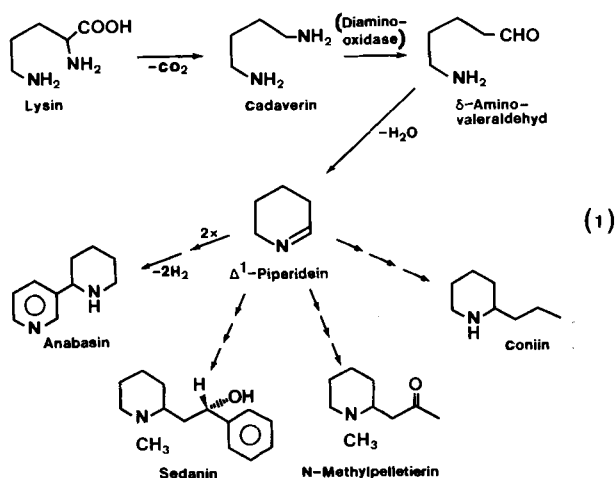


Gasphasen-Reaktionen, 61¹⁾Cycloalkanimine 2*H*-Azirin, 1-Azetin, 1-Pyrrolin, 1-Piperidein und 3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-azepin: Darstellung und Photoelektronen-Spektren^{2,3)}Hans Bock* und Ralph Dammel⁴⁾Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50Hauptlabor der Hoechst AG,
D-6230 Frankfurt (M) 80

Eingegangen am 17. Februar 1986

Zur Darstellung der oligomerisationsfreudigen Cycloalkanimine $(H_2C)_nHC=N$ werden folgende Gasreaktionen PE-spektroskopisch optimiert: Für das Dreiring-Imin 2*H*-Azirin die heterogene KOR-Dehydrochlorierung von 2-Chlorethylazid mit anschließender Thermolyse des entstehenden Vinylazids und für die größeren Ringe 1-Azetin ($n = 2$), 1-Pyrrolin ($n = 3$), 1-Piperidein ($n = 4$) sowie das siebengliedrige 3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-azepin die Chlorierung des betreffenden Cycloalkylamins an festem *N*-Chlorsuccinimid mit darauffolgender KOR-Dehydrochlorierung des gebildeten *N*-Chlor-Derivates. Die PE-Spektren aller dargestellten Cycloalkanimine werden anhand Geometrie-optimierter MNDO-Berechnungen zugeordnet und ihre Elektronenstrukturen durch Molekülzustandsvergleich mit steigender Ringgröße sowie mit der isoelektronischen Reihe der Cycloalkene diskutiert. Die thermische Ringöffnung von 1-Azetin zu 2-Azabutadien läßt sich mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik gut verfolgen; sein Ionisationsmuster wird durch Vergleich mit anderen Azabutadienen zugeordnet.

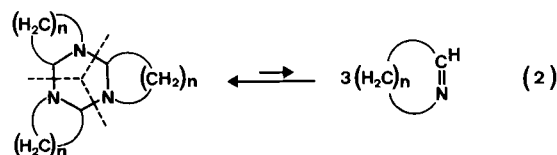
Stickstoff-Heterocyclen sind Strukturelemente zahlreicher wichtiger Naturstoffe, cyclische Imine von besonderer Bedeutung in der Alkaloid-Biosynthese⁶⁾. So entstehen z. B. Anabasin, Sedanin, Coniin oder *N*-Methylpelletierin aus der Aminosäure Lysin über eine 1-Piperidein-Zwischenstufe⁶⁾ gemäß (1).

Gasphasen-Reaktionen, 61¹⁾. – Cycloalkanimes 2*H*-Azirine, 1-Azetidine, 1-Pyrroline, 1-Piperideine, and 3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-azepine: Preparation and Photoelectron Spectra

For a preparation of the easily oligomerizing cycloalkanimes $(H_2C)_nHC=N$, the following gasphase reactions are optimized PE spectroscopically: for the three-membered ring imine, 2*H*-azirine, the heterogeneous KOR dehydrochlorination of 2-chloroethyl azide preceding the thermolysis of the resulting vinyl azide, and for the larger rings, 1-azetine ($n = 2$), 1-pyrroline ($n = 3$), 1-piperideine ($n = 4$) as well as the seven-membered 3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-azepine, the consecutive chlorination of the corresponding cycloalkylamine over solid *N*-chlorosuccinimide followed by KOR dehydrochlorination of the *N*-chloro derivative formed. The PE spectra of all cyclic alkanimes prepared are assigned based on geometry-optimized MNDO calculations, and their electronic structures are discussed by molecular state comparison with increasing ring size and with the isoelectronic series of the cycloalkenes. The thermal ring opening of 1-azetine to 2-azabutadiene is investigated by PE spectroscopic real-time gas analysis; its ionization pattern is assigned by comparison with other azabutadienes.

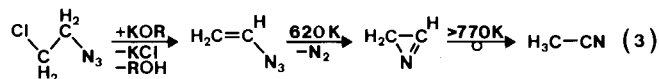
Analog erfolgt die Biosynthese des Fünfring-Imins 1-Pyrrolin aus der Aminosäure Ornithin über Putrescin⁶⁾; nachgelagerte Reaktionen führen zu Nicotin und Tropanalkaloiden sowie den Stereoisomeren Atropin und Hyoscyamin oder zu Cocain⁶⁾. In der Natur vorkommende Enzymkomplexe können auch größere Imine synthetisieren, z. B. überführt ein Präparat aus Erbsen-Keimlingen 1,5-Pentandiamin in das Siebenring-Derivat 2,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-azepin⁷⁾.

Trotz der biochemischen Bedeutung der unsubstituierten Stammverbindungen beschränken sich die Untersuchungen cyclischer Imine meist auf leichter handhabbare, substituierte Derivate⁸⁾, insbesondere konnten 1-Pyrrolin und 1-Piperidein wegen ihrer Trimerisierungsneigung bislang nicht rein erhalten werden⁸⁻¹⁰⁾.

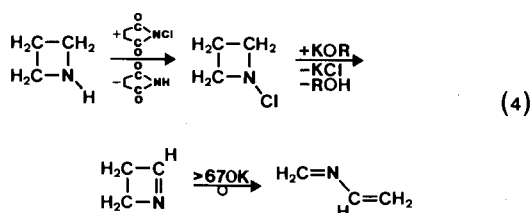


Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht (2) für Tri-piperidin vollständig¹⁰, für Tripyrrolin teilweise⁹ auf der Seite des Trimeren.

Im Gegensatz hierzu gelingt es, die Dreiring- und Vier-ring-Imine, 2*H*-Azirin^{2,11,12} und 1-Azetidin^{13,14}, durch Gasreaktionen herzustellen und in Reinsubstanz zu isolieren: Vinylazid, das als detonationsfähiges Molekül vorteilhaft durch Gasphasen-Dehydrochlorierung von 2-Chlorethylazid über Kalium-*tert*-butylat hergestellt und zweckmäßig sofort weiter umgesetzt wird^{11,12}, spaltet bei Temperaturen oberhalb 620 K gemäß (3) Stickstoff ab.

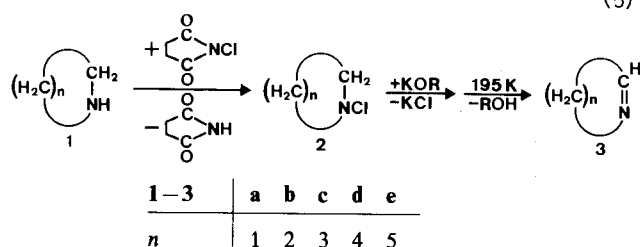
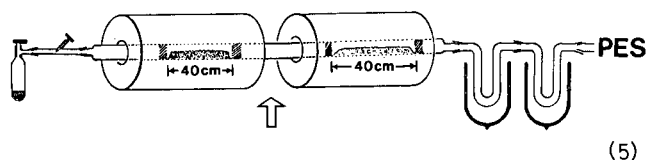


Das hierbei entstehende Zwischenprodukt 2*H*-Azirin isomerisiert erst oberhalb 720 K zum thermodynamisch stabilen Endprodukt Acetonitril. Auch 1-Azetin wird vorteilhaft durch Gasphasen-Dehydrochlorierung mit Kalium-*tert*-butylat gewonnen; als Ausgangsprodukt dient *N*-Chlorazetidin^{13,14}, welches sich in hoher Ausbeute und Reinheit durch Gasphasen-Chlorierung von Azetidin⁴ darstellen läßt [Gl. (4)].



Das Vierring-Imin 1-Azetin lagert sich oberhalb 670 K in 2-Azabutadien um¹³. Beide Verbindungen sind in Substanz isoliert und durch Tieftemperatur-NMR- und -IR-Spektren sowie in der Gasphase massen- und PE-spektroskopisch charakterisiert worden^{1-4,11-14}.

Die Darstellung von Molekülen mit C=N-Doppelbindungen durch aufeinanderfolgende Gasphasen-Chlorierung von Alkylaminen und Dehydrochlorierung der entstandenen *N*-Chloralkylamine ist von Denis und Mitarbeitern entwickelt worden^{11,13,15,16}, die Einzelschritte werden vorteilhaft mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik⁵ optimiert^{1-4,12,14}. Im folgenden wird über Umsetzungen von



Ringiminen 2a-e in einer Doppelofen-Apparatur (5) berichtet¹⁻⁴.

Ziele unserer Untersuchungen sind: Die interessanten unsubstituierten Cycloalkanimine der Ringgrößen 3-7 sollten durch PE-spektroskopische Optimierung von Gasreaktionen zugänglich gemacht, ihre Elektronenstrukturen ausgehend von der Zuordnung ihrer PE-Spektren anhand quantenchemischer Rechnungen diskutiert und durch Molekülzustandsvergleiche mit isoelektronischen Cycloalkanen Ähnlichkeiten und Unterschiede beider Homologenreihen aufgefunden werden. Abschließend wird über die PE-spektroskopisch gut verfolgbare⁴ thermische Ringöffnung von 1-Azetin zu 2-Azabutadien berichtet.

A. PE-spektroskopische Optimierung der Gasphasen-Darstellung cyclischer Imine

In der Doppelofen-Anordnung (5) werden die zweistufigen Reaktionsfolgen HCl-Eliminierung und Azid-Pyrolyse (3) oder *N*-Chlorierung und HCl-Eliminierung (4) mithilfe eines angeschlossenen PE-Spektrometers [(5): PES] optimiert, dessen Pumpsystem den Gasstrom bei einem Druck von etwa 10^{-2} mbar fördert. In Reihenversuchen (vgl. Exp. Teil) werden die erforderlichen Zonenlängen der *N*-Chlorsuccinimid- und der Kaliumalkoholat-Füllungen sowie die bestgeeigneten Temperaturen in den einzelnen Rohrabschnitten ermittelt. Ausbeute und Reinheit der jeweiligen Verbindungen lassen sich durch ihre fortlaufend registrierten⁵, charakteristischen PES-Ionisationsmuster (Abschnitt B) kontrollieren, da das Cycloalkylamin, die *N*-Chlor-Zwischenverbindung (6) und das cyclische Imin [vgl. (8) und (15)] jeweils anhand charakteristischer Ionisationsbanden nachgewiesen und verfolgt werden können. Bei *N*-Chlorcycloalkylaminen verlaufen die n_{N} -Ionisierungsenergien parallel zu denen der zugehörigen Cycloamine; der Chlor-Substituenteneffekt ist mit Verschiebungen um nur 0.1-0.2 eV uner-

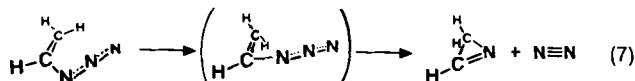
	<i>n</i>	<i>IE</i> (n_{N})(eV)	<i>IE</i> (n_{Cl})(eV)	
(6)	2a	1	9.05	10.92
	b	2	9.06	10.90
	c	3	9.00	(10.9)
	d	4	8.92	(10.8)
	e	5	8.70	(10.7)

() Überlappung mit Ring-Ionisierungen.

wartet gering. Die n_{Cl} -Banden zeigen keine Spin/Bahn-Aufspaltungen. Von Vorteil sind weiterhin die benötigten geringen Substanzmengen (etwa 1 mmol/h) der teils explosionsgefährlichen Zwischenprodukte wie RN_3 ² oder RNHCl ¹. In einer zwischengeschalteten zweiten Ausfrierfalle (5) können die Cycloalkanimine in Substanz isoliert werden.

Im folgenden wird zunächst eine Übersicht über die Gasphasen-Darstellung und die Isolierung der einzelnen Ringimine gegeben; ihre PE-Spektren und deren Zuordnung werden anschließend (Abschnitt B) diskutiert.

2H-Azirin (3a): Die Zersetzung von Vinylazid gemäß (3) beginnt bereits bei 620 K^{2,12}. Die im Vergleich zur N₂-Abspaltung aus anderen Alkylaziden R–N₃ niedrige Thermolyse-Temperatur^{3,4,17–19} läßt sich durch einen Nachbargruppen-Effekt der C=C-Doppelbindung erklären, welcher den synchronen^{2,3} Ringschluß zum gespannten 2H-Azirin erleichtert [Gl. (7)].



