

Synthese und Struktur eines Spiro[adamantan-aziridin]imins¹⁾

Helmut Quast^{*)}*, Peter Schäfer^{*)}*, Karl Peters^{**)}
und Hans Georg von Schnering^{**)*)}*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^{*)},
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^{**)},
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 26. September 1979

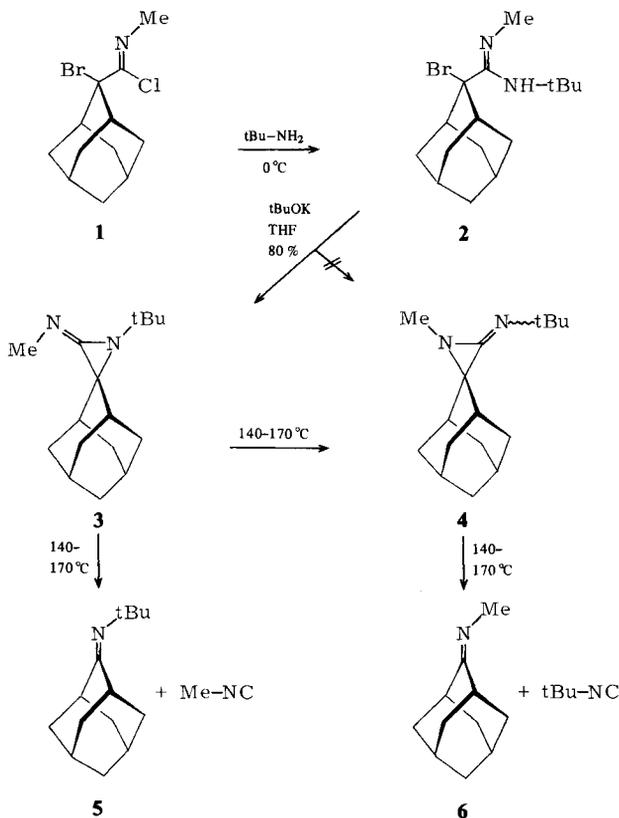
Spiro[adamantan-aziridin]imin **3** entsteht regioselektiv und in hoher Ausbeute, wenn das α -Bromimidoylchlorid **1** in einer Eintopfreaktion nacheinander mit *tert*-Butylamin und Kalium-*tert*-butylat umgesetzt wird. **3** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 8 Molekülen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die Enantiomere sind. Die Moleküle besitzen die auch in Lösung überwiegende (*E*)-Konfiguration. Die Bindung zum Substituenten am Aziridinstickstoff ist nur um 40° aus der Dreiringebene ausgelenkt. Bindungslängen und -winkel sowie IR-Frequenzen werden im Zusammenhang diskutiert.

Synthesis and Structure of a Spiro[adamantane-aziridine]imine¹⁾

In a single pot reaction by means of *tert*-butylamine followed by potassium *tert*-butoxide the α -bromoimidoyl chloride **1** is converted into the crystalline spiro[adamantane-aziridine]imine **3** regioselectively in high yield. **3** crystallizes orthorhombically in the space group $P2_12_12_1$ with 8 molecules per cell. Two independent enantiomorphic molecules build the asymmetric unit. In the solid state, the molecules have the (*E*)-configuration which also predominates in solution. The angle between the three-membered ring-plane and the direction of the *tert*-butyl nitrogen bond is only 40° . The relationships of bond lengths and angles with IR frequencies are discussed.

Strukturparameter gespannter Moleküle²⁾ sind besonders interessant, da der energetische Begriff Spannung geometrische Äquivalente bei Bindungsabständen und -winkeln besitzt. Deren Kenntnis ist für die Interpretation der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen sowie zum Vergleich mit theoretischen Berechnungen von Bedeutung. Zu den sehr energiereichen kleineren Molekülen zählen die Methylencyclopropane mit einer Spannung von ca. 40 kcal/mol^3). In der gleichen Größenordnung dürfte die Spannung ihrer Heteroanalogen liegen. Wir berichten hier über die Synthese und Röntgenstrukturbestimmung eines heteroanalogen Methylencyclopropan, des Aziridinimins **3**.

Aziridinimine (Aziridinyliidenamine) entstehen glatt aus *N,N'*-disubstituierten α -Bromamidinen durch 1,3-Eliminierung von Bromwasserstoff mit Hilfe einer starken Base⁴⁾. Große Substituenten erleichtern die Isolierung und Handhabung durch Verminderung der Reaktivität. Besitzt das α -Bromamidin verschiedene *N*-Substituenten, muß mit der Bildung von Gemischen zweier Strukturisomere gerechnet werden⁴⁾.



Das α -Bromimidoylchlorid **1** ist aus dem entsprechenden *N*-Methylamid durch Erhitzen in Thionylchlorid leicht zugänglich⁵⁾. Beim Versuch, **1** mit überschüssigem *tert*-Butylamin, das zugleich als Lösungsmittel diente, in das α -Bromamidin **2** zu überführen, trat bereits zum Teil Ringschluß ein, wodurch ein Gemisch aus **2** und dem Aziridinimin **3** (ca. 7:3) entstand. Auf die Isolierung von reinem α -Bromamidin **2** wurde daher verzichtet und nach Entfernen des *tert*-Butylamins die 1,3-Eliminierung von Bromwasserstoff aus **2** mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran vervollständigt. Auf diese Weise erhielt man das Aziridinimin **3** praktisch in einem Schritt mit 80% Ausbeute aus dem α -Bromimidoylchlorid **1**⁶⁾.

