

Helmut Quast und Edeltraud Schmitt

Die reversible Valenzisomerisierung von Diaziridiniminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 17. November 1969)

Die Synthese bisher unbekannter Diaziridinimine ermöglichte erstmals die Beobachtung einer reversiblen Valenzisomerisierung eines Heteroanalogon des Methylencyclopropan. Die strukturisomeren Diaziridinimine **20a** und **20b** lagern sich bei höherer Temperatur ineinander um. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurde von beiden Isomeren ausgehend NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Kinetik gehorcht streng dem Geschwindigkeitsgesetz für zwei entgegengesetzt verlaufende Reaktionen erster Ordnung. Aus den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bei 60 bis 90° wurden thermodynamische Daten und Aktivierungsparameter für die Valenzisomerisierung $20b \rightleftharpoons 20a$ berechnet. Als Zwischenstufe der Isomerisierung wird ein Triazaanalogon des Trimethylenmethans angenommen.

The Reversible Valence Isomerization of Diaziridine Imines

The synthesis of hitherto unknown diaziridine imines allowed the first observation of the reversible valence isomerization of a hetero methylene cyclopropane. The diaziridine imines **20a** and **20b** rearrange at elevated temperatures to give an equilibrium mixture. The rate of equilibration has been determined by n. m. r. spectroscopy starting from either isomer. The kinetics strictly obey the rate law obtained for two opposing first order reactions. From the equilibrium and rate constants of the isomerization $20b \rightleftharpoons 20a$ at 60 to 90° C the following data have been obtained: $\Delta H = -2.3 \pm 0.3$ kcal mol⁻¹, $\Delta S = -1.1 \pm 0.4$ cal degree⁻¹ mol⁻¹, and the parameters of the Eyring equation (at 75° C): $\Delta H_a^\ddagger = 29.4 \pm 0.4$ kcal mol⁻¹, $\Delta S_a^\ddagger = 2.6 \pm 1.2$ cal degree⁻¹ mol⁻¹, and $\Delta H_b^\ddagger = 27.1 \pm 0.2$ kcal mol⁻¹, $\Delta S_b^\ddagger = 0.1 \pm 0.5$ cal degree⁻¹ mol⁻¹. A triaza analogue of the trimethylene methane is assumed to be an intermediate in the valence isomerization.

Das theoretisch interessante Trimethylenmethan **1** stimulierte zahlreiche experimentelle Arbeiten, die sich mit seiner Rolle bei der Photolyse und/oder Thermolyse von 4-Methylen- Δ^1 -pyrazolinen^{1,2)}, des 3-Methylen-cyclobutanons³⁾, des 6-Methylen-1,4-dioxepan-dions-(2.3)⁴⁾ und des Trimethylenmethan-eisen-tricarbonyls⁵⁾ sowie bei

1) 1a) P. Dowd, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2587 (1966); 1b) R. J. Crawford und D. M. Cameron, ebenda **88**, 2589 (1966); A. C. Day und M. C. Whiting, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 368, J. chem. Soc. [London] C, **1966**, 464; S. D. Andrews und A. C. Day, Chem. Commun. **1966**, 667, **1967**, 902, J. chem. Soc. [London] B, **1968**, 1271.

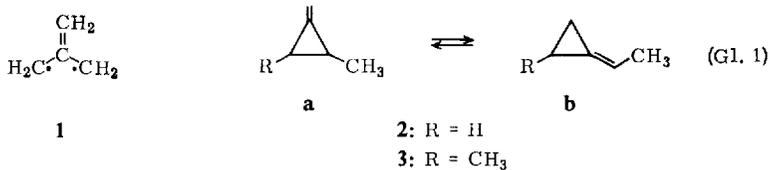
2) T. Sanjiki, H. Kato und M. Ohta, Chem. Commun. **1968**, 496; T. Sanjiki, M. Ohta und H. Kato, ebenda **1969**, 638.

3) P. Dowd und K. Sachdev, J. Amer. chem. Soc. **89**, 715 (1967); P. Dowd, A. Gold und K. Sachdev, ebenda **90**, 2715 (1968).

4) J.-P. Schürmann und F. Weiss, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 5163; F. Weiss, Angew. Chem. **81**, 191 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 218 (1969).

5) A. C. Day und J. T. Powell, Chem. Commun. **1968**, 1241.

der Enthaloogenierung von 1.3-Dihalogen-2-methylen-propanen⁶⁾ befassen. Dowd gelang der physikalische Nachweis und Strukturbeweis des Triplett-Trimethylenmethans durch EPR-Spektren bei tiefer Temperatur^{1a,3)}. Deutliche Hinweise auf die Existenz von Trimethylenmethan-Zwischenstufen lieferte aber bereits eine merkwürdige thermische Valenzisomerisierung des Methylen-cyclopropan-Gerüsts, die zuerst an den Estern der Feistschen Säure beobachtet wurde^{2,7-9)}. Chesick untersuchte die Kinetik dieser Umlagerung am Beispiel $2a \rightleftharpoons 2b$ ⁸⁾.



Durch Verfolgung der Stereochemie der Isomerisierung $3a \rightleftharpoons 3b$ konnte Gajewski jedoch zeigen, daß die beiden Mulden **a** und **b** der Potentialfläche des Methylen-cyclopropan-Systems **3** nicht nur über ein planares Trimethylenmethan miteinander verbunden sind, vielmehr einem Weg über ein orthogonales Diradikal erhebliche Bedeutung zukommt⁹⁾.

Diese Arbeiten über das Trimethylenmethan **1** und seine Derivate geben bereits einen Überblick über Methoden, die zur Erzeugung, zum Nachweis und zum Studium von Eigenschaften und chemischem Verhalten analoger Verbindungen, bisher wenig oder gar nicht bekannter Heterotrimethylenmethane, geeignet erscheinen. Eine weitere Möglichkeit bieten Abfangreaktionen dieser sehr reaktiven, kurzlebigen Moleküle, wie sie an den durch disrotatorische Ringöffnung von Cyclopropanonen entstehenden Zwischenstufen demonstriert wurden¹⁰⁾. Endziel solcher Untersuchungen muß neben der Kenntnis der Reaktionsweise die Beschreibung der Potentialfläche dieser relativ einfach gebauten Systeme sein, da damit theoretische Berechnungen und Voraussagen z. B. der EHT-¹¹⁾ oder CNDO/2-Methode^{11b)} experimentell geprüft werden können. Wir berichten hier über das erste Beispiel einer reversiblen, thermischen

6) R. G. Doerr und P. S. Skell, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3062 (1967); P. S. Skell und R. G. Doerr, ebenda **89**, 4688 (1967).

7) R. Breslow in P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Teil 1, S. 233, Interscience Publishers, New York und London 1963; H. M. Frey in V. Gold, Advances in Physical Organic Chemistry, Bd. 4, S. 148, Academic Press, London und New York 1966; J. K. Crandall und D. R. Paulson, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4302 (1966), J. org. Chemistry **33**, 991 (1968); J. K. Crandall, D. R. Paulson und C. A. Bunnell, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4217; W. R. Dolbier jr., ebenda **1968**, 393; R. Noyori, H. Takaya, Y. Nakanisi und H. Nozaki, Canad. J. Chem. **47**, 1242 (1969).

8) J. P. Chesick, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2720 (1963).

9) J. J. Gajewski, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7178 (1968).

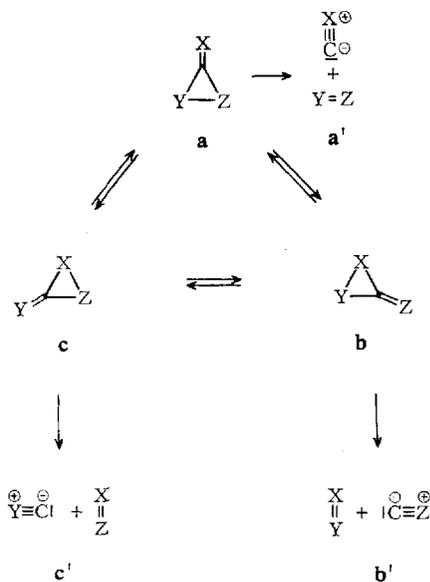
10) N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling und W. B. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2283 (1969); N. J. Turro, Accounts chem. Res. **2**, 25 (1969); J. Levisalles, E. Rose und I. Tkatchenko, Chem. Commun. **1969**, 445.

