

Synthese und Struktur adamantylsubstituierter Methylenaziridine¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Roland Jakob^a, Karl Peters^b, Eva-Maria Peters^b
und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 5. Mai 1983

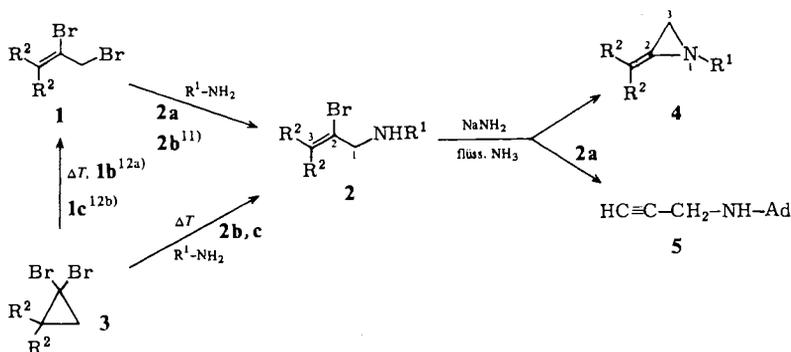
Die Thermolyse der 1,1-Dibromcyclopropane **3b, c** in Gegenwart primärer Amine ergab die 3,3-disubstituierten *N*-Alkyl(2-brom-2-propen)amine **2b, c**. Daraus sowie aus **2a** wurden die 1-Alkyl-2-alkylidenaziridine **4** durch 1,3-Dehydrobromierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erhalten. **4b** kristallisiert als Racemat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Bindung zum Substituenten am Stickstoffatom ist um 55.4° aus der Dreireingebene ausgelenkt. Einige Strukturparameter von **4b** werden diskutiert.

Synthesis and Structure of Adamantyl-Substituted Methylenaziridines¹⁾

The thermolysis of the 1,1-dibromocyclopropanes **3b, c** in the presence of primary amines produced the 3,3-disubstituted *N*-alkyl(2-bromo-2-propen)amines **2b, c**. These as well as **2a** afforded the 1-alkyl-2-alkylidenaziridines **4** on 1,3-dehydrobromination with sodium amide in liquid ammonia. The isopropylideneaziridine **4b** crystallizes monoclinically as a racemate in the space group $P2_1/n$ with four molecules per cell. The angle between the plane of the three-membered ring and the 1-adamantyl nitrogen bond is 55.4° . Some structural parameters of **4b** are discussed.

Methylenaziridine kennt man von allen Heteroanalogen des Methylenecyclopropan am längsten²⁾. Sie sind bisher die einzigen Heteromethylenecyclopropane, die eine stereochemische Untersuchung ihrer thermischen Reorganisation³⁾, der Valenzisomerisierung in Cyclopropanimine⁴⁾, erlauben. Trotzdem sind ihre Strukturparameter – im Gegensatz zu denen der meisten Heteromethylenecyclopropane – noch unbekannt. Wir haben daher Methylenaziridine mit Adamantylresten als Substituenten am Stickstoff und ein 2-Adamantylidenaziridin synthetisiert, um gut kristallisierende Verbindungen zu erhalten, deren Strukturparameter durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt und mit denen des Methylenecyclopropan und anderer Heteromethylenecyclopropane verglichen werden sollten⁵⁾. Dieses Vorgehen hatte sich in der Aziridinreihe bereits bewährt: Durch Verknüpfung mit dem Adamantan-Gerüst erhielt man ein kristallisiertes Aziridinon⁶⁾ und ein Aziridinimin⁵⁾, deren Strukturparameter bestimmt werden konnten. Die einzige präparativ interessante Synthese von Methylenaziridinen^{7–9)} besteht in der formalen 1,3-Eliminierung von Bromwasserstoff aus sekundären 2-Brom-2-propenaminen²⁾ mit starken Basen, mit der eine 1,2-Dehydrobromierung zu 2-Propinaminen kon-

kurrieren kann. Die für die Dehydrobromierung benötigten 2-Brom-2-propenamine erhält man leicht durch Alkylierung der entsprechenden primären Amine mit 2,3-Dibrom-1-propenen^{10,11)} oder durch kontrollierte Thermolyse von 1,1-Dialkyl-2,2-dibromcyclopropanen, die durch Dibromcarben-Addition an Alkene einfach zugänglich sind, in Gegenwart von überschüssigem primärem Amin⁴⁾. Diese Methode vermeidet die mehrstufige Synthese 1,1-disubstituierter 2,3-Dibrom-1-propene^{11,12b)}, z. B. von **1b**¹¹⁾, und ist *unter kontrollierten Bedingungen* im Widerspruch zu anderen Angaben¹¹⁾ unproblematisch. So erhielten wir **2b** mit 68% Ausbeute aus dem Dibromcyclopropan **3b** und 1-Aminoadamantan in 1,2-Dichlorbenzol nach drei Tagen bei 150°C. Auch bei der Synthese des 2-Brom-2-propenamins **2c** gaben wir daher der Solvolyse des spirocyclischen Dibromids **3c**, leicht zugänglich aus 2-Methylenadamantan¹³⁾, in Methanamin bei erhöhter Temperatur (140°C) den Vorzug. Das **2c** formal zugrunde liegende 2,3-Dibrompropen **1c** erhält man nämlich nur in mehreren Schritten aus der gleichen Vorstufe **3c**^{12b)}. Trotz der mäßigen Ausbeute an reinem 2-Brom-2-propenamin **2c** ist der eingeschlagene Weg zu **4c** am bequemsten und kürzesten (Tab. 1).