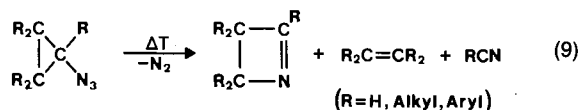
Vinylazid kann durch Dehydrochlorierung von 2-Chlorethylazid mit KOH in Ethylenglycol/Wasser²⁰ oder mit Kalium-*tert*-butylat in der Gasphase¹¹ hergestellt werden. Die Isolierung der hochexplosiven²¹ schlag-, temperatur- und UV-empfindlichen Verbindung läßt sich umgehen, wenn 2-Chlorethylazid in zwei aufeinanderfolgenden Gasphasen-Reaktionen zunächst mit festem KOC(CH₃)₃ dehydrochloriert und das entstehende Vinylazid nach Ausfrieren des mitgebildeten *tert*-Butylalkohols in einem zweiten Ofen (5) thermisch zersetzt wird¹¹.

Nach den PE-spektroskopisch (8) optimierten Reaktionsbedingungen wird unter einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar über einer 40 cm langen Kalium-*tert*-butylat-Zone und bei einer Ofentemperatur von 350 K vollständige HCl-Abspaltung erreicht. Durch Ausfrieren des gebildeten *tert*-Butylalkohols in einer zwischen die beiden Öfen (5:†) eingefügten 195-K-Ausfrierfalle läßt sich ein kontinuierlicher Strom reinen *trans*¹²-Vinylazids erzeugen, das im sich anschließenden Pyrolyseofen bei einer PE-spektroskopisch optimierten Temperatur von 670 K zersetzt wird. Aus dem in einer 77-K-Kühlfalle ausgefrorenen Kondensat, das geringe Mengen Acetonitril enthält, kann bei 200 K über ein Nadelventil PE- und ¹H-NMR-spektroskopisch reines 2H-Azirin (Abb. 1 und 2) abgezogen werden, das unter Sauerstoff-Ausschluß bis etwa 240 K kurzfristig monomer haltbar ist; bei höherer Temperatur tritt Polymerisation ein.

Das Dreiring-Imin 2H-Azirin ist nicht wie seine höhergliedrigen Homologen oder wie acyclische Imine¹ durch Dehydrochlorierung des entsprechenden *N*-Chloramins zugänglich. Die versuchte HCl-Abspaltung aus *N*-Chloraziridin mit KOC(CH₃)₃ führt zu einem Produktgemisch, in dem

sich PE-spektroskopisch Acetonitril und das Reduktionsprodukt²² Aziridin nachweisen lassen⁴. 2H-Azirin ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, es lagert sich bei Überleiten über KOR zwischen 300 und 350 K offenbar basenkatalysiert zu Acetonitril um, dem thermodynamisch günstigsten Isomeren im Molekülensemble C₂H₃N². Auch bei der PE-spektroskopisch analysierten Thermolyse von *N*-Chloraziridin im leeren Quarzrohr entsteht Acetonitril als Hauptprodukt⁴.

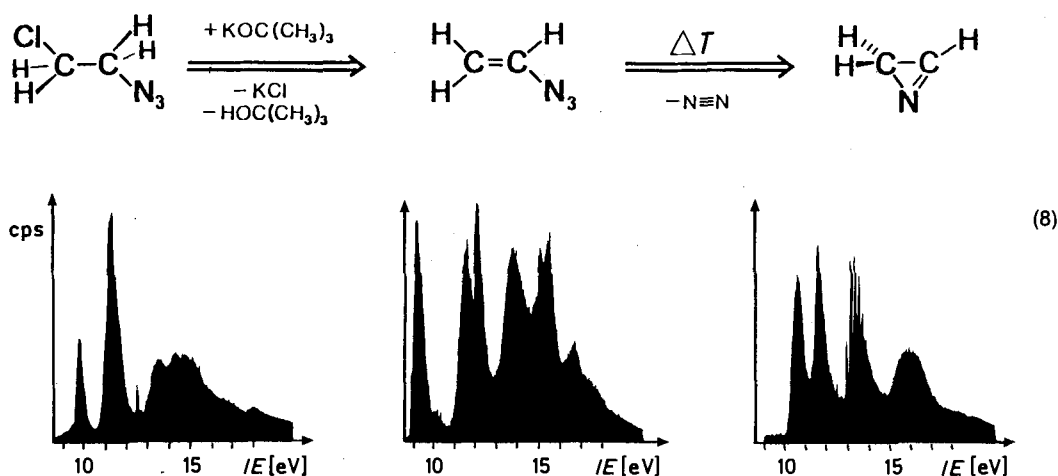
1-Azetin (= 2,3-Dihydroazet) (3b): Substituierte Vierring-Imine sind gemäß (9) durch Pyrolysen der entsprechenden Cyclopropylazide zugänglich, die Gemische aus 1-Azetinen, Olefinen und Nitrilen ergeben^{23–25}.



Der Anteil der regiospezifischen²⁴ Azetin-Bildung ist substituentenabhängig^{23,24}. Aus alkylierten Cyclopropylaziden entstehen überwiegend Olefine und Nitrile²⁵, vermutlich bedingt durch chemische Aktivierung³ des 1-Azetin-Zwischenproduktes infolge der hohen Aktivierungs- und Reaktionsenthalpien der erst bei höherer Temperatur eintretenden und stark exothermen N₂-Abspaltung³. Cyclopropylazid eignet sich daher nicht als Ausgangsverbindung zur Darstellung von 1-Azetin in der Gasphase.

Demgegenüber führt die Gasphasen-Dehydrochlorierung von *N*-Chlorazetidin¹¹ nach Ausweis der PE-Spektren⁴ in quantitativer Ausbeute zu 1-Azetin. Ausgehend vom Vierring-Amin Azetidin können die jeweils heterogene Gasphasen-Chlorierung an festem *N*-Chlorsuccinimid und die HCl-Abspaltung aus dem gebildeten *N*-Chlorazetidin in getrennten Schritten (vgl. Exp. Teil) oder zweckmäßiger aufeinanderfolgend in einer Doppelofen-Apparatur^{11,12,15} (5) vorgenommen werden.

1-Pyrrolin (3c), 1-Piperidein (3d) und 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-azepin (3e): Die unsubstituierten fünf- und sechsgliedrigen Imine trimerisieren unter Normalbedingungen zu Hexahydro-*s*-triazinen, die in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht (2) mit dem Monomeren stehen: Während bei Raumtemperatur 1-Piperidein trimer vorliegt, ist für 1-Pyr-

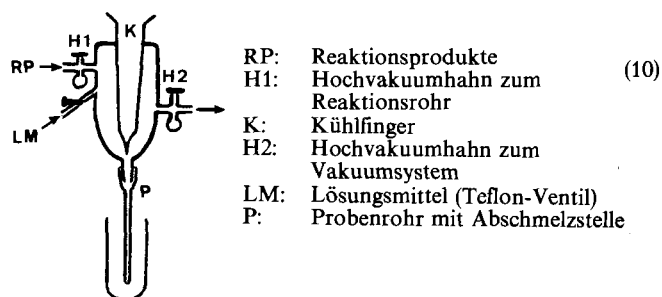


rolin Monomeres nachweisbar^{9,10}. Durch Verdampfen unter Säureausschluß, z. B. aus einem Gemisch mit festem KOH-Pulver, kann Tripyrrolin rein erhalten werden (vgl. Exp. Teil).

Die Darstellung der Ring-Imine oder ihrer Trimeren wurde zunächst auf bekanntem Wege durch Umsetzung der Ring-Amine mit Bleichlaug und HCl-Abspaltung aus den *N*-Chlor-Zwischenprodukten mit KOH in siedendem Ethanol versucht; Trennprobleme erniedrigten die Ausbeuten jedoch auf unter 25%. Zudem neigt z. B. *N*-Chlorpyrrolidin zu heftiger Polymerisation unter teilweiser Verkohlung. Die Gasphasen-Darstellung in der Doppelofen-Apparatur (5) vermeidet die Isolierung der *N*-Chlor-Ring-Imine. Für die PE-spektroskopisch gut optimierbare HCl-Eliminierung zu den 5-, 6- und 7-Ring-Iminen muß wegen deren geringerer Flüchtigkeit das Salz eines höhersiedenden Alkohols, vorzugsweise Kalium-adamantanolat²⁶, als feste Base eingesetzt werden; das entstehende 1-Adamantanol läßt sich in einer eisgekühlten Kühlfalle vom Imin abtrennen.

Unabhängig vom Darstellungsweg – entweder durch thermische Retrotrimerisierung des Hexahydro-*s*-triazins in der Gasphase (2) oder durch Gasphasen-Chlorierung und Dehydrochlorierung aus dem Ring-Amin (5) – werden für 1-Pyrrolin und 1-Piperidin jeweils das gleiche PE-Spektrum registriert (Abb. 4). Im letzteren Fall wird hierdurch zugleich der bislang nicht nachgewiesene thermische Zerfall von α -Triperidin in 1-Piperidin belegt. Auch das Siebenring-Imin 3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-azepin (3e) läßt sich durch zweistufige Gasphasen-Umsetzung gemäß (5) darstellen und PE-spektroskopisch charakterisieren. Die Anwendbarkeitsgrenze dieser eleganten Darstellungsweise für Imine^{11,13,15,16} liegt bei 1-Azacycloocten⁴: Im PE-Spektrum der Dehydrochlorierungs-Produkte von *N*-Chlorcycloheptylamin lassen sich keine Banden den charakteristischen n_{N} - und π_{CN} -Ionisierungen (Abschnitt B) des erwarteten Acht-ring-Imins zuordnen. Das registrierte Ionisationsmuster ist dem von Azacyclooctan ähnlich; möglicherweise reagieren *N*-Chlor-Derivate Aza-substituierter mittlerer Ringe mit KOR bevorzugt unter Reduktion²².

Isolierung und NMR-Spektren der cyclischen Imine: Zusätzlich zur PE-spektroskopischen Charakterisierung der dargestellten Ring-Imine werden nach deren Isolierung NMR-Spektren aufgenommen. Wegen der Temperatur- und Luftempfindlichkeit der Substanzen – in O₂-freien Lösungen sind z. B. 2*H*-Azirin nur bis etwa 250 K oder 1-Azetin nur bis 200 K kurzfristig stabil – werden die NMR-Proben vorteilhaft in der zwischen Doppelofen und PE-Spektro-



- (10)
- RP: Reaktionsprodukte
 - H1: Hochvakuumbahn zum Reaktionsrohr
 - K: Kühlfinger
 - H2: Hochvakuumbahn zum Vakuumsystem
 - LM: Lösungsmittel (Teflon-Ventil)
 - P: Probenrohr mit Abschmelzstelle

meter (5) eingebauten Kühlfalle gemäß (10) bereitet (vgl. Lit.¹⁶).

Die Reaktionsgase werden zunächst durch die ungekühlte Falle in die PE-Ionisationskammer gepumpt und die Reaktionsbedingungen unter PE-spektroskopischer Produktkontrolle optimiert. Die reinen Ring-Imine lassen sich anschließend am 77-K-Kühlfinger ausfrieren und in das NMR-Probenrohr bei tiefen Temperaturen umkondensieren (vgl. Exp. Teil).

Die ¹H-NMR-Spektren der Ring-Imine (Abb. 1) zeigen die erwartete Tieffeldverschiebung der Imin-Wasserstoffe H_a, während die Signale der Wasserstoffe H_b an der benachbarten Methylengruppe denen in Cycloalkenen vergleichbar sind (Tab. 1).

Tab. 1. Vergleich von ¹H-NMR-Signalen bei cyclischen Iminen und Cycloalkenen gleicher Ringgröße *n*

n	H _a (ppm)	H _b (ppm)	J _{ab} (Hz)	H _a (ppm)	H _b (ppm)	J _{ab} (Hz)
3	10.04	1.40	1.9	7.01	0.92	1.8
4	8.21	3.09	0.0	5.97	2.54	1.6
5	7.68	2.59	1.2	5.66	2.29	0.5
6	7.70	2.20	2	5.57	1.96	1.5

Das NMR-Spektrum von 1-Azetin (Abb. 1) zeigt einen ungewöhnlichen Effekt: Eine Kopplung des Imin-Wasserstoffes H_a mit der benachbarten Methylene-Brücke (H_b) ist nicht nachweisbar ($J_{\text{ab}} \leq 0.03$ Hz). Das Minimum der Kopplungskonstante wird für einen Interplanarwinkel von 90° erwartet²⁷; eine optimierte MNDO-Berechnung sagt jedoch nur 65° voraus. Das auch bei den Cycloalkenen beobachtete Abnehmen und Wiederansteigen von J_{ab} legt als Erklärung nahe, daß die Kopplungskonstante innerhalb der Verbindungsreihen (Tab. 1) das Vorzeichen ändert, und 1-Azetin nahe am Punkt des Vorzeichenwechsels liegt.