3 ist thermisch recht stabil und zerfällt beim Erhitzen in Benzol erst ab 140°C, und zwar zum Teil in einer cheletropen Reaktion in 2-Adamantyliden-*tert*-butylamin (**5**) und Methylisocyanid ($E_a = 135.7$ kJ/mol, $\log A = 12.20$)⁶⁾. Außerdem tritt die von Methylencyclopropanen und Heteromethylencyclopropanen bekannte Umlagerung in das thermisch instabile Isomere **4** ein ($E_a = 143.5$ kJ/mol, $\log A = 13.36$)⁶⁾.

Die Konstitution **3** und die (*E*)-Konfiguration des in Lösung überwiegenden Diastereomeren [(*E*):(*Z*) = 9:1 in [D]Chloroform] gingen aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und dem Vergleich mit anderen Aziridinimininen^{4,7)} hervor. Bemerkenswert ist die vermutlich auf sterischen Ursachen beruhende Regioselektivität des Ringschlusses ausgehend von **2**: Weder das Isomere **4**

noch dessen Thermolyseprodukte *N*-(2-Adamantyliden)methanamin (6) und *tert*-Butylisocyanid⁶⁾ konnten bei der Darstellung von 3 nachgewiesen werden. Die gute Stabilität und die hohe, für Adamantanderivate typische⁸⁾ Kristallisationstendenz von 3 ermöglichten eine Röntgenstrukturbestimmung.

Tab. 1. Ortsparameter und B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren von 3 (Standardabweichungen). Die B_{ij} (\AA^2) sind definiert für $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$. Die Atome C(12) – C(125) gehören zum Molekül A, C(56) – C(565) zum Molekül B

