

# Synthese und Photolyse von 1,4,4-Trialkyl-4,5-dihydro-5-imino-1*H*-1,2,3-triazolen. – Regio- und diastereoselektive Bildung von (*Z*)-Aziridinimininen<sup>1)</sup>

Helmut Quast\* und Dieter Regnat

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

Eingegangen am 11. April 1990

**Key Words:** [3 + 2] Cycloaddition / [3 + 2] Cycloreversion / 5*H*-Tetrazoles, 5-alkylidene-1,4-dihydro- / Aziridinimininen / 1,2,3-Triazoles, 1,4,4-trialkyl-4,5-dihydro-5-imino- / 1,2,3,4,6,7,8-Heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dienes / Photolysis

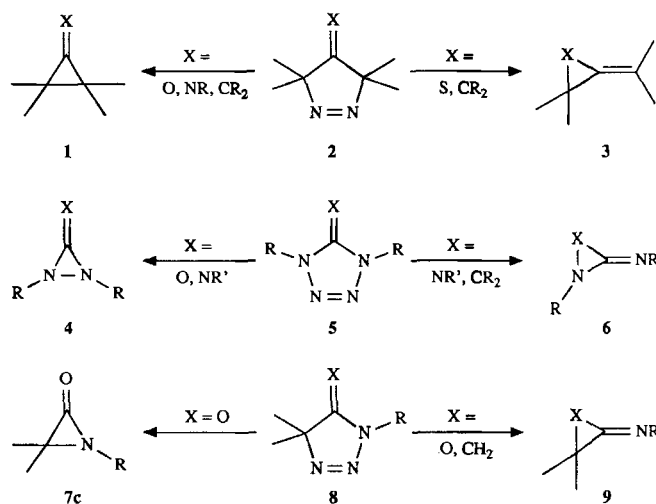
## Synthesis and Photolysis of 1,4,4-Trialkyl-4,5-dihydro-5-imino-1*H*-1,2,3-triazoles. – Regio- and Diastereoselective Formation of (*Z*)-Aziridinimininen<sup>1)</sup>

The novel 5-iminodihydro-1,2,3-triazoles **14** are synthesized from the 5-isopropylidenedihydro-1,2,3-triazole **11** through a ring transformation involving cycloaddition and cycloreversion of alkyl azides **12**. Thus, [3 + 2] cycloaddition of **11** and **12** produces high yields of the spiro compounds **13**. On thermolysis at 120–130°C, the latter undergo clean [3 + 2] cycloreversion into methyl azide (**12a**) and the iminodihydro-1,2,3-triazoles **14**, which exist as mixtures of diastereomers, e.g. (*E*)-/(*Z*)-**14a** = 95:5, or as a single stereoisomer (*E*)-**14c**. When toluene solutions of **14** are irradiated ( $\lambda \geq 280$  nm) at  $-60^\circ\text{C}$ , the configuration of the products is under kinetic control. Irradiation of **14a** affords a quantitative yield of the aziridinimininen (*E*)- and (*Z*)-**15a** (11:89) besides molecular nitrogen. In order to allow the distinction between the least-motion and the non-least-motion path of product formation, the photolysis of iminodihydro-1,2,3-triazoles is studied which are labelled at N-1 by a deuterated methyl group (**14b**) or a neopentyl group

(**14c**). Neither photolysis ( $\lambda \geq 280$  nm) nor heating to 120 to 130°C induces any scrambling of the alkyl groups attached to N-1 and the exocyclic nitrogen atom of **14b** and **c**. The major product from (*E*)-/(*Z*)-**14b** (84%) is formed by the non-least-motion path leading diastereoselectively to (*Z*)-**15b**, while the least-motion products (*E*)- and (*Z*)-**17b** (16%) exhibit a diastereomeric ratio of 3:1. Very similar results are obtained on photolysis of (*E*)-**14c**, except that the least-motion product (15%) arises only in a single configuration [(*E*)-**17c**]. In the non-least-motion products (*Z*)-**15b, c**, the geometry of the Me–N=C–N–R group, fixed by the ring in **14b, c**, is completely retained. Therefore, the (*Z*) diastereoselectivity is interpreted in terms of a one-bond cleavage leading to diazenyl-1,3-diazaallyl diradicals **22** having lifetimes too short for changes of their configuration which is determined by the structure of the precursor.

Die photochemische Extrusion von molekularem Stickstoff aus fünfgliedrigen cyclischen Azo-Verbindungen mit exocyclischer C=X-Bindung **2**, **5**, **8** hat regiochemische, manchmal aber auch noch stereochemische Aspekte. Die Cyclisierung des verbleibenden Fragments zu einem Methylencyclopropan oder Heteroanalogen kann zwischen den Ringatomen erfolgen, die mit der Azo-Gruppe verknüpft waren, und liefert dann die „Least-Motion“-Produkte<sup>2)</sup> **1**, **4**, **7**. Ringschluß zwischen einem Ringatom und dem exocyclischen Atom der Doppelbindung (X) ergibt die valenzisomeren<sup>3)</sup> „Non-Least-Motion“-Produkte<sup>2)</sup> **3**, **6**, **9**. Fast immer wird nur die Richtung eingeschlagen, die zu den thermodynamisch stabileren Valenzisomeren führt, entweder den „Least-Motion“-Produkten **1b**<sup>4)</sup>, **1c**<sup>5)</sup> und **4c**<sup>6)</sup> oder den „Non-Least-Motion“-Produkten **3d**<sup>5)</sup>, **6a**<sup>7)</sup> und **9a**<sup>8)</sup>. Wenn beide Wege beim selben Grundgerüst enden, werden sie auch beschritten: So erhält man Isomerenmische von Methylencyclopropanen **1a** und **3a**<sup>9)</sup> bzw. Diaziridinimininen **4b** und **6b**<sup>10)</sup>. Nur die Photolyse der Dihydro-1,2,3-triazolone **8c**<sup>11)</sup> ergibt Produkte, die sich von verschiedenen Grundgerüsten, **7c** und **9c**, ableiten.

Bei der Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus Alkylidenedihydro-1,2,3-triazolen **5a** und dem Methylendihydro-1,2,3-triazol **8a** ( $\text{CR}_2 = \text{CH}_2$ ) beobachtet man eine überraschende Diastereoselektivität. In beiden Fällen cyclisieren die Zwischenstufen nur zu den „Non-Least-Motion“-Produkten, die hauptsächlich in der (*E*)-Konfiguration vorlie-