	R ²		R ¹	R ²
1a	H		2a, 4a	Ad ^{a)} H
1b, 3b	CH ₃		2b, 4b	Ad CH ₃
1c, 3c	2 R ² = 		2c, 4c	CH ₃ 2 R ² = 

^{a)} Ad = 1-Adamantyl

Aus den 2-Brom-2-propenaminen **2** erhielten wir mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak^{2,14)} glatt die Alkyldiaziridine **4** (Tab. 1). **4b** war kürzlich schon durch Umsetzung von **1b** mit 1-Aminoadamantan und anschließende Dehydrobromierung des so gewonnenen 2-Brom-2-propenamins **2b** mit Butyllithium in Hexan/Tetrahydrofuran mit mäßiger Ausbeute hergestellt worden¹¹⁾. Die bei 3-unsubstituierten und 3-monosubstituierten 2-Brom-2-propenaminen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bisher stets beobachtete, mit dem Ringschluß zum Methylenaziridin konkurrierende Dehydrobromierung zum Alkin^{2,14)}, trat auch bei **2a** ein. Eine sehr einfache, praktisch quantitative Trennung der beiden Produkte **4a** und **5** nutzt ihren Basizitätsunterschied aus: Als sekundäres Amin wird nur das Alkin **5** mit verdünnter Essigsäure aus der organischen

Phase extrahiert, das säureempfindliche Methylenaziridin **4a** aber noch nicht zerstört, wie die IR-spektroskopische und gaschromatographische Verfolgung der Trennung zeigt. Diese Aufarbeitungsmethode ist allen bisherigen^{2,14)} auch in anderen Fällen weit überlegen¹⁵⁾ und ermöglicht eine bequeme Isolierung beider Produkte **4a** und **5**.

Tab. 1. Ausbeuten sowie physikalische und IR-spektroskopische Daten einiger 2-Brom-2-propenamine **2** und der daraus durch 1,3-Dehydrobromierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erhaltenen 2-Alkylidenaziridine **4**. Literaturangaben stehen in spitzen Klammern

Verb.	Ausb. [%]	Sdp. [°C]/Torr (Schmp. [°C])	IR [cm ⁻¹]	
			NH	C=C
2-Brom-2-propenamine 2				
2a	84 (aus 1a)	71 – 72/10 ⁻²	3305 (CCl ₄ ^{a)}	1636 ^{b)}
2b · HCl	68 (aus 3b)	(264 – 265, Zers.)		1655 (KBr)
< 2b	83 (aus 1b)	(47 – 49)	3300	1655 (CHCl ₃) ¹¹⁾
2c · HBr	22	(228 – 229, Zers.)		1640 (KBr)
2-Alkylidenaziridine 4				
4a	64 ^{c)}	60 – 65 ^{d)} /10 ⁻²		1755, 1786 ^{b)}
4b	50	(69 – 70)		1785, 1795 (CCl ₄)
	< 35 ^{e)}	(69 – 71)		1795 (CHCl ₃) ¹¹⁾
4c	53	20 – 25 ^{d)} /10 ⁻² (22 – 25 ^{f)})		1795, 1819 ^{b)}

a) In 1-cm-Quarz-Infrasil-Küvetten. – b) Ohne Lösungsmittel. – c) Daneben entstehen 28% Alkin **5**. – d) Badtemperatur. – e) Mit Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan. – f) Differentialthermoanalyse.

Die Strukturen aller Verbindungen sind durch IR- (Tab. 1), ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3) gesichert, wobei die Parameter komplexer ¹H-NMR-Spektren von **1a** und **4a** durch LAOCOON III-Analyse ermittelt wurden. Das exocyclische Vinyl-Kohlenstoffatom des Isopropylidenaziridins **4b** absorbiert im ¹³C-NMR-Spektrum wie im Falle anderer *N*-Alkylisopropylidenaziridine^{15a)} bei relativ hohem Feld (99.5 ppm), wie man es für ein Enamin-β-Kohlenstoffatom¹⁶⁾ erwartet. Das entsprechende Signal des 2-Adamantylidenaziridins **4c** erscheint dagegen bei 118.1 oder 119.7 ppm (Tab. 3). Eine ähnliche Tieffeldverschiebung eines sp²-Kohlenstoffatoms im Adamantangerüst findet man auch beim Vergleich von 2-Methylenadamantan (Tab. 3) mit 2-Methylpropen¹⁷⁾ (17 ppm), sowie von Adamantanon¹⁸⁾ mit Aceton¹⁹⁾ (11 ppm).

Röntgenstrukturbestimmung des *N*-(1-Adamantyl)-2-isopropylidenaziridins (**4b**)

Wider Erwarten waren das *N*-(1-Adamantyl)-2-methylenaziridin (**4a**) und das 2-Adamantylidenaziridin **4c** bei Raumtemperatur farblose Öle, die erst bei tieferer Temperatur kristallisierten. **4b** kristallisierte dagegen gut. Deswegen wurde es für eine Röntgenstrukturbestimmung ausgewählt. **4b**, C₁₅H₂₃N, kristallisiert als Racemat monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14) mit *a* = 1861.2 (5) pm, *b* = 1027.7 (2) pm, *c* = 672.1 (2) pm, β = 93.72 (2)° und *Z* = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (*d*_{ber.} = 1.125 g ·

cm⁻³). Die Atomparameter sind in Tab. 2 angegeben. Abb. 1 enthält die Bezeichnung der Atome sowie die Bindungsabstände und wichtigsten Bindungswinkel.