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(12)	0.0221(7)	0.0415(4)	0.5277(11)	3.9(5)	4.5(6)	3.2(5)	-1.4(5)	0.0(4)	-0.2(4)
N(12)	0.4374(6)	0.4706(3)	0.5852(9)	4.9(5)	4.4(5)	3.4(4)	0.4(4)	0.1(4)	0.2(4)
C(120)	0.0010(7)	0.0644(4)	0.3725(11)	4.9(6)	3.1(5)	3.5(5)	0.0(5)	-0.2(5)	0.5(4)
N(120)	0.0398(7)	0.0903(4)	0.2549(9)	8.2(7)	5.0(5)	3.5(4)	-0.3(5)	-0.3(5)	0.6(4)
C(121)	0.1169(9)	0.1258(5)	0.2680(15)	5.7(7)	7.0(8)	7.9(9)	-3.9(7)	-0.4(7)	2.5(7)
C(10)	0.4865(8)	0.4228(5)	0.3345(11)	5.2(6)	5.4(6)	3.6(5)	-1.3(5)	0.0(5)	-0.4(5)
C(20)	0.4012(6)	-0.0005(4)	0.0669(10)	4.0(5)	3.4(5)	3.3(5)	0.1(4)	-0.2(4)	0.2(4)
C(30)	0.4679(8)	0.0101(5)	0.3247(11)	6.9(7)	4.8(6)	2.7(5)	0.2(6)	0.8(5)	-0.1(5)
C(40)	0.1489(9)	0.0681(5)	0.7707(14)	7.4(8)	4.2(6)	6.1(7)	-0.5(6)	-1.2(7)	-1.6(6)
C(13)	0.4467(8)	0.4669(5)	0.2170(12)	5.8(7)	7.0(8)	3.8(6)	1.0(6)	-1.2(6)	0.0(6)
C(14)	0.0715(7)	0.1100(4)	0.7222(13)	4.6(6)	4.3(6)	6.3(7)	0.1(5)	-1.0(6)	-2.7(6)
C(23)	0.4368(8)	0.0424(5)	0.1857(12)	6.4(7)	4.3(6)	4.4(6)	0.5(5)	0.2(6)	-0.6(5)
C(24)	0.1811(7)	0.0354(5)	0.6286(12)	3.9(6)	6.6(7)	5.1(6)	0.7(6)	0.1(5)	-0.6(6)
C(34)	0.1125(8)	0.0261(5)	0.8887(11)	6.9(7)	6.7(7)	3.0(5)	1.0(7)	-0.2(5)	0.8(5)
C(122)	0.0969(7)	0.4789(4)	0.1678(10)	4.1(5)	3.9(5)	2.8(4)	0.2(4)	-0.4(4)	0.3(4)
C(123)	0.1495(10)	0.5031(6)	0.3013(14)	8.8(9)	7.0(8)	5.0(7)	0.8(7)	-2.0(7)	-0.1(6)
C(124)	0.0197(10)	0.4408(5)	0.2212(16)	7.8(8)	4.9(7)	7.7(8)	-1.0(6)	1.2(8)	1.4(7)
C(125)	0.1641(9)	0.4443(5)	0.0628(14)	7.3(8)	6.2(7)	6.6(8)	4.1(6)	1.9(7)	0.0(6)
C(56)	0.2955(7)	0.2423(4)	0.7882(11)	3.8(5)	3.0(4)	3.9(5)	-0.5(4)	0.1(5)	-0.3(4)
N(56)	0.2163(5)	0.2602(3)	0.6801(8)	3.2(4)	3.7(4)	3.5(4)	0.5(4)	-0.4(4)	-0.2(3)
C(560)	0.2757(6)	0.2170(4)	0.6399(10)	3.0(4)	3.2(4)	3.4(5)	-0.7(4)	0.4(4)	-0.6(4)
N(561)	0.2945(6)	0.1872(3)	0.5235(10)	4.3(5)	4.0(4)	4.9(5)	-0.2(4)	-0.5(4)	-1.1(4)
C(561)	0.3694(8)	0.1443(5)	0.5363(16)	4.8(6)	4.5(6)	10.3(9)	1.5(5)	-0.1(7)	-3.7(7)
C(50)	0.3867(7)	0.2759(4)	0.8149(11)	3.6(5)	4.3(5)	3.7(5)	-0.8(4)	0.0(4)	0.2(4)
C(60)	0.2588(7)	0.2158(4)	0.9335(11)	4.7(5)	3.4(5)	3.2(5)	-0.4(4)	0.4(4)	0.4(4)
C(70)	0.3309(8)	0.2991(5)	0.0778(12)	7.4(8)	4.9(6)	3.5(5)	-1.7(6)	-1.1(6)	0.2(5)
C(80)	0.4262(7)	0.2085(5)	0.0250(14)	4.5(6)	6.2(7)	6.1(7)	-1.0(5)	-1.6(6)	2.4(6)
C(57)	0.3652(8)	0.3248(4)	0.9303(12)	5.6(6)	3.8(5)	4.4(6)	-1.3(5)	0.1(5)	-0.5(5)
C(58)	0.4601(7)	0.2366(5)	0.8785(12)	3.4(5)	5.4(6)	4.8(6)	0.4(5)	-0.1(5)	-0.4(5)
C(67)	0.2398(7)	0.2660(5)	0.0462(11)	4.7(6)	5.3(6)	3.5(5)	-0.4(5)	0.9(5)	0.2(5)
C(68)	0.3340(7)	0.1744(4)	-0.0071(12)	5.0(6)	4.0(5)	4.9(6)	-0.5(5)	-0.7(5)	0.9(5)
C(78)	0.4076(8)	0.2559(5)	0.1405(12)	6.1(7)	5.6(6)	3.7(6)	-1.1(6)	-1.1(6)	-0.2(5)
C(562)	0.1910(8)	0.3124(5)	0.5886(11)	5.9(7)	3.8(5)	3.6(5)	1.2(5)	0.0(5)	0.5(4)
C(563)	0.2816(8)	0.3408(5)	0.5220(13)	6.0(7)	5.3(6)	6.1(7)	0.7(6)	1.2(6)	3.3(6)
C(564)	0.1363(9)	0.3535(5)	0.6872(14)	6.8(8)	5.8(7)	6.1(7)	3.2(6)	0.4(7)	-0.9(6)
C(565)	0.1244(9)	0.2865(5)	0.4662(14)	7.7(8)	6.2(7)	6.6(8)	4.1(6)	1.9(7)	0.0(6)

N-[1'-*tert*-Butylspiro[adamantan-2,2'-aziridin]-3'-yliden}methanamin (3), C₁₆H₂₆N₂, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19) mit den Gitterkonstanten $a = 1428.5(4)$, $b = 2339.1(9)$ und $c = 889.3(4)$ pm. Die Elementarzelle enthält $Z = 8$ Formeleinheiten ($d_{R0} = 1.101 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die asymmetrische Einheit enthält also zwei unabhängige Moleküle A und B. Die Atomparameter sind für beide Moleküle in Tab. 1 angegeben. Die Bezeichnung der Atome kann der Abb. 1 entnommen werden. Ein Stereopaar beider Moleküle ist in Abb. 2 dargestellt.