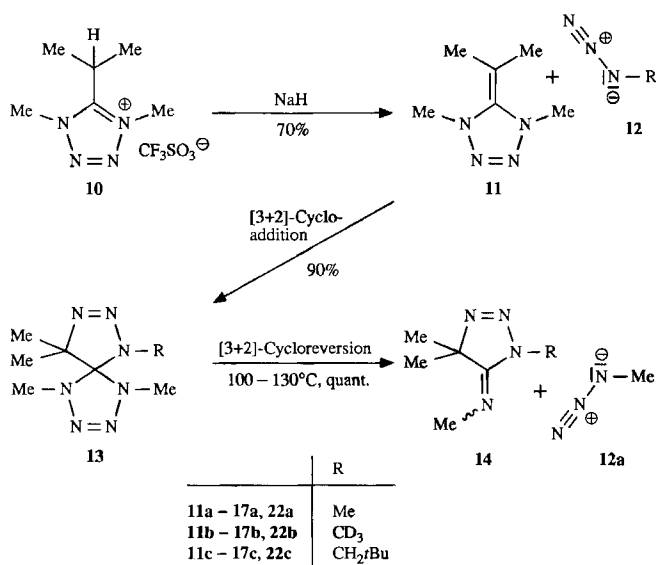


	X
1a – 3a, 5a, 6a, 8a, 9a	CR <sub>2</sub>
1b, 2b, 4b – 6b, 8b, 9b	NR'
1c, 2c, 4c, 5c, 7c – 9c	O
2d, 3d	S

gen, (*E*)-**6a** mit einem Diastereomerenüberschuß von 80–90%<sup>7)</sup> bzw. (*E*)-**9a** mit einem Diastereomerenüberschuß von über 98%<sup>8)</sup>. Während der Ringschluß in diesen Fällen nur in *einer* Richtung verläuft, ist das nicht mehr für Photofragmente der Iminodihydro-1,2,3-triazole **8b** zu erwarten, da beide Wege zum selben Grundgerüst führen. Wir berichten hier über die Synthese und Photolyse der neuartigen Iminodihydro-1,2,3-triazole **8b**, die regioselektiv und hoch diastereoselektiv die thermodynamisch instabileren (*Z*)-Aziridinimine **9b** ergibt.

### Synthese von 5-Iminodihydro-1,2,3-triazolen **14**

Iminodihydro-1,2,3-triazole **8b** können prinzipiell als [3 + 2]-Cycloaddukte von Aziden<sup>12)</sup> an Ketenimine<sup>13)</sup> oder von Diazoalkanen<sup>14)</sup> an Carbodiimide<sup>15)</sup> betrachtet werden. Umsetzungen dieser Verbindungen sind zwar wiederholt durchgeführt worden, doch wurden dabei nie Iminodihydro-1,2,3-triazole vom Typ **8b** isoliert. Aus Diazomethan und Carbodiimiden wurden lediglich tautomere Amino-1,2,3-triazole erhalten<sup>16)</sup>. Die übliche Imin-Synthese durch Kondensation von Carbonyl-Verbindungen mit primären Aminen<sup>17)</sup> versprach wegen der geringen Carbonyl-Reaktivität und der Thermolabilität der Dihydro-1,2,3-triazolone **8c**<sup>18)</sup> wenig Erfolg. Versuche, die Reaktion zwischen  $\alpha,\alpha$ -Dialkylcarbonsäureester-Enolaten und Alkylaziden, die zu Dihydro-1,2,3-triazolonen **8c** führt<sup>19)</sup>, auf lithiierte  $\alpha,\alpha$ -Dialkylcarbonsäure-imidoester zu übertragen, scheiterten. Wir fanden aber einen überraschend einfachen Zugang zu Iminodihydro-1,2,3-triazolen **8b** durch Thermolyse der [3 + 2]-Cycloaddukte von Alkylaziden an 5-Alkylidendihydrotetrazole **5a**.



Deprotonierung des leicht zugänglichen 5-Isopropyltetrazolium-trifluormethansulfonats **10** mit Natriumhydrid ergibt das 5-Isopropylidendihydrotetrazol **11**, das leicht Alkylazide addiert. Dabei entstehen mit hoher Ausbeute die Heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-diene **13**<sup>20,21)</sup>. Sie zerfallen oberhalb 100°C glatt durch [3 + 2]-Cycloreversion in Methylazid (**12a**) und die Iminodihydro-1,2,3-triazole **14**, die farb-

lose Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Kristalle sind (Tab. 1). Ihre Isolierung gelingt besonders bequem, wenn die Thermolyse ohne Lösungsmittel im evakuierten, zugschmolzenen Glasrohr durchgeführt wird. Analoge [3 + 2]-Cycloreversionen unter Bildung von Alkylaziden und Iminen kennt man bereits von 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazolen<sup>22)</sup>. Im Gegensatz zu dem isomeren 5-Isopropylidendihydrotetrazol **11**<sup>23)</sup>, den thermolabilen Dihydro-1,2,3-triazolonen **8c**<sup>18)</sup> und dem ebenso thermisch empfindlichen Methylendihydro-1,2,3-triazol **8a** (CR<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>)<sup>8)</sup> sind die Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** bei höherer Temperatur überraschend stabil und zerfallen langsam erst oberhalb 140°C.

Die Struktur der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** geht aus den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- (Tab. 3, 4) und <sup>15</sup>N-NMR-Spektren<sup>24)</sup> hervor. Die chemischen Verschiebungen der Imin-Kohlenstoff-Atome liegen im Verschiebungsbereich von Amidin-Kohlenstoff-Atomen ( $\delta = 170 - 155$ )<sup>25)</sup>. Sie unterscheiden sich darin beträchtlich von den Iminodihydropyrazolen **2b**<sup>4,26)</sup> und Iminodihydrotetrazolen **5b**<sup>27)</sup>, die in dieser Hinsicht typische Fünfring-Imine<sup>28)</sup> bzw. Fünfring-Guanidine<sup>29)</sup> sind. Die übrigen <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von (*E*)-**14a** und **c** stimmen gut überein mit denen der gleichartig substituierten Dihydro-1,2,3-triazolone **8b**<sup>19)</sup>. Die Unterscheidung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der *N*-Methyl-Gruppen am Ring und am exocyclischen Stickstoff-Atom von (*E*)- und (*Z*)-**14a** gelingt mit Hilfe der deuterierten Iminodihydro-1,2,3-triazole (*E*)- und (*Z*)-**14b**. Offenbar wegen der benachbarten Azo-Gruppe absorbiert die *N*-Methyl-Gruppe am Ring bei tieferem Feld als die andere. Im Falle der Aziridinimine **15a** und anderer Aziridinimine ist es genau umgekehrt<sup>7,30)</sup>.

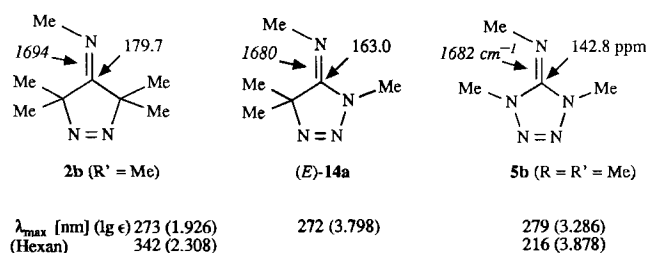
Die beiden diastereomeren Iminodihydro-1,2,3-triazole (*E*)- und (*Z*)-**14a** liegen im Verhältnis 95:5 vor. Von den beiden möglichen 1-Neopentyl-Verbindungen (*E*)- und (*Z*)-**14c** ist NMR-spektroskopisch nur (*E*)-**14c** zu beobachten. Die Konfigurationen wurden durch Kern-Overhauser-Experimente bestimmt. Man kann aber nur kleine Effekte erwarten, weil Protonen von Methyl-Gruppen wegen der schnellen Rotation nur teilweise nach dem dipolaren Mechanismus relaxieren<sup>31)</sup>. Sättigen der geminalen Methyl-Gruppen von (*E*)-**14c** bewirkt eine Zunahme des Signals der Imin-Methyl-Gruppe um 2%. Den gleichen Effekt beobachtet man bei dem überwiegenden Diastereomeren der 1-Methyl-Reihe. Wir schreiben daher dem stabileren Diastereomeren die (*E*)-Konfiguration [(*E*)-**14a**] zu.

