

Photolyse von 5-Alkyliden-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-5H-tetrazolen Diastereoselektive Bildung von (*E*)-Aziridiniminen¹⁾

Helmut Quast*, Lothar Bieber und Georg Meichsner

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 17. Mai 1988

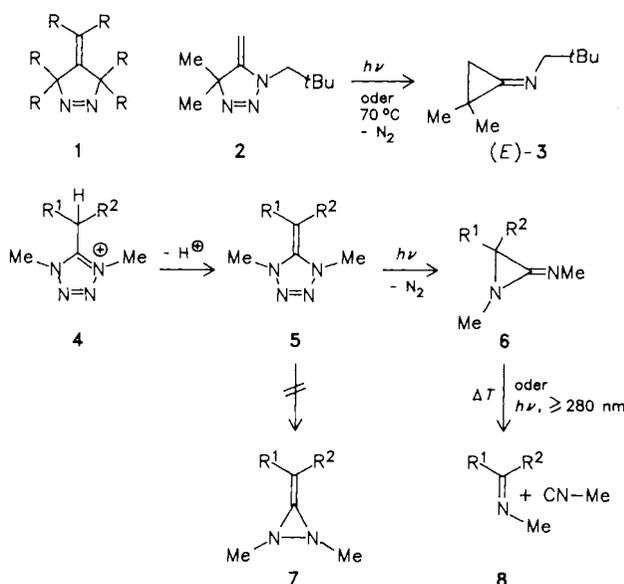
Belichten der Alkylidendihydrotetrazole **5a** und **b** in $[D_6]$ Benzol oder $[D_8]$ Tetrahydrofuran (Pyrex-Filter) ergibt quantitativ molekularen Stickstoff und die photostabilen Aziridinimine (*E*)-/*Z*-**6a** (72:28 bei 20°C, 90:10 bei -60°C) bzw. (*E*)-/*Z*-**6b** (76:24 bei 20°C, 95:5 bei -60 und -105°C). Die Diastereomeren (*E*)- und (*Z*)-**6** äquilibrieren langsam bei 36°C, und zwar **6a** in $[D_8]$ Tetrahydrofuran mit $(k_{EZ} + k_{ZE}) = (6.82 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K = k_{EZ}/k_{ZE} = (0.727 \pm 0.038)$ und **6b** ohne Solvens mit $(k_{EZ} + k_{ZE}) = (5.92 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K = (0.428 \pm 0.013)$. Die (*E*)-Diastereoselektivität der Aziridinimin-Bildung ist somit kinetisch bedingt und zeigt, daß die in **5** durch den Ring fixierte Geometrie der $(R^1R^2C=C-N-CH_3)$ -Gruppe weitgehend erhalten bleibt. Das läßt sich erklären durch die Annahme der Diazenyl-1-azaallyl-Singulett-Diradikale (*E,Z*)-**9** und/oder der Singulett-Diazatrimethylenmethane ¹B₂-**10** als Zwischenstufen, denen man eine gewisse Konfigurationsstabilität zuschreiben kann. Die Diastereomerisierung auf dem Weg zu (*Z*)-**6** tritt wahrscheinlich bei den Zwischenstufen (*E,Z*)-**9** [\rightarrow (*E,E*)-**9**] und/oder ¹A₁-**10** [\rightarrow S₀-**10**] ein.

Photolysis of 5-Alkylidene-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-5H-tetrazoles. – Diastereoselective Formation of (*E*)-Aziridinimines¹⁾

Irradiation of $[D_6]$ benzene or $[D_8]$ tetrahydrofuran solutions of the alkylidenedihydrotetrazoles **5a** and **b** through Pyrex affords a quantitative yield of the photo-stable aziridinimines (*E*)-/*Z*-**6a** (72:28 at 20°C, 90:10 at -60°C) and (*E*)-/*Z*-**6b** (76:24 at 20°C, 95:5 at -60 and -105°C), respectively, besides molecular nitrogen. The diastereomers (*E*)- and (*Z*)-**6** slowly equilibrate at 36°C with rate and equilibrium constants for **6a** in $[D_8]$ tetrahydrofuran being $(k_{EZ} + k_{ZE}) = (6.82 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K = k_{EZ}/k_{ZE} = (0.727 \pm 0.038)$, and for neat **6b** $(k_{EZ} + k_{ZE}) = (5.92 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K = (0.428 \pm 0.013)$. Thus, the (*E*) diastereoselectivity of the photochemical formation of the aziridinimines **6** is kinetically controlled and shows that the geometry of the $R^1R^2C=C-N-CH_3$ group fixed by the ring in **5** is retained to a large extent. This may be rationalized in terms of the diazenyl-1-azaallyl singlet diradicals (*E,Z*)-**9** and/or the diazatrimethylenemethane singlet diradicals ¹B₂-**10** as intermediates which both can be expected to exhibit some configurational stability. The diastereomerization on the route to the minor products (*Z*)-**6** probably occurs in the transients (*E,Z*)-**9** [\rightarrow (*E,E*)-**9**] and/or ¹A₁-**10** [\rightarrow S₀-**10**].