Tab. 2. Ortsparameter; U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen). Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	0.2809(4)	0.1201(5)	0.7654(7)	0.039(3)	0.046(3)	0.039(3)	-0.004(2)	0.002(2)	-0.006(2)
C(2)	0.2459(3)	0.1089(6)	0.9454(9)	0.035(3)	0.041(3)	0.048(3)	0.004(3)	0.003(3)	-0.003(3)
C(3)	0.2165(3)	0.2045(7)	0.7978(9)	0.037(3)	0.070(5)	0.051(4)	0.011(3)	0.008(3)	0.007(3)
C(11)	0.3537(3)	0.1835(6)	0.7645(8)	0.035(3)	0.038(3)	0.039(3)	0.001(3)	0.001(3)	-0.001(3)
C(12)	0.3573(3)	0.2518(6)	0.5627(9)	0.051(4)	0.049(4)	0.041(3)	0.002(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C(13)	0.4327(3)	0.3081(6)	0.5409(9)	0.057(4)	0.051(4)	0.038(3)	0.008(3)	0.005(3)	-0.014(3)
C(14)	0.4888(3)	0.1988(7)	0.5603(9)	0.045(4)	0.068(5)	0.053(4)	-0.010(4)	0.018(3)	-0.004(3)
C(15)	0.4853(3)	0.1341(7)	0.7603(9)	0.036(3)	0.060(4)	0.076(5)	0.004(4)	0.001(3)	0.007(3)
C(16)	0.5018(3)	0.2295(8)	0.9271(9)	0.044(4)	0.092(6)	0.047(4)	0.007(4)	-0.005(3)	-0.021(4)
C(17)	0.4458(4)	0.3398(7)	0.9092(9)	0.057(4)	0.065(5)	0.043(3)	-0.019(3)	0.009(3)	-0.018(3)
C(18)	0.3703(3)	0.2826(7)	0.9300(9)	0.048(4)	0.064(4)	0.042(3)	-0.021(3)	0.010(3)	-0.009(3)
C(19)	0.4098(3)	0.0758(6)	0.7798(9)	0.048(4)	0.042(3)	0.055(4)	0.004(3)	0.004(3)	0.001(3)
C(20)	0.2432(3)	0.0483(6)	0.1172(9)	0.038(3)	0.045(4)	0.047(3)	-0.002(3)	0.002(3)	-0.014(3)
C(21)	0.1834(4)	0.0764(7)	0.2492(9)	0.060(4)	0.066(5)	0.047(4)	0.004(3)	0.013(3)	-0.017(4)
C(22)	0.2972(4)	-0.0530(7)	0.1877(9)	0.067(4)	0.052(4)	0.053(4)	0.009(3)	-0.006(3)	-0.009(3)
C(110)	0.4489(4)	0.4080(7)	0.7064(9)	0.060(4)	0.056(4)	0.069(5)	-0.006(4)	0.005(4)	-0.014(4)

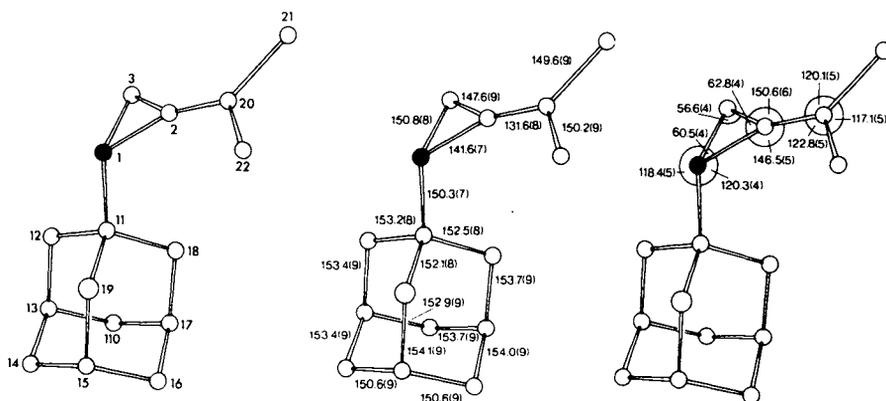
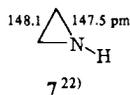
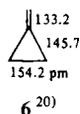


Abb. 1. Molekül **4b** mit der Benennung der Atome, korrespondierend zu Tab. 2, sowie den Bindungsabständen und wichtigsten Bindungswinkeln. Das Stickstoffatom ist schwarz gekennzeichnet

Die meisten Heteromethylen-cyclopropane, von denen Strukturparameter bekannt sind⁵⁾, besitzen mehrere Heteroatome. Neben Cyclopropanon ist **4b** das einzige mit nur einem Heteroatom. Man erwartet daher für **4b** relativ geringe Abweichungen von der Struktur des Methylen-cyclopropan (6)²⁰⁾. Das trifft am ehesten für die Bindungswinkel zu.