B. PE-Spektren cyclischer Imine und ihre Zuordnung

Die PE-Spektren der Drei- bis Siebenring-Imine, registriert nach Optimierung ihrer Gasphasen-Darstellung (A), werden zunächst verbindungsweise durch Koopmans Korrelation, $IE_n^v = -e_f^{\text{MNDO}}$, mit MNDO-Eigenwerten zugeordnet und abschließend als Aza-Störung der Radikalkation-Zustände der isoelektronischen Cycloalkene vergleichend diskutiert.

2*H*-Azirin (3a): Im He(I)-Meßbereich werden nach einer nützlichen Faustregel²⁸ $[2 \times 2(2p_c) + 1 \times 3(2p_n) + 3 \times 1(1s_H)]/2 = 5$ Ionisierungen erwartet und gefunden (Abb. 2). Die Zuordnung der Radikalkation-Zustände²⁹ anhand Geometrie-optimierter MNDO-Berechnungen (Abb. 2 und Tab. 2) liefert die für Alkanimin-Derivate übliche Se-

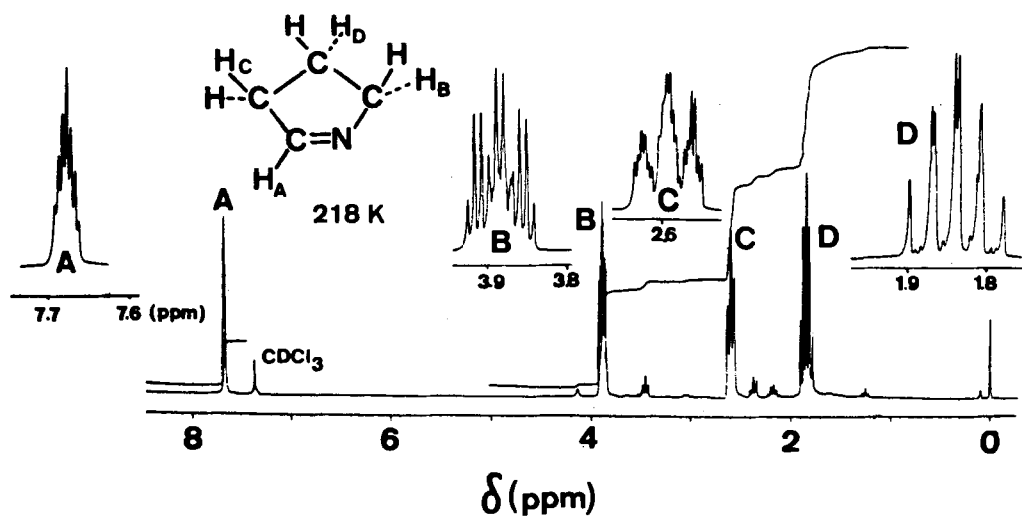
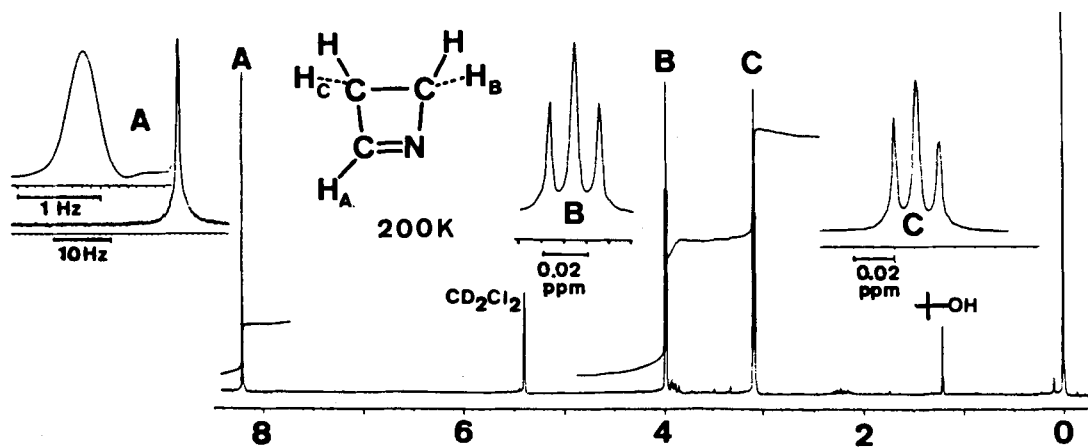
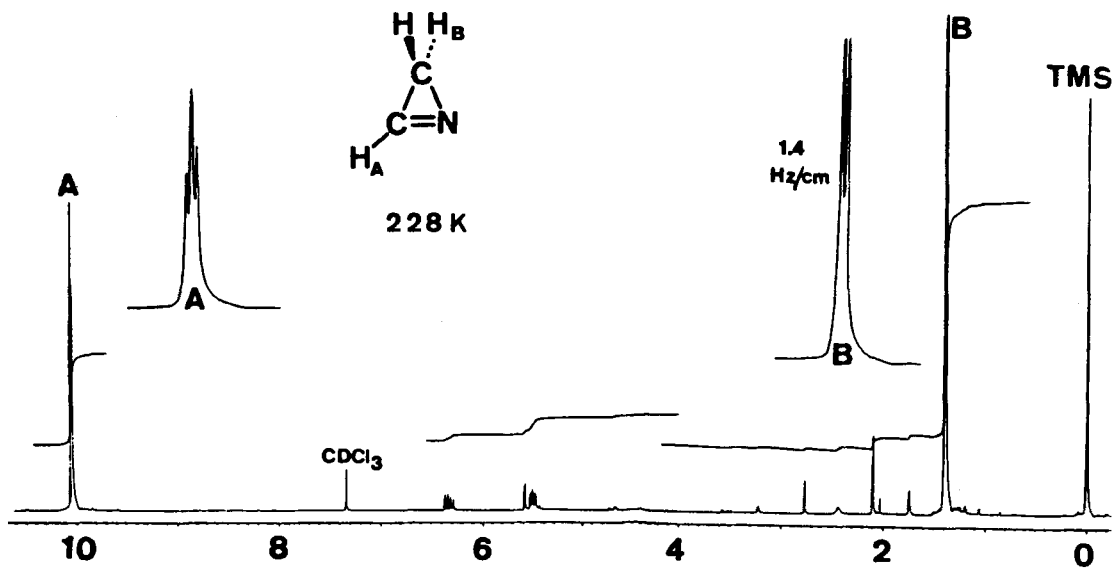


Abb. 1. 270-MHz-¹H-NMR-Spektren von 2H-Azirin, 1-Azetin und 1-Pyrrolin (vgl. Text)

quenz $n_N < \pi_{CN} < \sigma$, die sich durch zahlreiche Korrelationen vergleichbarer Zustände³⁰⁾ innerhalb geeigneter Verbindungsreihen¹⁻⁴⁾ (vgl. (15)) stützen läßt.

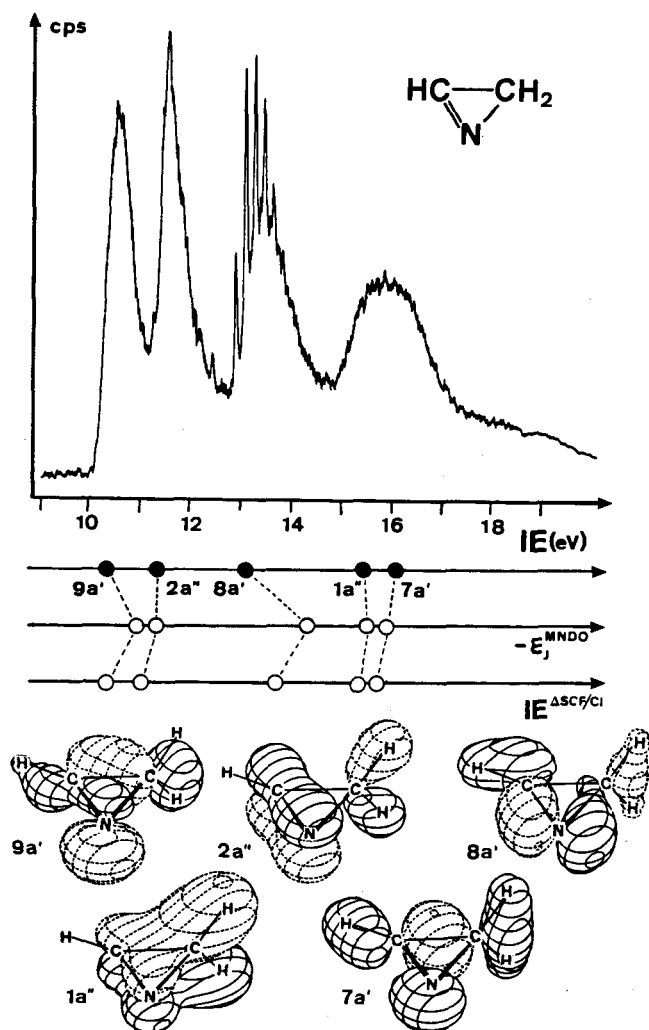


Abb. 2. He(I)-Spektrum von 2H-Azirin mit Zuordnung durch Koopmans Korrelation mit MNDO-Eigenwerten sowie MNDO-Molekülorbital-Diagramme³¹⁾

In der 10.58-eV-Bande des PE-Spektrums von 2H-Azirin, welche der Ionisierung in den „nichtbindenden n_N “-Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2A')$ entspricht, wird auch bei höchster Auflösung keine Schwingungsfeinstruktur wie z. B. bei Methanimin^{1,3,4,17)} oder 1-Azetin (Abb. 3) erkennbar. Das Fehlen der bei analoger Aufweitung des Bindungswinkels CNC im gespannten Dreiring-Radikalkation erwarteten Ringdeformationsschwingung läßt sich anhand von MNDO/UHF-Energiehyperflächen-Berechnungen wie folgt erläutern: Im Ensemble $C_2H_3N^{\oplus}$ wird das Ketimin-Radikalkation mit einem auf 180° vergrößerten Bindungswinkel CNH als energetisch günstigstes Isomeres vorausgesagt⁴⁾, gefolgt von den Radikalkationen des Nitrilylids $H_2C=N=CH^{\oplus}$, des Aminoacetylens $HC \equiv C-NH_2^{\oplus}$ und des 1H-Azirins [siehe (11)].

Das 2H-Azirin-Radikalkation nimmt nach einer Abschätzung aus der MNDO-Gesamtenergie des Neutralelektrons

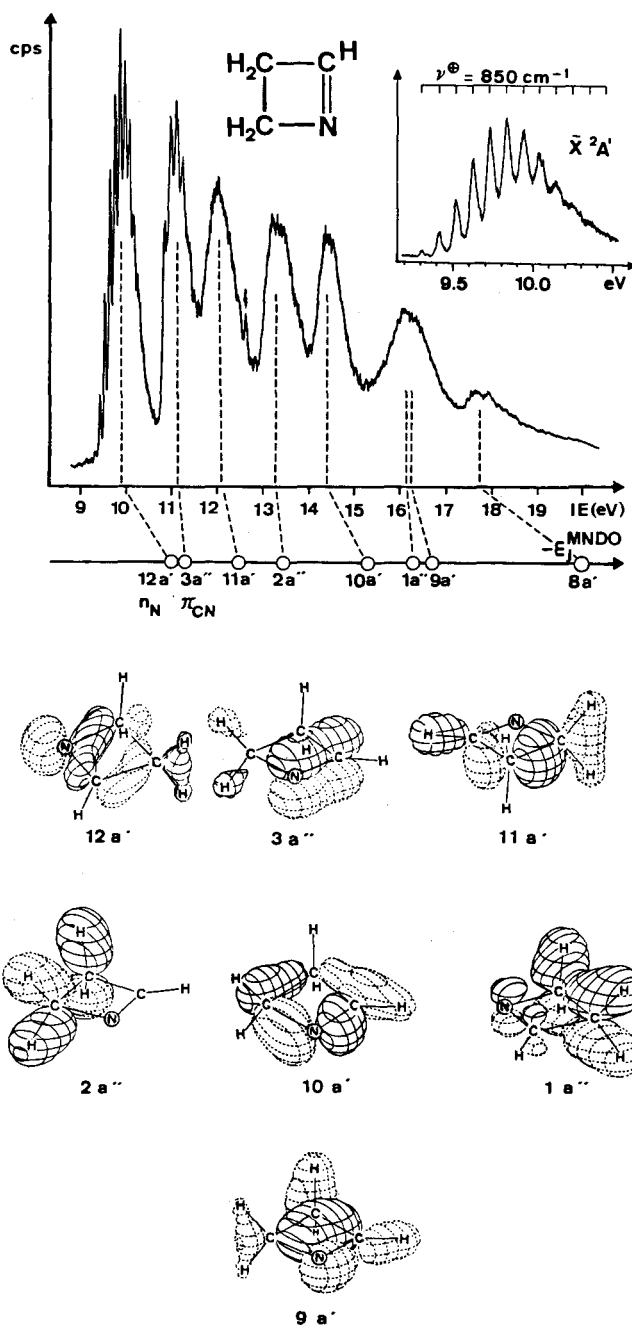
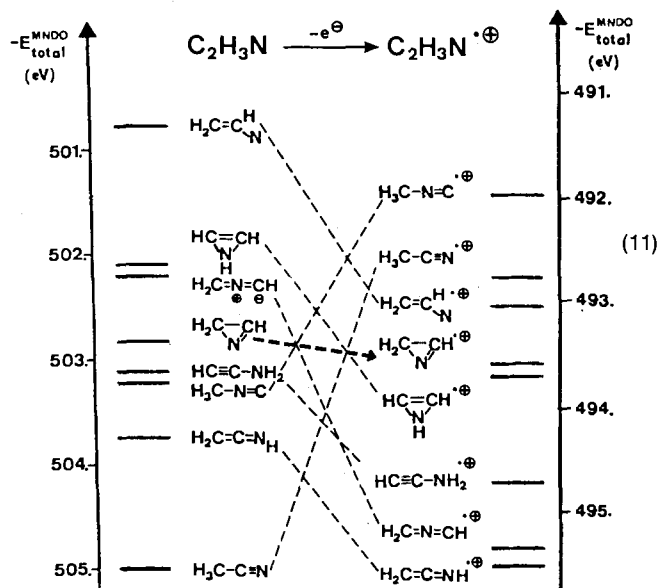