11) 11a) R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1475 (1968); 11b) T. Koenig und T. Barklow, Tetrahedron [London] **25**, 4875 (1969).

Valenzisomerisierung eines Heteromethylencyclopropans¹²⁾. Die Kinetik und die Aktivierungsparameter dieser Isomerisierung machen eine ringoffene Zwischenstufe wahrscheinlich.

Das Studium der Valenzisomerisierung von Heteromethylencyclopropanen wird durch den Umstand erschwert, daß sie in einer symmetrieerlaubten, cheletropen Reaktion¹³⁾ zerfallen können (Schema 1, z. B. $a \rightarrow a'$), was bei Methylencyclopropanen bisher noch nicht beobachtet wurde.

Schema 1



	X	Y	Z
4	O	CR ₂	N-R
5	O	CH-3,5,7-trimethyl-adamantyl-(1)	N-tBu
6	CH ₂	CH-C ₆ H ₅	N-C ₆ H ₅
7	CH ₂	CH-tBu	N-tBu
8	CH ₂	CH ₂	N-C ₂ H ₅
9	CH-tBu	CH-tBu	O
10	N-tBu	N-tBu	O
11	NH	NH	¹⁵ NH

¹²⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Quast und E. Schmitt, *Angew. Chem.* **81**, 429 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 449 (1969).

¹³⁾ Der Zerfall muß aus geometrischen Gründen disrotatorisch und damit auf dem nicht-linearen cheletropen Weg verlaufen: R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969). Wir danken Professor R. Hoffmann für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor ihrer Veröffentlichung.

Darin dürfte zum Teil die Ursache dafür zu suchen sein, daß zu Beginn der vorliegenden Untersuchung nur zwei irreversible Valenzisomerisierungen $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ eines Heteromethylencyclopropans beschrieben waren, wobei allerdings nur in einem Fall wenigstens ein Isomeres in Substanz bekannt war^{14,15}

So erhielten *Sheehan* und *Lengyel* bei der Thermolyse von α -Lactamen $\mathbf{4a}$ Carbonylverbindungen und Isocyanide $\mathbf{4b}'$, die als Produkte der Reaktionsfolge $\mathbf{4a} \rightarrow (\mathbf{4b}) \rightarrow \mathbf{4b}'$ interpretiert wurden¹⁴, im Einklang mit dem Verlauf der Epoxidierung von Keteniminen, wobei über die Zwischenstufen $\mathbf{4b}$ ebenfalls Carbonylverbindungen und Isocyanide entstehen¹⁶. *Bott* konnte an $\mathbf{5a}$ zeigen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses α -Lactamzerfalls tatsächlich die Isomerisierung $\mathbf{5a} \rightarrow \mathbf{5b}$ ist, da unabhängig erhaltenes $\mathbf{5b}$ bereits bei sehr viel tieferer Temperatur sehr rasch in Aldehyd und Isocyanid $\mathbf{5b}'$ zerfällt¹⁷.

Die Isomerisierung der Methylenaziridine $\mathbf{6a}$ ¹⁵ und $\mathbf{7a}$ ¹⁸ in die Cyclopropanimine $\mathbf{6b}$, $\mathbf{7b}$ erscheint als Teilschritt mehrstufiger Reaktionen gesichert, obschon es selbst bei 190° nicht gelang, eine entsprechende Valenzisomerisierung des einfacheren Methylenaziridins $\mathbf{8a}$ nachzuweisen¹⁵.

Erst kürzlich gelang die Isolierung des ersten Allenepoxids ($\mathbf{9a}$) und seine irreversible Umlagerung in das thermisch recht stabile 2.3-Di-tert.-butyl-cyclopropanon ($\mathbf{9b}$)¹⁹. Diese Valenzisomerisierung läuft wahrscheinlich über die gleiche Zwischenstufe, die durch disrotatorische Ringöffnung von Cyclopropanonen entsteht und auch für eine Reihe anderer Reaktionen angenommen wurde¹⁰.

Greene und *Pazos* erhielten aus tert.-Butylisocyanid und 2-Methyl-2-nitroso-propan das Diaziridinon $\mathbf{10b}$ in einer Reaktionsfolge $\mathbf{10a}' \rightarrow (\mathbf{10a}) \rightarrow \mathbf{10b}$, die offenbar eine Valenzisomerisierung gemäß Schema 1 einschließt²⁰.

Ohme und *Preuschhof* zeigten vor kurzem, daß Semicarbazid aus ¹⁵N-Hydroxy-guanidin-O-sulfonsäure zu 87.5% über das unsubstituierte Diaziridinimin $\mathbf{11a}$ und zu 12.5% nach Art eines *Hofmannschen* Säureamidabbaus gebildet wird. Außerdem beobachteten sie eine minimale, gerade noch außerhalb der Meßfehlergrenze liegende Zunahme des ¹⁵N-Gehalts in der 4-Stellung des Semicarbazids, was auf eine geringfügige Automerisierung²¹ $\mathbf{11a} \rightarrow \mathbf{11b}$ hinweist²².

***N.N'.N''*-Tri-tert.-butyl-diaziridinimin**

Keines der genannten Beispiele bringt offenbar die Voraussetzungen mit, die für eine direkte, spektroskopische Beobachtung einer reversiblen Valenzisomerisierung eines Heteromethylencyclopropan-Systems nötig sind. Wir vermuteten geeignete Systeme in der Reihe der von Dreiringen abgeleiteten Imine $\mathbf{12}$, die eine gewisse Mittelstellung zwischen den zum Teil bekannten Methyl- und Carbonylverbindungen

¹⁴ *I. Lengyel* und *J. C. Sheehan*, *Angew. Chem.* **80**, 27 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 25 (1968); *H. E. Baumgarten*, *R. D. Clark*, *L. S. Endres*, *L. D. Hagemeyer* und *V. J. Elia*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 5033; *I. Lengyel* und *D. B. Uliss*, *Chem. Commun.* **1968**, 1621; *E. R. Talaty* und *A. E. Dupuy, jr.*, ebenda **1968**, 790; *E. Breuer*, *T. Berger* und *S. Sarel*, ebenda **1968**, 1596.

¹⁵ *J. A. Deyrup* und *R. B. Greenwald*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 5091.

¹⁶ *H. Kagen* und *I. Lillien*, *J. org. Chemistry* **31**, 3728 (1966).

¹⁷ *K. Bott*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 3323.

¹⁸ *J. C. Sheehan* und *M. M. Nafissi-V.*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4596 (1969).

¹⁹ *R. L. Camp* und *F. D. Greene*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7349 (1968).

²⁰ *F. D. Greene* und *J. F. Pazos*, *J. org. Chemistry* **24**, 2269 (1969).

²¹ *A. T. Balaban* und *D. Farcasiu*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1958 (1967).

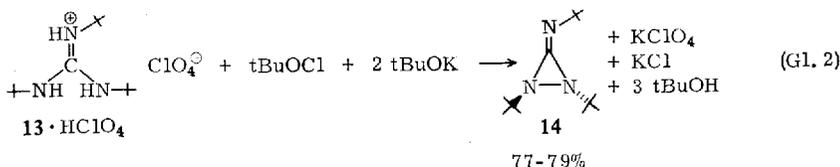
²² *R. Ohme* und *H. Preuschhof*, *Liebigs Ann. Chem.* **721**, 25 (1969); s. a. *A. Heesing*, *G. Imsieke*, *G. Maleck*, *R. Peppmüller* und *H. Schulze*, *Chem. Ber.* **103**, 539 (1970).

einnehmen und bei Verwendung sperriger Alkylgruppen als Substituenten²³⁾ hinreichend stabil sein sollten. Imine vom Typ **12** sind zwar neuerdings wiederholt als Zwischenstufen angenommen^{15, 18, 22, 24)}, bisher jedoch trotz mehrerer Versuche²⁵⁾ in keinem Fall isoliert worden.