Die Isopropylidengruppe von **4b** liegt praktisch innerhalb der Ebene des Aziridinrings. Die Doppelbindung ist gegenüber der des Methylencyclopropans (**6**) etwas verkürzt und leicht gegen das Stickstoffatom geneigt. Dieses ist wie im Falle der Aziridine und Diaziridine mit exocyclischer C=O- oder C=N-Doppelbindung⁵⁾ pyramidal, was bereits aus der ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtbaren N-Inversion der Methylenaziridine hervorgeht^{15a,21)}. Seine Bindung zum Adamantanrest ist um den Winkel $\alpha = 55.4^\circ$ aus der Dreiringebene ausgelenkt, also wesentlich stärker als bei einem Aziridinimin ($\alpha = 40^\circ$ ⁵⁾) und einem Aziridinon ($\alpha = 46^\circ$ ⁵⁾). Diaziridinone ($\alpha = 59^\circ$ ⁵⁾) und Diaziridinimine ($\alpha = 58^\circ$ ⁵⁾) zeigen ähnlich große Auslenkungen α , die ein Maß für die Steilheit der „Stickstoff-Pyramide“ sind. Für das Aziridin (**7**) läßt sich diese Auslenkung der NH-Bindung aus der Ringebene aus den bekannten Strukturparametern²²⁾ zu $\alpha = 67.3^\circ$ errechnen. Der Vergleich macht deutlich, daß der einebnende Effekt der Konjugation zwischen der Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom in **4b** nur schwach zum Zuge kommt. Diese Wechselwirkung ist aber deutlich erkennbar an der Verkürzung der N-C(2)-Bindung gegenüber den entsprechenden Bindungen des Methylencyclopropans (**6**)²⁰⁾ und des Aziridins (**7**)²²⁾.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren, Herrn Dipl.-Chem. D. Brückner für die ¹³C-NMR-Spektren, Herrn Dr. W. von der Saal und Frau E. Ruckdeschel für die Hochfeld-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Acculab 4 der Fa. Beckman, Eichung mit Polystyrol. – ¹H-NMR-Spektren: NMR-Spektrometer T 60 und EM 390 der Fa. Varian und WM 400 der Fa. Bruker-Physik AG. Bei ¹H-NMR-Spektren in Benzol diente das Lösungsmittel bei 7.160 ppm als sekundärer Standard. ¹³C-NMR-Spektren: NMR-Spektrometer WH 90 und WM 400 der Fa. Bruker-Physik AG, TMS als interner Standard. – Massenspektren: Massenspektrometer CH 7 der Fa. Varian MAT. – Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Büchi (unkorrigiert, jeweils vermerkt); nach Kofler mit einem Gerät der Fa. Reichert, Wien (korrigiert). – Differentialthermoanalysen: Gerät 990 Thermal Analyzer der Fa. Du Pont Instruments. – Analytische Gaschromatographie: Gerät 1400 der Fa. Varian, 3 m \times 1/8"-Glassäule mit 3% SE 30 auf Volaspher A 2, 60–80 mesh, 35 ml N₂/min, Säulentemp. 60°C bis 190°C mit 2°C/min, Injektortemp. 130°C, Detektortemp. 200°C. – Basenäquivalentmassen wurden durch Titration mit 0.1 N Perchlorsäure in Eisessig²³⁾ ermittelt.

Tetrahydrofuran wurde über Natriumhydrid aus einer Umlaufapparatur destilliert. 1,2-Dichlorbenzol wurde frisch destilliert. Ammoniak und Methanamin trocknete man über Kaliumhydroxid. Natriumamid wurde durch Waschen mit Petrolether (30–50°C) vom Toluol befreit. Kalium-tert-butylat wurde bei 10⁻² Torr sublimiert und unter Stickstoff gehandhabt. 2,3-Dibrompropen (**1a**)²⁴⁾ und 2-Methylenadamantan¹³⁾ wurden nach Literaturangaben erhalten. 1-Aminoadamantan wurde aus 1-Adamantylammoniumchlorid hergestellt und bei 10⁻² Torr sublimiert. 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan (**3b**) wurde bei –25°C aus Tribrommethan, Kalium-tert-butylat und 2-Methylpropen hergestellt, wobei dieses zugleich als Lösungsmittel diente. Ausb. 91%, Sdp. 86.8°C/74 Torr (Lit.: 72%, Sdp. 59–59.2°C/20 Torr^{25a)}; 65%, Sdp. 65–66°C/27 Torr^{25b)}; Sdp. 78–79°C/23 Torr^{25c)}; 75%, Sdp. 82°C/62 Torr^{25d)}; Sdp. 41–43°C/8.5–9 Torr^{25e)}).

2',2'-Dibromspiro[adamantan-2,1'-cyclopropan] (3c): Unter Stickstoff gab man zu einer Suspension von 37.9 g (338 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 150 ml Pentan unter Rühren eine Lösung von 5.00 g (33.8 mmol) 2-Methylenadamantan¹³⁾ in 50 ml Pentan und tropfte bei -20°C in 4 h 84.7 g (335 mmol) Tribrommethan zu. Nach 14 h ohne Kühlung gab man 100 ml Wasser zu und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Pentan. Die organischen Phasen wusch man mit Wasser und filtrierte sie über eine (4×20 cm)-Kieselgel-Säule (Merck, 0.063–0.2 mm). Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und bei $20-25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr nicht umgesetztes Tribrommethan (46 g). Der feste Rückstand (8.67 g) kristallisierte aus Pentan in farblosen Kristallen (4.48 g, 41%) mit Schmp. $52-53^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{12b)}; Schmp. $50-51^{\circ}\text{C}$). — ¹³C-NMR s. Tab. 3.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen in den ¹³C-NMR-Spektren einiger Adamantan-Derivate in [D₆]Benzol. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale beruht auf „Off-resonance“-entkoppelten Spektren und im Fall der Alkyldenaziridine 4 auch noch auf dem Vergleich mit anderen *N*-Alkyl-2-alkyldenaziridinen^{15a)}