Abb. 3. He(I)-Spektrum von 1-Azetin (3b) mit gespreiztem Bereich 9.2 bis 10.6 eV (Insert), Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten sowie MNDO-Molekülorbital-Diagramme³¹⁾

und der experimentellen adiabatischen 1. Ionisierungsenergie eine Mittelstellung ein [(11): \dashrightarrow]. Zusätzliche MNDO-Berechnungen mit dem Bindungswinkel CNC als Reaktionskoordinate und Optimierung aller anderen Strukturparameter ergeben jedoch, daß das 2H-Azirin-Radikalkation im Rahmen der verwendeten Näherung keinem Minimum der $C_2H_3N^{\oplus}$ -Fläche entspricht: Bei Vergrößerung des Bindungswinkels CNC sinkt die MNDO-Bildungsenthalpie ΔH_f^{MNDO} ohne Zwischenmaximum ab, bis bei 180° die Geometrie des Nitrilylid-Radikalkations erreicht wird, vgl. (13).



Bei dem Winkel $CNC = 84^\circ$ tritt ein Zwischenminimum der Gradientennorm auf, das zwar keinen stationären Punkt darstellt, aber bei berücksichtigter Elektronenkorrelation erfahrungsgemäß⁴⁾ einem Übergangszustand mit geringer, d. h. thermisch erreichbarer Aktivierungsenergie entsprechen könnte. Eine hierüber erfolgende Umlagerung zum Nitrilylid-Radikalkation gemäß (12) würde zwanglos das Fehlen einer Schwingungsfinestruktur in der ersten PES-Bande von 2H-Azirin (Abb. 2) erklären: Die Aufweitung des Winkels CNC bei Ionisation $M(X) \rightarrow M^{\oplus}(X)$ überstiege mit $63^\circ \rightarrow 180^\circ$ die für Methanimin mit $115^\circ \rightarrow 156^\circ$ berechnete^{1,4)}.

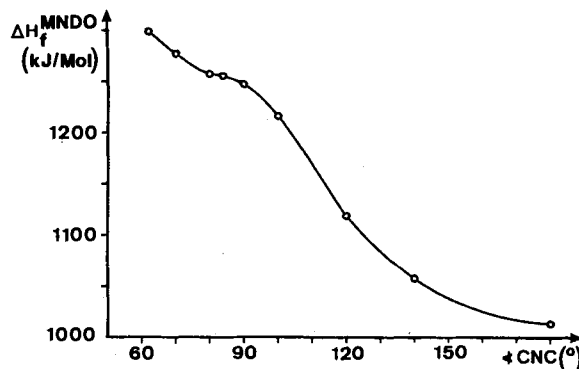
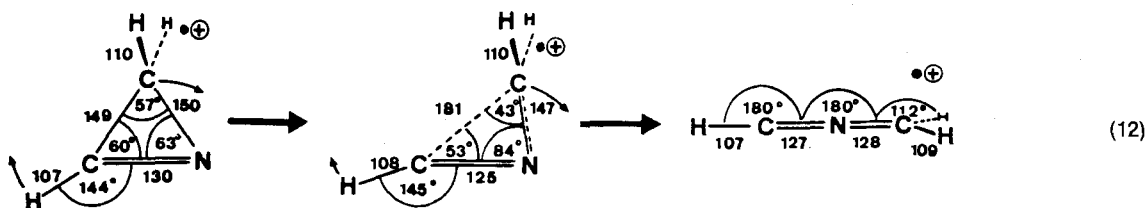
Die zweite PES-Bande von 2H-Azirin (Abb. 2), die der π_{CN} -Ionisierung zugeordnet wird, zeigt ebenfalls nicht die erwartete Streckschwingung $\tilde{\nu}_{CN}^{\oplus}$. Es liegt nahe anzunehmen, daß auch im $\tilde{A}(^2A')$ -Zustand des 2H-Azirin-Radikalkations eine Umlagerung z. B. zum Vinylnitren-Radikalkation $H_2C=CH-N^{\oplus}$ erfolgen kann^{32,33)}.

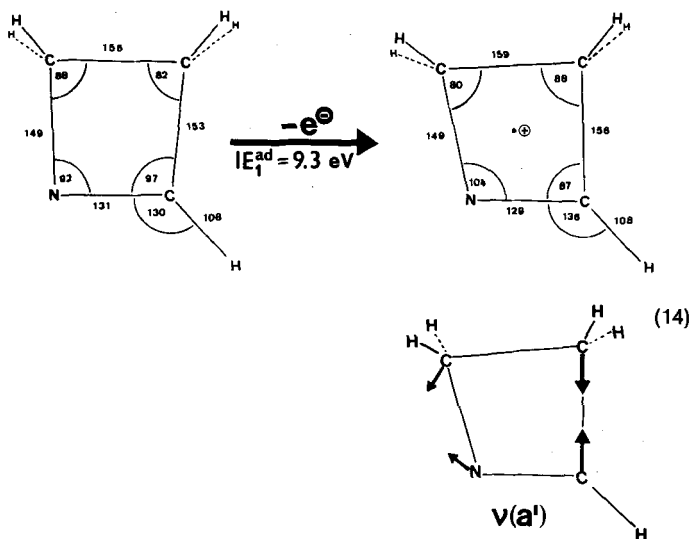
1-Azetin (3b): Nach der zitierten Faustregel²⁸⁾ werden für C_3H_5N im He(I)-Bereich [$3 \times 2(2p_C) + 1 \times 3(2p_N) + 5 \times 1(1s_H)$]/2 = 7 Ionisierungen erwartet. Das PE-Spektrum von 1-Azetin (Abb. 3)¹⁴⁾ besteht aus 7 kaum überlappenden Banden, deren Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten erneut die Sequenz $n_N < \pi_{CN} < \sigma$ liefert (Abb. 3 und Tab. 2). Die Differenz zwischen der vertikalen 1. Ionisierungsenergie und der MNDO-„ n_N “-Orbitalenergie läßt sich durch $\Delta SCF(MNDO)$ -Berechnung erwartungsgemäß verkleinern (Tab. 2).

Die erste PES-Bande von 1-Azetin (Abb. 3: Insert), welche die Ionisation in den „nichtbindenden n_N “-Radikalkation-Grundzustand repräsentiert, zeigt eine Schwingungsfinestruktur aus 10 erkennbaren Peaks im Abstand $\tilde{\nu}^{\oplus} = 850 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$. Diese läßt sich durch Vergleich mit den IR-Spektren von 1-Azetin¹³⁾ ($\tilde{\nu} = 860 \text{ cm}^{-1}$) und Cyclobuten³⁴⁾ sowie nach MNDO-Kraftfeldberechnungen ($\tilde{\nu}_{MNDO} = 840 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{MNDO}^{\oplus} = 80 \text{ cm}^{-1}$) der a'-Ringdeformationsschwingung zuordnen. Die Bandenform mit einem kleinen Franck/Condon-Faktor für den 0→0-Übergang und einem Maximum für 0→5 weist auf eine erheblich veränderte Gleichgewichtsgeometrie des Radikalkations relativ zu der des Neutramoleküls hin. Hiermit übereinstimmend sagen MNDO-Rechnungen für den adiabatischen Ionisierungsprozeß Winkelauweitung an den Zentren N und C-3 sowie Winkelverengung an C-2 und C-4 voraus (14).

Ein Vergleich mit der vektoriellen Darstellung der Ringdeformationsschwingung des 1-Azetin-Radikalkations (14) zeigt, daß die Geometrieänderung bei adiabatischer Ionisierung tatsächlich einer erheblichen Auslenkung in diese Richtungen entspricht¹⁴⁾; offenbar ist das Energieminimum für den $\tilde{X}(^2A')$ -Radikalkation-Grundzustand relativ zur Hyperfläche des Neutramoleküls erheblich verschoben.

Die zweite, der Ionisierung in den „bindenden π_{CN} “-Radikalkation-Zustand ($^2A'$) von 1-Azetin zugeordnete PES-Bande weist ebenfalls eine Schwingungsfinestruktur auf, deren Wellenzahl $\tilde{\nu}_{CN}^{\oplus} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der π_{CN} -





Schwingung des Neutramoleküls um mehr als 500 cm^{-1} erniedrigt ist.

1-Pyrrolin (3c), 1-Piperidein (3d) und 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-azepin (3e): Die PE-Spektren (Abb. 4) sind nach Gasphasen-Dehydrochlorierung der *N*-Chlor-Ring-Imine (5) aufgenommen worden; die monomeren Fünf- und Sechsring-Imine lassen sich auch nach Spaltung der Trimeren durch Verdampfen ohne KOH-Zusatz gemäß (2) bei 330–350 K registrieren. Bei Erhitzen unter Zumischen von gepulvertem KOH zur Entfernung von Säurespuren^{8–10} werden die PE-Spektren der unzersetzten Trimeren erhalten, deren den 3 n_N -Elektronenpaar-Kombinationen zuzuordnenden 1. und 2. Ionisierungsenergien niedriger als die der monomeren Ring-Imine sind (Tripyrrolin: 8.16 eV; α -Tri-piperidein: 7.84 und 8.3 eV)³⁵.

In den He(I)-Spektren der höhergliedrigen Ring-Imine (Abb. 4) finden sich im niederenergetischen Bereich bis 11 eV jeweils 2 Banden, die wie bei anderen offenkettigen^{1,3,4} oder cyclischen Alkaniminen (Abb. 2 und 3) den n_N - und π_{CN} -Ionisierungen zugewiesen werden. Hiermit übereinstimmend sind in den 2. Banden von 1-Pyrrolin und 1-Piperidein Schwingungsfeinstrukturen $\tilde{\nu}_{CN} \approx 1100$ und $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Für die Zuordnung der Restspektren mit zahlreichen überlappenden Banden liefern die MNDO-Eigenwerte (Tab. 2) Hinweise.

Vergleich der n_N - und π_{CN} -Ionisierungen cyclischer Imine: Während die PE-Spektren von Cycloalkanen und insbesondere von Cyclopropan und Cyclobutan wegen ihrer ungewöhnlichen Moleküleigenschaften ausführlich untersucht worden sind^{36,37}, fehlt bislang eine vergleichende Diskussion der isoelektronischen Ring-Imine. Ausgangspunkt ist die Zusammenstellung (15) aller vertikalen Ionisierungsenergien bis 15 eV für das Grundmolekül Methanimin^{1,3,4,17} sowie die cyclischen Imine mit 3 bis 7 Ringgliedern (Tab. 2).

Einem Vergleich der Radikalkationenzustands-Muster der Alkanimine (15) ist zu entnehmen:

▷ Die ersten und die zweiten Ionisierungen, die in allen PE-Spektren den beiden Einzelbanden niedrigster Energie entsprechen, führen stets in den n_N -Grundzustand $\tilde{X}(A')$ und den angeregten π_{CN} -Zustand $\tilde{A}(A'')$.

