

Hans Paulsen und Wilfried Greve

Hydrazin-Reaktionen, X<sup>1)</sup>

## Untersuchungen an inversionsisomeren 1-Chlor- und 1-Amino-aziridinen

### Abhängigkeit der <sup>1</sup>H—C—<sup>14</sup>N-Kopplung von der Konformation des freien Elektronenpaares

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. August 1969)

Die <sup>1</sup>H—C—<sup>14</sup>N-Kopplung ist von der Konformation des freien Elektronenpaares abhängig und besitzt im 1-Chlor-aziridin für zum freien Elektronenpaar „cis“-ständige Protonen große, für „trans“-ständige kleine Werte. Das AA'BB'-System des NMR-Spektrums von 1-Chlor-aziridin ist daher unsymmetrisch und zeigt erst beim Einstrahlen der <sup>14</sup>N-Frequenz infolge Spinentkopplung Symmetrie. 1-Amino-2-phenyl-aziridin liegt bevorzugt als das Inversionsisomere vor, in dem Phenyl- und Aminogruppe „trans“ zueinander stehen. Die Signalverschiebungen von 1-Amino- und 1-Chlor-aziridinen in Benzol werden diskutiert.

Hydrazine Reactions, X<sup>1)</sup>

Studies on Inversion-isomeric 1-Chloro- and 1-Aminoaziridines. Dependence of the <sup>1</sup>H—C—<sup>14</sup>N-Coupling on the Konformation of the free Electron Pair

The <sup>1</sup>H—C—<sup>14</sup>N coupling depends on the conformation of the nitrogen lone-pair electrons. In 1-chloroaziridine for protons „cis“ to the nitrogen lone-pair electrons great values were found and for „trans“ protons smaller ones. The AA'BB'-system in the n.m.r. spectrum of 1-chloroaziridine is unsymmetrical. Irradiating of <sup>14</sup>N frequency gives decoupling of <sup>14</sup>N from other nuclei and the spectrum becomes symmetrical. In 1-amino-2-phenylaziridine the isomer with phenyl and amino group in „trans“ position is favoured. The variation of chemical shift in benzene solution of 1-amino- and 1-chloroaziridines are discussed.

Nachdem Bottini und Roberts<sup>2)</sup> der NMR-spektroskopische Nachweis einer langsamen Stickstoffinversion an Aziridin-Derivaten gelungen ist, wird dieses Ringsystem intensiv untersucht<sup>3,4)</sup>. Für 1-Chlor-aziridine war eine besonders langsame

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: H. Paulsen und G. Steinert, Chem. Ber. 103, 475 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> A. T. Bottini und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5203 (1958).

<sup>3)</sup> A. L. Logothetis, J. org. Chemistry 29, 3049 (1964); T. J. Bardos, C. Szantay und C. K. Navada, J. Amer. chem. Soc. 87, 5796 (1965); F. A. L. Anet und J. M. Osyany, ebenda 89, 352 (1967); A. T. Bottini, R. L. van Etten und A. J. Davidson, ebenda 87, 755 (1965); R. G. Kostyanovskii, Z. E. Samojlova und I. I. Tchervin, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3025.

<sup>4)</sup> A. Veillard, J. M. Lehn und B. Munsch, Theor. chim. Acta 9, 275 (1968).

Inversionsfrequenz zu erwarten<sup>5)</sup>. Diese Voraussage wurde bestätigt, denn *Felix* und *Eschenmoser*<sup>6)</sup> sowie *Brois*<sup>7)</sup> ist die Trennung von Inversionsisomeren Derivaten des 1-Chlor-aziridins gelungen und *Kostyanovsky*<sup>8)</sup> hat optische Antipoden mit asymmetrischem Stickstoffzentrum und asymmetrischem Kohlenstoff C-2 isoliert.

Die Frequenzaufspaltung im AA'BB'-Spektrum der Methylenprotonen des 1-Chlor-aziridins ist äußerst gering und wurde daher im 20-MHz-Spektrum zunächst nicht<sup>9)</sup>, sondern erst im 60- und 100-MHz-Spektrum<sup>10)</sup> beobachtet. Wir haben eine genaue Analyse des NMR-Spektrums des 1-Chlor-aziridins (**1**) (s. Abbild.), das wir im Rahmen unserer Untersuchungen über 1-Amino-aziridine<sup>11)</sup> benötigten, durchgeführt.