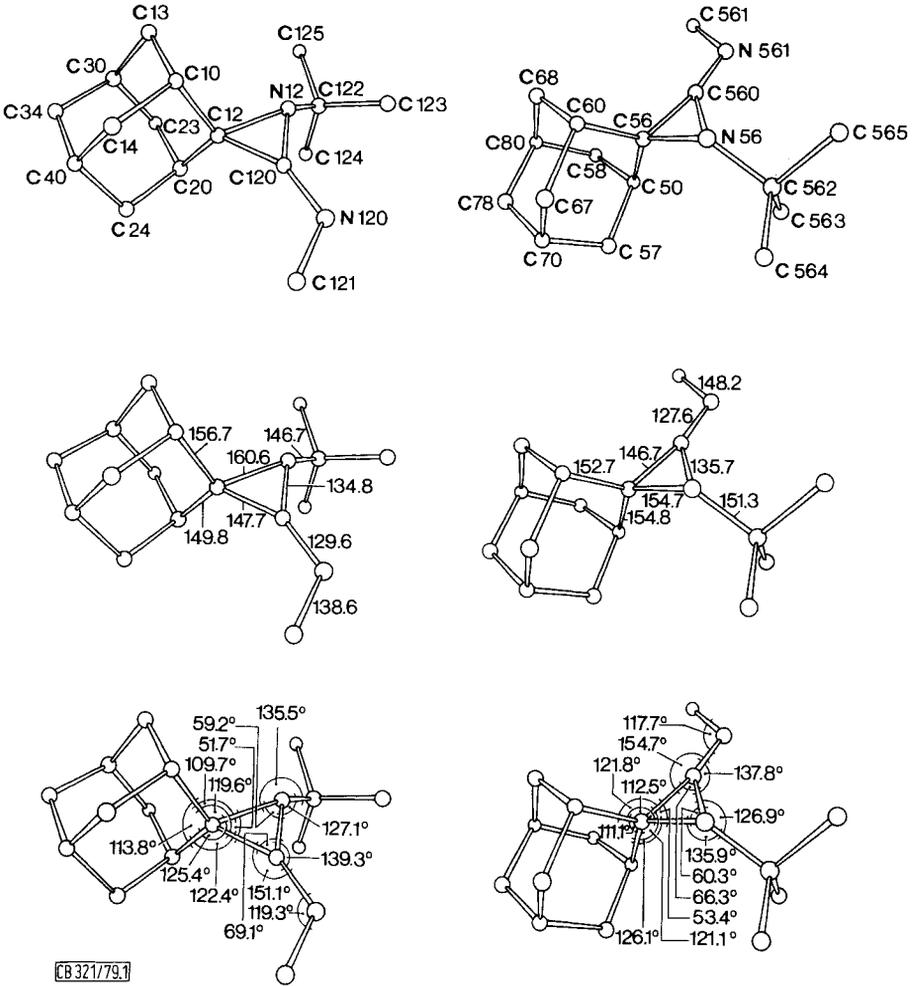


Abb. 1. Die enantiomorphen Moleküle A (links) und B (rechts) von 3 mit der Benennung der Atome (oben; vgl. Tab. 1) und den wichtigsten Abständen (Mitte) und Winkeln (unten)

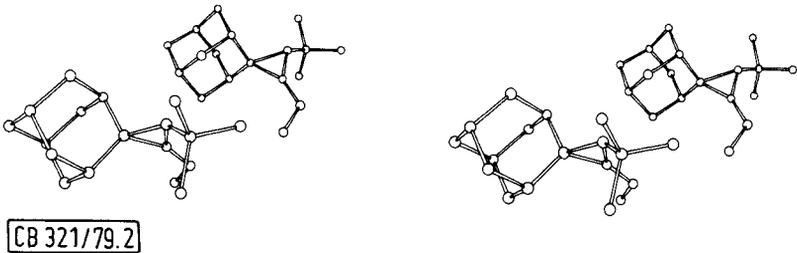


Abb. 2. Stereopaar der enantiomorphen Moleküle von 3 (Molekül B vorn)

Die beiden unabhängigen Moleküle A und B der asymmetrischen Einheit sind zueinander enantiomorph. Die durch die Spirokohlenstoffatome C(12) bei A bzw. C(56) bei B verknüpften Ebenen stehen nicht genau orthogonal zueinander. Die entsprechenden Diederwinkel betragen 79.3° bei A bzw. 79.0° bei B. Die Drehung der beteiligten Ebenen z. B. im Molekül A [C(10), C(12), C(20)-C(12), N(12), C(120)] führt zu einer Annäherung des Ringatoms N(12) an das Brückenkopfatom C(10). Da das Aziridinimin-Gerüst C(12)–N(12)–C(120)–N(120) planar ist, kann diese Drehung der Ebenen nicht durch Wechselwirkung zwischen Iminogruppe und dem Adamantanteil zustandekommen. Als Ursache ist vielmehr eine Abstoßung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem Brückenkopf-Wasserstoffatom an C(20) anzunehmen. Analoges gilt für das Molekül B. Die übrigen Strukturparameter des Aziridinimins **3** werden gemeinsam mit denen anderer Heteromethylencyclopropane betrachtet. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der Strukturen von Heteromethylencyclopropanen mit denen entsprechender Dreiringe ohne exocyclische Doppelbindung und auch mit acyclischen Molekülen interessant. Die Änderungen der Bindungslängen, die sich durch Anknüpfung einer exocyclischen C=C- oder C=O-Doppelbindung an Cyclopropan und durch die formalen Ringschlüsse von 2-Methylpropen zum Methylencyclopropan und von Aceton zu Cyclopropanon ergeben, wurden kürzlich mit Hilfe von MO-Betrachtungen und ab initio-Rechnungen interpretiert⁹⁾.