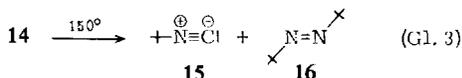


12: Y, Z = CR₂, NR

Ausgehend von 2 Mol Tri-tert.-butyl-guanidin **13** erhielten wir mit einem Mol tert.-Butylhypochlorit glatt das Diaziridinimin **14** neben einem Mol **13** · HCl.



Noch bequemer gelingt die Darstellung, wenn man Tri-tert.-butyl-guanidinium-perchlorat (**13** · HClO₄) mit tert.-Butylhypochlorit in Anwesenheit von überschüssigem Kalium-tert.-butylat behandelt²⁶⁾. **14** fällt dabei als farbloses, destillierbares Öl an. Die glatte Thermolyse von **14** in tert.-Butylisocyanid (**15**) und *trans*-2,2'-Azoisobutan (**16**) bestätigte die aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitete Kon-



stitution²⁶⁾. Die hohe Ausbeute an *trans*-2,2'-Azoisobutan (**16**) (80%)²⁷⁾ gibt einen Hinweis auf die relative Stellung der beiden tert.-Butylgruppen am Dreiring. Da der thermische Zerfall von **14** nur disrotatorisch verlaufen kann¹³⁾, müssen die beiden Ring-tert.-Butylgruppen wie im 2,3-Di-tert.-butyl-cyclopropanon (**9b**)^{23a)}, im 1,2-Di-tert.-butyl-diaziridinon (**10b**)^{23b)} und bei allen untersuchten *N,N'*-Dialkyl-diaziridinen²⁸⁾ in der sterisch sehr viel günstigeren *trans*-Stellung zueinander stehen.

²³⁾ Der stabilisierende Effekt sperriger Alkylgruppen bei Heteromethylencyclopropanen ist bekannt: ^{23a)} J. F. Pazos und F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1030 (1967); ^{23b)} F. D. Greene und J. C. Stowell, ebenda **86**, 3569 (1964); F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. org. Chemistry **34**, 2254 (1969); ^{23c)} J. K. Crandall und W. H. Machleder, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7346 (1968) und l. c. ^{14, 19)}.

²⁴⁾ D. Seyferth und R. Damrauer, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 189.

²⁵⁾ R. F. Bleiholder und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2131 (1968); J. A. Deyrup, M. M. Vestling, W. V. Hagan und H. Y. Yun, Tetrahedron [London] **25**, 1467 (1969); T. R. Oakes, H. G. David und F. J. Nagel, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4761 (1969).

²⁶⁾ H. Quast und E. Schmitt, Angew. Chem. **81**, 428 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 448 (1969). Über die Anwendungsbreite der Synthese und über Umsetzungen der sehr reaktiven Diaziridinimine soll an anderer Stelle berichtet werden.

²⁷⁾ Das thermisch sehr labile *cis*-2,2'-Azoisobutan kann nicht oder nur in untergeordnetem Maße primäres Thermolyseprodukt sein, da es bereits bei 0° mit einer Halbwertszeit von 29 Min. in Stickstoff und tert.-Butylradikale zerfällt: T. Mill und R. S. Stringham, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1853.

²⁸⁾ A. Mannschreck und W. Seitz, Angew. Chem. **81**, 224 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 212 (1969); A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann und R. Ohme, Chem. Ber. **100**, 1778 (1967).

Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit einer möglichen Valenzisomerisierung ist das NMR-Spektrum von **14** und seine Temperaturabhängigkeit. Eine in bezug auf die NMR-Zeitskala rasche Umlagerung gemäß Schema 1, die im vorliegenden Falle zu einer Automerisierung²¹⁾ entartet sein sollte, müßte zu einem NMR-Spektrum mit Signalverbreiterung, Koaleszenzphänomen und schließlich magnetischer Äquivalenz *aller* tert.-Butylsignale von **14** bei Temperaturerhöhung führen.

In verschiedenen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Chinolin, Benzotrinitril, α -Brom-naphthalin, nicht jedoch in Benzol²⁹⁾) und auch ohne Lösungsmittel (s. Tab. 1) beobachtet man bei +33° drei intensitätsgleiche Singulets, von denen

Tab. 1. NMR-Daten der Diaziridinimine **14**, **20a** und **20b**. Die Spektren wurden ohne Lösungsmittel bei 60 MHz aufgenommen und gegen TMS intern standardisiert. Zum Vergleich die Daten von Pentamethylguanidin^{30a)}

Verb.	Singulets der <i>N</i> -Alkylgruppen		Ringsubstituenten ³²⁾ δ (ppm)	$\Delta\nu^a)$ (± 0.1 Hz)	$T_c^b)$ ($\pm 1^\circ$ C)	$\Delta G_v^{\ddagger c)}$ (kcal/Mol)
	$\text{--N--R}^{31)}$ R	δ (ppm)				
14	tBu	1.25	tBu 1.09, 1.16	4.7 (10°) 7.9 (10°)	51° 52° ^{d)}	17.5 17.2
20a	CH ₃	3.03 $J_{^{13}\text{C--H}}^{135}$ Hz	tBu 1.10, 1.13	2.1 (38°)	109°	21.4
20b	tBu	1.24	tBu 1.10, CH ₃ 2.75 $J_{^{13}\text{C--H}}^{137.5}$ Hz	—	—	—
Pentamethylguanidin	CH ₃	2.93	CH ₃ 2.67, 2.77 ^{e)}	6 (33°)	78°	18.8

a) Abstand der beiden Singulets bei höherem Feld bei der angegebenen Temperatur.

b) Koaleszenztemperatur der beiden Singulets bei höherem Feld.

c) Freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur, berechnet mit $\frac{1}{k_c} = \frac{\sqrt{2}}{\pi \cdot \Delta\nu}$ und der Eyring-Gleichung.

d) Bei 100 MHz.

e) Singulets der beiden Dimethylaminogruppen in DCCl₃.

jedoch nur die beiden bei höherem Feld deutlich verbreitert sind. Aufgrund der chemischen Verschiebung ist das bei tiefstem Feld erscheinende, scharfe Signal der tert.-Butylgruppe am Iminostickstoff zuzuordnen. Die beiden anderen Singulets müssen den Ring-tert.-Butylgruppen zukommen, wobei die unterschiedliche chemische Verschiebung durch den Anisotropieeffekt der Iminogruppe³³⁾ hervorgerufen wird. Bei Temperaturerhöhung zeigen die beiden bei höherem Feld erschei-

29) In Benzol zeigt **14** zwischen -4 und +50° nur zwei scharfe Singulets (1.33, 1.17 ppm) im Verhältnis 1 : 2.

30) 30a) V. H. Bauer, W. Fulmor, G. O. Morton und S. R. Safir, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6846 (1968); 30b) F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 51 (1967); N. P. Marullo und E. H. Wagener, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2555;

30c) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron [London] **25**, 5127 (1969), ebenda im Druck und frühere Arbeiten.

31) Die tert.-Butylsingulets von R₂C=N-tBu erscheinen bei 1.05 (Aldimine^{31a,b)}) bis 1.38 ppm (Isocyanidchlorid). *N*-Methylsignale von R₂C=N-CH₃ liegen bei 2.9 bis 3.6 ppm^{30a,31c)}, 31a) R. Bonnett, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2313; 31b) J. C. Sheehan und M. M. Naffissi-V., J. Amer. chem. Soc. **91**, 1176 (1969); 31c) D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2775 (1966); G. J. Karabatsos und S. S. Lande, Tetrahedron [London] **24**, 3907 (1968).

32) *N*-tert.-Butyl-diaziridin gibt ein tert.-Butylsignal bei 0.95 ppm²⁸⁾, die entsprechenden Singulets von *N*-tert.-Butyl-aziridinonen^{14,31b)} und -diaziridinon (**10b**)^{23b)} erscheinen bei 1.2 bis 1.5 ppm. *N*-Methyl-diaziridine zeigen Singulets bei 2.3 bis 2.6 ppm²⁸⁾.