Bei sehr starker Dehnung (50 Hz) des 100-MHz-Spektrums des 1-Chlor-aziridins (**1**) ergeben die vier Methylenprotonen ein vollständiges AA'BB'-System, das jedoch nicht die erwartete Symmetrie für den A- und B-Teil aufweist. Der linke A-Teil des Spektrums ist unscharf und zeigt eine starke Linienverbreiterung, während im rechten Teil des Spektrums die Einzelsignale des Multiplettsystems scharf und besser getrennt erscheinen (Abbild. oben). Wir deuteten den Befund durch die Annahme, daß eine deutliche Abhängigkeit der Größe der  $^1\text{H}-\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplung von der räumlichen Anordnung des fixierten freien Elektronenpaares am  $^{14}\text{N}$  besteht. Wenn man im 1-Chlor-aziridin die unterhalb des Ringes stehenden Protonen 2-H' und 3-H' als den bei tiefem Feld erscheinenden A-Teil ansieht, so sollte sich in dieser Anordnung, in der die Protonen „cis“ zum freien Elektronenpaar am  $^{14}\text{N}$  angeordnet sind, eine größere  $^1\text{H}-\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplung ergeben. Diese überlagert den A-Teil des Spektrums von **1**. Infolge des Quadrupolmomentes von  $^{14}\text{N}$  und der damit gegebenen Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wirkt sich die Kopplung in einer starken Linienverbreiterung des A-Teiles aus, wie es im Spektrum von **1** beobachtet wird. Die oberhalb des Ringes von **1** liegenden Protonen 2-H und 3-H, die den B-Teil des Spektrums erzeugen, befinden sich zum freien Elektronenpaar am  $^{14}\text{N}$  in einer „trans“-Anordnung. In dieser Anordnung sollte die  $^1\text{H}-\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplung klein sein und daher den B-Teil des Spektrums von **1** nur wenig beeinflussen. Eine Linienverbreiterung durch Kernquadrupolkopplung kommt daher für den B-Teil des Spektrums nicht so stark zum Tragen.

Die in der Deutung bereits vorweggenommene Zuordnung der Größe der Kopplungskonstanten zu den beiden Möglichkeiten der „cis“- und „trans“-Anordnung des freien Elektronenpaares ergibt sich aus den später zu diskutierenden Befunden der Benzolverdünnungsmethode. Die Zuordnung stimmt mit Ergebnissen überein, die

5) F. A. L. Anet, R. D. Trepka und D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. **89**, 357 (1967).

6) D. Felix und A. Eschenmoser, Angew. Chem. **80**, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 224 (1968).

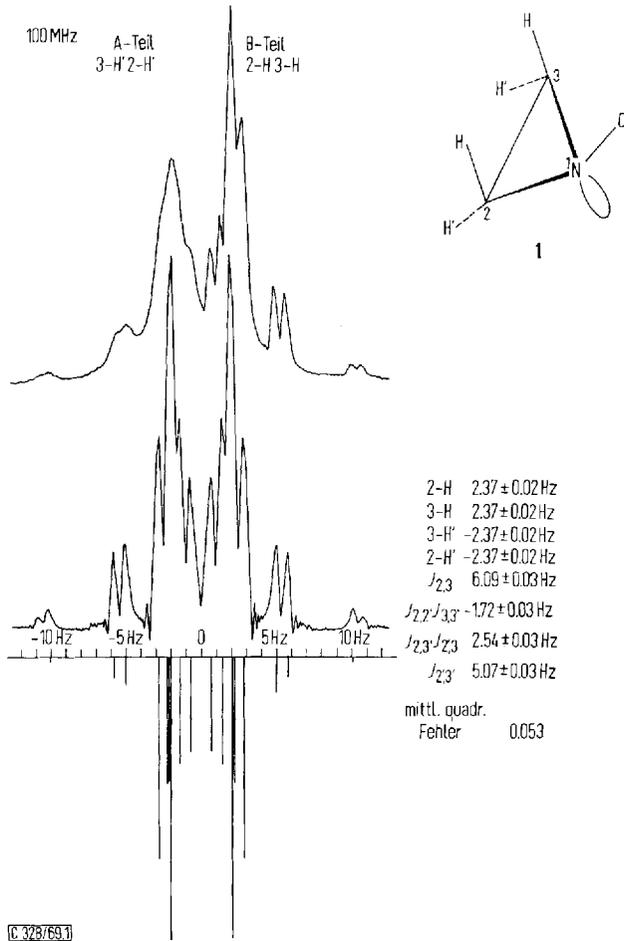
7) S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. **90**, 506, 508 (1968).

8) R. G. Kostyanovsky, Z. E. Samojlova und I. I. Tschervin, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 719.

9) V. F. Bystrov, R. G. Kostyanovsky, A. O. Panshin, A. U. Stepanyants und O. A. Iuzhakova, Opt. Spectry (USSR) **19**, 122 (1965), C. A. **63**, 14671 (1965).

10) J. M. Lehn und J. Wagner, Chem. Commun. **1968**, 148.

11) H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **102**, 820 (1969).



100 MHz-Spektrum von 1-Chlor-aziridin (1) in  $\text{CCl}_4$ .

Oben: normales Spektrum.

Mitte: entkoppeltes Spektrum.

Unten: berechnetes Spektrum.

Rechts: berechnete chemische Verschiebungen (Nullpunkt ist das Zentrum des symmetrischen  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spektrums bei  $\tau$  3.5, TMS als innerer Standard) und Kopplungskonstanten in Hz

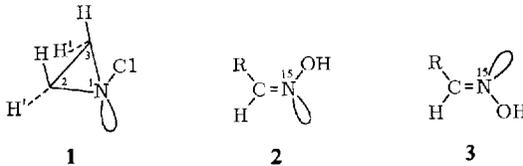
an Formaldoxim<sup>12)</sup>, *N*-Methylen-imin<sup>13)</sup> und <sup>15</sup>N-Aldoximen<sup>14)</sup> erhalten worden sind. In diesen Verbindungen ist ebenfalls das freie Elektronenpaar am Stickstoff fixiert, und es wurde für die  $^1\text{H}-\text{C}=\text{}^{14}\text{N}$ -Kopplung ein größerer Wert gefunden, wenn  $^1\text{H}$  in „*cis*“-Stellung zum freien Elektronenpaar am  $^{14}\text{N}$  steht, als bei entsprechender „*trans*“-Stellung. Für die  $^1\text{H}-\text{C}=\text{}^{15}\text{N}$ -Kopplung geben *Kintzinger* und

<sup>12)</sup> B. L. Shapiro, S. J. Ebersole und R. M. Kopchik, *J. molecular Spectroscopy* **11**, 329 (1963).