Aus den Strukturdaten von Methylencyclopropan (**7**)⁹⁾ und einiger Heteroanaloga (Tab.2) lassen sich einige Verallgemeinerungen ableiten:

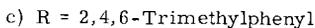
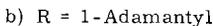
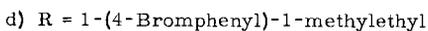
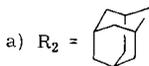
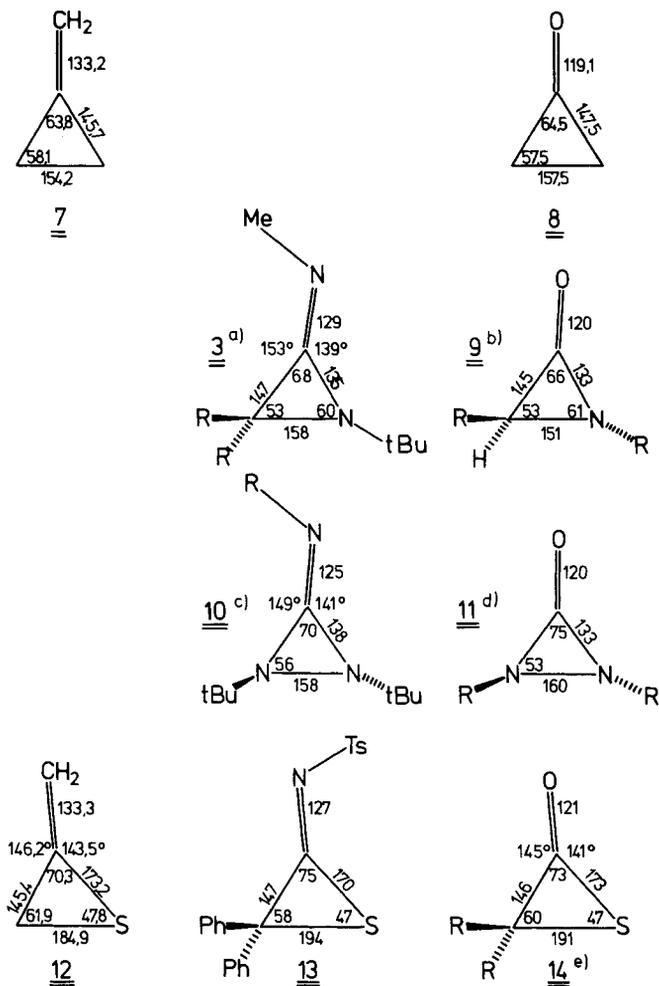
Ungeachtet der verschiedenen Substituenten der Moleküle **3**, **9**¹⁰⁾, **10**¹¹⁾, **11**¹²⁾, **13**¹³⁾ und **14**¹⁴⁾, bei denen nicht die Grundkörper untersucht wurden, sind in den einzelnen Reihen große Ähnlichkeiten zu finden. Offenbar beeinflussen die Substituenten die Molekülgeometrie nur geringfügig.

Bei den symmetrischen Verbindungen **7**, **8** und **11**, aber auch bei dem Aziridinon **9** verläuft die exocyclische Doppelbindung längs der Winkelhalbierenden am zentralen Kohlenstoffatom. Dagegen neigt sich bei den Thiiranen **12**^{18a)} und **14** die C=C- bzw. C=O-Bindung etwas zur Seite des Schwefels. In den Iminen **3** und **10** scheint eine deutliche Abstoßung zwischen dem Iminosubstituenten und dem Ring zu bestehen.

In allen Heterocyclen ist wie in Methylencyclopropan (**7**) und Cyclopropanon (**8**)⁹⁾ die dem zentralen Kohlenstoffatom *gegenüber* liegende Ringbindung im Vergleich zu entsprechenden Bindungen in Dreiringen *ohne* exocyclische Doppelbindung stark gedehnt (Cyclopropan-C–C: 151.4 pm^9 , Aziridin-C–N: 147.5 pm^{15} , 3-Methyldiaziridin-N–N: 144 pm^{16} , Thiiran-C–S: 181.5 pm^{15}). Die leichte Öffnung dieser Bindung bei der thermischen Valenzisomerisierung¹⁷⁾ und unter dem Einfluß zahlreicher Reagenzien dürfte damit zusammenhängen.

Die vom zentralen Kohlenstoffatom ausgehenden Ringbindungen sind dagegen im Vergleich mehr oder weniger stark verkürzt (3-Methyldiaziridin-C–N: 149 pm^{16} , Thiiran-C–C: 148.4 pm^{15}). Dabei fällt auf, daß bei den „unsymmetrischen“ Systemen, nämlich den Aziridinen **3** und **9** sowie den Thiiranen **12**, **13** und **14** der C–C-Abstand kaum verändert, die Bindungen zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den Heteroatomen dagegen wesentlich kürzer sind. Die Länge dieser C–N-Bindung im Aziridinon **9** und im Diaziridinon **11** entspricht in der Tat dem Durchschnittswert der N–CO-Bindung in Carbonsäureamiden (132.2 pm^{19}). Ferner ist diese C–N-Bindung

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel im Grundgerüst des Methylcyclopropan und einiger Heteroanaloge. Die röntgenographisch bestimmten Werte sind auf 1 pm bzw. 1°, die durch Mikrowellenspektrometrie ermittelten auf 0.1 pm bzw. 0.1° genau angegeben. Bei dem Aziridinimin 3 wurden die Mittelwerte aus den Daten der enantiomorphen Moleküle A und B errechnet



im Aziridinimin **3** und im Diaziridinimin **10** nur wenig länger als die N–CN-Bindung eines Amidins (*N*-Hydroxyformamidin: 133 pm¹⁹). Daraus läßt sich auf eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen den Heteroatomen und den exocyclischen Doppelbindungen schließen, wie sie bereits zur Interpretation der UV-Spektren von Aziridinonen²⁰ herangezogen wurde. Für diese Resonanzstabilisierung spielt es offenbar keine wesentliche Rolle, daß die Substituenten der Ringstickstoffatome nicht in der Dreiringebene liegen, die Stickstoffatome also pyramidal koordiniert sind. Als Maß dafür läßt sich der Winkel α zwischen der Bindung zum Substituenten und der senkrechten Projektion dieser Bindung in die Dreiringebene verwenden²¹) (Tab. 3). Man erkennt, daß in den Aziridinen **3** und **9** die Konfiguration am Ringstickstoffatom stärker eingeebnet ist als an den Ringstickstoffatomen der Diaziridine **10** und **11**, wahrscheinlich, weil hier an der Wechselwirkung mit der Carbonyl- bzw. Iminogruppe nicht nur ein Stickstoffatom beteiligt ist.

Tab. 3. IR-Frequenzen der exocyclischen Doppelbindungen der in Tab. 2 angeführten Verbindungen und Winkel α ²¹) zwischen der Bindung der Ringsubstituenten zu den Stickstoffatomen und der senkrechten Projektion dieser Bindung in die Dreiringebene der Aziridine **3**, **9** und Diaziridine **10**, **11**

Verbindung	α	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		Lit.
Methylencyclopropan (7)		1742.2	(Gasphase)	22)
		1743	(Gasphase)	23)
Methylthiiran (12)		1717	(Gasphase)	18b)
Aziridinimin 3	40°	1788	(CCl ₄)	diese Arbeit
Diaziridinimin 10	58°	1798	(CCl ₄)	24)
Thiiranimin 13		1700	(KBr)	13)
Cyclopropanon (8)		1905.6	(Gasphase)	25)
		1822.1	(CHCl ₃)	
Aziridinon 9	46°	1830	(CHCl ₃)	26)
Diaziridinon 11	59° ^{a)}	1885, 1850	(CCl ₄)	12)
Thiiranon 14		1785		14)

a) Literaturwert 56°¹²).

Im Hinblick auf die postulierte Resonanzstabilisierung der dreigliedrigen Heterocyclen mit exocyclischer C=N- oder C=O-Bindung sind die Längen und IR-Frequenzen (Tab. 3) der exocyclischen Doppelbindungen interessant. Nach *Greene* sind nämlich die Geometrie des Diaziridinons **11** und die IR-Carbonylabsorption von Diaziridinonen (1850–1885 cm⁻¹ im Vergleich zu 1830–1855 cm⁻¹ bei Aziridinonen und 1813–1840 cm⁻¹ bei Cyclopropanonen) *nicht* im Einklang mit der Amid-Resonanzstabilisierung bei Diaziridinonen¹²).

Schon auf den ersten Blick läßt sich feststellen (Tab.2), daß die vergleichbaren exocyclischen Doppelbindungen kaum untereinander und auch nur wenig von denen nicht-cyclischer Bezugsverbindungen verschieden sind. Während die C=C-Bindung in Methylencyclopropan (**7**) und Methylthiiran (**12**) praktisch genauso lang ist wie in 2-Methylpropen (133.0 pm), verkürzt der formale Ringschluß von Aceton zu Cyclo-

propanon (**8**) die C=O-Bindung um 3 pm⁹). Bei den heterocyclischen Carbonylverbindungen **9**, **11** und **14** besteht dagegen kaum ein signifikanter Unterschied gegenüber Aceton (122.2 pm) und Acetamid (121 pm in der Gasphase²⁷). Ebenfalls nicht weit vom normalen Abstand der unkonjugierten C=N-Bindung (127 pm¹⁹) entfernt bewegen sich die C=N-Bindungslängen der Dreiringimine **3**, **10** und **13**. Bei diesen C=O- und C=N-Verbindungen dürften der Effekt, der für den kurzen C=O-Abstand im Cyclopropanon verantwortlich ist⁹), und die Wirkung der Resonanzstabilisierung gegenläufig sein.

Die Frequenz der Streckschwingungen exocyclischer C=C- und C=O-Doppelbindungen²⁸) hängt mit dem Winkel zusammen, die diese mit den benachbarten Ringbindungen bilden. So rührt die hohe C=C-Frequenz des Methylencyclopropans (**7**) von der starken kinetischen Kopplung mit der symmetrischen Ringstrettschwingung her, wobei die Stärke der Kopplung wiederum eine Folge des großen Winkels (148°) zwischen C=C- und C-C-Bindung ist^{22,23}). Zweifellos dürfte diese Ursache auch in erster Linie für die hohen Doppelbindungsfrequenzen der Heteromethylencyclopropane verantwortlich sein. Damit wird diese IR-Absorption zum wichtigsten spektroskopischen Strukturkriterium für diese Verbindungsklasse²⁹).