33) G. J. Karabatsos und R. A. Teller, Tetrahedron [London] **24**, 3923 (1968).

nenden Singulett stärkerer Verbreiterung und schließlich Koaleszenz. Bei 100° besteht das NMR-Spektrum nur noch aus zwei scharfen Singulett (Halbwertsbreite 0.7 Hz) im Verhältnis 1 : 2. Diese Temperaturabhängigkeit und die magnetische Äquivalenz zweier tert.-Butylgruppen bei höherer Temperatur läßt sich nur durch rasche *syn-anti*-Isomerisierung der Iminogruppe erklären, ein Phänomen, das bereits bei einer Reihe vergleichbarer Alkylimino-kohlensäure-Derivate im gleichen Temperaturbereich beobachtet worden war³⁰). Damit ist die getroffene Zuordnung der NMR-Signale gesichert.

Eine rasche Automerisierung von **14** ließ sich jedoch nicht nachweisen. Die für diesen Fall zu erwartende Verbreiterung *aller* tert.-Butyl-Signale wurde bei weiterer Temperatursteigerung nicht beobachtet: bei 150° in Chinolin betrug die Halbwertsbreite beider Singulett noch 0.7 Hz. Messungen bei höherer Temperatur ließ aber der bereits bei 150° störende Zerfall (Gl. 3) nicht zu. Somit war nur die Abschätzung eines unteren Grenzwertes ($\Delta G^+_{150^\circ} > 24$ kcal/Mol) für die Energiebarriere der (freilich noch hypothetischen) Automerisierung von **14** möglich. Dieser wichtige Befund zeigte, daß unter normalen Temperaturbedingungen Strukturisomere von Diaziridinimin, z. B. mit verschiedenen Alkylsubstituenten, in reiner Form isolierbar sein müssen³⁴).

Strukturisomere Diaziridinimine

Um eine langsame Valenzisomerisierung nachweisen zu können, wurden Diaziridinimine benötigt, bei denen ein bestimmtes Stickstoffatom markiert war. Da eine eindeutige Synthese eines solchen Diaziridinimins bisher noch nicht verwirklicht wurde, schied Isotopenmarkierung eines Stickstoffatoms von vornherein aus. Somit verblieb nur die Markierung eines Stickstoffatoms in **14** durch einen von tert.-Butyl verschiedenen Substituenten, der so gewählt werden mußte, daß einmal der Charakter des Diaziridinimins nicht zu sehr gegenüber **14** verändert wurde, andererseits eine präparative Trennung des bei der Synthese aus einem Guanidin zu erwartenden Isomerengemischs experimentell noch möglich erschien. Die Untersuchung von Methyl-di-tert.-butyl-diaziridinimin (**20**) war folglich das Nächstliegende.

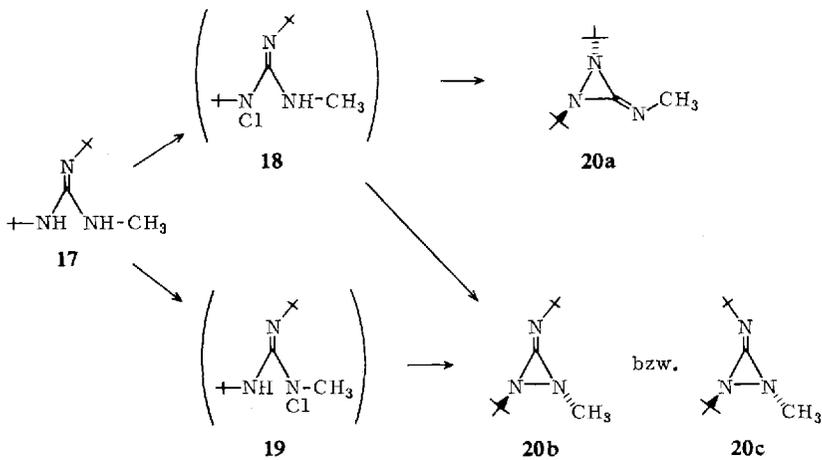
Ohne Berücksichtigung sterischer Effekte³⁵) aufgrund der unterschiedlichen Raumerfüllung von Methyl- und tert.-Butylgruppe erwartet man beim Ringschluß des *N*-Methyl-*N'*.*N''*-di-tert.-butyl-guanidins (**17**) zu einem Diaziridinimin aus rein statistischen Gründen ein Gemisch der Isomeren **20a** und **20b, c** im Verhältnis 1 : 2 (Schema 2). In Anbetracht der beiden theoretisch möglichen Anordnungen der Ringsubstituenten in *cis*- und *trans*-Stellung sind insgesamt 6 Isomere denkbar.

Tatsächlich entstand aber aus zwei Mol **17** und einem Mol tert.-Butylhypochlorit in *n*-Pentan in 83proz. Ausbeute eine Mischung von nur *zwei* Isomeren **A** und **B** in ungefähr gleicher Menge. Daraus ließ sich **A** durch Kristallisation bei -20° in reiner Form erhalten und **B** durch Fraktionierung über eine Drehbandkolonne bei Raumtemperatur auf 80–90% anreichern. Die Art der Darstellung, Elementaranalyse, das

³⁴) Vgl. *H. Eyring*, *J. chem. Physics* **3**, 107 (1935) und z. B. *l. c.*²⁸).

³⁵) Vgl. die sterischen Effekte bei der Diaziridinbildung: *E. Schmitz*, „Dreiringe mit zwei Heteroatomen“, Springer-Verlag, Berlin 1967.

Schema 2



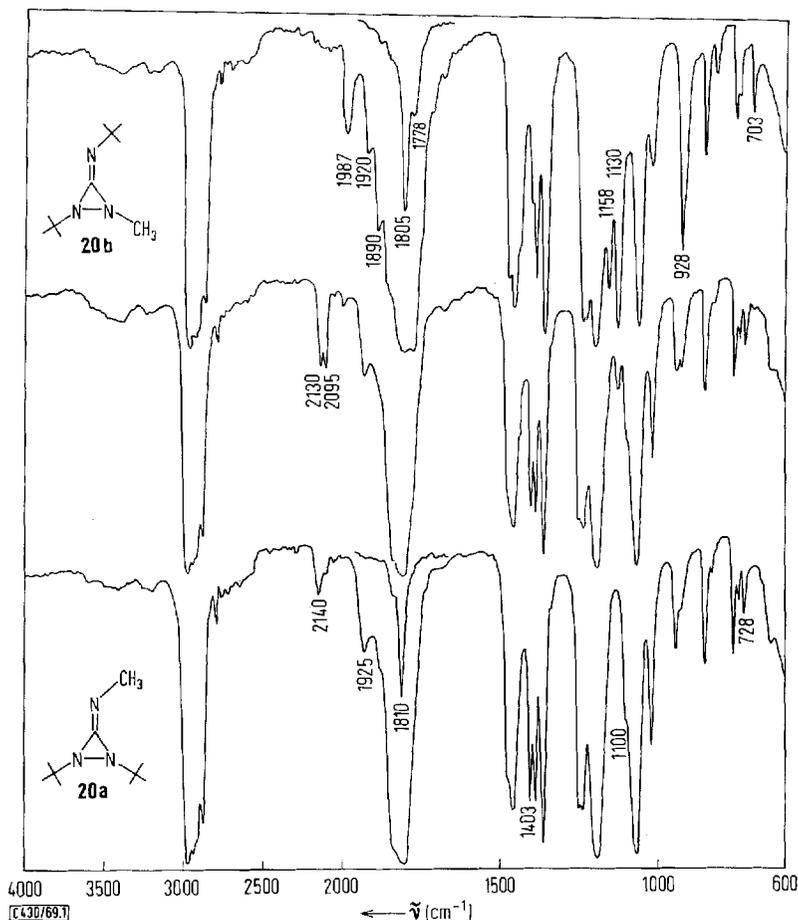
Fehlen von N—H-Banden und die extrem hohe C=N-Frequenz in den IR-Spektren, die sich deutlich unterscheiden (s. Abbild. 1), sichern für beide Isomere die Diaziridinimin-Struktur. **A** und **B** bleiben bei Raumtemperatur längere Zeit, bei -20° über ein halbes Jahr unverändert. Das zeigt bereits, daß sie durch eine hohe Energiebarriere getrennt sein müssen³⁴.