Während viele Untersuchungen der mechanistischen²⁾, stereochemischen³⁾ und synthetischen Aspekte⁴⁾ der Stickstoff-Eliminierung aus 4-Alkyliden-4,5-dihydro-3H-pyrazolen **1** dem Interesse an intermediären Diradikalen, z. B. Diazenyl-allyl- und Trimethylenmethan-Diradikalen⁵⁾, und ihren Produkten zu verdanken sind, wurden erst kürzlich Photolyse und Thermolyse eines 5-Alkyliden-4,5-dihydro-1H-1,2,3-triazols **2** mitgeteilt. Sowohl durch photochemische als auch durch thermische Stickstoff-Eliminierung entstand aus **2** überraschend hoch diastereoselektiv das (*E*)-Cyclopropanimin (*E*)-**3**⁶⁾. Wir berichten hier über die Photolyse⁷⁾ der analogen 5-Alkyliden-1,4-dihydro-5H-tetrazole **5**, die man auf einfache Weise durch Deprotonierung von 5-Alkyl-1,4-dimethyltetrazolium-Ionen **4** mit Natriumhydrid⁸⁾ erhält.

Belichtete man entgaste Lösungen der Alkylidendihydrotetrazole **5** in $[D_6]$ Benzol oder $[D_8]$ Tetrahydrofuran, so verschwand die gelbe Farbe, und man erhielt selbst nach vollständigem Umsatz noch quantitativ die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**6** (Tab. 1). Bestrahlung des Isopropylidendihydrotetrazols **5a** mit Licht von Wellenlängen über 345 nm und Benzophenon als Sensibilisator ergab ebenfalls (*E*)- und (*Z*)-**6a**, wenn auch nur viel langsamer. Die Photoprodukte wurden durch ihre spektroskopischen Daten (Tab. 2) und den Vergleich mit den authentischen Verbindungen **6a**⁹⁾ und **6b**¹⁰⁾ identifiziert, die durch 1,3-Dehydrobromierung von α -Bromamidinen hergestellt wurden. Andere Photolysepro-