	1-substituierte Adamantane							
	C-1	C-2	C-3	CH ₃	α-C	β-CH ₂ ^{a)}	γ-CH	δ-CH ₂ ^{a)}
2a ^{b)}	49.6	134.7	116.2	—	50.7	42.9	29.6	36.7
2b · HCl ^{b)}	58.9	141.7	109.8	26.0	45.7	38.2	29.2	35.6
				22.0				
	= CR ₂							
4a	80.0	137.6	21.6	—	54.6	39.9	29.9	36.8
4b ^{c)}	99.5	122.1	21.5	21.0	54.7	41.2	30.1	37.0
				20.5				

	2-substituierte Adamantane						
	CH ₂	α-C		β-CH	γ-CH ₂	δ-CH	ε-CH ₂
2-Methylenadamantan ^{b,c)}	100.6		158.4	39.1	39.7	28.4	37.4
		CBr ₂					
3c	34.0 ^{d)}	39.9	38.3	36.8	35.5	27.2	36.9 ^{d)}
					36.0	27.1	
		C-2	CH ₃				
4c ^{c)}	32.1	119.7 ^{c)}	46.1	118.1 ^{e)}	35.2	39.8	29.3
					34.4	39.7	37.8

a) Zur Zuordnung der Signale von β-CH₂ und δ-CH₂ siehe Lit.²⁷⁾. — b) In CDCl₃. — c) 100.61-MHz-¹³C-NMR-Spektrum. — d) Die Zuordnung kann vertauscht sein, vgl. das ¹³C-NMR-Spektrum von 3b²⁸⁾. — e) Die Zuordnung kann vertauscht sein.

N-(1-Adamantyl)-2-brom-2-propenamin (2a) und Hydrobromid (2a · HBr): Eine Lösung von 53.4 g (353 mmol) 1-Aminoadamantan und 32.1 g (161 mmol) 1a in 600 ml Tetrahydrofuran wurde 20 h unter Rückfluß gekocht. Man saugte das 1-Adamantylammoniumbromid (30.5 g, 82%) ab, engte das Filtrat i. Vak. ein, gab 100 ml Petrolether (30–50°C) zu, kühlte 2 h auf -78°C und filtrierte bei dieser Temperatur. Man engte das Filtrat erneut i. Vak. ein und wiederholte die Abtrennung des 1-Adamantylammoniumbromids. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. destillierte man den Rückstand bei $75-80^{\circ}\text{C}$ Badtemp./ 10^{-2} Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur. Fraktionierende Destillation ergab ein farbloses Öl. — Ausb., Sdp. und IR s. Tab. 1. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.74 (NH), 1.4, 1.9 (2 mc,

Ad), 3.276 (H_X), 5.409 (H_B), 5.850 (H_A , ABX_2 -Spektrum, $J_{AB} = 1.30$, $J_{BX} = 1.21$, $J_{AX} = 1.55$ Hz, nach LAOCOON III-Analyse). – ^{13}C -NMR s. Tab. 3.

$C_{13}H_{20}BrN$ (270.2) Ber. C 57.78 H 7.46 N 5.18 Gef. C 57.97 H 7.69 N 5.50
Basenäquivalentmasse: Gef. 271.9, 272.4

2a · HBr erhielt man aus 6.54 g (24 mmol) **2a** in 100 ml Petrolether (30–50°C) und 5 ml 40proz. wäßriger Bromwasserstoffsäure. Ausb. 7.62 g (90%) mit Schmp. 245–246°C (Zers.). Eine Analysenprobe erhielt man durch Umfällen aus Chloroform mit Petrolether (30–50°C). Schmp. 248–249°C (Zers.). – IR (KBr): 1635 (C=C), 1564 cm^{-1} (NH_2^+). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.7, 2.2$ (2 mc, Ad), 3.95 (verbr. t, $J = 5.7$ Hz, CH_2), 5.9, 6.6 (2 mc, = CH_2), 9.0 (breit, NH_2^+).

$C_{13}H_{21}Br_2N$ (351.1) Ber. C 44.47 H 6.03 Br 45.52 N 3.99
Gef. C 44.23 H 5.99 Br 45.55 N 3.85

(1-Adamantyl)(2-brom-3-methyl-2-butenyl)ammoniumchlorid (**2b** · HCl): 23.2 g (153 mmol) 1-Aminoadamantan und 15.9 g (70 mmol) **3b** wurden in 100 ml trockenem 1,2-Dichlorbenzol 72 h bei $150 \pm 1^\circ C$ gerührt. Man filtrierte 1-Adamantylammoniumbromid (16.0 g, 99%) ab und wusch mit Petrolether (30–50°C). Zum Filtrat tropfte man unter starkem Rühren 12 ml konz. Salzsäure, saugte ab und trocknete über Silikagel. Man erhielt 18.4 g (79%) braunes Rohprodukt, das, aus 400 ml Essigester extrahierend kristallisiert, farblose Kristalle ergab. Ausb., Schmp. und IR s. Tab. 1. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.7, 2.2$ (2 mc, Ad), 1.94, 2.08 (2 CH_3), 3.99 (verbr. t, $J = 5.7$ Hz, CH_2), 9.3 (verbr., NH_2^+). – ^{13}C -NMR s. Tab. 3.

