U. Nahr, *ibid.* **1983**, *116*, 3427–3437.
- ^[7] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2117–2120.
- ^[8] H. Quast, L. Bieber, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1739–1747.
- ^[9] P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppek, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1213–1217; T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida, M. Kawanisi, *Chem. Lett.* **1974**, 185–186; B. Carboni, F. Tonnard, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 525–530.
- ^[10] Diels-Alder-Reaktionen von 1,3-Diazabutadienen: D. L. Boger, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 2869–2939.
- ^[11] J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York, **1981**, S. 186; Z. Goldschmidt, B. Gammer, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 229–267; P. A. Parziale, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4595–4606.
- ^[12] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- ^[13] H. Quast, T. Hergenröther, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 581–590.
- ^[14] D. R. Eaton, J. P. K. Tong, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 740–744.
- ^[15] G. A. Olah, P. Kreienbühl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4756–4759.
- ^[16] R. B. Woodward, I. J. Pachter, M. L. Scheinbaum, *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 1014–1015.
- ^[17] Eine Kolonne ist zweckmäßig, da *tert*-Butylmethylether bei 55.2 °C/760 Torr, sein Azeotrop mit 4% Wasser bei 52.6 °C/760 Torr siedet: T. W. Evans, K. R. Edlund, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 1186–1188; M. Lecat, *Tables Azeotropiques*, 2. Aufl., Brüssel, **1949**, S. 350, 355.

[65/92]

CAS-Registry-Nummern

11a: 54986-15-1 / **11b**: 54986-16-2 / **11c**: 139688-67-8 / **11d**: 139688-68-9 / **11e**: 139688-73-6 / (*E*)-**12a**: 54986-26-4 / (*Z*)-**12a**: 54986-25-3 / (*E*)-**12b**: 27270-91-3 / (*Z*)-**12b**: 27270-90-2 / (*E*)-**12c**: 140111-24-6 / (*E*)-**12d**: 140111-25-7 / (*Z*)-**12d**: 140111-26-8 / (*E*)-**12e**: 140111-27-9 / (*Z*)-**12e**: 140111-28-0 / (*E*)-**13**: 88998-91-8 / (*Z*)-**13**: 88998-95-2 / **14**: 139688-74-7 / (*E*)-**15**: 140111-29-1 / (*Z*)-**15**: 140111-30-4 / **18a**: 139688-69-0 / **18b**: 140111-31-5 / **18c**: 140111-32-6 / **19a**: 140111-33-7 / **19b**: 140111-34-8 / **19c**: 140111-35-9 / **20c**: 140111-36-0 / **22**: 126134-31-4 / **23**: 140111-37-1