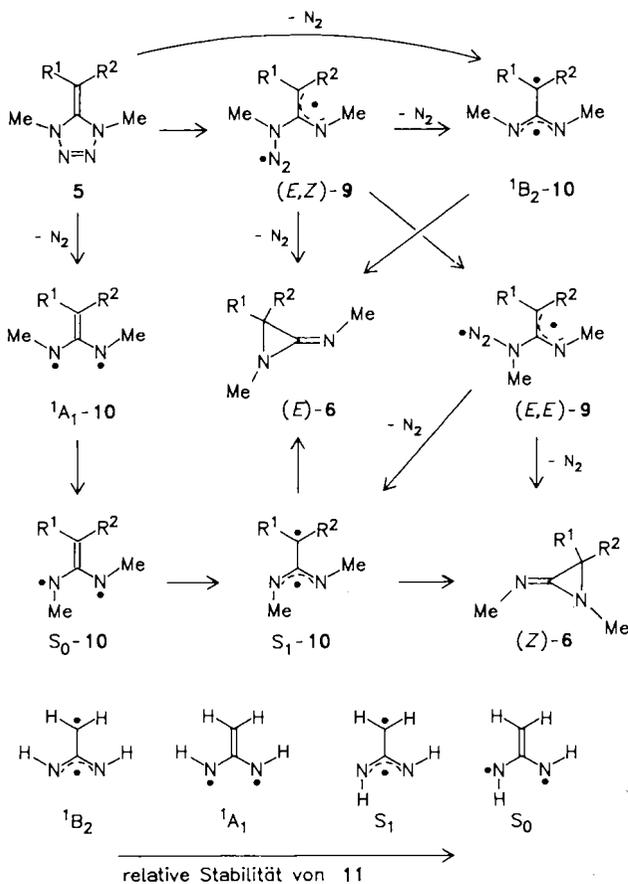
	R ¹	R ²
4a-10a	Me	Me
4b-10b	tBu	H

dukte, insbesondere die bisher noch unbekanntenen Alkylidendiaziridine **7**¹¹ und die Produkte des thermischen Zerfalls der Aziridinimine, die Imine **8** und Methylisocyanid, waren weder IR- noch ¹H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. In Kontrollversuchen blieb das Gemisch der Aziridinimine **6b** in [D₈]Tetrahydrofuran beim Belichten durch ein Pyrex-Filter unverändert. Auch das Verhältnis (*E*):(*Z*)-**6b** = 70:30 änderte sich dabei nicht¹². Bei kürzerwelliger Bestrah-

Tab. 1. Bedingungen und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Belichtung entgaster, 5–10proz. Lösungen der Alkylidendihydrotetrazole **5** bis zum vollständigen Umsatz. Die Ausbeute an Aziridinimin **6** war quantitativ

Verb.	Lösungs- mittel	Licht- quelle ^{a)}	Temp. [°C]	Dauer	(<i>E</i>)- 6 : (<i>Z</i>)- 6 [h]
5a	C ₆ D ₆	A	20	11	71 : 29
	C ₆ D ₆	B	20	4	72 : 28
	[D ₈]THF	A	-60	60	90 : 10
5b	C ₆ D ₆	A	20	40	75 : 25
	C ₆ D ₆	B	20	18	76 : 24
	[D ₈]THF	A	-60	60	95 : 5
	C ₇ D ₈	B	-105	30	95 : 5

^{a)} A: 150- oder 450-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe in wassergekühltem Pyrex-Tauchschaft. B: Fokussierte 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe mit Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter und 5-mm-Kantenfilter WG 280 der Fa. Schott & Gen., Mainz¹³.



lung (Corex-Filter) zerfielen die Aziridinimine **6b** langsam in Imin **8b** und Methylisocyanid.

Im Hinblick auf die diastereoselektive Bildung des (*E*)-Cyclopropanimins (*E*)-**3** bei der Photo-Extrusion von Stickstoff aus dem Methylendihydro-1,2,3-triazol **2**⁶ waren Konfiguration und Konfigurationsstabilität der photochemisch gebildeten Aziridinimine **6** von besonderem Interesse. Die thermische Äquilibrierung von (*E*)- und (*Z*)-**6a** verläuft selbst bei 36°C langsam mit $(k_{E \rightarrow Z} + k_{Z \rightarrow E}) = (6.82 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $K = k_{E \rightarrow Z}/k_{Z \rightarrow E} = (0.727 \pm 0.038)$ (in [D₈]Tetrahydrofuran). Das gleiche gilt für (*E*)- und (*Z*)-**6b**, nämlich $(k_{EZ} + k_{ZE}) = (5.92 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $K = (0.428 \pm 0.013)$ (ohne Solvens)¹⁰. Daher war unter den Versuchsbedingungen (Tab. 1) eine thermische *E/Z*-Diastereomerisierung ausgeschlossen. Tatsächlich blieb das Diastereomerenverhältnis der Aziridinimine **6** während aller Versuche unverändert und wich deutlich von dem im thermischen Gleichgewicht ab. Stets bildete sich mehr (*E*)-**6** als diesem entsprach. Die (*E*)-Diastereoselektivität der Aziridinimin-Bildung war bei tiefer Temperatur höher. So entstanden die Aziridinimine (*E*)-**6a** und **b** bei -60°C im Überschuss von 80 bzw. 90%, der sich aber durch weitere Erniedrigung der Temperatur nicht mehr steigern ließ.

Die Photolyse und Thermolyse des Methylendihydro-1,2,3-triazols **2** führte mit hoher (*E*)-Diastereoselektivität zum Cyclopropanimin (*E*)-**3**⁶. In Analogie dazu blieb auch bei der Photo-Extrusion von molekularem Stickstoff aus den Alkylidendihydrotetrazolen **5** die Geometrie der durch den Ring fixierten ($R^1R^2C=N-Me$)-Gruppe weitgehend erhalten. Daher kommen für die Bildung der (*E*)-Aziridinimine (*E*)-**6** nur Zwischenstufen mit einer hinreichenden Konfigurationsstabilität in Betracht. Da a priori die Alkylidendihydrotetrazole **5** wie alle anderen cyclischen Azoverbindungen den Stickstoff durch schrittweisen oder konzertierten Bruch von zwei Einfachbindungen eliminieren können, erscheinen folgende Wege zu den Hauptprodukten (*E*)-**6** plausibel. Durch Bruch einer NN-Bindung von **5** könnten die Diazenyl-1-azaallyl-Singulett-Diradikale (*E,Z*)-**9**¹⁴ entstehen, die entweder direkt durch intramolekulare Substitution der N₂-Gruppe oder auf dem Umweg über die planaren¹⁵ Diazatrimethylenmethan-Singulett-Diradikale ¹B₂-**10** die Aziridinimine (*E*)-**6** bilden. Konzertierter Bruch beider NN-Bindungen von **5** könnte ebenfalls via ¹B₂-**10** zu (*E*)-**6** führen.

Auch für eine Erklärung der Herkunft geringer Mengen (*Z*)-Aziridinimine (*Z*)-**6**, die selbst bei -105°C noch gefunden werden, ist die Betrachtung der Singulett-Zustände der diastereomeren, planaren¹⁵ Diazatrimethylenmethan-Diradikale (*E,E*)- und (*E,Z*)-**10**^{14,16} nützlich. Diese Singulett-Zustände sind nach CNDO/2-CI- und ab-initio/CI-Berechnungen (STO-3G-Niveau) der Grundtypen **11**¹⁷ nicht wie beim Trimethylenmethan entartet. Die niedrigsten Singulett-Zustände, ¹A₁ bei (*E,E*)-Konfiguration und S₀ bei (*E,Z*)-Konfiguration, lassen sich durch Valenzstrukturen mit einer CC-Doppelbindung beschreiben, die mit zwei einfach besetzten p-Atomorbitalen an den Stickstoffatomen schwach gekoppelt ist. Eine *E/Z*-Diastereomerisierung durch Rota-

tion um eine CN-Bindung dürfte daher leicht eintreten können. Die höheren Singulett-Zustände, nämlich 1B_2 bei (*E,E*)-Konfiguration und S_1 bei (*E,Z*)-Konfiguration, besitzen quasi die Teilstruktur eines 1,3-Diazaallyl-Radikals¹⁸⁾, die mit dem einfach besetzten p-Atomorbital am terminalen Kohlenstoffatom in schwacher Wechselwirkung steht. Somit sollte in diesen Singulett-Zuständen die Konfiguration der beiden CN-Bindungen stabil sein, wie das bei den unsubstituierten (*E*)- und (*Z*)-1-Azaallyl-Radikalen der Fall ist¹⁹⁾. Die errechnete relative Stabilität der Singulett-Zustände der Diazatrimethylenmethan-Diradikale **11** nimmt in der Reihenfolge $^1B_2 < ^1A_1 < S_1 < S_0$ zu¹⁷⁾.

Die Diastereomerisierung, die auf dem Weg zu (*Z*)-**6** eintreten muß, könnte also auf der Stufe des Diazenyl-1-azaallyl-Diradikals [(*E,Z*)-**9** → (*E,E*)-**9**] oder der niedrigsten Singulett-Zustände der Diazatrimethylenmethan-Diradikale [1A_1 -**10** → S_0 -**10**] geschehen. Mit dieser *E* → *Z*-Isomerisierung gewinnt das Diazatrimethylenmethan-System **10** an Stabilität. Da aber bei der Cyclisierung planarer Zwischenstufen **9**, **10** zu Aziridiniminen **6** eine 90°-Rotation um die (C–CR¹R²)-Bindung eintritt, kommen dafür kaum die Diradikale 1A_1 - und S_0 -**10** mit einer CC-Doppelbindung in Frage sondern eher die Diazatrimethylenmethan-Diradikale 1B_2 - und S_1 -**10**; letzteres besitzt die gleiche Konfiguration wie S_0 -**10**. Zwar könnte S_1 -**10** auch zu (*E*)-**6** cyclisieren, doch dürfte wegen der Abstoßung zwischen der *N*-Methylgruppe und einer der Gruppen am terminalen Kohlenstoffatom (R²) der Ringschluß zu (*Z*)-**6** bevorzugt werden.

Wir danken Frau E. Ruckdeschel für die Hochfeld-NMR-Spektren und Frau Dr. G. Lange und Herrn Dr. N. Pelz für die Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Qu 25/4–6) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.^{8,20,21)}. Die Zuordnungen der ¹³C-NMR-Signale wurden durch „Off-Resonance“-entkoppelte Spektren gesichert. In den ¹³C-NMR-Spektren von *E/Z*-Diastereomerenmischungen wurden die Signale aufgrund ihrer Intensitäten und des *E/Z*-Verhältnisses den Diastereomeren zugeordnet.

Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5-(1-methylethyliden)-5H-tetrazol (**5a**)⁸⁾. – 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5-(2,2-dimethylpropyliden)-5H-tetrazol (**5b**)⁸⁾. – (*E,Z*)-*N*-(1,3,3-Trimethyl-2-aziridinyliden)methanamin (**6a**)⁹⁾. – (*E,Z*)-*N*-(3-*tert*-Butyl-1-methyl-2-aziridinyliden)methanamin (**6b**)¹⁰⁾. – *N*-(1-Methylethyliden)methanamin (**8a**) aus Aceton und Methanamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat²²⁾. Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne ergab eine farblose Flüssigkeit mit Sdp. 63.5 bis 65°C/739 Torr (Lit. 65–66°C²²⁾, 65°C/760 Torr²³⁾, 63 bis 64°C²⁴⁾, IR^{23,24)}, ¹H-NMR^{24,25)}, ¹³C-NMR²⁶⁾. – *N*-(2,2-Dimethylpropyliden)methanamin (**8b**)²⁷⁾.

Versuche

Äquilibrierung (*E*)-**6a** ⇌ (*Z*)-**6a**: Durch Bestrahlen einer entgasen, ca. 10proz. Lösung von **5a** in [*D*₈]Tetrahydrofuran bei –60°C bis zum vollständigen Umsatz (Tab. 1) erhielt man eine Lösung mit (*E*):(*Z*)-**6a** = (88.2 ± 0.3):(11.8 ± 0.3) (¹H-NMR bei

–40°C). Bei 36°C im Insert eines ¹H-NMR-Spektrometers T 60 der Fa. Varian verfolgte man die Gleichgewichtseinstellung durch Integration der Singulett der Ring-Methylgruppen (10 Hz/cm, 5 Integrationen pro Zeitpunkt, 17 Zeitpunkte). Die Gleichgewichtskonstante $K = k_{EZ}/k_{ZE} = (0.727 \pm 0.038)$ ermittelte man nach 24, 30 und 53 h durch je 5 Integrationen. Berechnung von $(k_{EZ} + k_{ZE}) = (6.82 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} s^{-1}$ siehe Lit.⁶⁾.

Belichtungen mit Quecksilber-Mitteldrucklampen: Lit.²⁰⁾; mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe: Lit.^{6,28)}. Während der Belichtungen bei tiefer Temperatur kühlte man das NMR-Probenrohr in einer mit Ethanol gefüllten, quadratischen 1-cm-Quarzküvette in einem Kupferblock. Dieser wurde von Kälte-thermostaten-Flüssigkeit durchströmt und hing in einem Quarz-Dewargefäß mit Suprasil-Quarz-Fenstern, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde, um Beschlagen der Küvette zu vermeiden. Die Temperatur in der Küvette wurde vor und nach der Belichtung gemessen.

Belichtung von **5a** in Gegenwart von Benzophenon: Man bestrahlte bei 20°C eine Lösung von 30 mg (0.21 mmol) **5a**, 76 mg (0.42 mmol) Benzophenon und 13 µl Tetramethylsilan in 0.60 ml [*D*₆]Benzol in einem NMR-Probenrohr mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 345 der Fa. Schott & Gen.¹³⁾). In 7 h entstanden 14% **6a** (¹H-NMR).

Tab. 2. IR- und UV-Daten sowie chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten ([Hz] in eckigen Klammern) in den ¹H-NMR-Spektren und chemische Verschiebungen in den 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren ([*D*₆]Benzol) der Aziridinimine **6**. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen von *tert*-Butylgruppen sind in der Reihenfolge quart. C, Methyl-C angegeben. Kursiv gedruckte Werte können vertauscht sein

Verb.	¹ H-NMR	R ¹	R ²	=NMe	NMe	Solvens
<i>(E)</i> - 6a ^{a)}		Me 1.06	Me 1.06	3.15	2.35	C ₆ D ₆
		1.29	1.29	3.04	2.45	[<i>D</i> ₈]THF
<i>(Z)</i> - 6a ^{a)}		Me 1.09	Me 1.09	3.18	2.33	C ₆ D ₆
		1.25	1.25	3.04	2.61	[<i>D</i> ₈]THF
<i>(E)</i> - 6b ^{b)}		<i>t</i> Bu 0.96	H 1.96 (m)	3.13(d) [0.3]	2.61	CDCl ₃
		0.88	1.56	3.18	2.40	C ₆ D ₆
		0.95	1.94	3.07	2.53	[<i>D</i> ₈]THF
<i>(Z)</i> - 6b ^{b)}		<i>t</i> Bu 0.94	H 2.02 (m)	3.08(d) [0.8]	2.71	CDCl ₃
		0.93	1.88	3.18	2.36	C ₆ D ₆
		0.92	1.98	3.07	2.65	[<i>D</i> ₈]THF
¹³ C-NMR		C-2	C-3	=NMe	NMe	R ¹
<i>(E)</i> - 6a		159.8	45.0	40.6	33.3	Me 19.8
<i>(Z)</i> - 6a		159.0	44.6	38.0	29.4	Me 19.8
<i>(E)</i> - 6b		155.4	57.3	41.9	41.6	<i>t</i> Bu 31.3 27.2
<i>(Z)</i> - 6b		155.0	56.4	41.4	38.6	<i>t</i> Bu 31.7 26.7

^{a)} Diastereomerenmischung (*E*):(*Z*)-**6a** = 66:34. IR (ohne Lösungsmittel): $\nu = 1792 \text{ cm}^{-1}$ (C=N). – ^{b)} Diastereomerenmischung (*E*):(*Z*)-**6b** = 70:30. UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (2.86), 198 (3.81). IR (ohne Lösungsmittel): $\nu = 1805 \text{ cm}^{-1}$ (C=N).

CAS-Registry-Nummern

5a: 54986-15-1 / 5b: 54986-16-2 / (E)-6a: 54986-26-4 / (Z)-6a: 54986-25-3 / (E)-6b: 27270-91-3 / (Z)-6b: 27270-90-2 / 8a: 6407-34-7 / 8b: 26029-56-1 / MeNC: 593-75-9 / AcMe: 67-64-1 / MeNH₂: 74-89-5

- ¹⁾ Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 18. Mitteilung. — 17. Mitteilung: Lit.⁹⁾. — Die Ergebnisse sind den *Dissertationen* von L. Bieber, Univ. Würzburg 1975, und G. Meichsner, Univ. Würzburg 1987, entnommen.
- ²⁾ Zusammenfassung: P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99. Neuere Arbeiten: M. H. Chang, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 2556; R. J. Crawford, M. H. Chang, *Tetrahedron* **38** (1982) 837; G. N. LeFevre, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1019; R. J. Bushby, M. V. Jesudason, M. D. Pollard, K. F. Shuhaibar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 2647; R. J. Bushby, M. V. Jesudason, M. D. Pollard, *ibid.* **1982**, 2655; S. P. Schmidt, A. R. Pinhas, J. H. Hammons, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6822; M. R. Mazur, S. E. Potter, A. R. Pinhas, J. A. Berson, *ibid.* **104** (1982) 6823; P. S. Engel, L. R. Soltero, S. A. Baughman, C. J. Nalepa, P. A. Cahill, R. B. Weisman, *ibid.* **104** (1982) 1698; P. S. Engel, D. B. Gerth, *ibid.* **105** (1983) 6849; W. R. Dolbier, Jr., C. R. Burkholder, *ibid.* **106** (1984) 2139; D. F. Kelley, M. R. Mazur, P. M. Rentzepis, J. A. Berson, *ibid.* **104** (1982) 3764; D. F. Kelley, P. M. Rentzepis, *ibid.* **105** (1983) 1820; W. Adam, M. Dörr, *ibid.* **109** (1987) 1240.
- ³⁾ H. Quast, H. Jakobi, Publikation in Vorbereitung.
- ⁴⁾ B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1; R. D. Little, *Chem. Rev.* **86** (1986) 875.
- ⁵⁾ Zusammenfassungen: F. Weiss, *Q. Revs., Chem. Soc.* **24** (1970) 278; P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 242; J. A. Berson, *ibid.* **11** (1978) 446; in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. De Mayo, Hrsg.) 1. Aufl., Bd. 1, S. 311, Academic Press, New York 1980; in *Diradicals* (W. T. Borden, Hrsg.), 1. Aufl., S. 151, Wiley, New York 1982; W. T. Borden, *ibid.*, S. 24; in *Reactive Intermediates* (M. Jones, Jr., R. A. Moss, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 2, S. 198, Wiley, New York 1981; *ibid.*, Bd. 3, S. 151 (1984).
- ⁶⁾ H. Quast, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1049.
- ⁷⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 428.
- ⁸⁾ H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1285.
- ⁹⁾ P. Schäfer, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1977; H. Quast, P. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1057.
- ¹⁰⁾ H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* **82** (1970) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 381.
- ¹¹⁾ Zur Existenz von Alkylidendiaziridinen siehe: Y.-N. Kuo, M. J. Nye, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 1995; T. Sasaki, S. Eguchi, T. Ogawa, *Heterocycles* **3** (1975) 193; G. L'abbé, C.-C. Yu, S. Toppet, *Angew. Chem.* **89** (1977) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 475; G. L'abbé, C.-C. Yu, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Angew. Chem.* **90** (1978) 394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 352; P. J. Stang, M. G. Mangum, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2597; P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 107; *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 119.
- ¹²⁾ Zusammenfassung der *E/Z*-Diastereomerisierungen von Iminen: R. Paetzold, M. Reichenbacher, K. Appenroth, *Z. Chem.* **21** (1981) 421.
- ¹³⁾ H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben, Weyl, Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 4/5a, S. 63, Thieme, Stuttgart 1975.
- ¹⁴⁾ Die Deskriptoren (*E*) und (*Z*) beschreiben hier die Konfiguration der beiden zentralen CN-Bindungen der Diradikale **9** und **10**. In den Formeln (*E,Z*)- und (*E,E*)-**9b** sowie (*E,Z*)-**10b** können die Substituenten am terminalen Kohlenstoffatom, R¹ = *t*Bu und R² = H, auch vertauscht sein. Die wiedergegebenen Diastereomeren dürften aus sterischen Gründen stabiler sein.
- ¹⁵⁾ Prinzipiell kommen als Zwischenstufen auch noch orthogonale Diazatrimethylenmethan-Diradikale in Betracht, bei denen ein oder zwei terminale Atome ein einfach besetztes p-Orbital besitzen, das in der Molekülebene liegt.
- ¹⁶⁾ Es genügt hier, diese beiden zu betrachten, obwohl im Prinzip auch noch das planare Diazatrimethylenmethan in der stabilsten Geometrie, nämlich der (*Z,Z*)-Konfiguration¹⁷⁾, eine Rolle spielen kann.
- ¹⁷⁾ W. W. Schoeller, E. Yurtsever, D. D. Shillady, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 603.
- ¹⁸⁾ W. Ahrens, A. Berndt, *Tetrahedron Lett.* **1974** (3741).
- ¹⁹⁾ I. MacInnes, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1604.
- ²⁰⁾ H. Quast, L. Bieber, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3253.
- ²¹⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891.
- ²²⁾ American Home Products Corp., Brit. Pat. 702985 (27. Jan. 1954); *Chem. Abstr.* **49** (1955) 5515g.
- ²³⁾ N. Duffaut, J.-P. Dupin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3205.
- ²⁴⁾ K. Findeisen, H. Heitzer, K. Dehnicke, *Synthesis* **1981**, 702.
- ²⁵⁾ D. A. Nelson, R. L. Atkins, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5197; G. J. Karabatsos, S. S. Lande, *Tetrahedron* **24** (1968) 3907.
- ²⁶⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 225, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁷⁾ H. Quast, F. Kees, *Chem. Ber.* **114** (1981) 774.
- ²⁸⁾ H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 225.

[130/88]