Wenn beide Diastereomere vorliegen, kann die Konfiguration von Iminen auch durch Messung der <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen ermittelt werden, die durch aromatische Lösungsmittel induziert werden<sup>32)</sup>. Die Signale der zum Stickstoff-Substituenten *cis*-ständigen Gruppen werden nämlich in Benzol stärker nach höherem Feld verschoben als die der *trans*-ständigen. Die in [D<sub>12</sub>]Cyclohexan und in [D<sub>6</sub>]Benzol gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Diastereomergemischs von (*E*)- und (*Z*)-**14a** (Tab. 3) führten zum gleichen Ergebnis wie die Kern-Overhauser-Experimente.

Die C = N-Bande der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** liegt bei niedrigerer Wellenzahl als die von 4-Iminodihydropyrazolen **2b**<sup>4)</sup>, aber an der selben Stelle wie die von Iminodihydrotetrazolen **5b**<sup>10)</sup>. Für Photolyse-Versuche besonders

interessant sind die UV-Spektren der Iminodihydropyrazole **2b**, -tetrazole **5b** und -1,2,3-triazole **14**. Das Absorptionsmaximum von **14** liegt im selben Bereich wie das kurzwellige Maximum der Iminodihydropyrazole **2b**<sup>4)</sup> und das langwellige Maximum der Iminodihydropyrazole **2b**<sup>10)</sup>. Eine langwellige Bande wie im Falle der Iminodihydropyrazole **2b**, die einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Azo-Gruppe zugeordnet werden kann, ist bei **14** nicht zu erkennen.

Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall im Massenspektrometer (70 eV) verlieren die Molekül-Ionen der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** molekularen Stickstoff. Im Massenspektrum von **14a** ist kein Molekülpeak erkennbar, im Massenspektrum von (*E*)-**14c** ist er von geringer Intensität (0.5%). Fragment-Ionen, die im Sinne einer [3 + 2]-Cycloreversion des Molekül-Ions von **14** in Azid und Ketenimin oder Carbodiimid und Diazoalkan zu interpretieren wären, werden nicht beobachtet.



Tab. 1. Ausbeuten, Diastereomerenverhältnisse, Schmelz- bzw. Siedepunkte sowie IR- und UV-Daten der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14a, c** und der Aziridinimine **17c**

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. (Sdp. [°C]/[1 Torr])	IR [cm <sup>-1</sup> ] C=N (Film)	UV (Hexan) λ <sub>max</sub> (log ε)
( <i>E</i> )- <b>14a</b> / ( <i>Z</i> )- <b>14a</b> 95 : 5	87	(31)	1680	272 (3.798)
( <i>E</i> )- <b>14c</b>	74	31 – 32 (Pentan)	1685	274 (3.760)
( <i>E</i> )- <b>17c</b> / ( <i>Z</i> )- <b>17c</b> 64 : 36 <sup>a)</sup>	58	(35 – 36)	1795	

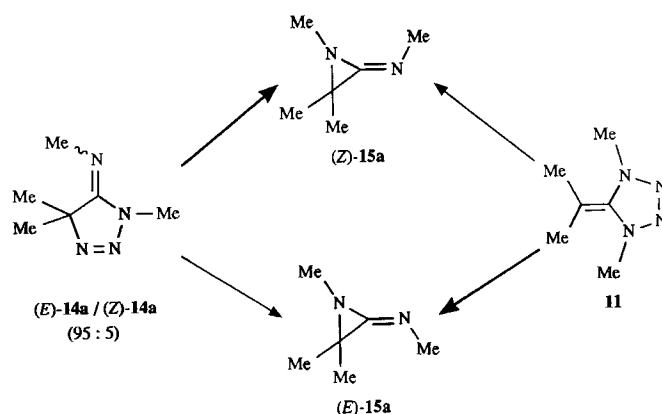
<sup>a)</sup> Bei Raumtemperatur stellt sich langsam ein Verhältnis (*E*)-/(*Z*)-**17c** von 75:25 ein.

### Photolyse der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14**

Die Belichtung der 5-Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** ( $\lambda \geq 280$  nm) in trockenem [ $D_6$ ]Benzol, [ $D_{12}$ ]Cyclohexan oder [ $D_8$ ]Toluol ergibt Lösungen, die auch nach vollständigem Umsatz noch farblos sind und IR- und NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Die neben molekularem Stickstoff gebildeten Photoprodukte sind schon kurz nach Beginn der Belichtung nachzuweisen. Bei tiefer Temperatur bleibt ihr Verhältnis während des Versuchs konstant (Tab. 2). Nach vollständigem Umsatz zeigen die IR-Spektren im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1500\text{--}2000$  cm<sup>-1</sup> nur eine starke Bande bei  $\tilde{\nu} = 1790\text{--}1805$  cm<sup>-1</sup>, die für Aziridinimine charakteristisch ist<sup>7,30,33,34</sup>.

Aus den 5-Iminodihydro-1,2,3-triazolen (*E*)- und (*Z*)-**14a** (95:5) entstehen rasch und quantitativ zwei Produkte im

Verhältnis 18:82. Diese wurden durch Vergleich ihrer NMR-Spektren mit den NMR-Spektren der authentischen Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**15a** identifiziert, die durch 1,3-Dehydrobromierung des entsprechenden  $\alpha$ -Bromamidins [ $\rightarrow$ (*E*)-**15a**:(*Z*)-**15a** = 3:2]<sup>34)</sup> oder Belichten des zu **14a** isomeren 5-Isopropylidendihydropyrazols **11** [ $\rightarrow$ (*E*)-**15a**:(*Z*)-**15a** = 90:10]<sup>7)</sup> erhalten werden. Dabei zeigte sich, daß im Gegensatz zur (*E*)-diastereoselektiven Photolyse von **11** aus (*E*)- und (*Z*)-**14a** hauptsächlich das (*Z*)-Diastereomere (*Z*)-**15a** entsteht. Da bei 20°C bereits mit langsamer (*E*)  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-Äquilibrierung zu rechnen war, die zu einem Verhältnis von (*E*)-**15a**:(*Z*)-**15a** = 58:42 führt<sup>7)</sup>, wurden die Photolyseversuche auch bei -60°C durchgeführt und die NMR-Spektren bei -40°C aufgenommen. Unter diesen Bedingungen beträgt das Diastereomerenverhältnis der Produkte (*E*)-**15a**:(*Z*)-**15a** = 11:89.