Wir danken Herrn Dr. N. Pelz für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner für die ¹³C-NMR-Spektren und Frau H. Heinze für die Aufnahme der 90-MHz-¹H-NMR-Spektren an einem Gerät HFX-90 der Fa. Bruker-Physik AG, das die *Stiftung Volkswagenwerk* zur Verfügung stellte. Besonderen Dank schulden wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät IR 20A der Fa. Beckman, Eichung gegen Polystyrol. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: NMR-Spektrometer HFX-90 bzw. WH 90, Fa. Bruker-Physik AG, TMS als interner Standard. – Massenspektren: Massenspektrometer CH 7 der Fa. Varian-MAT. – Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Büchi, unkorrigiert.

N-{1'-*tert*-Butylspiro[adamantan-2,2'-aziridin]-3'-yliden}methanamin (**3**): Unter Stickstoff wurde die Lösung von 2.91 g (10 mol) Imidoylchlorid **15**) in 29.1 g (0.4 mol) trockenem *tert*-Butylamin 40 h bei 0°C gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags unter Stickstoff wurde i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstands in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde mit 1.68 g (15 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat und nach 5 min mit 50 ml *n*-Pentan versetzt. Nach 15 min wurde dreimal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Sublimation bei $4 \cdot 10^{-6}$ Torr, Badtemperatur 20–25°C, ergab 1.96 g (80%) farbloses **3** mit (*E*):(*Z*) = 9:1 (¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃). Kristallisation aus wenig *n*-Pentan bei tiefer Temperatur lieferte farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 46–47°C. – IR (CCl₄): 1788 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃) (*E*): δ = 1.35 (s, tBu), 1.94 (mc, Adamantan), 3.22 (s, CH₃); (*Z*): δ = 1.38 (s, tBu), 1.94 (mc, Adamantan), 3.17 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃)³⁰): δ = 29.5 (q), 56.6 (s) (tBu), 27.6, 27.8 (d, δ, δ'-C), 35.5 (d, β-C), 36.0, 38.1 (t, γ, γ'-C), 37.6 (t, ε-C), 41.0 (q, CH₃), 62.4 (s, C-2) 153.7 (s, C-3'). – MS (12 eV, Tiegeltemperatur 25°C, Temperatur der Ionenquelle 200°C): *m/e* = 248 (<0.5%, M+2), 247 (<0.5, M+1), 246 (<0.5, M⁺), 205 (51, M – CH₃NC), 190 (89, M – CH₃NC, – CH₃), 189 (100, M – C₄H₉), 163 (17, M – C₅H₉N).

C₁₆H₂₆N₂ (246.4) Ber. C 78.00 H 10.64 N 11.37 Gef. C 78.26 H 10.70 N 11.34

Röntgenstrukturanalyse

Ein farbloses, transparentes Kristallbruchstück mit den Abmessungen $0.15 \times 0.15 \times 0.30$ mm wurde auf einem Syntex PI-Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert. Auf der Basis von 15 Reflexen konnten die Orientierungsmatrix und die Zellparameter bestimmt werden. Die Intensitäten von 2922 Reflexen hkl wurden nach dem ω -Verfahren (Mo-K α , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $24.0 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von $3.0^\circ < 2\Theta < 55.0^\circ$ wurden 2207 Reflexe hkl mit $I > 1.96 \sigma(I)$ erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem XTL-System (Syntex; Nova 1200) und mit der Rechenanlage Honeywell-Bull 66/60 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Mit Hilfe des Programms MULTAN³¹) ließen sich die Vorzeichen von 173 Strukturfaktoren und damit der größte Teil des C,N-Molekülgerüsts festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich $R = 0.115$. Die Fixierung der 52 Wasserstoffatome scheiterte aufgrund der hohen Temperaturfaktoren fast aller Gerüstatome und an der zu geringen Anzahl von beobachteten Reflexen. Die Liste der Strukturfaktoren wird auf Wunsch zugesandt.