<sup>13)</sup> C. F. Chang, B. J. Fairless und M. R. Willcott, *J. molecular Spectroscopy* **22**, 112 (1967).

<sup>14)</sup> J. P. Kintzinger und J. M. Lehn, *Chem. Commun* **1967**, 660.

Lehn<sup>14)</sup> für die *anti*-Form **2** 16 Hz, für die *syn*-Form **3** 3 Hz an. Im Spektrum des 1-Methyl-aziridins wurde auch eine Linienverbreiterung des linken Teiles des Spektrums beobachtet<sup>15)</sup>.



Um die gegebene Deutung des Spektrums von **1** zu beweisen, wurde ein heteronucleares Doppelresonanzexperiment durchgeführt, bei dem die  $^1\text{H}-\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplung ausgeschaltet wird, was somit zum Verschwinden der beobachteten Linienverbreiterung führen müßte. Mit einer „double tuning“-Anordnung<sup>16)</sup> wurde die Frequenz vom  $^{14}\text{N}$  des 1-Chlor-aziridins eingestrahlt und gleichzeitig das Protonenspektrum der Verbindung beobachtet. Hierbei verschwindet in der Tat die Linienverbreiterung im A-Teil des Spektrums von **1** und die linke Liniengruppe erscheint ebenfalls scharf. Der B-Teil des Spektrums ändert sich beim Entkopplungsversuch nur wenig, was zeigt, daß die Kopplung der Protonen 2-H, 3-H mit dem Stickstoff nur klein sein sollte. Im entkoppelten Spektrum besitzt dann das AA'BB'-System, wie die Abbild. in der Mitte zeigt, die erwartete Symmetrie.

Aus dem entkoppelten Spektrum von **1** lassen sich die Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen errechnen. Die Abbild. zeigt unten die gute Übereinstimmung des berechneten<sup>17)</sup> und gemessenen Spektrums.

Bemerkenswert ist das negative Vorzeichen der Geminalkopplung  $J_{2,2'}$  bzw.  $J_{3,3'}$   $-1.72$  Hz in **1**. Für Aziridin selbst wird ein positiver Wert der Geminalkopplung  $J_{2,2'}$   $+2.0$  Hz angegeben<sup>18)</sup>. In der Mehrzahl der Verbindungen ist das Vorzeichen dieser Kopplung nicht bekannt. Für 1-Chlor-2-propyl-aziridin liegt eine Angabe vor, nach der  $J_{3,3'}$   $-3.09$  Hz ebenfalls negativ sein soll<sup>8)</sup>. Überraschend ist der starke Abfall der *trans*-Kopplung  $J_{2,3'}$  bzw.  $J_{2',3}$   $2.54$  Hz. Die entsprechenden Werte beim 1-Chlor-2-phenyl-aziridin ( $J_{2,3'}$   $6.3$  Hz<sup>19)</sup> bzw.  $5.8$  nach eigener Berechnung), 1-Chlor-2-methyl-aziridin ( $J_{2,3'}$   $5.7$  Hz)<sup>7)</sup> und Aziridin ( $J_{2,3'}$   $3.8$  Hz)<sup>18)</sup> liegen erheblich höher.

Auch an 1-Amino-aziridinen ist die Stickstoffinversion stark verlangsamt, denn Giller<sup>20)</sup> und Brois<sup>21)</sup> fanden am 1-Amino-aziridin<sup>22, 23)</sup> eine entsprechende Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen. Die NMR-Spektren der durch Nachbargruppenreaktion mit Hydrazin aus 5.6-Di-*O*-mesyl-Verbindungen von uns dargestellten 1-Amino-aziridino-Zucker<sup>11)</sup> sind für eine entsprechende Untersuchung zu kom-

<sup>15)</sup> T. Yonezawa und I. Morishina, J. molecular Spectroscopy **27**, 210 (1968).

<sup>16)</sup> W. McFairlane, Ann. Rev. NMR-Spectroscopy **1**, 135 (1968).

<sup>17)</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **41**, 3863 (1964); S. Castellano und A. A. Bothner-By, LAOCOON III, Mellon Institute, Pittsburgh 1966.

<sup>18)</sup> F. S. Mortimer, J. molecular Spectroscopy **5**, 199 (1960).

<sup>19)</sup> S. J. Brois und G. P. Beardsley, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5113.

<sup>20)</sup> S. A. Giller, A. W. Eremeev, M. J. Lidak und W. A. Pestunovic, Chimija Geterociklitscheskich Soechnenii **5**, 815 (1968).

<sup>21)</sup> S. J. Brois, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5997.