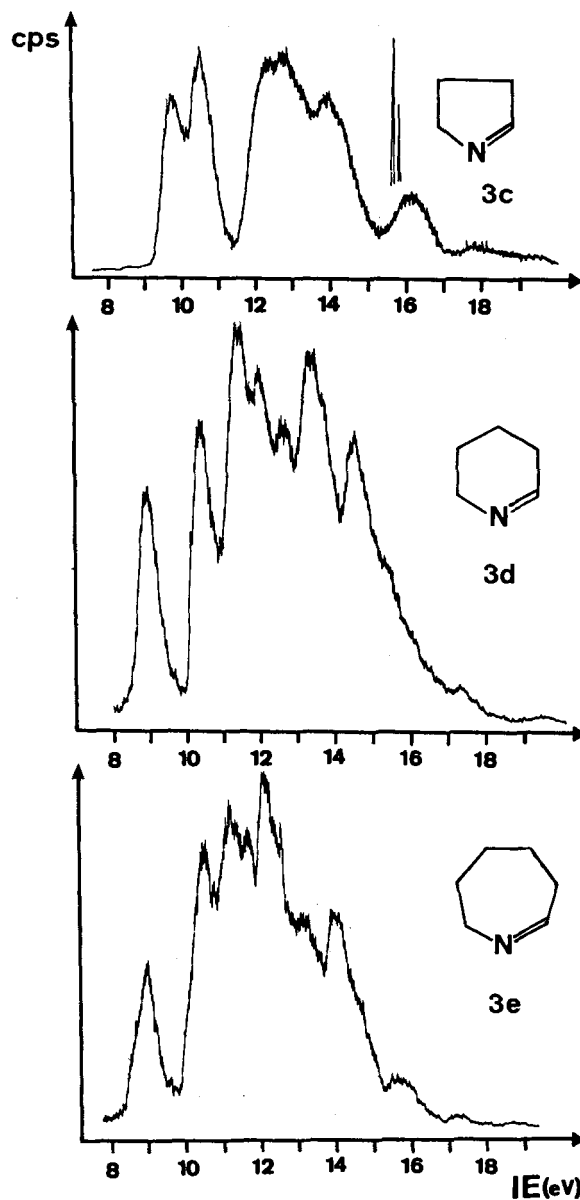


Abb. 4. He(I)-Spektren von 1-Pyrrolin (3c), 1-Piperidein (3d) und 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-azepin (3e)

▷ Die π_{CN} -Ionisierungsenergien sinken mit steigender Molekülgröße infolge zunehmender Delokalisationsmöglichkeit der positiven Ladung asymptotisch ab.

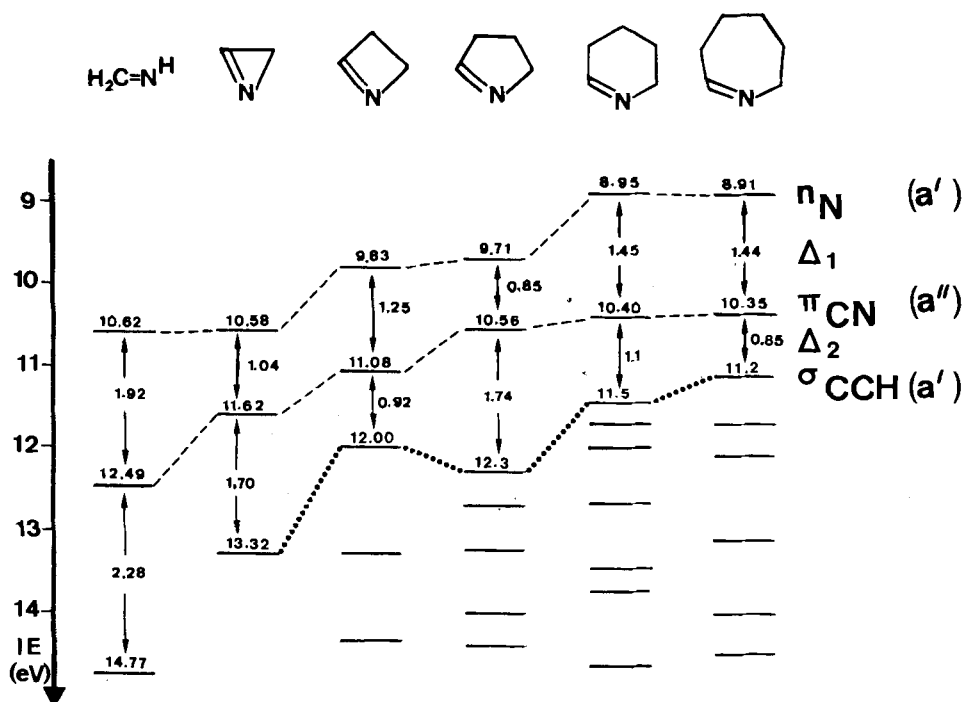
▷ Demgegenüber zeigen die Differenzen Δ_1 zwischen n_N - und π_{CN} -Ionisierungsenergien sowie Δ_2 zwischen π_{CN} - und σ_{CCH} -Ionisierungsenergien bei den Ring-Iminen 2H-Azirin ($\Delta_1 \ll \Delta_2$), 1-Azetin ($\Delta_1 > \Delta_2$) und 1-Pyrrolin ($\Delta_1 \ll \Delta_2$) einen unregelmäßigen Verlauf: Die n_N -Ionisierung des Fünfring-Imins erfolgt bei nur $\approx 0.1\text{ eV}$ geringerer Energie als die des Vierring-Derivates, welches zugleich einen unerwartet hochliegenden σ -Zustand gleicher Symmetrie bei 12.00 eV aufweist.

Der verschiedenartige Verlauf der n_N - und π_{CN} -Ionisierungsenergien in der homologen Reihe der cyclischen Imine, der von der Ringgröße und insbesondere vom Bindungswinkel CNC abhängt, läßt sich wie folgt diskutieren:

Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) cyclischer Imine $(H_2C)_nHC=N$ ($n = 1$ bis 5) und Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten $-\epsilon_j^{MNDO}$ (eV) (vgl. Abb. 2 und 3)

n/j	IE_n^v $-\epsilon_j^{MNDO}$	IE_n^v $-\epsilon_j^{MNDO}$	IE_n^v $-\epsilon_j^{MNDO}$	IE_n^v $-\epsilon_j^{MNDO}$	IE_n^v $-\epsilon_j^{MNDO}$
1	10.58 11.06	9.83 ^a 11.05 ^b	9.71 11.06 ^c	8.95 10.48	8.91 10.38 n_N
2	11.56 11.42	11.08 11.26	10.56 11.03	10.40 11.06	10.35 10.38 $\pi_{C=N}$
3	13.46 14.41	12.00 12.57	(12.3) 12.96	(11.5) 12.43	(11.2) 12.15
4	15.7 15.78	13.3 13.46	(12.7) 13.20	(11.7) 12.54	(11.7) 12.5
5	16.3 16.01	14.35 15.35	(13.3) 13.23	12.00 13.30	(12.1) 12.64
6		16.10 16.18	14.0 14.24	12.6 13.87	(13.1) 13.43
7			16.40 (14.4) 14.97	(13.5) 14.13	14.0 13.75
8		17.80 20.06	16.2 16.40	(13.8) 14.99	14.06
9				14.65 15.83	(14.5) 14.57
10			18.0 20.83	(15.5) 16.13	15.13
11				(15.9) 16.61	15.5 15.86
12				17.4 19.05	16.25
13					17.2 16.53
14					18.7 19.87

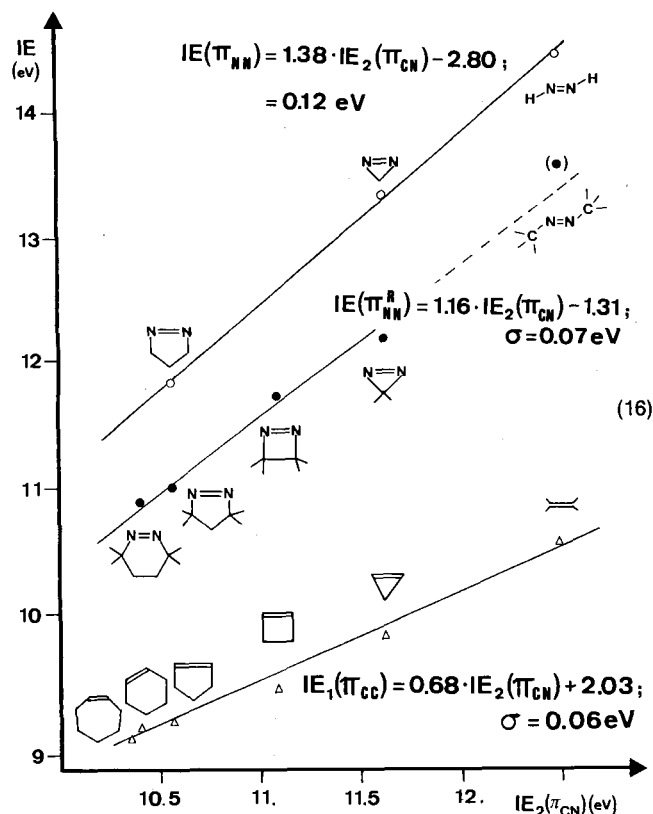
^a) $IE_1^{ad} = 9.30$ eV. - ^b) $\Delta SCF = 9.87$ eV. - ^c) $IE_1^v (\Delta SCF/MNDO) = 9.71$ eV. () Maxima überlappender Banden.



Eine Korrelation der π -Ionisierungsenergien der Ringimine mit denen der isoelektronischen Cycloalkene^{36,37} und 1,2-Diazacycloalkene³⁸, welche zur Erweiterung der Datenbasis durch die der α,α' -permethylierten Derivate³⁸⁻⁴⁰ ergänzt werden, liefert näherungsweise lineare Zusammenhänge, siehe (16): Aus dem Verhältnis der Steigungen $\pi_{CC}:\pi_{CN}:\pi_{NN} = 0.7:1:1.4$ folgt, daß die Störung der π -Io-

nisierungen durch die Alkyl(brücken)-Substituenten innerhalb der einzelnen Verbindungsreihen linear mit der effektiven Kernladung der π -Bindungszentren ansteigt.

Eine weiterführende Diskussion der Ringgrößen-Abhängigkeit von n_N - und π_{CN} -Ionisierungsenergien der cyclischen Imine setzt die näherungsweise Abtrennung der Alkylsubstituenten-Störungen voraus. Hierfür werden die aus den

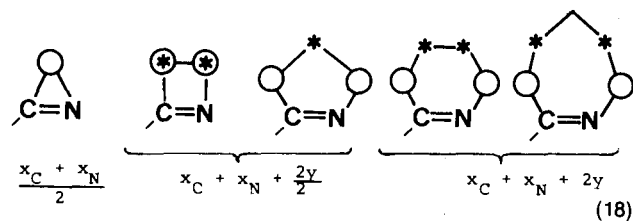


PE-Spektren offenkettiger Methanimin-Derivate¹⁾ ableitbaren, in (17) zusammengestellten Störparameter für α - und β -ständige H_2C -Gruppen benutzt.

Substituenten-Position	Störung	(n_N)	(π_{CN})
$-H_2C-(C=N)-$	x_C	0.3	0.6 eV
$-(C=N)-CH_2-$	x_N	0.7	1.0 eV
$-H_2C-H_2C-(C=N)-$ $(C=N)-CH_2-CH_2-$	y	0.2	0.2 eV

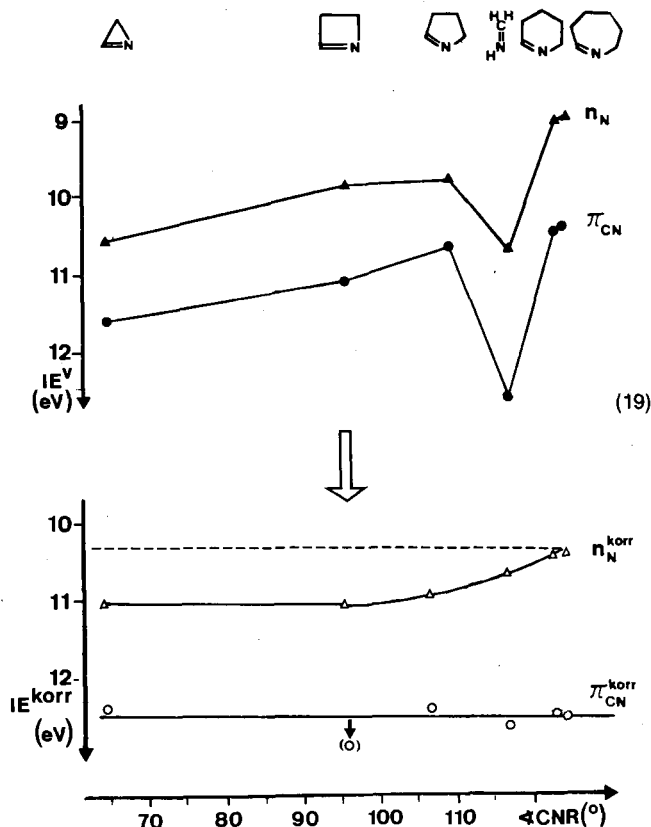
(17)

Da die Wirkung γ -ständiger Substituenten erfahrungsgemäß⁴⁾ vernachlässigt werden kann, ergeben sich für die einzelnen Ring-Imine die in (18) angegebenen Korrekturen für CH_2 -Gruppen in α -Position (○), in β -Position (*).