$C_{15}H_{25}BrClN$ (334.7) Ber. C 53.82 H 7.53 Br + Cl 34.46 N 4.18
Gef. C 53.84 H 7.79 Br + Cl 35.49 N 4.06

N-(2-Adamantyliden-2-bromethyl)methanamin **2c** und Hydrobromid **2c** · HBr: In einem 130-ml-Stahlautoklaven wurden 9.30 g (29.1 mmol) **3c** in 85 g (2.74 mol) trockenem Methanamin 8 d bei $140^\circ C$ gerührt. Nach Abdampfen des überschüssigen Methanamins löste man den öligen Rückstand in Ethanol, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und behandelte den Rückstand mit 50 ml Pentan und 50 ml 2 N NaOH. Die organische Phase wusch man zweimal mit 2 N NaOH, trocknete sie über Natriumsulfat und leitete unter Rühren trockenen Bromwasserstoff darüber. Wiederholte Kristallisation des Hydrobromids **2c** · HBr aus Ethanol ergab farblose Kristalle. Ausb., Schmp. und IR s. Tab. 1. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.73$ (verbr. t, $J = 5.6$ Hz, CH_3), 1.9, 3.1, 3.3 (3 mc, Ad), 4.13 (verbr. t, $J = 5.0$ Hz, CH_2), 9.2 (breit, NH_2^+).

$C_{13}H_{21}Br_2N$ (351.1) Ber. C 44.47 H 6.03 N 3.99 Gef. C 44.36 H 6.19 N 3.94

0.49 g (1.4 mmol) **2c** · HBr in 20 ml Wasser versetzte man mit 1 ml 40proz. Natronlauge. Etherextraktion (30 ml), Destillation bei $20-25^\circ C/10^{-4}$ Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur und Kristallisation aus Petrolether (30–50°C) ergaben 0.18 g (48%) **2c** mit Schmp. 29–30°C (unkorr.). – MS (70 eV, Tiegeltemp. $20^\circ C$): $m/e = 269, 271$ (7%, M^+), 270, 268 (8, $M - H$), 239, 241 (4, $M - CH_3NH_2$), 227, 229 (8), 191 (15), 190 (100, $M - Br$), 164 (4), 159 (19). – IR (CCl_4): 3330 (N–H), 1625 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR (Benzol): $\delta = 1.28$ (NH), 2.22 (CH_3), 1.7, 2.8, 3.4 (3 mc, Ad), 3.49 (s, CH_2).

$C_{13}H_{20}BrN$ (270.2) Ber. C 57.78 H 7.46 Br 29.57 N 5.19
Gef. C 58.12 H 7.69 Br 29.20 N 5.11

Methylenaziridine 4. – *Allgemeine Vorschrift:* Man spülte eine trockene Apparatur aus Dreihalskolben, Intensivkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter mit Ammoniak, legte Natriumamid vor und kondensierte bei $-60^\circ C$ Kühlertemp. Ammoniak ein. Nach Zugabe des Amins **2a** bzw. der Ammoniumsalze **2b** · HCl oder **2c** · HBr im Ammoniakgegenstrom rührte man 12–15 h unter Rückfluß. Man ließ bei $-25^\circ C$ Kühlertemp. 3/4 des Ammoniaks abdampfen und tropfte vorsichtig die dem Natriumamid entsprechende Menge Wasser zu. Man gab 150 ml Ether pro mol

Amin zu, löste anorganische Salze in Wasser, ließ den Rest Ammoniak abdampfen, extrahierte die wäßrige Phase mehrmals mit Ether und trocknete die Lösungen mit Kaliumcarbonat.

N-(1-Adamantyl)-2-methylenaziridin (**4a**) und *N*-(1-Adamantyl)-2-propinamin (**5**): 30.0 g (111 mmol) **2a** wurden mit 65.5 g (1.68 mol) Natriumamid in 1.5 l flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach Abdestillieren des Ethers wurde der Rückstand bei 60 °C Badtemp./10⁻² Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur destilliert. Ausb. 19.5 g (93%) farbloses Öl, **4a**: **5** = 66:34 (GC). Man löste es in 200 ml Ether und extrahierte rasch fünfmal mit je 100 ml 0.1 N Essigsäure, bis im IR-Spektrum die CH-Bande bei 3300 cm⁻¹ verschwunden war. Trocknen mit Kaliumhydroxid, Abdestillieren des Ethers i. Vak. und Destillation bei 60–65 °C Badtemp./10⁻² Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur ergab ein farbloses Öl. Ausb., Sdp. und IR von **4a** s. Tab. 1. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 18 °C): *m/e* = 189 (15%, M⁺), 149 (8, M – C₃H₄), 146 (3), 135 (100, C₁₀H₁₅), 132 (6), 107 (41), 105 (6). – ¹H-NMR (Benzol): δ = 1.816 (H_X), 4.557 (H_B), 4.632 (H_A, ABX₂-Spektrum, *J*_{AB} = 0.80, *J*_{AX} = 0.62, *J*_{BX} = 1.20 Hz, nach LAOCOON III-Analyse), 1.5, 1.6, 1.9 (3 mc, Ad). – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 83.00 H 10.77 N 7.65

Die essigsäure wäßrige Phase versetzte man sofort mit 20 ml 40proz. wäßr. Kaliumhydroxidlösung, extrahierte zweimal mit je 100 ml Petrolether (30–50 °C), trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Destillation bei 60–65 °C Badtemp./10⁻² Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur ergab 5.87 g (28%) farblose Flüssigkeit. – IR (ohne Lösungsmittel): 3300 cm⁻¹ (≡C–H). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.92 (NH), 1.7, 2.1 (2 mc, Ad), 2.15 (t, *J* = 2.5 Hz, C≡C–H), 3.36 (d, *J* = 2.5 Hz, CH₂).