Die Strukturzuordnung für die Isomeren **A** und **B** gelingt mit Hilfe ihrer NMR-Spektren und deren Temperaturabhängigkeit (Tab. 1, Abbild. 2). **A** zeigt wie **14** ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum. Sein im Erwartungsbereich für *N*-Methylimine³¹ liegendes Methylsingulett bleibt im untersuchten Temperaturbereich (bis 140°) scharf. Die tert.-Butylsignale dagegen zeigen ab 90° Linienverbreiterung, bei 109° Koaleszenz. Bei 140° findet man für *beide* tert.-Butylgruppen nur *ein* Singulett (Halbwertsbreite 0,7 Hz)³⁶. Diese Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums, die zu magnetischer Äquivalenz der tert.-Butylgruppen führt, während das Methylsignal unbeeinflusst bleibt, ist nur mit der Struktur **20a** zu vereinbaren. Wie im Falle der Tri-tert.-butylverbindung **14** kann die bei höherer Temperatur NMR-spektroskopisch gefundene größere Symmetrie des Moleküls nur durch rasche *syn-anti*-Isomerisierung der Iminogruppe³⁰ von **20a** zustande kommen³⁷. Damit ist die bereits aufgrund der chemischen Verschiebungen anzunehmende Struktur **20a**³⁸ für **A** gesichert.

³⁶) Oberhalb 100° tritt im Verlauf der Messung bereits Isomerisierung zu **20b** ein. Die Konzentration an **20b** bleibt jedoch so klein, daß keine Beeinträchtigung der Aussage erfolgt.

³⁷) Die im Vergleich zu **20a** größere Geschwindigkeit der *syn-anti*-Isomerisierung von **14** wird durch sterische Effekte verursacht^{30c}.

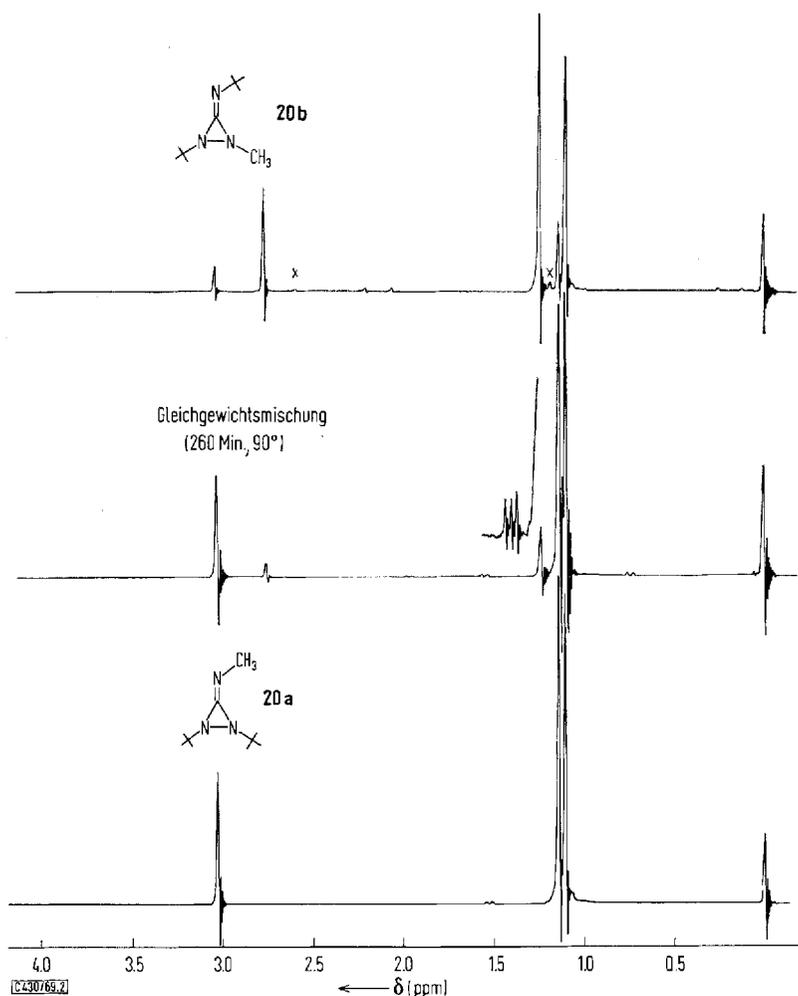
³⁸) NMR-Spektroskopisch läßt sich nicht zwischen der *trans*- und der (äußerst unwahrscheinlichen, s. S. 1238) *cis*-Anordnung der Ringsubstituenten unterscheiden. Die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse bleibt aber davon ebenso wie von der Chiralität der Diaziridinimine unberührt.



Abbild. 1. Ohne Lösungsmittel in 0.025 mm Schichtdicke bzw. kapillarer Schicht aufgenommene IR-Spektren von **20a** (unteres Spektrum), **20b** + **20a** (82 : 18, oberes Spektrum) und der nach 40 Stdn. bei 70° erhaltenen Gleichgewichtsmischung aus **20a** und **20b** (Mitte). Die Wellenzahlen charakteristischer Banden sind angegeben. Ordinate: % Durchlässigkeit

Die chemischen Verschiebungen der Signale im NMR-Spektrum des Isomeren **B** sprechen für die Anwesenheit einer tert.-Butyliminogruppe und die Verknüpfung einer tert.-Butyl- und einer Methylgruppe mit dem Dreiring^{31,32}), also für eine der noch verbleibenden Möglichkeiten **20b** bzw. **20c**³⁸). Diese Zuordnung läßt sich durch einen Vergleich mit literaturbekannten Alkyliminen stützen, der außerdem eine Entscheidung zugunsten des sterisch günstigeren **20b** nahelegt. Die Tatsache, daß *nur eines* von zwei möglichen *syn-anti*-Isomeren beobachtet wird, findet man bei zahlreichen Alkyliminen: nur wenn die Reste am Kohlenstoffatom der Iminogruppe von gleicher oder ähnlicher Größe sind, läßt sich *syn-anti*-Isomerie und eine dadurch hervorgerufene Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums beobachten. Bei stärkeren Unterschieden in der Raumerfüllung ist nur das sterisch günstigere

Isomere NMR-spektroskopisch nachweisbar^{30,31c,39}). In Übereinstimmung mit diesen Befunden zeigt das NMR-Spektrum des Isomeren **B** im untersuchten Temperaturbereich (bis 110°⁴⁰) *keine* Linienverbreiterung. Aus diesen Gründen ordnen wir **B** die Konstitution **20b** zu.



Abbild. 2. Ohne Lösungsmittel aufgenommene NMR-Spektren von **20a** (unteres Spektrum), **20b** + **20a** (82 : 18, oberes Spektrum) und der nach 260 Min. bei 90° erhaltenen Gleichgewichtsmischung aus **20a** und **20b** (Mitte) bei 33°. x unbekannte Verunreinigung evtl. **20c**. Im Spektrum der Gleichgewichtsmischung taucht erst bei 40fach erhöhter Verstärkung das charakteristische Triplet des tert.-Butylisocyanids bei 1.40 ppm⁴³) auf

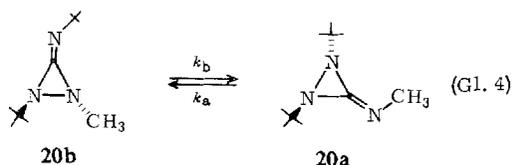
³⁹) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967); L. Cavalli und P. Piccardi, Chem. Commun. **1969**, 1132.

⁴⁰) Infolge der eintretenden Isomerisierung **20b** → **20a** (s. unten) wird bei 110° das tert.-Butylsingulett bei 1.10 ppm von den koaleszierenden tert.-Butylsignalen von **20a** überlagert.

Daß die Verbindungen **A** und **B** Strukturisomere und keine *syn-anti*-Isomere oder Inversionsisomere mit verschiedener Stellung der Ringsubstituenten sind, wird noch unterstrichen durch den Unterschied in den ^{13}C -H-Kopplungskonstanten der *N*-Methylgruppen von **A** und **B** (Tab. 1), die bekanntlich vom Bindungszustand des Stickstoffs abhängen⁴¹⁾.