Literatur

- 1) Aziridinimine, 3. Mitteil. Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von P. Schäfer, Univ. Würzburg 1977, entnommen. 1. und 2. Mitteil.: Lit.⁴⁾ und Lit.⁶⁾.
- 2) A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, 1. Aufl., Academic Press, New York und London 1978.
- 3) K. B. Wiberg und R. A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3395 (1968); R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pomerantz, ebenda **90**, 4315 (1968).
- 4) H. Quast und E. Schmitt, Angew. Chem. **82**, 395 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 381 (1970).
- 5) H. Quast, R. Frank, B. Freudenreich, P. Schäfer und E. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 74.
- 6) H. Quast und P. Schäfer, Tetrahedron Lett. **1977**, 1057.
- 7) B. Freudenreich, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1972; P. Schäfer, Dissertation, Univ. Würzburg 1977.
- 8) R. C. Fort jr., Adamantane: The Chemistry of Diamond Molecules, 1. Aufl., Marcel Dekker, New York und Basel 1976.
- 9) C. A. Deakyn, L. C. Allen und V. W. Laurie, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1343 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 10) A. H.-J. Wang, I. C. Paul, E. R. Talaty und A. E. Dupuy jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 43.
- 11) K. Peters und H. G. von Schnering, Chem. Ber. **109**, 1384 (1976).
- 12) P. E. McGann, J. T. Groves, F. D. Greene, G. M. Stack, R. J. Majeste und L. M. Trefonas, J. Org. Chem. **43**, 922 (1978).
- 13) G. L'abbé, J.-P. Dekerk, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, Angew. Chem. **90**, 207 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 195 (1978). Die Winkel zwischen der C=N-Doppelbindung und den Ringbindungen von **13** sind nicht angegeben.
- 14) E. Schaumann und U. Behrens, Angew. Chem. **89**, 750 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 722 (1977).
- 15) J. Sheridan in A. R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, 1. Aufl., Bd. 6, S. 53, Academic Press, New York und London 1974.
- 16) V. S. Mastyukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov und A. V. Golubinskii, J. Mol. Struct. **32**, 161 (1976).
- 17) H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. **103**, 1234 (1970), und dort zitierte Literatur.
- 18) ^{18a)} E. Block, R. E. Penn, M. D. Ennis, T. A. Owens und S.-L. Yu, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7436 (1978); – ^{18b)} E. Jongejan, Th. S. V. Buys, H. Steinberg und Th. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **97**, 214 (1978).
- 19) G. Häfelinger in S. Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates, 1. Aufl., S. 1, Wiley, New York 1975.

- 20) J. C. Sheehan und M. M. Nafissi-V., J. Am. Chem. Soc. **91**, 1176 (1969); E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. und T. H. Golson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 49; s. auch S. Sarel, B. A. Weissman und Y. Stein, Tetrahedron Lett. **1971**, 373.
- 21) Der Winkel α zwischen einem Vektor, der von der Ecke eines Polygons ausgeht, und der senkrechten Projektion des Vektors in die Ebene des Polygons läßt sich aus den Winkeln Φ_1 und Φ_2 , die der Vektor mit den Seiten des Polygons bildet, und dem Innenwinkel Φ_3 an der Ecke des Polygons berechnen:
- $$\alpha = 90^\circ - \arccos \left[1 - \cos^2 \Phi_2 - \frac{(\cos \Phi_1 - \cos \Phi_2 \cos \Phi_3)^2}{\sin^2 \Phi_3} \right]^{1/2}$$
- 22) J. E. Bertie und M. G. Norton, Can. J. Chem. **48**, 3889 (1970).
- 23) R. W. Mitchell und J. A. Merritt, Spectrochim. Acta, Part A **27**, 1609 (1971).
- 24) K.-H. Ross, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.
- 25) W. J. M. van Tilborg, Tetrahedron Lett. **1973**, 523.
- 26) E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. und A. E. Cancienne jr., J. Heterocycl. Chem. **4**, 657 (1967).
- 27) M. B. Robin, F. A. Bovey und H. Basch in J. Zabicky, The Chemistry of Amides, 1. Aufl., S. 1, Wiley, New York 1970.
- 28) L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, 1. Aufl., S. 22, 132, Methuen, London 1968; N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2. Aufl., S. 253, 280, Academic Press, New York 1975.
- 29) Mehrere Strukturen, die dieses Kriterium nicht erfüllten, mußten später korrigiert werden: H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers, Angew. Chem. **82**, 43 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 71 (1970); H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, E. A. Schmidt und R. H. Smithers, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3201 (1972). – H. S. Rinesmith, J. Org. Chem. **40**, 1773 (1975); K. B. Becker, ebenda **42**, 2647 (1977). – M. Miyoshi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 212 (1973); J. H. Jones und M. J. Witty, J. Chem. Soc., Perkin-Trans. **1** **1979**, 3203. – A. J. Hubert, A. Feron, R. Warin und P. Teyssié, Tetrahedron Lett. **1976**, 1317; J. Drapier, A. Feron, R. Warin, A. J. Hubert und P. Teyssié, ebenda **1979**, 559. – G. L'abbé, C.-C. Yu und S. Toppet, Angew. Chem. **89**, 492 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 475 (1977); G. L'abbé, C.-C. Yu, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, Angew. Chem. **90**, 394 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 352 (1978). – Sankyo Co. (Erf. T. Konotsune, T. Yauchi und M. Suzuki), Japan. Pat. 73 85 565 (13. Nov. 1973) [Chem. Abstr. **80**, 47 968 p (1974)]; G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 493 (1978). – E. Ziegler, G. Kollenz und W. Ott, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2071; G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, K. Peters, H. G. von Schnering und H. Quast, ebenda, **1980**, im Druck.
- 30) Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte aufgrund der angegebenen Multiplizitäten im off-resonance-entkoppelten Spektrum und der relativen Intensitäten sowie durch Vergleich mit anderen 2-substituierten Adamantanen⁵).
- 31) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).