C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 82.10 H 10.72 N 7.64

N-(1-Adamantyl)-2-(1-methylethyliden)aziridin (**4b**): Aus 10.0 g (29.9 mmol) **2b** · HCl und 35 g (0.9 mol) Natriumamid in 1 l flüssigem Ammoniak. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. sublimierte man die braunen Kristalle bei 60 °C Badtemp./10⁻² Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur und erhielt 5.48 g (85%) farblosen Feststoff mit Schmp. 45–50 °C. Kristallisation aus 7 ml Dimethylformamid lieferte farblose Kristalle. – Ausb., Schmp. und IR s. Tab. 1. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 15 °C): *m/e* = 217 (17%, M⁺), 202 (6), 189 (1), 177 (4), 160 (8, M – C₄H₉), 149 (11, M – C₃H₈), 135 (100, C₁₀H₁₅). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.53 (mc, 3 δ-CH₂, Ad), 1.64 (mc, 3 β-CH₂, Ad), 1.80, 1.83 (2 CH₃), 1.84 (CH₂), 1.95 (mc, 3 γ-CH, Ad). – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

C₁₅H₂₃N (217.4) Ber. C 82.89 H 10.67 N 6.44 Gef. C 83.44 H 10.38 N 6.56

2-Adamantyliden-*N*-methylaziridin (**4c**): Aus 2.10 g (5.9 mmol) **2c** · HBr und 35 g (0.9 mol) Natriumamid in 0.5 l flüssigem Ammoniak. Wiederholte Destillation an einen auf –30 °C gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur bei 10⁻² Torr ergab ein farbloses Öl, das bei tiefer Temperatur kristallisierte. Ausb., Schmp., Sdp. und IR s. Tab. 1. – MS (70 eV, Referenzeinlaß 120 °C): *m/e* = 189 (15%, M⁺), 174 (2, M – CH₃), 149 (12), 148 (100, M – C₃H₅), 133 (18), 132 (7), 120 (7), 119 (16), 107 (11), 106 (23), 105 (24). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.78, 1.86, 1.92 (3 m, 16H, Ad und CH₂²⁶), 2.33 (CH₃), 2.59, 2.81 (2 mc, β- und β'-CH). (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.7–2.3 (m, 16H, Ad und CH₂²⁶), 2.46 (CH₃), 2.55, 2.76 (2 mc, β- und β'-CH). – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 82.16 H 10.19 N 7.64

Röntgenstrukturanalyse von 4b⁴⁾

Von einem plättchenförmigen, farblosen, transparenten Kristall mit den Abmessungen $0.25 \times 0.10 \times 0.05$ mm wurden auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix bestimmt, sowie die Beugungsintensitäten gemessen ($Mo-K_{\alpha}$, ω -Abtastung 1° breit; $2\theta \leq 55^\circ$; 2945 unabhängige Reflexe hkl , davon 1594 hkl mit $|F| > 3\sigma(F)$, die zur Parameterbestimmung verwendet wurden). Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einem Rechner Eclipse S 250. Durch Direkte Methoden wurden die Vorzeichen von 200 Phasenbeziehungen festgelegt. Sie ergaben das Molekülgerüst. Die Verfeinerung der Atomparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei anisotroper Beschreibung des N-Atoms und der C-Atome und bei isotroper Beschreibung der H-Atome $R = 0.100$. Dabei wurden die Positionen der Wasserstoffatome geometrisch berechnet und mit konstantem U bei der Verfeinerung berücksichtigt.