Ringgröße	$\angle CNC$ (MNDO)	$IE_1(n_N)$ (eV)		$IE_2(\pi_{CN})$ (eV)	
		exp.	Korr.	exp.	Korr.
2	115°	10.63	10.63	12.49	12.49
3	63°	10.58	11.08	11.62	12.42
4	94°	9.83	11.03	11.08	12.88
5	110°	9.71	10.91	10.56	12.36
6	121°	8.95	10.35	10.40	12.40
7	126°	8.91	10.31	10.35	12.35

Für die hier untersuchten Alkanimine resultiert erwartungsgemäß – die Methylgruppen-Störungen berücksichtigen die individuellen π_{CN}/π_{CH_2} -Wechselwirkungen in den Gasphasen-Konformationen – eine näherungsweise konstante mittlere π_{CN} -Ionisierungsenergie $\overline{IE}_2 \approx 12.4 \text{ eV}$ [vgl. (18) und (19)].



Einzige Ausnahme ist 1-Azetin [(19)]: ↓. Die Ausnahmestellung von Vierring-Derivaten wird nach entsprechenden Substituenten-Korrekturen (17) auch bei Cycloalkanen ($x = 0.65$, $y = 0.05 \text{ eV}$) und den α, α' -permethylierten Azoverbindungen ($x = 1.1$, $y = 0.1$) gefunden (siehe (20); IE^{korr} in eV).

Ringgröße	2	3	4	5	6	7
$IE(\pi_{CC})^{\text{korr}}$	10.51	10.51	10.78	10.53	10.52	10.44
$IE(\pi_{NN})^{\text{korr}}$	–	13.21	13.95	13.21	13.22	–

(20)

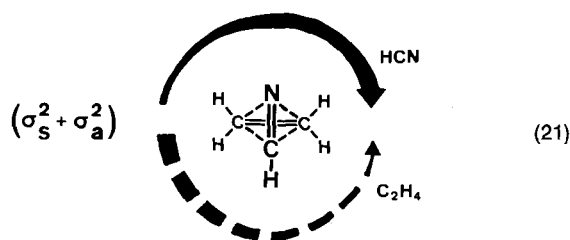
Offensichtlich erfolgt mit den mittleren Störparametern (17) für Vierringe eine Überkorrektur (18, 20), deren Betrag mit der Ionisierungsenergie des betreffenden π -Systems zunimmt ($C=C$ 0.27 eV, $C=N$ 0.48 eV, $N=N$ 0.74 eV).

Die korrigierten n_N -Ionisierungsenergien (18) sinken mit steigendem (MNDO-berechneten) Bindungswinkel CNR , wie für abnehmenden s -Anteil des n_N -Elektronenpaares erwartet. Für 1-Azetin und 2*H*-Azirin resultieren gleiche Werte: auch hier wird die n_N/π -Wechselwirkung im Vierring innerhalb eines einfachen Störungsmodelles überschätzt.

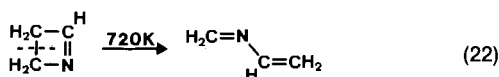
Insgesamt bestätigt ein Störungsvergleich der Alkanimin-Radikalkation-Zustände die korrekte Zuordnung $n_N < \pi_{CH} < \sigma$ durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten. Darüber hinaus wird deutlich, daß sich Alkanimine durch Aza-Störung von Alkenen zufriedenstellend beschreiben lassen.

C. Thermische Ringöffnung von 1-Azetin zu 2-Aza-1,3-butadien

Die thermodynamisch günstigsten Produkte der Pyrolyse von 1-Azetin ($\Delta H_f^{MNDO} = 159 \text{ kJ/mol}$) sind Ethen und HCN ($\Delta H_f^\circ = 141 \text{ kJ/mol}^{41}$). Ihre konzertierte Bildung durch thermische [2 + 2]-Cycloreversion sollte jedoch, sofern die Aza-Störung hierfür zu gering ist, nach den Woodward-Hoffmann-Regeln⁴² erschwert sein: Bei $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Symmetrieverbot müßte sie über einen hochgespannten $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Übergangszustand verlaufen, in dem sich die Fragmente „Korkenzieher-artig“ voneinander abheben, gemäß (21).



Als ein alternativer Reaktionskanal bietet sich die electrocyclische Ringöffnung zu 2-Azabutadien ($\Delta H_f^{MNDO} = 160 \text{ kJ/mol}$) gemäß (22) an¹³.



Bei Erhitzen von 1-Azetin in einem 20 cm langen Quarzrohr werden bereits oberhalb 670 K die Banden von 2-Azabutadien bei 9.61 und 10.30 eV erkennbar (Abb. 5); die des Vierring-Imins (Abb. 2) sind bei 770 K verschwunden. HCN wird erst bei Pyrolyse-Temperaturen über 1000 K beobachtet. Das unter den PE-spektroskopisch optimierten Zersetzungsbedingungen stabile Zwischenprodukt 2-Azabutadien kann bei 77 K ausgefroren und bei 200 K erneut verdampft werden (vgl. Exp. Teil). Es ist bereits massen-, NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert worden¹³.

Die Zuordnung des Ionisationsmusters von 2-Azabutadien (Abb. 5) durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten, welche für die drei Radikalkation-Zustände niedrigster Energie die Sequenz $\pi_{CC} (-\pi_{CN}) < n_N < \pi_{CN}$ ($+\pi_{CC}$) liefert, läßt sich wie folgt stützen: Die erste Bande zeigt eine Schwingungsfeinstruktur $\tilde{\nu}^\oplus \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$, die gegenüber den Frequenzen des Neutrals ($\tilde{\nu}_{CN} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{CC} = 1628 \text{ cm}^{-1}$)¹³ erniedrigt ist. Ein Vergleich mit den betreffenden Ionisierungsenergien (Tab. 2) des isomeren 1-Azabutadiens, dargestellt durch Pyrolyse von Allylazid^{4,43} (Abb. 5) oder durch Propen-Abspaltung aus Diallylamin⁴⁴, sowie von 2,3-Diazabutadien (Abb. 5), das durch Erhitzen des Kondensationspolymeren aus Formal-

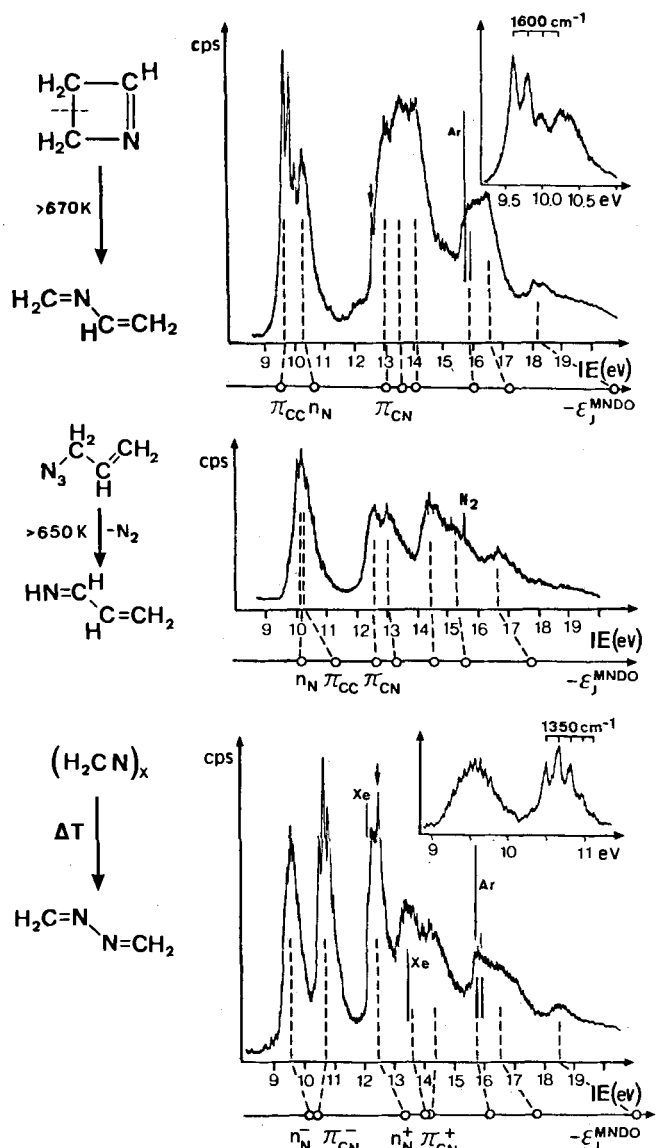
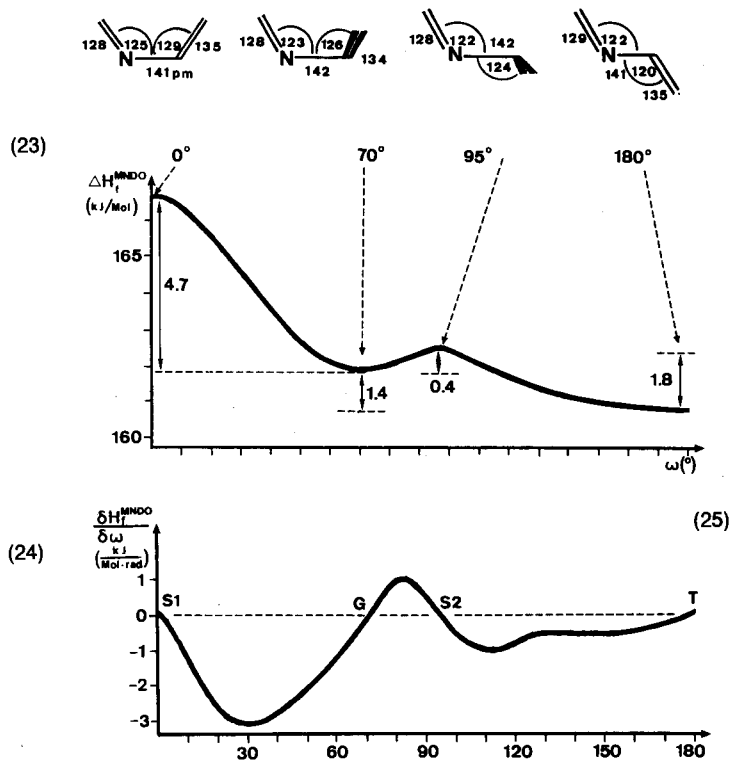
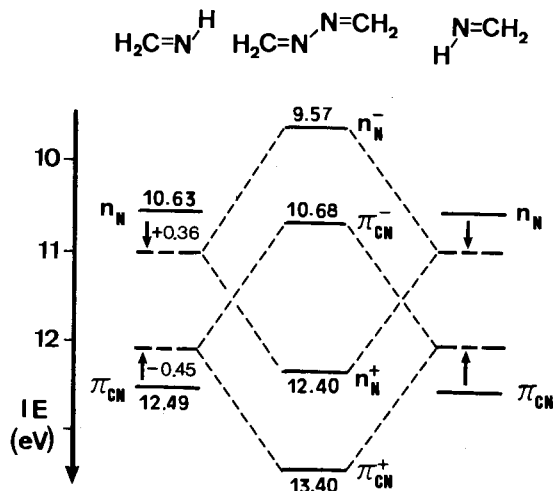


Abb. 5. He(I)-Spektren von 2-Azabutadien⁴⁾, dem isomeren Acroleimin^{4,43,44)} sowie von 2,3-Diazabutadien^{4,45)}, geeicht mit Xe (12.13 eV), Ar (15.76 eV), N₂ (15.60 eV) oder Spuren H₂O (\downarrow , $IE_1 = 12.62 \text{ eV}$) und zugeordnet anhand von MNDO-Rechnungen (vgl. Tab. 3)

dehyd und Hydrazin gewonnen werden kann^{4,45)}, läßt sich als Aza-Störung von Butadien durchführen: Ausgangspunkt ist die Parametrisierung eines 4-Zentren-HMO-Modells mit den π -Ionisierungsenergien von Butadien ($IE_1 = 9.09 \text{ eV}$, $IE_2 = 11.55 \text{ eV}^{46}$), welche $\alpha_C = -7.57 \text{ eV}$ und $\beta_{CC} = -2.45 \text{ eV}$ liefert. Für die untersuchten Azabutadiene werden aus ihren π -Ionisierungsenergien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate als zusätzliche Parameter $\alpha_N = -10.21 \text{ eV}$, $\beta_{CN} = -2.65 \text{ eV}$ und $\beta_{NN} = -1.96 \text{ eV}$ erhalten. Die Anwendbarkeit des PAROP-HMO-Verfahrens⁴⁷⁾ belegt die Gegenüberstellung vertikaler und mit den vorstehenden Parametern berechneter π -Ionisierungsenergien in (23).

Die n_N - und π -Ionisierungsmuster von Azabutadienen lassen sich mit „Molecules in Molecules“-Modellen näher er-

	IE(π^-) (eV)	$-\epsilon_1^{\text{HMO}}(\pi^-)$ (eV)	IE(π^+) (eV)	$-\epsilon_2^{\text{HMO}}(\pi^+)$ (eV)
	9.09	9.09	11.55	11.55
	10.14	10.08	12.60	12.42
	9.51	9.39	13.08	13.07
	10.67	10.58	13.40	13.38



läutern, so das von 2,3-Diazabutadien durch Verknüpfung zweier Methanimin-Einheiten in (24).

Wie ersichtlich, sind die Schwerpunkte der n_N -Kombinationen um 0.36 eV abgesenkt, die der π -Kombinationen um -0.45 eV angehoben; die n_N/n_N -Wechselwirkung beträgt $+1.42$ eV, die π/π -Wechselwirkung $+1.36$ eV.

Die Struktur von 2-Azabutadien ist unbekannt. Geometrie-optimierte MNDO-Rechnungen sagen neben der thermodynamisch stabilsten *trans*-Anordnung ein nur geringfügig energiereicheres *gauche*-Konformer voraus, in welchem die beiden π -Teilsysteme um etwa 70° gegeneinander verdreht sind. Für die *cis*-Konformation wird im Gegensatz zum isoelektronischen Butadien⁴⁸⁾ kein Minimum, sondern ein Übergangszustand berechnet [(25): S1].

Für die Rotationsbarrieren resultieren außerordentlich geringe Aktivierungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} von ≈ 4.7 kJ/mol für die *gauche/gauche*- und ≈ 0.4 kJ/mol für die *gauche/trans*-Umwandlung [(25): S1 und S2]. Die Kraftfeldanalyse an den Punkten S1 und S2 der Gradientenentwicklung $\partial H_f^{\text{MNDO}}/\partial \omega$ entlang der Winkelkoordinate ω (25) ergibt jeweils nur eine negative Kraftkonstante und stützt damit für $\omega = 0^\circ$ und 90° das Vorliegen von Übergangszuständen. Aus der berechneten Energiedifferenz zwischen den *gauche*- und *trans*-Minima, die wegen ihres geringen Betrages von nur ≈ 1.4 kJ/mol mit gebotem Vorbehalt zu interpretieren ist⁴⁸⁾, würden sich *gauche:trans*-Isomerenverhältnisse von ≈ 0.4 bei 195 K und von ≈ 0.5 bei Raumtemperatur ergeben. Die bei Raumtemperatur registrierten PE-Spektren von

Tab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) von 2-Azabutadien⁴⁾, 1-Azabutadien^{4,43,44)} und 2,3-Diazabutadien^{4,45)} mit Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten

	IE_n^v	$-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$	Γ_j	IE_n^v	$-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$	Γ_j	IE_n^v	$-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$	Γ_j
1	9.61	9.51	2a'' (π_{CC})	(10.1)	10.06	2a'' (π_{CC})	9.56	10.16	7a _g (n_N^-)
2	10.30	10.68	13a' (n_N)	(10.2)	11.13	13a' (n_N)	10.67	10.39	1b _g (π_{CN}^-)
3	13.02	13.08	1a'' (π_{CN})	12.6	12.63	1a'' (π_{CN})	12.40	13.36	6b _u (n_N^+)
4	13.52	13.63	12a'	13.0	13.17	12a'	13.40	14.10	1a _u (π_{CN}^+)
5	14.04	14.03	11a'	14.4	14.63	11a'	14.30	14.14	6a _g
6	15.9	16.02	10a'	15.0	15.67	10a'	15.8	16.23	5b _u
7	16.5	17.22	9a'	16.7	17.87	9a'	16.6	17.85	5a _g
8	18.1	20.9	8a'	18.1	20.52	8a'	18.5	21.36	4b _u

(1) Überlappende Banden

Azabutadienen (Abb. 5) liefern allerdings keine Hinweise auf ein Vorliegen von *gauche*-Konformeren⁴⁹⁾.

Die PE-spektroskopisch nachgewiesene pericyclische Ringöffnung von 1-Azetin zu 2-Azabutadien läßt sich mit Woodward-Hoffmann-Regeln⁴²⁾ infolge von Symmetrieverlust durch Heteroatom-Substitution ($C_{2v} \rightarrow C_s$) nicht beschreiben. Die Anwendung des für „symmetrieloze“ Moleküle vorgeschlagenen Prinzips einer Erhaltung der „Orbitaltopologie“⁵⁰⁾, d. h. der Knotenstruktur, liefert für die thermischen Ringöffnungen der isomeren 1- und 2-Azetine folgende Voraussagen⁵¹⁾: 1-Azetin \rightarrow 2-Azabutadien müßte analog Cyclobuten \rightarrow Butadien konrotatorisch unter Erhaltung der Orbitaltopologie ablaufen. Für 2-Azetin \rightarrow 1-Azabutadien sollten kon- und disrotatorische Ringöffnungen energetisch in etwa gleichwertig sein, und in beiden Fällen sollte sich wegen der Aza-Störung die Orbitaltopologie ändern. Experimentell können bei der thermischen Zersetzung substituierter 2-Azetine auch Produkte der disrotatorischen Ringöffnung isoliert werden⁵¹⁾.

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Kurzlebige Moleküle“, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie vom *Land Hessen* gefördert. Herrn Prof. Dr. J. M. Denis (University Rennes) danken wir für nützliche Ratschläge.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: Die Cycloalkylamine **1b–e** sind Handelsprodukte, die zusätzlich durch fraktionierende Kondensation i. Vak. gereinigt wurden. Ihre Reinheit und die des nach Literaturvorschriften⁵²⁾ hergestellten 2-Chlorethylazids wird vorteilhaft PE-spektroskopisch kontrolliert.

He(I)-Spektren: PE-Spektrometer Leybold Heraeus UPG 200²³⁾, Auflösung zwischen 18 und 25 meV, Zählraten beim Meßdruck von etwa 10^{-2} mbar zwischen 500 und 5000 cps; für den Eichpeak $Ar^2(P_{3/2})$ bei 15.76 eV werden maximal 10^6 cps erreicht.

2H-Azirin (3a) wird durch aufeinanderfolgende HCl-Abspaltung aus 2-Chlorethylazid und Pyrolyse des entstehenden Vinylazids in einer Doppelofen-Apparatur (8) dargestellt^{4,11,52)}. Aus der evakuierten 2-Chlorethylazid-Probe wird über ein Druckreduzier-Ventil ein kontinuierlicher Gasstrom in ein bis zum halben Durchmesser mit Kalium-*tert*-butylat gefülltes Reaktionsrohr von 3 cm Durchmesser gepumpt. Nach Passieren der 30–40 cm langen, durch einen Röhrenofen auf 310 K geheizten Reaktionszone wird aus dem Gasstrom der mitgebildete *tert*-Butylalkohol in einer auf 195 K gekühlten U-förmigen Falle ausgefroren und das Vinylazid in einem anschließenden 30 cm langen, mit Quarzwohle locker gefüllten und auf 670 K beheizten Quarzrohr pyrolysiert. 2H-Azirin (**3a**) kann durch Ausfrieren in einer 77-K-Kühlfalle isoliert und nach deren Erwärmung auf 180–190 K erneut verdampft werden.

N-Chlorcycloamine 2b–e werden aus den Cycloalkylaminen **1b–e** entweder durch PE-spektroskopisch optimierte⁴⁾ heterogene Gasphasen-Chlorierung mit *N*-Chlorsuccinimid^{15,16)} oder durch Umsetzung mit Bleichlauge⁵³⁾ hergestellt:

Die heterogene Gasphasen-Chlorierung wird durch Überleiten der verdampften Chloralkylamine über eine mindestens 15 cm lange *N*-Chlorsuccinimid-Schicht bei 10^{-1} bis 10^{-2} mbar erreicht. Während der Reaktion durchwandert eine etwa 320 K warme Schicht von rund 5 cm Breite die Füllung; der *N*-Chlorsuccinimid-Verbrauch läßt sich somit „von Hand“ kontrollieren. Die Ausbeu-

ten übersteigen 90%; die Reinheit von **2b–e** wird vorteilhaft PE-spektroskopisch überprüft; geeignet ist insbesondere der niederenergetische Bereich mit den charakteristischen n_N - und n_{Cl} -Ionisierungsbanden [vgl. (6)].

Die Chlorierung in Lösung erfolgt durch langsames Eintropfen eines geringen Überschusses einer 2 N NaOCl-Lösung in das mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnte Cycloamin **1b–e** unter Eiskühlung und Rühren. Die sich auf der Oberfläche der Lösung abscheidende ölige Schicht wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und durch Umkondensieren oder Destillation gereinigt; Ausb. je nach Amin zwischen 30 und 80%. Die Gasphasen-Chlorierung ist diesem Verfahren in jeder Hinsicht überlegen.

Heterogene Gasphasen-Dehydrochlorierung von N-Chlorcycloalkylaminen: Die *N*-Chlor-Derivate **2b–e** werden über eine 40 cm lange, auf 350–370 K geheizte Schicht von Kaliumalkoholat^{15,16)} geleitet und die in bis zu 96% Ausb. entstehenden Cycloalkanimine durch fraktionierte Kondensation [vgl. (5)] vom mitentstehenden Alkohol getrennt. Als Kühltemperaturen sind für *tert*-Butylalkohol 195 K und für 1-Adamantanol 275 K erforderlich; für die Darstellung von **2b** wird daher KOtBu, für die höhersiedenden **2c–e** vorteilhaft Kalium-1-adamantanolat²⁶⁾ verwendet. Kopplung von Gasphasen-Chlorierung und -Dehydrohalogenierung in einer Doppelofen-Apparatur (5) erlaubt, aus den Cycloalkylaminen **1b–e** ohne Isolierung ihrer teils zersetzlichen *N*-Chlor-Derivate **2b–e** die Cycloalkanimine **3b–e** herzustellen.

Tripyrrolin^{8,9)}: 27.6 g (0.26 mol) *N*-Chlorpyrrolidin (explosionsgefährlich) werden während 90 min in siedende 10proz. KOH (17 g, 0.28 mol) in Ethanol getropft. Nach 5 h Rückflußkochen wird von KCl abfiltriert, die bräunliche Lösung unter Kühlung angesäuert und der Alkohol bei 12 mbar und möglichst niedriger Temperatur rasch abgedampft. Die Base wird durch Eingießen in einen Überschub eisgekühlter konz. NaOH freigesetzt und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherauszüge wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und aus dem braunen Öl bei 360–370 K ein farbloses Destillat erhalten; Ausb. 51%. Im Kolben verbleibt ein dunkelbraunes Harz. In Übereinstimmung mit dem PE-Spektrum erscheint im Massenspektrum des Destillats als höchste Masse die des Monomeren [1-Pyrrolin (**3c**): $m/z = 69$]. Zusammen mit dem beobachteten schleppenden Siedepunkt läßt dies den Schluß zu, daß Tripyrrolin mit 1-Pyrrolin im Gleichgewicht steht⁹⁾. Die Monomerisierung ist offenbar säurekatalysiert: Reines Tripyrrolin kann durch Erhitzen des Destillates über gepulvertem KOH auf 470 K erhalten werden; nach Absenken der Badtemp. auf 430 K läßt sich bei 12 mbar Tripyrrolin (Sdp. = 324 K/12 Torr) abdestillieren.

α -Tripiperidein⁹⁾: 28 g (0.24 mol) *N*-Chlorpiperidin werden innerhalb von 5 min zu 130 g einer siedenden 10proz. ethanolschen KOH getropft. Die rote Lösung wird 10 min unter Rückfluß erhitzt, auf 310 K abgekühlt und das ausgeschiedene KCl abgesaugt. Da α -Tripiperidein säurekatalysiert zu Isotripiperidein isomerisiert⁹⁾, wird – im Gegensatz zur Tripyrrolin-Darstellung – der Alkohol bei ca. 50 mbar und 320 K in 2 h weitgehend entfernt (starkes Schäumen), die verbleibende rotbraune Lösung mit verd. KOH (pH 9) versetzt und das vorher abgetrennte KCl wieder zugegeben. Nach sechsmaliger Extraktion mit je 75 ml Ether wird die rötliche Etherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Ether abgezogen. Chromatographie des dunkelroten zähen Öls mit Ether über SiO_2 liefert ein hellgelbes Öl, aus dem sich über Nacht weiße Kristalle abscheiden, die durch scharfes Absaugen isoliert, mit eisgekühltem Aceton gewaschen und durch Sublimation gereinigt werden. Das restliche Öl kristallisiert im Laufe einiger Monate ebenfalls aus; Gesamtausbeute 10.9 g (55%); Schmp. 333 K. Das ¹³C-NMR-Spektrum stimmt mit Literaturangaben⁵⁴⁾ für α -Tripiperidein überein.

Bei höheren Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht mit seinem Monomeren, 1-Piperidin, ein: Werden die Kristalle nur bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt die Schmelze bei Abkühlen sofort wieder, während durch Überhitzen auf 350–370 K ein zähes Öl entsteht, das i. Vak. erst nach einigen Stunden rekristallisiert. Das Massenspektrum der Schmelze bei 350 K enthält als höchsten Peak die Molmasse des Monomeren ($m/z = 83$), das PE-Spektrum stimmt mit dem nach Gasphasen-Darstellung von 1-Piperidin erhaltenen (Abb. 4) überein. Bei vorsichtigem Verdampfen unter niedrigem Druck von ca. 10^{-3} mbar kann auch das Ionisationsmuster von α -Triperidin registriert werden.

Isolierung der Cycloalkanimine kann durch Ausfrieren (**3a, b**) oder nach fraktionierter Kondensation (**3c–e**) der Gasphasen-Chlorierungs/Dehydrochlorierungs-Reaktionsgemische [vgl. (5)] erfolgen. Zur Aufnahme der NMR-Spektren hat sich die Kühlfinger-Anordnung (10) mit zwei V-förmig gegeneinander gewinkelten Einlaßhähnen für die Reaktionsgase und das NMR-Lösungsmittel, abschmelzbarem Probenrohr unter der Abtropfspitze und den Einlaßhähnen gegenüberliegender Hahnverbindung zum Vakuum-system bewährt. Nach Ausfrieren der cyclischen Imine **3a–e** am 77-K-Kühlfinger wird ein entgastetes Gemisch von DCCl_3/TMS aufkondensiert und das NMR-Probenrohr ebenfalls auf 77 K gekühlt. Anschließend verjagt man den flüssigen N_2 im Kühlfinger mit einem kräftigen Luftstrom; das Kondensat schmilzt und tropft in das NMR-Probenrohr, welches i. Vak. abgeschmolzen und z. B. für **3a** bei 210 K zur Messung gebracht wird.

2-Aza-1,3-butadien¹³⁾ wird durch Pyrolyse von 1-Azetin (**3b**) in einem 30 cm langen, mit Quarzwolle locker gefülltem Quarzrohr bei 770 K dargestellt; Ausb. quantitativ.

1-Aza-1,3-butadien^{4,43,44)} kann durch 760-K-Pyrolyse von Allylazid⁵⁵⁾ in einem mit Quarzwolle gefüllten Quarzrohr hergestellt und von den Nebenprodukten Ethen und Cyanwasserstoff durch fraktionierte Kondensation befreit werden^{4,43)}. Die Propen-Abspaltung aus Diallylamin⁴⁴⁾ erfordert ca. 200 K höhere Temperaturen.

2,3-Diaza-1,3-butadien⁴⁵⁾ ist das Hauptprodukt (Ausb. etwa 20%) der Thermolyse des aus Formalin und Hydrazinhydrat entstehenden Polymeren⁵⁶⁾. Die leichtflüchtigen Verunreinigungen wie NH_3 , CO_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ etc. können durch mehrstündiges Abpumpen bei 180 K entfernt werden. Die Verbindung ist selbst bei 200 K nur wenige Tage haltbar.

MNDO-Rechnungen⁵⁷⁾ sind unter voller Geometrie-Optimierung mit dem MOPAC-Programm durchgeführt worden. Für $\Delta\text{SCF}/\text{CI}$ -Rechnungen stand ein MCI/MNDO-Programm zur Verfügung (B. Roth, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1983). Bei Anwendung des Gradientennorm-Verfahrens zur Sattelpunktssuche⁵⁸⁾ bei 2-Aza-butadien-Konformeren, vgl. (25), sind wegen der geringen Energiedifferenzen die üblichen Konvergenz- und Geometrieoptimierungskriterien um den Faktor 100 verschärft worden. Für die aufgefundenen Sattelpunkte [(25): S1 und S2] ergibt die MNDO-Kraftfeldanalyse jeweils nur eine negative Kraftkonstante.

CAS-Registry-Nummern

1a: 151-56-4 / **1b**: 503-29-7 / **1c**: 123-75-1 / **1d**: 110-89-4 / **1e**: 111-49-9 / **2a**: 10165-13-6 / **2b**: 32115-53-0 / **2c**: 19733-68-7 / **2d**: 2156-71-0 / **2e**: 28493-41-6 / **3a**: 157-16-4 / **3b**: 6788-85-8 / **3c**: 5724-81-2 / **3d**: 505-18-0 / **3e**: 2214-81-5 / $\text{HN}=\text{CH}_2$: 2053-29-4 / $\text{HC}\equiv\text{CNCH}_2$: 52324-04-6 / $\text{H}_3\text{CN}=\text{C}$: 593-75-9 / $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$: 17619-22-6 / H_3CCN : 75-05-8 / $\text{NH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$: 18295-52-8 / $\text{H}_2\text{C}=\text{NN}=\text{CH}_2$: 503-27-5 / $\text{H}_2\text{C}=\text{NCH}=\text{CH}_2$: 38239-27-9 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$: 106-99-0 / $\text{HC}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CH}_2$: 110116-68-2 / $\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}$: 99749-10-7 / $\text{H}_3\text{CN}=\overset{\oplus}{\text{C}}$: 75222-36-5 / $\text{H}_3\text{CC}\equiv$

N^{\oplus} : 20818-40-0 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CHN}^{\oplus}$: 110116-69-3 / $\text{HC}\equiv\text{CHNH}_2^{\oplus}$: 103835-03-6 / $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$: 81451-39-0 / 1H-Azirin: 157-17-5 / 1H-Azirin-Radikalkation: 109070-92-0 / 2H-Azirin-Radikalkation: 81451-37-8 / 2-Chlorethylazid: 53422-48-3 / Vinylazid: 7570-25-4 / Allylazid: 821-13-6 / Diallylamin: 124-02-7 / α -Triperidin: 522-33-8 / Tripyrrolin: 5981-17-9 / Formalin- und Hydrazin-Polymer:

60. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1961, vorstehend.
- Zur Darstellung des Dreiringimins 2H-Azirin durch Pyrolyse von Vinylazid $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}_3$, vgl. H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681, sowie Lit.⁵⁾
- Vgl. die Zusammenfassung über Alkanimine in *Die Pyrolyse von Aziden in der Gasphase*, H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 489, und dort zitierte Literatur.
- Teil der *Dissertation* R. Dammel, Univ. Frankfurt 1985.
- H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **93** (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 427, und dort zitierte Literatur.
- Vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie wie H. Beyer/W. Walter, 20. Aufl., S. 786ff., S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1984.
- K. Hasse, H. Maisack, *Biochem. Z.* **327** (1955) 296, 303.
- Vgl. z. B. K. Ogowa, Y. Nomura, Y. Takeuchi, S. Tomoda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 3031, sowie dort zitierte Literatur.
- Vgl. *Dissertation* H. Krimm, TH Darmstadt 1950.
- Vgl. C. Schöpf, A. Komcak, F. Braun, E. Jacobi, *Liebigs Ann. Chem.* **559** (1948) 1, sowie *Chem. Ber.* **65** (1952) 937, 945, oder **93** (1960) 2457.
- J. C. Guillemin, J. M. Denis, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 228.
- Zur PE-spektroskopischen Optimierung der Gasreaktion vgl. H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 301.
- J. C. Guillemin, J. M. Denis, A. Lablache-Combier, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 468.
- R. Dammel, H. Bock, J. M. Denis, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 239.
- B. Brailon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *Nouv. J. Chim.* **6** (1981) 121.
- J. C. Guillemin, J. M. Denis, *Angew. Chem.* **94** (1982) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 690; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1515.
- Methylazid: H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 200.
- Difluormethylazid: H. Bock, R. Dammel, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427.
- Trifluormethylazid: H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 308.
- R. H. Wiley, J. Moffat, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 995, und dort zitierte Literatur, insbesondere M. O. Forster, S. H. Newman, *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 2570, sowie **99** (1911) 1278.
- Bei zwei Auftau-Versuchen von auf diesem Weg dargestellten und ausgefrorenem Vinylazid traten vermutlich infolge tribomechanischen Schocks Explosionen auf (J.-M. Denis, persönliche Mitteilung).
- Zu den literaturbekannteren reduzierenden Eigenschaften tertiärer Alkoholate vgl. R. A. Bartsch, J. Zavada, *Chem. Rev.* **80** (1980) 453, und dort zitierte Literatur.
- A. Levy, A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2051, oder J. E. Galle, A. Hassner, *ibid.* **94** (1972) 3930.
- A. Hassner, A. Levy, E. E. McEntire, J. E. Galle, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 585.
- G. Szeimies, U. Siefken, R. Rinck, *Angew. Chem.* **85** (1973) 173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 161.
- C. A. Brown, *Synthesis* **1974**, 427.
- Zur Anwendung der Karplus-Gleichung vgl. z. B. H. Fribolin, *NMR-Spektroskopie*, S. 45f., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85** (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 734.
- H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681.
- Vgl. hierzu H. Bock, *Angew. Chem.* **89** (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 613.
- Erstellt mit dem Programm ORBIT; vgl. W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

- ³²⁾ Vgl. z. B. die entsprechenden perfluorierten Radikalkationen $C_2F_3N^{\oplus}$; H. Bock, R. Dammel, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1535.
- ³³⁾ Vgl. die Berechnungen von L. L. Lohr, K. Morukama, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 551.
- ³⁴⁾ R. C. Lord, D. G. Rea, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2401.
- ³⁵⁾ P. Rademacher, priv. Mitteilung.
- ³⁶⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 1677.
- ³⁷⁾ K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle, N. A. Kübler, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7179.
- ³⁸⁾ L. N. Domelsmith, K. N. Houk, J. W. Timberlake, S. Szilagy, *Chem. Phys. Lett.* **48** (1977) 471, sowie K. N. Houk, Y. Chang, P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1824, und dort zitierte Literatur sowie Lit.⁴⁾
- ³⁹⁾ Vgl. auch E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck, W. Seitz, *Angew. Chem.* **82** (1970) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 902.
- ⁴⁰⁾ Für $(H_3C)_3C-N=N-C(CH_3)_3$, vgl. H. Bock, K. Wittel, M. Veith, N. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 109.
- ⁴¹⁾ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (Ed. R. Weast), 58. Aufl., F-223, CRC Press, West Palm Beach 1977.
- ⁴²⁾ Vgl. hierzu E. Schaumann, R. Ketcham, *Angew. Chem.* **94** (1982) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 225; und den gegebenen Literaturüberblick.
- ⁴³⁾ Vgl. W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum, R. Dammel, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) 219.
- ⁴⁴⁾ Vgl. R. Schulz, A. Schweig, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **28** (1982) 33, sowie *Diplomarbeit* B. Berkner, Univ. Frankfurt 1983.
- ⁴⁵⁾ Vgl. K. Kirste, R. Poppek, P. Rademacher, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1061.
- ⁴⁶⁾ Vgl. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Kamazaki, S. Iwata *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted Press, New York 1980.
- ⁴⁷⁾ Vgl. H. Bock, B. Roth, R. Schumaker, *Phosphorus Sulfur* **21** (1984) 79, sowie *Dissertation* B. Roth, Univ. Frankfurt 1984.
- ⁴⁸⁾ J. Breulet, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6250, sagen für 1,3-Butadien zusätzlich (vgl. zitierte Literatur) ein *gauche*-Konformer-Minimum voraus, d. h. die *s-cis*-Form ist auch hier ein Übergangszustand ($E_a \approx 2$ kJ/mol). Vgl. auch G. R. DeMarc, D. Neisins, *Theochem.* **18** (1984) 103.
- ⁴⁹⁾ Einschränkungen der PE-spektroskopischen Beobachtbarkeit von Gasphasen-Konformern diskutieren E. Honegger, E. Heilbronner, *Chem. Phys. Lett.* **81** (1981) 615.
- ⁵⁰⁾ M. J. S. Dewar, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 272, und dort zitierte Literatur.
- ⁵¹⁾ J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1341, und dort zitierte Literatur. Vgl. auch M. L. M. Pennings, D. W. Reinhoud, S. Harkema, G. J. van Hummel, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7521, und dort zitierte Literatur.
- ⁵²⁾ Vgl. hierzu H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 301, sowie die zitierte Literatur, vor allem Lit.²⁰⁾
- ⁵³⁾ Vgl. hierzu H. Bock, K. L. Kompa, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1347, 1357, 1361.
- ⁵⁴⁾ H. Keßler, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2306, sowie H. Keßler, H. Möhrle, G. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 66.
- ⁵⁵⁾ M. O. Forster, H. E. Fierz, *J. Chem. Soc.* **93** (1908) 1174. Die Struktur der sich beim Stehenlassen von Allylazid abscheidenden Dimeren bestimmen J. C. Pezzullo, J. Boyko, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 168.
- ⁵⁶⁾ G. Pulvermacher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26** (1893) 2360.
- ⁵⁷⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; wir danken Professor Dewar für die Überlassung der MNDO- und MOPAC-Programmpakete. Die zufriedenstellenden MNDO-Ergebnisse für Moleküle mit den Elementen H, C, N, O werden von M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4970, vergleichend diskutiert.
- ⁵⁸⁾ Vgl. hierzu K. Müller, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1. Der dort beschriebene Algorithmus (K. Müller, L. D. Brown, *Theor. Chim. Acta* **53** (1979) 75) wurde in das gemeinsam mit Herrn Dr. B. Roth (*Dissertation*, Univ. Frankfurt 1983) entwickelte SPLOC-Programm implementiert.

[48/87]