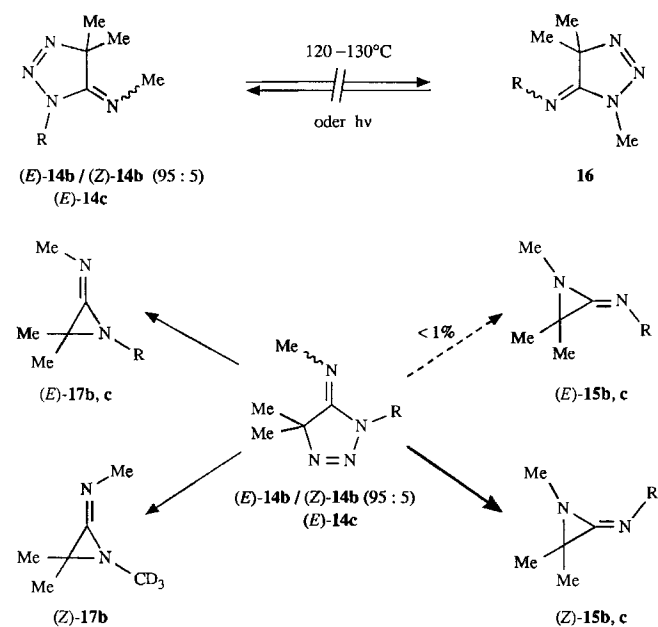
Bei der Photolyse der *N,N'*-Dimethyl-Verbindungen (*E*)- und (*Z*)-**14a** führt die Cyclisierung der Zwischenstufen auf dem „Least-Motion“-Weg und dem „Non-Least-Motion“-Weg zu Aziridinimininen der selben Konstitution. Um zwischen beiden Wegen zu unterscheiden, belichteten wir die deuterierten Iminodihydro-1,2,3-triazole (*E*)- und (*Z*)-**14b** und die 1-Neopentyl-Verbindung (*E*)-**14c**, in denen die Stickstoff-Atome unterschiedlich substituiert sind.

Die deuterierten Verbindungen (*E*)- und (*Z*)-**14b** erhält man auf die für (*E*)- und (*Z*)-**14a** beschriebene Weise, wenn man das 5-Isopropylidendihydropyrazol **11** mit [ $D_3$ ]Methylazid (**12b**) umsetzt. Bei der Thermolyse des Zwischenprodukts **13b** (130°C) tritt keine Vertauschung der Stickstoff-Substituenten ein, die die konstitutionsisomeren Iminodihydro-1,2,3-triazole **16b** ergäbe. Diese mögliche Isomerisierung wird auch nicht bei der Photolyse von (*E*)- und (*Z*)-**14b** beobachtet. Auch die 1-Neopentyl-Verbindung (*E*)-**14c** isomerisiert weder thermisch (120°C) noch photochemisch zu **16c**.

Belichtet man das Gemisch der markierten 5-Iminodihydro-1,2,3-triazole (*E*)- und (*Z*)-**14b** (95:5) bei -60°C in [ $D_8$ ]Toluol, erhält man neben den Aziridinimininen (*E*)- und (*Z*)-**17b** (3:1) nur das isomere Aziridinimin (*Z*)-**15b** (Tab. 2). Bei -40°C kann (*E*)-**15b** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Erst bei 20°C tritt langsam thermische (*Z*)  $\rightarrow$  (*E*)-Isomerisierung ein. Das eine der beiden möglichen „Non-Least-Motion“-Produkte, nämlich (*Z*)-**15b**,

und die „Least-Motion“-Produkte (*E*)- und (*Z*)-**17b** entstehen im Verhältnis 84:16.

Auch bei der Photolyse der 1-Neopentyl-Verbindung (*E*)-**14c** kann zwischen den „Non-Least-Motion“- [(*E*)- und (*Z*)-**15c**] und den „Least-Motion“-Produkten [(*E*)- und (*Z*)-**17c**] unterschieden werden. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  entstehen nur zwei Produkte im Verhältnis 85:15, deren IR- und NMR-Spektren zeigen, daß Aziridinimine der Konstitution **15c** und **17c** vorliegen. Die thermische (*E*)  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-Äquilibrierung des Hauptprodukts der Konstitution **15c** bei  $20-25^{\circ}\text{C}$  führt zu einem stabileren Diastereomeren [(*E*)-**15c**], das 65% im Gleichgewicht mit dem ursprünglichen Photoprodukt [(*Z*)-**15c**] ausmacht. Im Gegensatz dazu ergibt die (*E*)  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-Äquilibrierung des Nebenprodukts der Konstitution **17c** ein weniger stabiles Diastereomeres [(*Z*)-**17c**], dessen Gleichgewichtsanteil 25% beträgt. Bereits diese Äquilibrierungsversuche geben einen Hinweis auf die Konfiguration der Photoprodukte (*Z*)-**15c** und (*E*)-**17c**, da bei allen bisher untersuchten Aziridiniminen die (*E*)-Diastereomeren stabiler sind als die (*Z*)-Diastereomeren<sup>30,34</sup>. Die durch aromatische Lösungsmittel induzierten Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (Tab. 3) bestätigen die angenommenen Konfigurationen. Diese Lösungsmittelleffekte wurden anhand von Proben ermittelt, die durch Photolyse von (*E*)-**14c** in [ $\text{D}_6$ ]Benzol und in [ $\text{D}_{12}$ ]Cyclohexan und anschließende (*E*)  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-Gleichgewichtseinstellung erhalten wurden.



Nach Sicherung der Struktur der Aziridinimine **15a, c** und **17c** zeigt sich, daß auch die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der *N*-Alkyl-Gruppen, und zwar besonders gut, zur Unterscheidung konstitutions- und stereoisomerer Aziridinimine geeignet sind (Tab. 4). Die Signale von *N*-Alkyl-Gruppen am Ring erscheinen stets bei höherem Feld als die der gleichen Alkyl-Gruppen am exocyclischen Stickstoff-Atom. Die Konfiguration beeinflußt kaum die chemischen Verschiebungen der Ring-*N*-Alkyl-Gruppen, aber deutlich die der Alkyl-Gruppen am Imin-Stickstoff-Atom. In der (*E*)-Kon-

figuration absorbieren diese um 2.7–3.6 ppm bei tieferem Feld als in der (*Z*)-Konfiguration.