- *¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50244, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁾ Methylenaziridine, 4. Mittel.; die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von R. Jakob, Univ. Würzburg 1982, entnommen. 1. – 3. Mittel.: Lit.⁴⁾; H. Quast, C. A. Weise Vélez, Angew. Chem. **86**, 380 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 342 (1974), und Lit.³⁾.
- ²⁾ Zusammenfassung früherer Untersuchungen über Methylenaziridine: O. C. Dermer und G. E. Ham, Ethylenimine and Other Aziridines, 1. Aufl., Academic Press, New York und London 1969.
- ³⁾ H. Quast und C. A. Weise Vélez, Angew. Chem. **90**, 224 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 213 (1978).
- ⁴⁾ H. Quast und W. Risler, Angew. Chem. **85**, 411 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 414 (1973).
- ⁵⁾ H. Quast, P. Schäfer, K. Peters und H. G. v. Schnering, Chem. Ber. **113**, 1921 (1980).
- ⁶⁾ A. H.-J. Wang, I. C. Paul, E. R. Talaty und A. E. Dupuy jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 43.
- ⁷⁾ Vgl. Versuche zur Synthese von Methylenaziridinen durch $[2 + 1]$ Cycloaddition: I. E. Den Besten und C. R. Wenger, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5500 (1965); K. Ichimura und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1874 (1970); E. M. Bingham und J. C. Gilbert, J. Org. Chem. **40**, 224 (1975); R. S. Atkinson und J. R. Malpass, Tetrahedron Lett. **1975**, 4305.
- ⁸⁾ Vgl. Versuche zur Bildung einer exocyclischen Doppelbindung an Aziridinen durch 1,2-Eliminierung: J. A. Deyrup und R. B. Greenwald, Tetrahedron Lett. **1966**, 5091; J. A. Deyrup und C. L. Moyer, J. Org. Chem. **35**, 3424 (1970); J. A. Deyrup, C. L. Moyer und P. S. Dreifus, ebenda **35**, 3428 (1970); L. Wartski, C. Wakselman und A. S. Escudero, Tetrahedron Lett. **1970**, 4193.
- ⁹⁾ R. C. Cookson, B. Halton, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, J. Chem. Soc. C **1967**, 928; R. F. Bleiholder und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2131 (1968); J. K. Crandall, L. C. Crawley und J. B. Komin, J. Org. Chem. **40**, 2045 (1975); S. Børresen und J. K. Crandall, ebenda **41**, 678 (1976); J. A. Dreyrup und G. S. Kuta, ebenda **43**, 501 (1978).
- ¹⁰⁾ A. T. Bottini und R. E. Olsen, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 124 (1973).
- ¹¹⁾ H. Steinberg, P. G. Wiering und J. B. P. A. Wijnberg, Synthesis **1981**, 901.
- ¹²⁾ ^{12a)} S. R. Sandler, Chem. Ind. (London) **1968**, 1481. – ^{12b)} T. Sasaki, S. Eguchi und Y. Hirako, Tetrahedron Lett. **1976**, 541.
- ¹³⁾ P. v. R. Schleyer und R. D. Nicholas, J. Am. Chem. Soc. **83**, 182 (1961); J. L. Fry, G. Liang und P. v. R. Schleyer, Collect. Czech. Chem. Commun. **40**, 2173 (1975).
- ¹⁴⁾ A. T. Bottini und R. E. Olsen, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 541 (1973).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} W. Risler, Dissertation, Univ. Würzburg 1977. – ^{15b)} C. A. Weise Vélez, Dissertation, Univ. Würzburg 1977.
- ¹⁶⁾ D. Tourwé, G. Van Binst, S. A. G. De Graaf und U. K. Pandit, Org. Magn. Reson. **7**, 433 (1975); M. G. Ahmed und P. W. Hickmott, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 838; R. Stradi, P. Trimarco und A. Vigevani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 1.
- ¹⁷⁾ S. W. Collins, T. D. Alger und D. M. Grant, J. Chem. Phys. **79**, 2031 (1975); D. J. Pasto und J. K. Borchardt, J. Org. Chem. **41**, 1061 (1976); J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, A. R. N.

- Wilson, A. E. van der Hout-Lodder, C. Altona und D. H. Faber, *Org. Magn. Reson.* **8**, 477 (1976).
- 18) H. Duddeck, *Org. Magn. Reson.* **7**, 151 (1975).
- 19) G. E. Hawkes, K. Herwig und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39**, 1017 (1974).
- 20) V. W. Laurie und W. M. Stigliani, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1485 (1970).
- 21) A. T. Bottini und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5126 (1956); **79**, 1462 (1957); A. Loewenstein, J. F. Neumer und J. D. Roberts, ebenda **82**, 3599 (1960); M. J. S. Dewar und M. Shanshal, ebenda **91**, 3654 (1969).
- 22) J. Sheridan in A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 6, S. 53, Academic Press, New York und London 1974.
- 23) W. Huber, *Titrationen in Nonaqueous Solvents*, 1. Aufl., Academic Press, New York und London 1967.
- 24) R. Lespieau und M. Bourguet, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **1**, 209 (1961).
- 25) ^{25a)} P. S. Skell und A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3409 (1956). – ^{25b)} P. S. Skell und A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5430 (1956). – ^{25c)} W. v. E. Doering und W. A. Henderson jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5274 (1958). – ^{25d)} M. Braun, R. Dammann und D. Seebach, *Chem. Ber.* **108**, 2368 (1975). – ^{25e)} S. Singh und R. E. Robertson, *Can. J. Chem.* **54**, 1246 (1976).
- 26) Das durch weitreichende Kopplungen verbreiterte Signal der CH₂-Gruppe des Aziridinrings ist auch bei 400 MHz weder in [D₆]Benzol noch in CDCl₃ von den Signalen der Adamantyliden-gruppe zu unterscheiden.
- 27) H. Duddeck, F. Hollowood, A. Karim und M. A. McKervey, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1979**, 360; K. Ajisaka und M. Kainasho, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 330 (1975); G. E. Maciel, H. C. Dorn, R. L. Greene, W. A. Kleschick, M. R. Peterson jr. und G. H. Wahl jr., *Org. Magn. Reson.* **6**, 178 (1974); T. Pehk, E. Lippmaa, V. V. Sevostjanova, M. M. Krayuschkin und A. I. Tarasova, ebenda **3**, 783 (1971).
- 28) J. P. Monti, R. Faure und E.-J. Vincent, *Org. Magn. Reson.* **8**, 611 (1976).

[162/83]