Valenzisomerisierung der strukturisomeren Diaziridinimine **20**

Während **20a** und **20b** bei tiefer Temperatur unverändert bleiben, lagern sie sich ab etwa 40 bis 50° mit meßbarer Geschwindigkeit ineinander um. Sowohl aus **20a** als auch aus **20b** erhält man so Gleichgewichtsmischungen, die bei gegebener Umlagerungstemperatur identische IR- und NMR-Spektren besitzen. Die Isomerisierung muß somit reversibel sein. In den Gleichgewichtsmischungen überwiegt **20a** deutlich, das folglich thermodynamisch stabiler ist. Thermischer Zerfall in Isocyanid und Azoverbindung findet nur in sehr untergeordnetem Maße statt, wie an der schwachen Bande des tert.-Butylisocyanids im IR-Spektrum bei 2130/cm⁴²⁾ (Abbild. 1) und seinem Triplett bei 1,40 ppm⁴³⁾ im NMR-Spektrum der Gleichgewichtsmischung (Abbild. 2) zu erkennen ist. Mit dem Nachweis der reversiblen Umlagerung der strukturisomeren Diaziridinimine **20** dürfte gleichzeitig die Frage der Automerisierung²¹⁾ des Tri-tert.-butyl-diaziridinimins **14** indirekt beantwortet sein.



Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts (Gl. 4) ließ sich bequem NMR-spektroskopisch verfolgen. Dazu wurden entgaste getrennte Proben von **20a** und **20b** ohne Lösungsmittel gleichzeitig in einem Thermostaten erhitzt, in bestimmten Zeitabständen nach raschem Abkühlen das NMR-Spektrum bei ca. 33° aufgenommen und durch Integration über die Methylsignale der Molenbruch des entstehenden Isomeren ermittelt. Nach dem Geschwindigkeitsgesetz für zwei entgegengesetzt verlaufende Reaktionen nach erster Ordnung wurden ausgezeichnete Regressionsgeraden erhalten. Abbild. 3 veranschaulicht den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei 70° und zeigt die Übereinstimmung zwischen den berechneten Kurven und den experimentellen Meßpunkten.

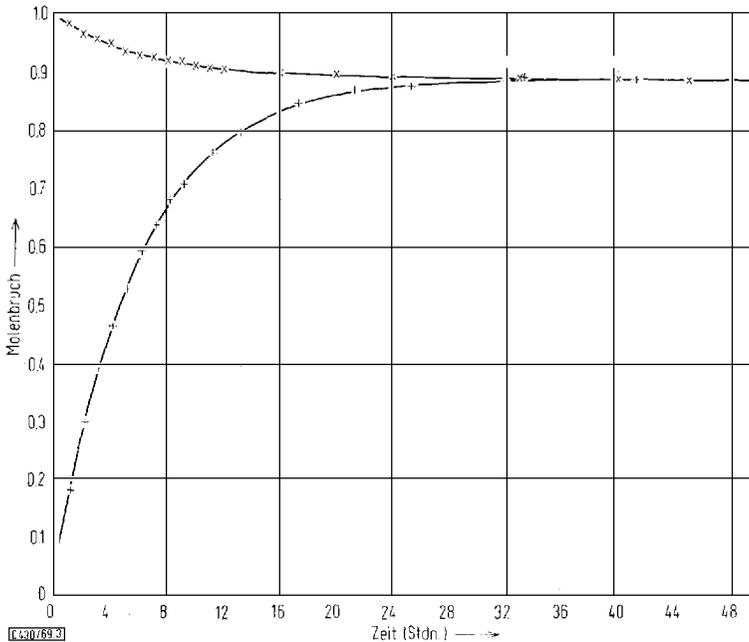
Die Geschwindigkeitskonstanten sind wegen der wesentlich größeren Konzentrationsänderungen genauer, wenn die Gleichgewichtseinstellung von dem instabileren Isomeren **20b** aus verfolgt wurde. Daher wurde nur in einem Fall (bei 70°) die Geschwindigkeit der Isomerisierung ausgehend von **20a** gemessen, bei allen anderen

⁴¹⁾ P. Haake, W. B. Miller und D. A. Tyssee, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3577 (1964).

⁴²⁾ I. Ugi und R. Meyr, Chem. Ber. **93**, 239 (1960); J. Casanova, jr., N. D. Werner und R. E. Schuster, J. org. Chemistry **31**, 3473 (1966). Die Herkunft der Bande bei 2095/cm ist unklar.

⁴³⁾ I. D. Kuntz, jr., P. von R. Schleyer und A. Allerhand, J. chem. Physics **35**, 1533 (1961).

Temperaturen wurde **20a** nur zur Kontrolle der Gleichgewichtskonstanten verwendet. Die Übereinstimmung der bei 70° unabhängig erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist sehr gut (Tab. 2).



Abbild. 3. Computer-Zeichnung der berechneten Molenbruch/Zeit-Kurven und der experimentell bestimmten Meßpunkte für die Gleichgewichtseinstellung ausgehend von **20a** und **20b** bei 70°. Abszisse: Zeit in Std., Ordinate: Molenbruch von **20a**. Die Kurven wurden mit $k_a + k_b = 4.685 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ und $K = 8.35$ auf einer Electrologica EL-x8 berechnet und von einem Calcomp-Plotter 563 gezeichnet

Tab. 2. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung **20b** \rightleftharpoons **20a**

Ausgangs- verb.	Temp. ($\pm 0.1^\circ \text{ C}$)	$K = \frac{k_b}{k_a}$ (± 0.1)	$10^5 \cdot (k_a + k_b)$ (sec^{-1})	r_a
20b	60.0°	9.75	1.335 \pm 0.005	0.9999
20a	70.0°	8.35	4.65 \pm 0.12	0.9963
20b	70.0°	8.35	4.685 \pm 0.028	0.9998
20b	80.0°	7.85	15.08 \pm 0.06	0.9999
20b	90.0°	7.20	44.03 \pm 0.07	1.000

a) Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt $\Delta H = -2.3 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = -1.1 \pm 0.4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$ (Korrelationskoeffizient 0.984). Die aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 60 bis 90° erhaltenen Aktivierungsparameter der Isomerisierung sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Die Aktivierungsparameter der Diaziridinimin-Valenzisomerisierung erlauben einen Vergleich mit den Daten analoger Umlagerungen, die allerdings nur im Falle der Methylencyclopropane **28**) genau bestimmt sind. Die Kinetik nach erster Ordnung

Tab. 3. Aus den Werten von Tab. 2 errechnete Parameter der Arrhenius- und der Eyring-Gleichung für die Isomerisierung **20b** \rightleftharpoons **20a** und Aktivierungsparameter analoger Valenzisomerisierungen

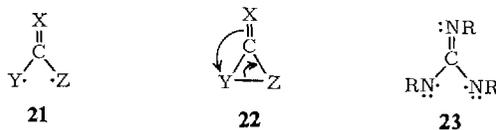
Isomerisierung	E_a (kcal/Mol)	$\log A$	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (cal Mol ⁻¹ Grad ⁻¹)	$r^{a)}$
20b \rightleftharpoons 20a					
$k_a \vdash k_b$	28.0 \pm 0.2	13.52 \pm 0.11	27.3 \pm 0.2	1.0 \pm 0.5	1.000
k_a	30.1 \pm 0.4	13.87 \pm 0.26	29.4 \pm 0.4	2.6 \pm 1.2	0.9998
k_b	27.8 \pm 0.2	13.31 \pm 0.11	27.1 \pm 0.2	0.1 \pm 0.5	1.000
2a \rightleftharpoons 2b ^{b)}	40.4 \pm 0.6	14.26	39.4 \pm 0.6	4	
5a \rightarrow 5b			29 ^{b)}	- 5 ^{b)}	
9a \rightarrow 9b			29.5 \pm 2 ^{c)}		

a) Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden.

b) Aus den Halbwertszeiten des thermischen Zerfalls von **5a** bei 140 und 150^o17) berechnet.

c) Unter der Annahme von $\Delta S^\ddagger = 0 \pm 5$ cal Mol⁻¹ Grad⁻¹ aus der Halbwertszeit von **9a** bei 100^o19) abgeschätzt.