<sup>22)</sup> Aerojet-General Corp. (Erf. A. E. Graefe), Amer. Pat. 3173910, C. A. **63**, 580a (1965).

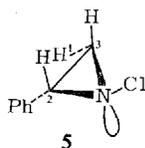
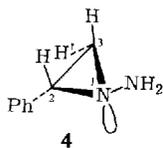
<sup>23)</sup> Fm C. Corp. (Erf. D. Horvitz), Amer. Pat. 3210396, C. A. **63**, 18030h (1965).

pliziert. Das NMR-Spektrum des 1-Amino-2-phenyl-aziridins (4), einer Verbindung, die nach gleicher Methode durch Umsetzung von Phenylglykoldimesylat mit Hydrazin gut zugänglich ist<sup>24)</sup>, liefert interessante Befunde. Sehr viel langsamer reagiert 1,1-Dimethyl-hydrazin mit Phenylglykoldimesylat zum 1-Dimethylamino-2-phenyl-aziridin. Weitere substituierte 1-Amino-aziridine sind durch Reaktion von Butandiol-(2,3)-dimesylat und Propandiol-(1,2)-dimesylat mit Hydrazin erhältlich<sup>25)</sup>. Durch Umsetzung von Glykoldimesylat mit Hydrazin gelingt es dagegen nicht, 1-Amino-aziridin zu gewinnen.

1-Amino-2-phenyl-aziridin (4) zeigt im NMR-Spektrum ein ABX-System, wobei 2-H als Quartett den X-Teil bildet. Das Spektrum bleibt im Temperaturbereich  $-70$  bis  $35^\circ$  unverändert und zeigt keine Linienverdoppelung. Da nach den Ergebnissen am 1-Amino-aziridin<sup>20,21)</sup> eine schnelle Stickstoffinversion nicht erwartet werden kann, muß man hieraus schließen, daß ein Inversionsisomeres sehr stark bevorzugt vorliegt. Es ist naheliegend, aus sterischen Gründen die Form 4, in der die 2-Phenyl- und 1-Amino-Gruppe „trans“-ständig angeordnet sind, als begünstigte Form anzusehen. Um die Frequenzverschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln zu beobachten, wurden von 4 Spektren in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen. Um jeweils die Zuordnung von 3-H und 3-H' im AB-Teil des ABX-Systems durchzuführen, war eine Berechnung der Spektren mit dem Programm LAOCOON II<sup>17)</sup> erforderlich. Die auf diesem Wege ermittelten Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für 1-Amino-2-phenyl-aziridin (4) in Hz (Nullpunkt ist das TMS-Signal; HA 100; Konzentration in jedem Lösungsmittel 7.5 Mol-%)

	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CDCl}_3$
2-H	$244.13 \pm 0.04$	$238.21 \pm 0.03$	$245.47 \pm 0.02$
3-H	$183.02 \pm 0.04$	$159.62 \pm 0.03$	$193.02 \pm 0.02$
3-H'	$176.80 \pm 0.04$	$163.10 \pm 0.03$	$196.40 \pm 0.03$
$J_{2,3}$	$7.30 \pm 0.05$	$7.28 \pm 0.04$	$7.40 \pm 0.03$
$J_{2,3'}$	$4.47 \pm 0.05$	$4.28 \pm 0.04$	$4.64 \pm 0.03$
$J_{3,3'}$	$0.02 \pm 0.05$	$0.01 \pm 0.04$	$0.69 \pm 0.03$
mittl. quadr. Fehler	0.074	0.054	0.046



Yonezawa<sup>26)</sup> hat an Iminen und 1-Alkyl-aziridinen gezeigt, daß in Benzollösung ein Abstoßungseffekt zwischen dem freien Elektronenpaar und den Benzolmolekeln besteht. Dies führt dazu, daß die Benzolmolekeln bevorzugt von der dem freien

<sup>24)</sup> D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn und A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* **51**, 1461 (1968).

<sup>25)</sup> A. Eschenmoser, persönliche Mitteilung.

<sup>26)</sup> T. Yonezawa, I. Morishima und K. Fukuta, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 2297 (1968).

Elektronenpaar gegenüberliegenden Seite an den Aziridin-Ring herantreten. Die beim Übergang vom Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  zu  $\text{C}_6\text{D}_6$  auftretende Signalverschiebung zu höherem Feld wird sich daher auf die zum freien Elektronenpaar am Aziridin-Ring „*trans*“-stehenden Protonen sehr viel stärker auswirken als auf die entsprechenden Protonen in „*cis*“-Stellung. Für 1-Methyl-aziridin wurde entsprechend für  $\Delta\nu_{\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4}$   $-13.7$  Hz (*trans*) und  $+3.9$  Hz (*cis*) bei 60 MHz gefunden<sup>26)</sup>.

1-Amino-aziridine sollten sich in Benzol wie 1-Alkyl-aziridine verhalten, d. h. Benzol sollte sich bevorzugt von der dem freien Elektronenpaar gegenüberliegenden Seite, also von der Seite der 1-Amino-Gruppe, annähern.