Tab. 2. Bedingungen und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Ergebnisse der Belichtung entgaster Lösungen der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14**

Vorstufe	Temp. Solvens	Dauer [min]	Umsatz [%]	Produkte			
				( <i>E</i> )- <b>15</b>	( <i>Z</i> )- <b>15</b>	( <i>E</i> )- <b>17</b>	( <i>Z</i> )- <b>17</b>
(E/Z)- <b>14a</b> (95 : 5)	$\text{C}_6\text{D}_6$	20	60	100	18	:	82
	$\text{C}_7\text{D}_8$	$-60$	25	90	11	:	89
(E/Z)- <b>14b</b> (95 : 5)	$\text{C}_6\text{D}_6$	20	20	100	2	:	80 : 14 : 4
	$\text{C}_7\text{D}_8$	$-60$	35	80	<1	:	84 : 12 : 4
(E)- <b>14c</b>	$\text{C}_6\text{D}_6$	20	25	100	8	:	72 : 20 : <1
	$\text{C}_6\text{D}_{12}$	20	25	100	11	:	69 : 20 : <1
	$\text{C}_7\text{D}_8$	$-60$	35	50	<1	:	85 : 15 : <1

### Synthese der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**17c**

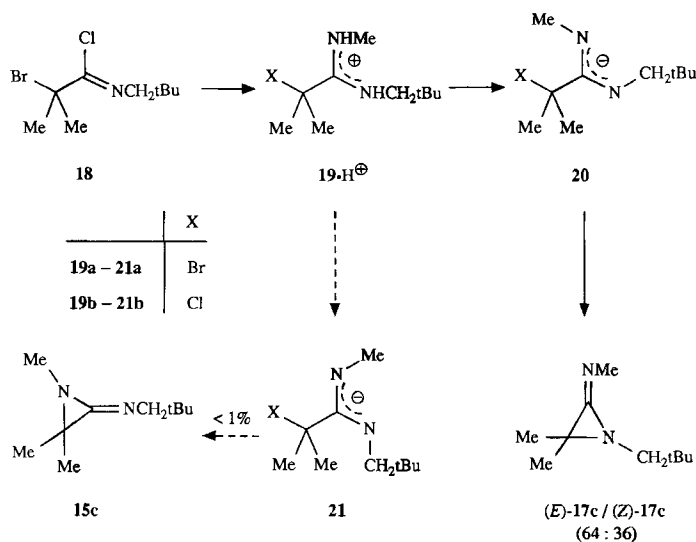
Zur Sicherung der Struktur der Photoprodukte des Iminodihydro-1,2,3-triazols (*E*)-**14c** sollten die Aziridinimine **15c** und **17c** durch 1,3-Dehydrobromierung aus dem entsprechenden  $\alpha$ -Brom-*N,N'*-dialkylamidin **19a** hergestellt werden. Die Umsetzung des bekannten  $\alpha$ -Bromimidchlorids **18**<sup>35</sup> mit einem Äquivalent Methylamin in Acetonitril ergibt kein einheitliches Produkt. Vielmehr sprechen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dafür, daß ein Gemisch aus  $\alpha$ -Bromamidinium-halogenid **19a**·HY und  $\alpha$ -Chloramidinium-halogenid **19b**·HY (Y = Cl, Br) entsteht. Beide Amidinium-Ionen sind stereochemisch nicht einheitlich sondern liegen in zwei Konfigurationen vor, vermutlich in den beiden möglichen (*E,Z*)-Konfigurationen, die stabiler sind als die (*E,E*)- und die (*Z,Z*)-Konfiguration<sup>36</sup>.

Die 1,3-Dehydrohalogenierung des Gemischs der  $\alpha$ -Halogenamidinium-Salze **19a**·HY und **19b**·HY mit überschüssigem Kalium-*tert*-butylat in Ether liefert nicht vier sondern nur zwei isomere Aziridinimine, und zwar im Verhältnis 64:36, das sich bei Raumtemperatur langsam in 75:25 verändert (Tab. 1). Ihre Struktur, (*E*)- und (*Z*)-**17c**, geht unmittelbar aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der *N*-Alkyl-Gruppen hervor (Tab. 3, 4). Die 1,3-Dehydrohalogenierung der  $\alpha$ -Halogenamide **19** erfolgt unter diesen Bedingungen also vollständig regioselektiv, wobei ausschließlich das Stickstoff-Atom, das die Neopentyl-Gruppe trägt, am Ringschluß beteiligt ist. Die Regioselektivität läßt sich durch die Annahmen interpretieren, daß die Cyclisierung von  $\alpha$ -Halogenamidin-Anionen ausgeht und von den möglichen  $\alpha$ -Halogenamidin-Anionen mit der (*E,Z*)-Konfiguration<sup>36</sup> die Diastereomeren **20** gegenüber **21** stark bevorzugt sind. Die Konfiguration der Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**17c** wurde wiederum durch Lösungsmittelleffekte auf die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale<sup>32</sup> geprüft (Tab. 3). Die durch [ $\text{D}_6$ ]Benzol induzierten Verschiebungsdifferenzen weisen dem Hauptprodukt die (*E*)-Konfiguration zu. Die auf unabhängige Weise hergestellten Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-**17c** waren identisch mit

Regio- und diastereoselektive Bildung von (*Z*)-Aziridinimininen

dem Nebenprodukt [(*E*)-17c] der Photolyse des Iminodihydro-1,2,3-triazols (*E*)-14c bzw. dem Diastereomeren [(*Z*)-17c], das bei der thermischen Äquilibrierung aus dem Photoprodukt entstand.

Anhand der reinen Isomeren (*E*)- und (*Z*)-17c wurde die thermische und photochemische Stabilität geprüft. Erhitzen einer Lösung in [ $D_6$ ]Benzol auf 100°C änderte nur das Verhältnis (*E*)-/(*Z*)-17c in 70:30. Unter den Bedingungen der Photolyse der Iminodihydro-1,2,3-triazole 14 veränderte sich das Aziridinimin-Gemisch nicht. Erst bei längerem Belichten in [ $D_{12}$ ]Cyclohexan trat geringfügig Zerfall in Methylisocyanid und Isopropyliden-2,2-dimethylpropanamin ein (4% nach 1 h, 33% nach 11 h).



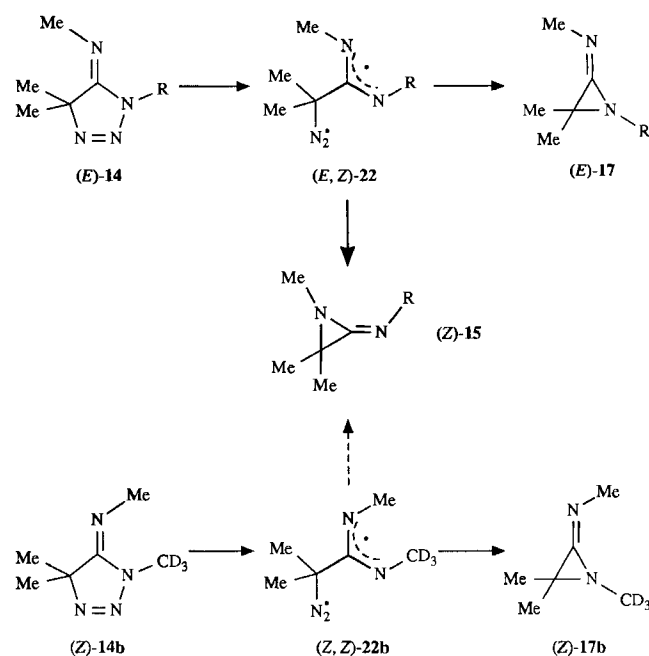
## Diskussion

Die Photolyse der Iminodihydro-1,2,3-triazole (*E*)- und (*Z*)-14a (95:5) ergibt (*Z*)-diastereoselektiv die Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-15a mit einem Diastereomerenüberschuß von 78% bei –60°C. Geringere Diastereomerenüberschüsse, die bei 20°C beobachtet werden, sind höchst wahrscheinlich auf beginnende thermische (*E*) ⇌ (*Z*)-Äquilibrierung zurückzuführen. Alle Produkte sind photostabil und unterliegen somit – zumindest bei tiefer Temperatur – kinetischer Kontrolle. Das gilt auch für die anderen Fälle. Der Befund, daß die Photolyse des zu 14a isomeren Isopropylidendihydro-tetrazols 11 die selben Aziridinimine (*E*)- und (*Z*)-15a wie 14a ergibt, aber im *umgekehrten* Diastereomerenverhältnis [(*E*)-Diastereomerenüberschuß 80%]<sup>7)</sup>, beweist, daß sich die Zwischenstufen unterscheiden. Äquilibrierte Diazatrimethylenmethan-Diradikale<sup>37)</sup> treten – wenn überhaupt – nur in einem aber sicher nicht in beiden Fällen auf.