und die kleinen Aktivierungsentropien sind gut zu vereinbaren mit kurzlebigen, sehr reaktiven Zwischenstufen **21**, wenn man nicht eine direkte Isomerisierung (im Sinne einer synchronen Bindungsverschiebung wie in **22** angedeutet) über einen schon aus geometrischen Gründen sehr unwahrscheinlichen Übergangszustand annehmen will. Es fällt auf, daß die Ringöffnungen des α -Lactams **5a**, des Allenepoxids **9a** und der Diaziridinimine **20** praktisch die gleiche Aktivierungsenthalpie erfordern, die um 10 kcal kleiner ist als bei den thermisch viel stabileren Methylencyclopropanen **2** (Tab. 3). Die unterschiedlichen Dissoziationsenergien der Y-Z-Bindung⁴⁴⁾ spielen offenbar für die Höhe der Aktivierungsschwelle der Ringsprengung bei **5a**, **9a** und



X, Y, Z vgl. Schema 1

20 keine Rolle. Sehr wahrscheinlich profitiert der Übergangszustand der Ringöffnung bereits stark von einer beträchtlichen Delokalisierungsenergie der Zwischenstufen **21**. Die Natur dieser Moleküle (Geometrie, Spinzustand, Reaktivität), die bei weitgehender Planarität als Heteroanaloga des Trimethylenmethans aufzufassen sind, wirft eine Reihe von Fragen auf, die bisher nur⁴⁵⁾ für die durch disrotatorische Ringöffnung von Cyclopropanonen entstehenden Verbindungen einer Lösung nähergebracht wurden^{10, 11)}. Entsprechende Untersuchungen über die vermutete Zwischenstufe der Diaziridinimin-Valenzisomerisierung, das hypothetische „Trisiminomethan“ **23**, sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Herrn Professor Dr. S. Hünig danken wir herzlich für sein freundliches Interesse und die vielseitige Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ferner den Herren Drs. H. G. Kuball und D. Scheutzwow für die Bereitstellung von Computerprogrammen.

⁴⁴⁾ J. A. Kerr, Chem. Reviews **66**, 465 (1966).

⁴⁵⁾ Weder mit dem Methylenziridin **8a**⁴⁶⁾ noch mit dem Diaziridinon **10b**^{23b)} ließen sich z. B. Cycloadditionen wie bei Cyclopropanonen verwirklichen.

⁴⁶⁾ R. C. Cookson, B. Halton, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, J. chem. Soc. [London] C, **1967**, 928.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi unter Verwendung eines geeichten Anschütz-Thermometers bestimmt und sind unkorrigiert. UV-Spektren wurden mit dem Cary 14, IR-Spektren mit dem Beckman IR 10 (Eichung mit Polystyrol) und NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (ca. 33°, Standard internes TMS, Angaben in δ (ppm)) aufgenommen. NMR-Spektren bei höherer Temperatur wurden mit dem Varian A 60 und dem Varian HA 100 gemessen⁴⁷⁾. Die meisten IR-Spektren von Ölen und niedrigschmelzenden Substanzen wurden in 0.025 mm Schichtdicke und in kapillarer Schicht ohne Verwendung von Lösungsmitteln gemessen. Basenäquivalentgewichte wurden durch Titration mit 0.1 *m* HClO₄ in Eisessig⁴⁸⁾ bestimmt.

Reagentien

Käuflicher, nachgereinigter Stickstoff wurde über P₂O₅ getrocknet. *n*-Pentan wurde über NaH aufbewahrt. *tert*-Butylalkohol wurde unter N₂ über Calciumhydrid, Dioxan über Natrium, Tetrahydrofuran über LiAlH₄, Chinolin, Benzonitril und α -Brom-naphthalin i. Vak. frisch destilliert. Es wurde analysenreiner Tetrachlorkohlenstoff verwendet. *tert*-Butylamin wurde über eine 70-cm-Kolonnen mit V 2 A-Maschendrahtfraktionen fraktioniert, Sdp. 43.6–43.7°.

Methylammoniumperchlorat: Aus 100 g wäbr. 35proz. *Methylamin*-Lösung (1.1 Mol) durch langsame Zugabe von 155 ccm (1.4 Mol) 60proz. *Perchlorsäure* unter Eiskühlung. Nach Einengen i. Vak., Ätherzusatz und Umkristallisieren aus Äthanol 99.1 g (69%) farblose Kristalle⁴⁹⁾.

tert-Butylammoniumperchlorat: 73.2 g (1.0 Mol) *tert*-Butylamin in 100 ccm *n*-Butanol wurden unter Eiskühlung langsam mit 120 ccm 60proz. *Perchlorsäure* versetzt. Es wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand zweimal in *n*-Butanol gelöst und erneut eingedampft und mit Äther versetzt: 132 g (76%). Farblose Prismen vom Schmp. 138–139° aus Äthylchlorid/Acetonitril.

NMR (DMSO-*d*₆): 1.18 (s, 9H); 7.72 (breites s, 3H).

C₄H₁₂N]ClO₄ (173.6) Ber. Cl 20.42 N 8.07 Gef. Cl 20.46 N 8.07

N-Methyl-*N'*,*N''*-*di*-*tert*-butyl-guanidinium-perchlorat (17 · HClO₄): 49.4 g (0.32 Mol) *Di*-*tert*-butyl-carbodiimid⁵⁰⁾ und 62.5 g (0.43 Mol) *Methylammoniumperchlorat* wurden in 150 ccm Äthanol 23 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 0° wurden 90.1 g (99%) vom Schmp. 167–171° erhalten. Aus Äthanol 83.0 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 173 bis 174°.

IR (Nujol): 3405, 3370 (NH), 1608 (C=N), 1075/cm (ClO₄).

NMR (DMSO-*d*₆): 1.37 (s, 18H), 2.88 (d, *J* = 4.7 Hz, 3H), 6.25 (s, 2H), 6.68 (q, *J* = 4.7 Hz, 1H).

C₁₀H₂₄N₃]ClO₄ (285.8) Ber. Cl 12.41 N 14.70 Gef. Cl 12.23 N 14.70

N-Methyl-*N'*,*N''*-*di*-*tert*-butyl-guanidin (17): 83.0 g (0.29 Mol) feingepulvertes und scharf getrocknetes 17 · HClO₄ wurden vorsichtig in eine Suspension von ca. 16 g (0.67 Mol) *Natriumhydrid* in 500 ccm Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eingetragen. Nach Rühren über Nacht wurde i. Vak. eingedampft, in Pentan aufgenommen,

⁴⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. H. J. Friedrich, Farbwerke Hoechst, für die Aufnahme dieser Spektren.

⁴⁸⁾ P. C. Markunas und J. A. Riddick, *Analytic. Chem.* **23**, 337 (1951).

⁴⁹⁾ K. A. Hofmann, K. Höbold und F. Quoos, *Liebigs Ann. Chem.* **386**, 304 (1912). Bei einer ähnlichen Darstellung von Methylammoniumperchlorat fand eine Explosion statt: F. Kasper, *Z. Chem.* **9**, 343 (1969).

⁵⁰⁾ E. Schmidt und M. Seefelder, *Liebigs Ann. Chem.* **571**, 83 (1951).

unter Stickstoff filtriert, die Pentanlösung i. Vak. eingedampft und über eine 20-cm-Vigreuxkolumne destilliert. Ausb. 50.2 g (93%) farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 81.3–81.5°.

IR (ohne Lösungsmittel): 3445 (NH), 1650/cm (C=N).

NMR (CCl₄): 1.28 (s, 18H), 2.71 (s, 3H), 3.16 (breites s, 2H).

C₁₀H₂₃N₃ (185.3) Ber. C 64.81 H 12.51 N 22.67

Gef. C 64.92 H 12.26 N 22.55 Äquiv.-Gew. 186.5, 186.8

N.N'.N''-Tri-tert.-butyl-guanidinium-perchlorat (13·HClO₄): 33.8 g (0.22 Mol) *Di-tert.-butyl-carbodiimid*⁵⁰ und 57.2 g (0.33 Mol) *tert.-Butylammoniumperchlorat* wurden in 100 ccm Äthanol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde mit 100 ccm 2*n* NaClO₄ versetzt, abgesaugt, mit 2*n* NaClO₄ und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus 80 ccm Chloroform unter Zusatz von 40 ccm Äther wurden 46.2 g (64%) vom Schmp. 166–168° (Zers.) erhalten. Aus Chloroform/Äther oder viel Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 170–171° (Zers.).

IR (DCCl₃): 3450 (scharf), 3365 (breit) (NH), 1608 (C=N), 1090/cm (ClO₄).

NMR (DCCl₃): 1.52 (s, 27H), 5.13 (breites s, 3H).

C₁₃H₃₀N₃]ClO₄ (327.9) Ber. Cl 10.81 N 12.82 Gef. Cl 10.76 N 12.96

N.N'.N''-Tri-tert.-butyl-guanidin (13): Analog 17 aus 13·HClO₄ mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran. Ausb. 86–90% farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 95–96°. *n*_D²⁰ 1.440.

IR (ohne Lösungsmittel): 3465 (NH), 1645/cm (C=N).

NMR (CCl₄): 1.25 (s, 27H), 3.10 (breites s, 2H).

C₁₃H₂₉N₃ (227.4) Ber. C 68.67 H 12.86 N 18.48

Gef. C 68.52 H 12.70 N 18.55 Äquiv.-Gew. 227.0, 226.7

tert.-Butyl-[1.2-di-tert.-butyl-diaziridinyliden-(3)]-amin (14)

a) Unter Stickstoff wurden 22.7 g (0.10 Mol) 13 in ca. 150 ccm *n*-Pentan bei –30° mit 5.43 g (50 mMol) *tert.-Butylhypochlorit* versetzt und 5 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt, wobei die Badtemperatur auf +12° kam. Das ausgefallene 13·HCl wurde unter Stickstoff abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen. Ausb. 11.9 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. >250° (sublimiert).

C₁₃H₃₀N₃]Cl (263.9) Ber. Cl 13.44 Gef. Cl 13.49

Die Pentanlösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand im Ölpumpenvak. über eine 20-cm-Vigreuxkolumne destilliert: Ausb. 9.2 g (82%) farbloses Öl, laut Sdp., IR- und NMR-Spektrum identisch mit nach b) erhaltenem 14.

b) In eine Lösung von 4.1 g (105 mMol) Kalium in ca. 125 ccm *tert.-Butylalkohol* wurden unter Stickstoff 11.5 g (35 mMol) feingepulvertes und scharf getrocknetes 13·HClO₄ eingetragen, 0.5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, ca. 125 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und in einem Bad von –30° abgekühlt. Danach wurden 7.60 g (70 mMol) *tert.-Butylhypochlorit* zugesetzt und 4–4.5 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt, wobei die Badtemperatur auf –5° kam. Nach Zugabe von 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde viermal mit je 150 ccm Eiswasser gewaschen, durch eine kurze Säule mit Kaliumcarbonat filtriert, i. Vak. eingedampft und über eine 20-cm-Vigreuxkolumne fraktioniert. Ausb. 6.07–6.24 g (77–79%) farbloses Öl vom Sdp._{0.005} 29–31°.

IR (CCl₄): 1790/cm (C=N).

UV (*n*-Hexan): Nur Endabsorption mit schwach ausgeprägter Schulter bei 226 nm (log ε 2.95).

NMR (CCl₄, 10°): 1.09 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 1.25 (s, 9H).

C₁₃H₂₇N₃ (225.4) Ber. C 69.28 H 12.08 N 18.64

Gef. C 69.46 H 11.94 N 18.35 Mol.-Gew. 229 (osmometr. in Benzol)

Methyl-[1.2-di-tert.-butyl-diaziridinyliden-(3)]-amin (20a) und *tert.-Butyl-[1-methyl-2-tert.-butyl-diaziridinyliden-(3)]-amin (20b)*: Unter Stickstoff und Eiskühlung wurden 29.40 g (158.6 mMol) **17** in 150 ccm n-Pentan mit 8.69 g (80 mMol) *tert.-Butylhypochlorit* versetzt. Es wurde 6 Stdn. gerührt, wobei das Bad langsam auf +15° kam. Danach wurde noch 20 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene **17**·HCl unter Stickstoff abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet: Ausb. 17.36 g (99%) farblose Kristalle, Identifizierung durch Überführen in **17**·HClO₄ mit *Lithiumperchlorat* in Äthanol (Ausb. 95%).

C₁₀H₂₄N₃]Cl (221.8) Ber. Cl 15.99 Gef. Cl 16.01

Die Pentanlösung wurde zweimal mit je 150 ccm eiskalter Kaliumhydrogencarbonatlösung gewaschen, durch eine kurze Säule mit Kaliumcarbonat filtriert und i. Vak. eingedampft: 14.67 g gelbes Öl, das **20a** und **20b** im Verhältnis 3 : 2 (NMR-Spektrum) enthielt. Destillation bei 10⁻¹ Torr ergab 12.04 g (83%) blaßgelbes Öl vom Sdp. <20°, aus dem nach 2 Tagen bei -20° 4.46 g (31%) **20a** vom Schmp. 16--19.5° auskristallisierten. Aus Pentan bei tiefer Temperatur farblose Kristalle vom Schmp. 18--19.5°. Gehalt an **20b** ca. 0.3% (durch Intensitätsvergleich zwischen *N*-Methylsignal von **20b** und ¹³C-Satelliten des Methylsignals von **20a**).

IR s. Abbild. 1, NMR s. Tab. 1 und Abbild. 2.

C₁₀H₂₁N₃ (183.3) Ber. C 65.53 H 11.55 N 22.92 Gef. C 65.61 H 11.26 N 22.84

Das nach Abtrennen des auskristallisierten **20a** erhaltene gelbe Öl (**20a** : **20b** = 3 : 7) wurde durch wiederholte Fraktionierung über eine 75-cm-Drehbandkolonne der Fa. Normag, Höfheim/Taunus (0.2 Torr, Badtemperatur 40–50°, Kopftemperatur 14–16°, Kühler-temperatur -30 bis -40°) in 3 etwa gleich große, völlig farblose Fraktionen aufgetrennt, die aus **20b** und 13.0 ± 0.1, 18.0 ± 0.1 bzw. 42.2 ± 0.3% **20a** (NMR-Spektren) bestanden. Die Mittelfraktion wurde für Analyse und Kinetik verwendet. Um Isomerisierung auszuschließen, wurden **20a** und **20b** bei -20° aufbewahrt.

IR s. Abbild. 1, NMR s. Tab. 1, Abbild. 2.

C₁₀H₂₁N₃ (183.3) Ber. C 65.53 H 11.55 N 22.92 Gef. C 65.91 H 11.29 N 23.02

Kinetik der Valenzisomerisierung **20b** ⇌ **20a**

Um Säurespuren auszuschließen, wurden die verwendeten NMR-Röhrchen sorgfältig mit einem alkalischen Reinigungsmittel (RBS der Fa. Roth, Karlsruhe), destilliertem Wasser und analysenreinem Methanol gespült, bei 110° getrocknet und unter Stickstoff abgekühlt. Nach Einfüllen der reinen Substanzen und einiger Tropfen TMS wurde bei 10⁻³ Torr wiederholt entgast und schließlich abgeschmolzen. Die aus 10–15 Integrationen über die Methylsignale bei 2.75 und 3.03 ppm erhaltenen Mittelwerte des Molenbruchs waren auf ± 0.001 reproduzierbar. Nach 10–14 Halbwertszeiten war von beiden Seiten her der Gleichgewichtszustand erreicht, was durch Identität der IR- und NMR-Spektren bewiesen wurde. Aus den erhaltenen 11 bis 13 Meßpunkten wurde die Regressionsgerade (Gl. 5)⁵¹⁾ berechnet (*m_t* = Molenbruch des entstehenden Isomeren zur Zeit *t*, *m_∞* = Molenbruch nach Erreichen des Endzustands, *k_a*, *k_b* = Geschwindigkeitskonstanten). Die Parameter der Eyring-Gleichung wurden für 75° errechnet, wobei der Transmissionskoeffizient = 1 gesetzt wurde. Sämtliche Regressionsgeraden wurden mit einer Streustatistik auf einer Electrológica EL-x8 bestimmt. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

$$\log \frac{m_{\infty}}{m_{\infty} - m_t} = \frac{k_a + k_b}{2.303} \cdot t + \text{const.} \quad (\text{Gl. 5})$$

⁵¹⁾ K. J. Laidler, Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York 1965.