Karabatsos<sup>27,28)</sup> hat die von ihm beobachteten Signalverschiebungen von Phenylhydrazonen in Benzol mit der Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungskomplexes zwischen dem NH-Proton einer Aminogruppe und dem Benzol gedeutet. Die Bildung eines entsprechenden Komplexes würde die Benzolanlagerung von seiten der 1-Amino-Gruppe in **4** noch zusätzlich fördern. Wenn somit die Struktur **4** für das bevorzugte Inversionsisomere des 1-Amino-2-phenyl-aziridins richtig ist, so müßte die Frequenzverschiebung in Benzol für 3-H von **4** größer sein als für 3-H'. Die aus Tab. 1 entnommenen Differenzen für 3-H  $\Delta\nu_{\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6}$  23.40 Hz und 3-H'  $\Delta\nu_{\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6}$  13.7 Hz (beide 100 MHz) zeigen, daß dies auch der Fall ist. Eine besonders starke Verschiebung wird, wie zu erwarten, für die  $\text{NH}_2$ -Protonen gefunden:  $\text{NH}_2$   $\Delta\nu_{\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6}$  35.5 Hz. Unerwartet niedrig ist der Wert für 2-H ( $\Delta\nu_{\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6}$  5.93 Hz); dies deutet auf eine unsymmetrische Solvataion mit dem Benzol hin.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die Geminalkopplung  $J_{3,3'}$  in  $\text{CDCl}_3$  größer als in den anderen Lösungsmitteln. Der gleiche Effekt tritt beim 2-Phenyl-aziridin auf und könnte auf die von Saitô<sup>29)</sup> diskutierte Wechselwirkung von  $\text{CDCl}_3$  mit dem Aziridinstickstoff zurückgeführt werden. Auch die Erhöhung der Inversionsschwelle von 1,2,2-Trimethyl-aziridin in  $\text{CDCl}_3$  um 50%<sup>30)</sup> dürfte mit dieser Wechselwirkung im Zusammenhang stehen.

Interessant ist ein Vergleich der Signalverschiebungen von **4** mit denen von 1-Chlor-2-phenyl-aziridin<sup>19,31)</sup> (**5**) in Benzol. Diese Substanz liegt, wie sich aus dem NMR-Spektrum ergibt, gleichfalls weitgehend als *ein* Inversionsisomeres vor. Aus sterischen Gründen dürfte die Form **5** begünstigt sein. Im Lösungsmittel Benzol sollte allgemein bei *N*-Chlor-aziridinen eine Konkurrenz der Abstoßungseffekte des freien Elektronenpaares des Ringstickstoffs und der freien Elektronenpaare des Chlors eintreten, wobei in manchen Fällen beide Effekte etwa von gleicher Größenordnung sind, in anderen Fällen sogar die Abstoßungseffekte des Chlors überwiegen. Dies könnte dann bis zu umgekehrten Signalverschiebungen gegenüber den Verhältnissen bei **4** führen. Eine ähnliche Konkurrenzsituation der Benzolanlagerung liegt auch bei den Oximen vor<sup>26)</sup>.

27) G. J. Karabatsos, R. A. Taller und F. M. Vane, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2326 (1963).

28) G. J. Karabatsos und R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3624 (1963).

29) H. Saitô, K. Nukada, T. Kobayashi und K. Morita, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6605 (1967).

30) M. Jautelat und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **91**, 642 (1969).

31) K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, T. Okada und K. Kitahanoki, Tetrahedron [London] **24**, 3681 (1968).

Von **5** wurden daher NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  gemessen und mit Programm LAOCOON III<sup>17)</sup> berechnet. Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß abweichend von **4** bei **5** die Signalverschiebungen beim Übergang zu Benzol für 3-H und 3-H' etwa gleich sind: 3-H  $\Delta\nu$   $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$  24.86 Hz und 3-H'  $\Delta\nu$   $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$  23.81 Hz. Hieraus ist die Wirkung des Chloratoms zu erkennen, welches offenbar die Annäherung des

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für 1-Chlor-2-phenyl-aziridin (**5**) in Hz (Nullpunkt ist das TMS-Signal; A 60; Konzentration in jedem Lösungsmittel 7.5 Mol-%)

	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CDCl}_3$
2-H	194.90 $\pm$ 0.04	179.54 $\pm$ 0.02	200.55 $\pm$ 0.03
3-H	152.61 $\pm$ 0.04	127.75 $\pm$ 0.02	157.60 $\pm$ 0.03
3-H'	141.51 $\pm$ 0.04	117.70 $\pm$ 0.02	148.99 $\pm$ 0.03
$J_{2,3}$	7.96 $\pm$ 0.05	8.10 $\pm$ 0.03	8.10 $\pm$ 0.04
$J_{2,3'}$	5.74 $\pm$ 0.05	5.84 $\pm$ 0.03	5.98 $\pm$ 0.04
$J_{3,3'}$	2.90 $\pm$ 0.05	3.04 $\pm$ 0.03	3.19 $\pm$ 0.04
mittl. quadr. Fehler	0.070	0.033	0.053

Benzols von der dem freien Elektronenpaar des Ringstickstoffs gegenüberliegenden Seite soweit einschränkt, daß für 3-H und 3-H' sich ähnliche Verschiebungen ergeben.

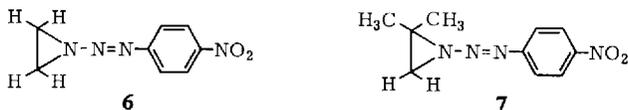
Führt man jetzt eine NMR-Messung des 1-Chlor-aziridins (**1**) in Benzol durch, so sind nun die Abstoßungseffekte des Chlors größer als die des freien Elektronenpaares des Stickstoffs. Offenbar tritt Benzol bevorzugt von der Seite des freien Elektronenpaares des Stickstoffs heran, denn der unscharfe linke A-Teil des Spektrums, der den zum Elektronenpaar *cis*-ständigen Protonen zukommt (2-H', 3-H'  $\Delta\nu$   $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$  55 Hz), wandert stärker zu hohem Feld als der scharfe B-Teil (2-H, 3-H  $\Delta\nu$   $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$  47 Hz). Dies führt dazu, daß sich beide Signalgruppen überschneiden und das Spektrum in Benzol ein umgekehrtes Aussehen erlangt. Der durch Kernquadrupol-Kopplung verbreiterte Teil des AA'BB'-Systems liegt dann auf der rechten Seite. Die in diesem Sinne gedeuteten Befunde der Benzolverdünnungsmethode stimmen mit der am Anfang gegebenen Zuordnung der Protonen von **1** zum A- und B-Teil und der sich daraus ergebenden Stereospezifität der  $^1\text{H}-\text{C}-^{14}\text{N}$ -Kopplung überein.

Von den beiden bisher in Inversionsisomere aufgetrennten 1-Chlor-aziridinen sind nur die NMR-Spektren in Benzol angegeben<sup>6,7)</sup>, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Besonders interessant dürfte das 7-Chlor-7-aza-bicyclo[4.1.0]heptan von Eschenmoser<sup>6)</sup> sein. Im Benzolspektrum liegt das Signal der Brückenkopfprotonen bei tiefem Feld, wenn diese Protonen „*trans*“ zum freien Elektronenpaar (Form A)<sup>6)</sup>, dagegen bei hohem Feld, wenn sie „*cis*“ zum freien Elektronenpaar (Form B)<sup>6)</sup> stehen. Diese Zuordnung entspricht der Zuordnung von **1** in Benzol, in dem die beschriebene Signalüberschneidung erfolgt ist. Im Tetrachlorkohlenstoffspektrum des 7-Chlor-7-aza-bicyclo[4.1.0]heptans<sup>6)</sup> sollten im Rahmen der Verschiebungen zu tiefem Feld die Brückenkopfprotonensignale beider Formen zumindest nahe zusammenrücken, evtl. sich ebenfalls überschneiden\*). Aus der hier gegebenen Zuord-

\*) *Ann. b. d. Korr.* (15. 12. 1969): Eine Überprüfung der NMR-Spektren des 7-Chlor-7-aza-bicyclo[4.1.0]heptans<sup>6)</sup> in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CCl}_4$  hat ergeben, daß die Signalverschiebungen in der Tat im gleichen Sinne wie beim 1-Chlor-aziridin erfolgen. Es wurden folgende chemische Verschiebungen für die Brückenkopfprotonen gefunden (bei 10°, TMS als innerer Standard): Isomeres A (stabiler Form)<sup>6)</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6$  2.22 ppm,  $\text{CCl}_4$  2.45 ppm,  $\Delta\nu$   $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$  14 Hz (60 MHz); Isomeres B  $\text{C}_6\text{D}_6$  2.02 ppm,  $\text{CCl}_4$  2.33 ppm,  $\Delta\nu$   $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$  19 Hz (60 MHz).

nung der Chloraziridin-Systeme läßt sich ferner die magnetische Anisotropiewirkung der Cl-N-Gruppe auf die benachbarten Methylenprotonen angeben. Es sei darauf hingewiesen, daß, wie ein Vergleich zeigt, diese Wirkung beim 1-Chlor-aziridin im Vorzeichen nicht mit der magnetischen Anisotropiewirkung der Chlorimino-Gruppe übereinstimmt, die Saitô<sup>32)</sup>, vom 2,6-N-Trichlor-*p*-benzochinonimin abgeleitet hat. Sie stimmt überein mit dem dort<sup>32)</sup> genannten „Karabatsos-Modell“<sup>27,33)</sup>.

Die Inversionsschwelle liegt beim 1-Chlor-aziridin und 1-Amino-aziridin so hoch, daß eine Koaleszenz des AA'BB'-Systems beim Erhitzen ohne Zersetzung der Substanzen nicht mehr beobachtet werden kann. Die Inversionsschwelle läßt sich beim 1-Amino-aziridin absenken, wenn das freie Elektronenpaar am Ringstickstoff teilweise durch Mesomerie beansprucht wird. Dies ist beim 1-[*p*-Nitro-benzolazo]-aziridin (**6**)<sup>34)</sup> und 1-[*p*-Nitro-benzolazo]-2,2-dimethyl-aziridin (**7**) der Fall. Beide Verbindungen weisen bei Raumtemperatur schnelle Stickstoffinversion auf. Es wurde für **6** eine Koaleszenztemp. von  $T_c -42^\circ\text{C}$  ( $\delta\nu$  18.5 Hz, 100 MHz) und für **7**  $T_c -62^\circ\text{C}$  ( $\delta\nu$  21.6 Hz, 100 MHz) gefunden, bei der die Methylenprotonen ein AA'BB'-System bilden bzw. die Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen von **7** aufspalten. Es errechnet sich für **6**  $\Delta G^\ddagger$  11.7 kcal/Mol und für **7**  $\Delta G^\ddagger$  10.6 kcal/Mol.