Nähere Einblicke in das Geschehen erlaubt die Unterscheidung zwischen „Least-Motion“-Produkten und „Non-Least-Motion“-Produkten, die bei 14b und c möglich ist. Beide bevorzugen in gleichem Maße den „Non-Least-Motion“-Weg (bei –60°C noch etwas mehr als bei 20°C), der obendrein vollständig stereoselektiv zu den (*Z*)-Isomeren (*Z*)-15b bzw. c führt. Wie im Falle des Isopropylidendihydro-tetrazols 11<sup>7)</sup> bleibt die in den Edukten durch den Ring

fixierte Anordnung der Gruppierung Me–N=C–N–R in den „Non-Least-Motion“-Produkten (*Z*)-15b,c erhalten. Das ist nur durch konfiguratив stabile Zwischenstufen zu erklären. Die Konfiguration der in geringerem Umfang gebildeten „Least-Motion“-Produkte 17b und c scheint mit der Konfiguration der Iminodihydro-1,2,3-triazole 14b,c zusammenzuhängen. So entsteht aus dem Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-14b (95:5) stets etwa soviel (*Z*)-17b wie an (*Z*)-14b vorhanden war, während aus dem stereochemisch einheitlichen (*E*)-14c auf dem „Least-Motion“-Weg kein (*Z*)-17c sondern nur (*E*)-17c gebildet wird.

Während die Photo-Extrusion von molekularem Stickstoff aus dem Isopropylidendihydro-tetrazol 11 durch gleichzeitige Spaltung beider N–N-Bindungen möglich erscheint, wobei unmittelbar Diazatrimethylenmethan-Diradikale entstünden, besitzen die hier untersuchten, zu 11 isomeren Iminodihydro-1,2,3-triazole (*E*)- und (*Z*)-14a, nur eine Sollbruchstelle. Spaltung dieser N–N-Bindung ergibt die Diazenyl-1,3-diazaallyl-Diradikale (*E,Z*)-22 bzw. (*Z,Z*)-22a,b. Sie erlauben die rationellste Interpretation der hier beschriebenen Ergebnisse. Ob die Abspaltung von molekularem Stickstoff aus den Diradikalen 22 und die Bildung der Aziridinimine 15 und 17 gleichzeitig oder in zwei Schritten via Diazatrimethylenmethan-Diradikale<sup>37)</sup> erfolgt, läßt sich ohne weiteres nicht beantworten.



Wir danken Frau E. Ruckdeschel für die Kern-Overhauser-Experimente und Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach für die Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. D. R. dankt besonders dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Präparative Ergebnisse, Isomerenverhältnisse, physikalische Daten, sowie IR und UV: Tab. 1; Ergebnisse der Photolyse-Versuche: Tab. 2; <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3; <sup>13</sup>C-

NMR: Tab. 4. — Schmp.: In zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt. — NMR: Spektrometer AC 200, AC 250 und WM 400 der Fa. Bruker. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (*E*)/(*Z*)-Diastereomergemischen wurden die Signale aufgrund ihrer Intensität und des (*E*)/(*Z*)-Verhältnisses den Diastereomeren zugeordnet. Für die Kern-Overhauser-Experimente wurden die NMR-Probenrohre bei  $10^{-5}$  Torr entgast und zugeschmolzen. — IR: Gerät 1420 der Fa. Perkin-Elmer. — UV: Spektrometer U-3200 der Fa. Hitachi. — MS (70 eV): Spektrometer CH7 mit Datensystem SS 200 der Fa. Varian-MAT.

*Kalium-tert-butylat* wurde zweimal bei  $10^{-2}$  Torr sublimiert und unter Argon gehandhabt. — Nach Literaturangaben wurden hergestellt: *1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-5-(1-methylethyliden)-5H-tetrazol*<sup>20</sup> (**11**), *1,4,6,9,9-Pentamethyl-1,2,3,4,6,7,8-heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dien*<sup>20</sup> (**13a**), *6-(2,2-Dimethylpropyl)-1,4,9,9-tetramethyl-1,2,3,4,6,7,8-heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dien*<sup>21</sup> (**13c**), (*E,Z*)-*N*-(1,3,3-Trimethyl-2-aziridinyliden)methanamin<sup>34</sup> (**15a**), *2-Brom-N-(2,2-dimethylpropyl)-2-methylpropanimidoylchlorid*<sup>35</sup> (**16**), *Toluolsulfonsäure-[D<sub>3</sub>]methylester*<sup>38</sup>.

*[D<sub>3</sub>]Methylazid* (**12b**): Man suspendierte bei 70°C 2.1 g (32 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser und tropfte unter Rühren gleichzeitig 18.2 g (96 mmol) Toluolsulfonsäure-[D<sub>3</sub>]methylester und eine Lösung von 4.5 g (60 mmol) Kaliumhydroxid-monohydrat in 30 ml Wasser zu. **12b** wurde im Stickstoff-Strom durch eine auf 50°C temperierte, mit Kaliumhydroxid-Plättchen gefüllte (6 × 70 cm)-Säule geleitet, in einem Intensivkühler (−40°C) kondensiert und auf 1 ml trockenes Benzol (0°C) getropft. Man erhielt eine farblose Lösung von 0.45 g (23%) **12b** in Benzol.

*6-[D<sub>3</sub>]Methyl-1,4,9,9-tetramethyl-1,2,3,4,6,7,8-heptaazaspiro[4.4]nona-2,7-dien* (**13b**): Unter Argon tropfte man bei 0°C zu einer Lösung von 0.91 g (6.5 mmol) **11** in 1 ml Benzol eine Lösung von 0.45 g (7.5 mmol) **12b** in 1 ml Benzol und ließ die Mischung 2 d bei 0°C stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 1.29 g (99%) farblose Kristalle mit Schmp. 72–78°C. Aus Hexan kristallisierten 1.61 g (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 87–89°C (Lit.<sup>20</sup> Schmp. der nicht deuterierten Verbindung **13a** 87–88°C).

(*E,Z*)-*4,5-Dihydro-1,4,4-trimethyl-5-methylimino-1H-1,2,3-triazol* [(*E,Z*)-**14a**]: In einem evakuierten ( $10^{-2}$  Torr), zugeschmolzenen dickwandigen Glasrohr erhitzte man 1.97 g (0.10 mol) **13a** 7 h auf 130°C. Destillation i. Vak. ergab 1.22 g (87%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 31°C/1 Torr. Wegen der Flüchtigkeit der Substanz konnten keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden. — MS: *m/z* (%) = 112 (7) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ], 111 (24), 82 (25), 71 (47), 68 (12), 56 (100), 42 (74), 41 (80).

(*E,Z*)-*4,5-Dihydro-1-[D<sub>3</sub>]methyl-4,4-dimethyl-5-methylimino-1H-1,2,3-triazol* [(*E,Z*)-**14b**]: Nach der Vorschrift für (*E,Z*)-**14a** erhielt man aus **13b** (*E,Z*)-**14b** als farblose Flüssigkeit mit einem Deuterierungsgrad > 99% ( $^1\text{H-NMR}$ ).

(*E*)-*1-(2,2-Dimethylpropyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methylimino-1H-1,2,3-triazol* [(*E*)-**14c**]: In einem evakuierten ( $10^{-2}$  Torr), zugeschmolzenen dickwandigen Glasrohr erhitzte man 1.70 g (6.7 mmol) **13c** 2 h auf 120°C. Destillation i. Vak. ergab 0.99 g (75%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 33–34°C/ $10^{-1}$  Torr, die bei 0°C farblose, niedrig schmelzende Kristalle bildete. Aus wenig Pentan kristallisierten bei −36°C 0.98 g (74%) farblose Kristalle mit Schmp. 31–32°C. — MS: *m/z* (%) = 196 (0.5) [ $\text{M}^+$ ], **181** (0.5) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 168 (0.5) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ], 167 (0.5), 112 (7) [ $\text{MeC}\equiv\text{N}^+ - \text{CH}_2\text{tBu}$ ], 70 (59), 56 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (196.3) Ber. C 61.19 H 10.27 N 28.54  
Gef. C 61.46 H 10.55 N 28.87

*Photolyse der Iminodihydro-1,2,3-triazole 14*: In einem NMR-Probenrohr wurde das mit Lithiumtetrahydridoaluminat getrocknete und bei  $10^{-5}$  Torr mehrmals entgaste Lösungsmittel bei  $10^{-5}$  Torr unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf **14** kondensiert. Das NMR-Probenrohr wurde mehrmals entgast und bei  $10^{-5}$  Torr zugeschmolzen. Die Lösung belichtete man mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Fa. Osram (Quarzoptik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 280 der Fa. Schott & Gen., Mainz). In Versuchen bei tiefer Temperatur kühlte man das NMR-Probenrohr in einer mit Methanol gefüllten 1-cm-Quarz-Küvette in einem Kupfer-Block. Dieser wurde von der Kühlflüssigkeit durchströmt und hing in einem Quarz-Dewar-Gefäß mit Suprasil-Quarz-Fenstern, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde. Die Temperatur in der Küvette wurde vor und nach der Belichtung gemessen. Verhältnisse bestimmte man aus der Höhe und den Integralen von  $^1\text{H-NMR}$ -Singulets oder durch Ausschneiden und Wägen ihrer Flächen (200 MHz, 0.153 Hz/Punkt).

Tab. 3. Chemische Verschiebungen in den 200- oder 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** und Aziridinimine **15** und **17**; alle Signale sind Singulets

Verb.	=NMe	NMe	=NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	tBu	CMe <sub>2</sub>	Solvens
5-Iminodihydro-1,2,3-triazole							
(E)- <b>14a</b>	3.20	3.27				1.31	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	3.27	3.28				1.44	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>
(Z)- <b>14a</b>	3.06	3.20				1.40	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	3.19	3.67				1.21	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>
(E)- <b>14c</b>	3.20			3.77	1.06	1.36	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	3.27			3.55	0.93	1.46	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>
Aziridinimine							
(E)- <b>15c</b>		2.384	3.216		1.098	1.090	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
		2.474	3.001		0.895	1.260	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>
(Z)- <b>15c</b>		2.363	3.299		1.138	1.118	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
		2.557	3.057		0.917	1.256	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>
(E)- <b>17c</b>	3.207			2.459	0.972	1.092	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	3.041			2.385	0.928	1.280	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>
(Z)- <b>17c</b>	3.256			2.495	0.903	1.120	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	3.049			2.610	0.944	1.235	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>

*2-Brom-N-(2,2-dimethylpropyl)-N',2-dimethylpropanimidinium-halogenid* (**19a**·HY) und *2-Chlor-N-(2,2-dimethylpropyl)-N',2-dimethylpropanimidinium-halogenid* (**19b**·HY) (Y = Cl, Br): Unter Stickstoff und Rühren tropfte man bei 0°C zu einer Lösung von 0.93 g (30 mmol) Methylamin in 30 ml trockenem Acetonitril, deren Gehalt durch Titration mit 0.1 M Perchlorsäure in Essigsäure<sup>39</sup> bestimmt wurde, 7.64 g (30 mmol) **18** und rührte anschließend 5 h bei 20–25°C. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 8.14 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 124–127°C, die aus **19a**·HY und **19b**·HY im Verhältnis 3:2 bestanden (400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ ) und ohne Reinigung weiter umgesetzt wurden. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3220  $\text{cm}^{-1}$ , 3160 (NH), 1640, 1550 (C=N). — 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.031, 1.019, 1.011 (tBu); 2.335, 2.268, 2.222, 2.073 (CMe<sub>2</sub>); 3.387 (d,  $^3J_{\text{Me,NH}}$  = 5.4 Hz, NMe); 3.352 (d,  $^3J_{\text{Me,NH}}$  = 5.1 Hz, NMe); 3.748 (d,  $^3J_{\text{CH,NH}}$  = 6.6 Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.723 (d,  $^3J_{\text{CH,NH}}$  = 6.6 Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.590 (d,  $^3J_{\text{CH,NH}}$  = 5.8 Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.578 (d,  $^3J_{\text{CH,NH}}$  = 5.8 Hz, NCH<sub>2</sub>); 10.05, 9.93, 9.50, 9.38, 8.00, 7.95, 7.50, 7.40 (verbreitert, NH). — 100-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.56, 166.43, 164.83, 164.70 (C=N); 71.08 (CCl); 64.10, 62.92 (CBr); 56.34, 56.26, 53.57, 53.10 (NCH<sub>2</sub>); 33.84, 32.88, 32.60, 32.42,

Tab. 4. Chemische Verschiebungen in den 50- oder 62.5-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Iminodihydro-1,2,3-triazole **14** und Aziridinimine **15** und **17**; Verschiebungen von *tert*-Butyl-Gruppen sind in der Reihenfolge quartäres Kohlenstoff-Atom, Methyl-Kohlenstoff-Atom angegeben

Verb.	=NMe	NMe	=NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	<i>t</i> Bu	CMe <sub>2</sub>	CMe <sub>2</sub>	C=N	a)	
5-Iminodihydro-1,2,3-triazole										
(E)- <b>14a</b>	35.9	30.8				21.1	75.1	163.0	B	
(E)- <b>14c</b>	35.8		54.3	33.5	28.0	21.3	74.6	162.8	B	
Aziridinimine										
(E)- <b>15a</b>	40.61 40.51	33.27 33.17				19.84 20.24	45.01 45.05	159.79 158.79	B C	
(Z)- <b>15a</b>	37.95 37.78	33.27 <sup>b)</sup> 33.47				19.84 20.04	44.62 44.58	159.03 158.17	B C	
(E)- <b>15c</b>		33.71	67.55		32.87	28.38	20.51	45.18	159.27	T
(Z)- <b>15c</b>		33.90	63.98		32.78	28.41	20.39	44.55	157.97	T
(E)- <b>17c</b>	40.27 40.46		59.17	31.00	27.45	20.29	45.33	159.49	E	
			60.36	31.82	28.16	20.74	45.23	157.85	C	
(Z)- <b>17c</b>	37.05 37.21		58.44	31.42	27.30	20.17	45.33	157.67	E	
			59.31	32.17	27.86	20.61	45.23	155.82	C	

a) Lösungsmittel: B = [D<sub>6</sub>]Benzol; C = [D<sub>12</sub>]Cyclohexan; T = [D<sub>8</sub>]Toluol; E = [D]Trichlormethan. – b) Die chemische Verschiebung ist in Lit.<sup>7)</sup> irrtümlich mit δ = 29.4 angegeben worden.

32.29, 32.13, 30.72 (NMe und CMe<sub>2</sub>); 33.66, 33.20, 32.42 (CMe<sub>3</sub>); 27.25, 27.16, 26.90, 26.75 (CMe<sub>3</sub>).

(E,Z)-N-[3,3-Dimethyl-1-(2,2-dimethylpropyl)-2-aziridinyliden]-methanamin [(E,Z)-**17c**]: Unter Stickstoff rührte man eine Suspension von 2.84 g (10.0 mmol) des Gemischs aus **19a**·HY und **19b**·HY (3:2) und 2.32 g (20.7 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml trockenem Ether 27 h bei 20–25°C. Nach Zugabe von 50 ml Pentan filtrierte man, gab 50 ml Pentan zu, wusch zweimal mit je 30 ml eiskaltem Wasser, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel bei 0°C/20 Torr ab. Destillation des farblosen Öls i. Vak. ergab 0.98 g (58%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 35–36°C/1 Torr.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65  
Gef. C 71.57 H 11.84 N 16.58

Thermische Stabilität der Aziridinimine (E)- und (Z)-**17c**: Eine entgaste Lösung (10<sup>-5</sup> Torr) von (E)- und (Z)-**17c** (75:25) in [D<sub>6</sub>]Benzol wurde in einem zugeschmolzenen NMR-Probenrohr 1 h auf 100.0 ± 0.2°C erhitzt. Laut 200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren weder Valenzisomerisierung zu **15c** noch Zerfall in Methylisocyanid und Isopropyliden-2,2-dimethylpropanamin eingetreten, nur das Verhältnis von (E)- und (Z)-**17c** hatte sich von 75:25 nach 70:30 verändert.

Photostabilität von (E)- und (Z)-**17c**: Eine wie im voranstehenden Versuch hergestellte Probe von (E)- und (Z)-**17c** (75:25) in [D<sub>12</sub>]Cyclohexan wurde wie für **14** beschrieben bei 20°C belichtet (λ ≥ 280 nm). Erst nach 11 h waren 33% in Methylisocyanid und Isopropyliden-2,2-dimethylpropanamin zerfallen (<sup>1</sup>H-NMR). Das Verhältnis von (E)- und (Z)-**17c** blieb unverändert. Produkte einer photochemischen Valenzisomerisierung zu **15c** wurden nicht beobachtet. Das Isopropyliden-2,2-dimethylpropanamin wurde durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>): δ = 2.81 (m, CH<sub>2</sub>), 1.90 (t, J = 1.6 Hz, Me), 1.69 (t, J = 0.9 Hz, Me), 0.91 (tBu) [Lit.<sup>11)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)].

## CAS-Registry-Nummern

**12b**: 19273-94-0 / **13a**: 113353-97-2 / **13b**: 127645-59-4 / **13c**: 127645-67-4 / (E)-**14a**: 127645-60-7 / (Z)-**14a**: 127645-61-8 / (E)-**14b**: 127645-62-9 / (Z)-**14b**: 127645-63-0 / (E)-**14c**: 127645-64-1 / (E)-**15a**: 54986-26-4 / (Z)-**15a**: 54986-25-3 / (E)-**15b**: 127645-51-6 / (Z)-**15b**: 127645-52-7 / (E)-**15c**: 127645-55-0 / (Z)-**15c**: 127645-56-1 / (E)-**17b**: 127645-53-8 / (Z)-**17b**: 127645-54-9 / (E)-**17c**: 127645-57-2 / (Z)-**17c**: 127645-58-3 / **18**: 63801-34-3 / **19a**·HBr: 127645-65-2 / **19b**·HCl: 127645-66-3

<sup>1)</sup> Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: Lit.<sup>7)</sup>. – Die Ergebnisse sind der Dissertation von D. Regnat, Univ. Würzburg, 1990, entnommen.

<sup>2)</sup> S. J. Miller, *Adv. Phys. Org. Chem.* **6** (1968) 185; H. Hine, *ibid.* **15** (1978) 1; M. L. Sinnott, *ibid.* **24** (1988) 113.

<sup>3)</sup> E. F. Ullmann, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 505; J. P. Chesick, *ibid.* **85** (1963) 2720; H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1234; H. Quast, W. Risler, *Angew. Chem.* **85** (1973) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 414; H. Quast, P. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1057; H. Quast, C. A. Weise Vélaz, *Angew. Chem.* **90** (1978) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 213.

<sup>4)</sup> H. Quast, A. Fuß, A. Heublein, *Angew. Chem.* **92** (1980) 55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 49.

<sup>5)</sup> H. Quast, A. Fuß, *Angew. Chem.* **93** (1981) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 291.

<sup>6)</sup> H. Quast, L. Bieber, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3253.

<sup>7)</sup> H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2117.

<sup>8)</sup> H. Quast, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1049.

<sup>9)</sup> D. Wendisch, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben, Weyl, Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. 4/3, S. 42, Thieme, Stuttgart 1971; W. Rundel, *ibid.* Bd. 4/5b, S. 1149 (1975); K. Mackenzie, in *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 374, Wiley, New York 1975; R. J. Drewer, *ibid.* S. 987; H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **89** (1977) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 835; W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **92** (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 762; P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99; R. S. Givens, „Photoextrusion of Small Molecules“, in *Organic Photochemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 5, Kap. 3, Marcel Dekker, New York 1981.

<sup>10)</sup> H. Quast, *Heterocycles* **14** (1980) 1677; H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 428.

<sup>11)</sup> H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 225.

<sup>12)</sup> W. Lwowski, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 1, S. 619, Academic Press, New York 1983.

<sup>13)</sup> G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83** (1971) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 435; M. W. Barker, W. E. McHenry, in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 701, Wiley, New York 1980.

<sup>14)</sup> M. Regitz, H. Heydt, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), 1. Aufl., Bd. 1, S. 393, Wiley, New York 1984.

<sup>15)</sup> