

und (7) zeigen die Methylenprotonen ein Singulett bei $\delta = 2.95$ bzw. 3.09 ppm, sind also magnetisch äquivalent, in (2b) dagegen zwei Multipletts bei $\delta = 2.35$ und 3.20 ppm mit $j_{\text{gem}} = 11$ Hz. Der Grund für die große chemische Verschiebung zwischen den geminalen Methylenprotonen ist in der starken Molekülverdrillung beim Übergang von (7) nach (2b) zu sehen, wodurch jeweils ein Proton in die Molekülebene des benachbarten Benzolringes zu liegen kommt, das andere dagegen in den Bereich oberhalb der $-C \equiv C$ -Bindung. Das Massenspektrum von (2b), bei 70 eV aufgenommen, deutet, analog zu den chemischen Befunden, auf eine ungewöhnliche Stabilität dieser Verbindung hin, da es im wesentlichen aus nur drei Liniengruppen besteht: M^+ bei $m/e = 324$ mit $\% \sum_{30} = 57$, $(M-15)$ mit $\% \sum_{30} = 10$ und M^{2+} mit $\% \sum_{30} = 7$. Molmasse und Bruchstückbildung untermauern erneut die vorgeschlagene Struktur.

5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten (2b)

Zu 32.6 g (0.1 mol) 5,6-Dihydro-2,3,8,9-tetramethoxydibenzo[a,e]cycloocten (7)^[2] in 325 ml Benzol tropft man unter Rühren 16 g (0.1 mol) Brom. Nach kurzer Zeit ist die Lösung praktisch farblos. Man destilliert das Benzol im Vakuum ab, löst den Rückstand in 800 ml Essigester und filtriert von einer geringen Menge eines roten Zersetzungsprodukts ab. Durch Kristallisieren in der Kälte werden 42.7 g (88%) (1b) vom $F_p = 173^\circ\text{C}$ erhalten.

Die Lösung von 15.6 g (0.4 mol) Kalium in 400 ml tert.-Butanol wird mit 150 g *N*-Methylpiperazin versetzt und mit 250 ml wasserfreiem Äther verdünnt. Dazu gibt man 48.6 g (0.1 mol) (1b) und rührt 3 Tage bei Zimmertemperatur. Das Reaktionsgemisch wird ohne Entfernung des Niederschlags im Vakuum völlig eingedampft und der Rückstand durch mehrmaliges Verreiben mit Wasser und Absaugen von Kaliumbromid befreit. Der im Vakuum getrocknete Rückstand ergibt nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril 21.2 g (65%) farblose Kristalle von (2b), $F_p = 221^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 21. März 1969 [Z 979]

[*] Dr. G. Seitz, Dr. L. Pohl und Dr. R. Pohlke
Chemische Forschung der E. Merck AG
61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250

[**] Dr. B. Schrader, Dortmund, danken wir für die Aufnahme des Ramanspektrums mit dem He-Ne-Laser-Ramanspektrographen Moritz.

[1] N. A. Domnin, Ž. obšč. Chim. 8, 851 (1938); Chem. Abstr. 33, 1282 (1939); A. T. Blomquist u. L. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 75, 2153 (1953); N. A. Domnin u. T. D. Malysheva, J. gen. Chem. (USSR) (engl. Übers. von Ž. obšč. Chim.) 25, 311 (1953); Chem. Abstr. 50, 1626 (1956); G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. H. L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968).

[2] A. R. Battersby u. R. Binks, J. chem. Soc. (London) 1955, 2880.

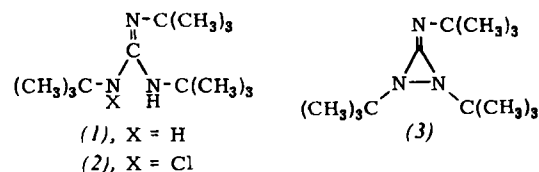
[3] F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 (1951).

Ein Diaziridinimin

Von H. Quast und Edeltraud Schmitt[*]

Während Aziridinone und Diaziridinone seit dem ersten Nachweis eines α -Lactams^[1] steigende Beachtung fanden^[2,3], blieben entsprechende Imine bisher unbekannt^[4]. Derartige Verbindungen interessieren im Hinblick auf das Verhalten bei der Thermolyse^[2,5] sowie als mögliche Zwischenstufen bei der Umlagerung von *N*-Halogenguanidinen in Semicarbazidderivate^[6,6a]. Wir teilen hier die erste Synthese eines Diaziridinimins und einige seiner Eigenschaften mit.

Die Einwirkung von Hypochlorit auf *N,N',N''*-trisubstituierte Guanidine lieferte in den wenigen untersuchten Fällen nur sehr instabile *N*-Halogenguanidine^[7]. Dagegen erhielten wir aus zwei mol *N,N',N''*-Tri-tert.-butylguanidin (1)^[8] in Tetrachlorkohlenstoff oder *n*-Pentan und einem mol tert.-Butylhypochlorit glatt das Diaziridinimin (3) (Ausbeute 80 – 85%) neben einem mol (1) \cdot HCl.



Als Zwischenstufe muß das *N*-Chlorguanidin (2) angenommen werden, das unter dem Einfluß des zweiten mols der starken Base (1) in einer intramolekularen S_N -Reaktion den Ring schließt^[9]. Ein entsprechender Reaktionsverlauf ist für die Bildung des 1,2-Di-tert.-butyl-diaziridinons gesichert^[3]. Noch bequemer gelingt die Darstellung von (3) aus *N,N',N''*-Tri-tert.-butylguanidin-perchlorat (1) \cdot HClO₄ mit tert.-Butylhypochlorit in tert.-Butanol/Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Überschusses Kalium-tert.-butanolat.

Beweisend für die Struktur von (3) sind außer Elementaranalyse und Molekulargewicht (ber. 225.4 , gef. 229 osmotrisch in Benzol) das IR- und NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum (CCl₄) fehlen NH-Banden völlig [(1): 3465 cm^{-1} (NH)]. Die C=N-Schwingung [(1): 1650 cm^{-1}] liegt erwartungsgemäß^[2,3] sehr kurzwellig (1790 cm^{-1}). Das UV-Spektrum hat kein Maximum oberhalb 200 nm , sondern nur eine wenig ausgeprägte Schulter bei 226 nm ($\log \epsilon = 2.95$, *n*-Hexan).

Das NMR-Spektrum zeigt drei intensitätsgleiche Singulets ($+10^\circ\text{C}$, CCl₄, $\delta = 1.09, 1.17, 1.25$ ppm). Die beiden Signale bei höherem Feld sind temperaturabhängig. Sie verbreitern sich beim Erwärmen und fallen bei 50°C zusammen ($\Delta\nu = 5.0\text{ Hz}$, $\Delta G_c^\ddagger = 17.4\text{ kcal/mol}$). Bei 100°C liegen zwei scharfe Singulets im Intensitätsverhältnis $2:1$ vor. Dieses Verhalten läßt sich auf Inversion am Iminostickstoff zurückführen^[10].

(3) ist thermisch weniger beständig als die entsprechende Carbonylverbindung. Während diese selbst 2 Std. bei 175°C überlebt^[3], zerfällt (3) bereits bei 150°C in einer Stunde vollständig in 2,2'-Azobisobutan und tert.-Butylisocyanid, die in über 80% Ausbeute isoliert werden können. Diese Reaktion ist eine starke Stütze für die Struktur (3). Sie hat Parallelen im Zerfall von Imino- α -lactonen in Carbonylverbindungen und Isocyanide^[2] und in der Thermolyse einer Reihe dreigliedriger Ringe^[11], bei der ein Olefin und CO, N₂, N₂O oder SO₂ entstehen.

N-(1,2-Di-tert.-butyl-diaziridin-3-yliden)tert.-butylamin (3)

Unter Stickstoff werden zu einer Lösung von 4.1 g (0.105 mol) Kalium und 11.5 g (35 mmol) (1) \cdot HClO₄ in 240 ml tert.-Butanol/CCl₄ (1:1) bei -30°C 7.6 g (70 mmol) tert.-Butylhypochlorit gegeben. Nach 4 Std. Rühren bei -30 bis -8°C unter Lichtausschluß wird mit Eiswasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und nach Eindampfen im Vakuum destilliert; Ausbeute 6.07 – 6.24 g (3) (77 – 79%), farbloses Öl vom $K_p = 29$ – $31^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$.

Eingegangen am 10. August 1968,
in veränderter Form am 2. April 1969 [Z 981a]

[*] Dr. H. Quast und Edeltraud Schmitt
Institut für organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. E. Baumgarten, R. L. Zey u. U. Krolls, J. Amer. chem. Soc. 83, 4469 (1961).

[2] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, Angew. Chem. 80, 27 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 25 (1968); K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 (1967); 80, 970 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 (1967); 7, 894 (1968); Tetrahedron Letters 1968, 3323; E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. u. A. E. Cancienne jr., J. heterocyclic. Chem. 4, 657 (1967); E. R. Talaty u. A. E. Dupuy jr., Chem. Commun. 1968, 790; E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. u. T. H. Golson, ibid. 1969, 49; I. Lengyel u. D. B. Ulliss, ibid. 1968, 1621.

[3] F. D. Greene u. J. C. Stowell, J. Amer. chem. Soc. 86, 3569 (1964).

[4] Ein Aziridinimin wurde als instabile Zwischenstufe angenommen: D. Seyferth u. R. Damrauer, Tetrahedron Letters 1966, 189.

[5] H. Quast u. E. Schmitt, Angew. Chem. 81, 429 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 6 (1969).

[6] R. Ohme u. P. Dolge, Angew. Chem. 77, 919 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 883 (1965); A. Heesing u. K. Hoppe, Chem. Ber. 100, 3649 (1967); A. Heesing u. H. Schulze, Angew. Chem. 79, 688 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 704 (1967).

[6a] Kürzlich gelang der Nachweis dieser Zwischenstufen: R. Ohme u. H. Preuschhof, Liebigs Ann. Chem. 721, 25 (1969).

[7] A. Heesing u. U. Wernicke, Z. Naturforsch. 20b, 1165 (1965); A. Heesing u. H. Schulze, ibid. 20b, 536 (1965); A. Heesing u. G. Maleck, Tetrahedron Letters 1967, 3851.

[8] Aus Di-tert.-butylcarbodiimid und tert.-Butylammonium-perchlorat durch Erhitzen in Äthanol erhaltenes (1) · HClO₄ (Ausb. 69–77%, Fp = 170–171 °C) wurde mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran in (1) übergeführt (Ausb. 86%, Kp = 93 bis 94 °C/11 Torr, n_D²⁰ = 1.440).

[9] Vgl. E. Schmitz u. K. Schinkowski, Chem. Ber. 97, 49 (1964), und [6a].

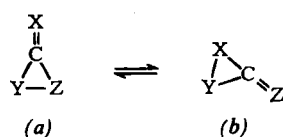
[10] D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck u. H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 36 (1967); A. Rieker u. H. Kessler, Tetrahedron 23, 3723 (1967); H. Kessler, Tetrahedron Letters 1968, 2041.

[11] N. J. Turro, P. A. Leermakers, H. R. Wilson, D. C. Neckers, G. W. Byers u. G. F. Vesley, J. Amer. chem. Soc. 87, 2613 (1965); D. C. Zecher u. R. West, ibid. 89, 153 (1967); J. P. Freeman u. W. H. Graham, ibid. 89, 1761 (1967), dort weitere Literatur.

Die reversible Valenzisomerisierung von Diaziridinimininen

Von H. Quast und Edeltraud Schmitt[*]

Die an mehreren Beispielen^[1] beobachtete reversible thermische Isomerisierung des Methylencyclopropan-Systems (1a) ⇌ (1b) wurde wegen ihrer theoretisch interessanten Diradikalzwischenstufen hinsichtlich Kinetik^[2] und Stereochemie^[3] eingehend untersucht. Eine analoge, irreversible Umlagerung in der heterocyclischen Reihe wurde als Teilschritt (2a) → (2b) der komplexen Reaktion des *cis*-3-Chlor-3-methyl-1,2-diphenylaziridins mit Kalium-tert.-butanolat



	X	Y	Z
(1)	CR ₂	CR ₂	CR ₂
(2)	CH ₂	CHC ₆ H ₅	N-C ₆ H ₅
(3)	CH ₂	CH ₂	N-C ₂ H ₅
(4)	O	CR ₂	N-R
(5)	CR ₂	CR ₂	O
(6)	O	N-C(CH ₃) ₃	N-C(CH ₃) ₃
(7)	N-C(CH ₃) ₃	N-C(CH ₃) ₃	N-C(CH ₃) ₃

in siedendem tert.-Butanol angenommen^[4], um die Bildung von Carbonylverbindungen und Isocyaniden bei der Pyrolyse von α-Lactamen (4a) zu erklären^[5]. Dagegen ließ sich eine Isomerisierung von (3a) (bei 190 °C)^[4] und (6a) (bei 175 °C)^[6] nicht beobachten. Die wiederholt diskutierte Valenzisomerisierung von Allenoxiden in Cyclopropanone, (5a) → (5b), wurde erst kürzlich gesichert^[7].

Hier wird erstmals der Nachweis eines Gleichgewichts (a) ⇌ (b) für ein Diaziridinimin erbracht^[7a]. Das Diaziridinimin (7) ist dazu allerdings nicht geeignet, da bei 150 °C im NMR-Spektrum noch keine Linienverbreiterung (Signalbreite < 1 Hz, k < 3 sec⁻¹, ΔG[‡] > 24.1 kcal/mol) auftritt und sich höhere Temperaturen wegen des thermischen Zerfalls^[8] verbieten. Um eine langsame Umlagerung nachweisen zu können, synthetisierten wir Diaziridinimine, bei denen ein Stickstoffatom anders als die beiden anderen substituiert ist.

Aus N,N'-Di-tert.-butyl-N''-methylguanidin und tert.-Butylhypochlorit erhielten wir (vgl. [8]) in 83-proz. Ausbeute eine Mischung der isomeren Diaziridinimine (8a) und (8b) im Verhältnis 3:2, aus der bei -20 °C ein Teil (8a) kristallisierte (Ausbeute 31%). Die Strukturzuordnung gelingt aufgrund der unterschiedlichen (ohne Lösungsmittel aufgenommenen) IR- und NMR-Spektren. (8a): Farblose Kristalle vom Fp = 18–19.5 °C aus n-Pentan, die laut NMR-Spektrum noch 0.3% (8b) enthalten. NMR: 1.10 (9 H, s), 1.13 (9 H, s), 3.03 (3 H, s). IR: 1810 cm⁻¹ mit Schulter bei 1835 und schwacher Vorbande bei 1925 cm⁻¹ (C=N). Bande bei 1403 cm⁻¹, aber keine Absorption bei 1070–1190 cm⁻¹ im Gegensatz zu (8b).

Wiederholte Destillation des verbleibenden Öls bei 0.2 Torr über eine 75-cm-Normag-Drehbandkolonne reicherte das Isomere (8b) auf 82% an. (8b): Farbloses Öl vom Kp = 14–15 °C/0.2 Torr. NMR: 1.09 (9 H, s), 1.24 (9 H, s), 2.76 (3 H, s) und Signale entsprechend 18% (8a). IR: 1805 cm⁻¹ mit schwachen Nebenbanden bei 1778, 1890 und 1920 cm⁻¹ (C=N). Banden bei 928, 1130 und 1158 cm⁻¹, aber keine Absorption bei 1390–1440 cm⁻¹ im Gegensatz zu (8a).

Während bei -20 °C (8a) und (8b) sich nicht verändern, erhält man bei 60–90 °C sowohl aus (8a) als auch aus (8b) eine Gleichgewichtsmischung von (8a) und (8b), deren IR- und NMR-Spektrum zeigt, daß weniger als 2% Isocyanid durch thermischen Zerfall^[8] entstanden sind. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurde an unverdünnten, entgasteten Proben NMR-spektroskopisch verfolgt.

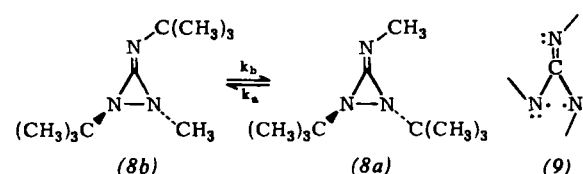


Tabelle 1. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (8b) ⇌ (8a).

Ausgangsverb.	Temp. (±0.1 °C)	K = $\frac{k_b}{k_a}$ (±0.1)	10 ⁵ · (k _a + k _b) (sec ⁻¹)
(8b)	60.0	9.75	1.335 ± 0.005
(8a)	70.0	8.35	4.65 ± 0.12
(8b)	70.0	8.35	4.685 ± 0.028
(8b)	80.0	7.85	15.08 ± 0.06
(8b)	90.0	7.20	44.03 ± 0.07

Aus Tabelle 1 erhält man ΔH = -2.3 ± 0.3 kcal/mol und ΔS = -1.1 ± 0.4 cal grad⁻¹ mol⁻¹ sowie die Aktivierungsparameter ΔH_a[‡] = 29.4 ± 0.4 kcal/mol, ΔS_a[‡] = 2.6 ± 1.2 cal grad⁻¹ mol⁻¹ und ΔH_b[‡] = 27.1 ± 0.2 kcal/mol, ΔS_b[‡] = 0.1 ± 0.5 cal grad⁻¹ mol⁻¹.

Eine mögliche Zwischenstufe der Umlagerung ist das ebene, dem Trimethylenmethan^[2,3,9] vergleichbare Molekül (9), das sich durch disrotatorische Öffnung des dreigliedrigen Rings^[10] bildet, wenn die beiden Ringsubstituenten in *trans*-Stellung^[11] stehen. Wir untersuchen zur Zeit präparative und mechanistische Konsequenzen dieser ersten reversiblen Valenzisomerisierung eines Heteroanalogon des Methylencyclopropan.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 981b]

[*] Dr. H. Quast und Edeltraud Schmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. 81, 5386 (1959); 82, 505 (1960); E. F. Ullman u. W. J. Fanshawe, ibid. 83, 2379 (1961); T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, ibid. 87, 3026 (1965); J. K. Crandall u. D. R. Pauson, ibid. 88, 4302 (1966); W. R. Dolbier jr., Tetrahedron Letters 1968, 393; T. Sanjiki, H. Kato u. M. Ohta, Chem. Commun. 1968, 496.

[2] J. P. Chesick, J. Amer. chem. Soc. 85, 2720 (1963).