Herrn H. Rose danken wir für die intensive Hilfe bei den <sup>14</sup>N-Entkopplungsexperimenten.

## Beschreibung der Versuche

NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian HA 100 und A 60 gemessen, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Innerer Standard war bei allen Messungen TMS. Für die Messungen zur Benzolverdünnung wurden jeweils Konzentrationen von 7.5 Mol-% verwendet, sonst 50 mg in 0.3–0.5 ccm. Die Messung der Koaleszenztemperaturen für **6** und **7** erfolgte mit dem Gerät HA 100 in CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> (1 : 1) für **6** und in CDCl<sub>3</sub> für **7**. Die mit einer Temperatur-Kontrolleinheit der Firma Varian eingestellte Temperatur der Meßprobe wurde mit Eichsubstanzen und Eichkurven der Firma Varian bestimmt.

<sup>14</sup>N-Entkopplung: Für das Doppelresonanzexperiment wurde eine als „double tuning“ bezeichnete Schaltung verwendet<sup>16)</sup>. Zur Entkopplung muß eine hohe Energie eingestrahlt und die Messung relativ schnell durchgeführt werden. Wegen der bei der Einstrahlung auftretenden starken Erwärmung mußte zur Abkühlung der Probe nach Aufzeichnung des halben Spektrums unterbrochen werden. Die Frequenz der Einstrahlung auf <sup>14</sup>N betrug etwa 7.225 MHz, sie mußte kontinuierlich so lange variiert werden, bis am linken verbreiterten Protonensignal eine Entkopplung beobachtet werden konnte. Erst dann war die Resonanzfrequenz von <sup>14</sup>N, dessen exakte chemische Verschiebung nicht bekannt ist, getroffen worden.

<sup>32)</sup> H. Saitô und K. Nukada, *Canad. J. Chem.* **46**, 2989 (1968).

<sup>33)</sup> G. J. Karabatsos und K. L. Krumel, *Tetrahedron* [London] **23**, 1097 (1967).

<sup>34)</sup> H. W. Heine und D. A. Tomalia, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 993 (1962).

**Berechnung:** Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Hamburg durchgeführt. Für die Berechnung der Spektren wurden die Programme LAOCOON II<sup>17)</sup> und LAOCOON III<sup>17)</sup> verwendet. Beide Programme sind für den Rechner IBM 7090 geschrieben. Da hier der Rechner TR 4 Telefunken zur Verfügung stand, wurde das Programm für diesen Rechner umgeschrieben, wobei es ferner notwendig war, die Anzahl der Speicherplätze um ca. 7000 zu reduzieren. Zur Ausmessung der Spektren von 4 und 5 wurde das TMS-Signal, beim 1-Chlor-aziridin (1) das Zentrum des symmetrischen AA'BB'-Spektrums als Nullpunkt gewählt. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden in Hz angegeben. Die Linienintensitäten wurden mittels eines Planimeters bestimmt. Zur Berechnung des 1-Chlor-aziridins diente das entkoppelte Spektrum. Aus vier von links und rechts aufgenommenen Spektren wurden die Mittelwerte für Frequenzen und Intensitäten verwendet. In der Abbild., Mitte, wird ein Spektrum gezeigt, dessen rechter Teil von links nach rechts, und dessen linker Teil von rechts nach links aufgenommen wurde.

Die Lösung eines ABX-Spektrums nach 1. Ordnung liefert nicht die chemische Verschiebung der einzelnen Kerne, sondern nur  $\delta_{AB}$ . Da die genaue chemische Verschiebung bei der Untersuchung der Benzolverdünnung erforderlich war, mußten diese Spektren berechnet werden. Am Schluß der Tabellen 1 und 2 wurden die mittleren quadratischen Fehler eingefügt, die ein Maß für die Güte der Analysen sind. In einigen Spektren erscheint der mittlere quadratische Fehler höher, was auf das dichte Beieinanderliegen mehrerer, nicht einzeln auflösbarer Linien zurückzuführen ist. Beim 1-Chlor-aziridin handelt es sich um ein sehr stark koppelndes System, wobei der Wert des mittleren quadratischen Fehlers unsicher wird.

**1-Benzylidenamino-2-phenyl-aziridin:** Zu 0.5 g 1-Amino-2-phenyl-aziridin (4)<sup>24)</sup> in 15 ccm Dioxan gibt man 0.4 g frisch dest. Benzaldehyd und 70 mg Eisessig und läßt 4 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Dann wird auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, mit NaHCO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Überschüssiger Benzaldehyd wird an der Ölpumpe mit wenig Wasser zweimal abgedampft. Man erhält ein helles Öl. Ausb. 0.75 g (90%). NMR (CDCl<sub>3</sub>): =CH s  $\tau$  1.5; CH q 6.7–7.05, CH<sub>2</sub> m 7.3–7.7. Die NMR-Daten stimmen mit denen von Huisgen<sup>35)</sup> überein.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (222.3) Ber. C 81.10 H 6.32 N 12.06 Gef. C 80.41 H 6.41 N 11.52

**1-Dimethylamino-2-phenyl-aziridin:** 7.1 g Di-O-methansulfonyl-phenylglykol (Phenylglykoldimesylat)<sup>24)</sup> löst man in 50 g über KOH getrocknetem und frisch destill. 1.1-Dimethylhydrazin. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel: Benzol/Äthanol 7:5, Anfärbung mit 1% Fluoresceinnatrium in 50proz. Methanol). Nach 5 Tagen ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird in n-Pentan gegeben, das sich hierbei abscheidende Öl abgetrennt und verworfen. Aus der anderen Phase, bestehend aus n-Pentan, 1.1-Dimethylhydrazin und dem Reaktionsprodukt, werden n-Pentan und Dimethylhydrazin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe destilliert. Sdp.<sub>0.2</sub> 70°. Ausb. 640 mg (15.8%).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.20 H 8.64 N 17.30 Gef. C 73.76 H 8.72 N 17.13

**2.3-Bis-methansulfonyloxy-butan:** Zu 30 g Butandiol-(2.3) in 250 ccm wasserfreiem Pyridin gibt man bei 0° 97 g frisch dest. Methansulfonylchlorid. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 84–86°, Ausb. 45 g (63%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH m  $\tau$  5.25; OM<sub>s</sub> s 6.85; CH<sub>3</sub> d 8.45.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (246.2) Ber. C 29.30 H 5.69 S 26.00 Gef. C 29.45 H 5.56 S 25.77

<sup>35)</sup> R. Huisgen, R. Sustman und K. Bunge, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3603.

*1,2-Bis-methansulfonyloxy-propan*: Zu 37.5 g *Propandiol-(1,2)* in 200 ccm *Pyridin* tropft man bei 0° 137 g *Methansulfonylchlorid*. Nach 24 Stdn. gießt man auf Eis und filtriert den Niederschlag ab. Zum Umkristallisieren löst man in heißem Äthanol, setzt Kohle hinzu und filtriert. Es wird mit soviel Äthanol verdünnt, daß bei Raumtemp. gerade kein Öl mehr anfällt. Über Nacht kristallisiert die Dimesylverbindung. Schmp. 53–55°, Ausb. 81 g (70%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH m τ 4.8–5.2; CH<sub>2</sub> m 5.65–5.8; OMs s 6.93; CH<sub>3</sub> d 8.48–8.65.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (232.1) Ber. C 25.85 H 5.18 S 27.55 Gef. C 25.50 H 5.32 S 27.11

*Di-O-methansulfonyl-glykol*: Zu 12.4 g *Glykol* in 150 ccm *Pyridin* tropft man bei –40° in 6 Stdn. 57 g *Methansulfonylchlorid*. Nach 24 Stdn. gießt man auf Eis und filtriert den Niederschlag ab. Zum Umkristallisieren wird in heißem Äthanol gelöst, mit Kohle erhitzt und filtriert. Es wird mit soviel Äthanol verdünnt, daß bei Raumtemp. gerade kein Sirup mehr anfällt. Über Nacht kristallisieren farblose Nadeln von *Glykoldimesylat*. Schmp. 46°, Ausb. 23.7 g (54.5%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> s τ 5.5; OMs s 6.88.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (218.1) Ber. C 22.00 H 4.59 S 29.35 Gef. C 22.35 H 4.72 S 29.28

*1-[p-Nitro-benzolazo]-2,2-dimethyl-aziridin (7)*: 7 g *p-Nitro-anilin* in 17 ccm Wasser und 19 ccm konz. *Salzsäure* werden solange erhitzt, bis die Lösung klar ist. Diese Lösung wird unter kräftigem Rühren in 70 g Eis eingegossen. Beträgt die Temp. 0–5°, werden innerhalb von 2 Min. 3.6 g *NaNO<sub>2</sub>* in 30 ccm Wasser zugetropft. Unter Zugabe von 180 g Eis wird dann 15 Min. gerührt. Die erhaltene Lösung wird in eine Flasche mit 100 g Eis filtriert, 100 ccm bei 10° gesättigte Natriumacetatlösung zugegeben und anschließend 130 g *CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na · 3H<sub>2</sub>O* eingerührt, bis pH 5.6–5.9 erreicht ist. Jetzt tropft man 14.2 g *2,2-Dimethyl-aziridin* in 10 Min. zu und rührt 50 g NaCl ein. Es wird 15 Min. weitergerührt, filtriert und 5 mal mit Wasser gewaschen. Zum Umkristallisieren wird die Substanz in wenig Benzol bei 50° gelöst, filtriert und soviel Petroläther (30–60°) zugegeben, bis eine leichte Trübung auftritt. Es wird auf –60° abgekühlt, das Kühlbad entfernt und filtriert. Schmp. 64–66°, Ausb. 8 g (~18%).

NMR (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub> s τ 7.8; CH<sub>3</sub> s 8.75.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (220.2) Ber. C 54.50 H 5.46 N 25.50 Gef. C 54.44 H 5.38 N 24.81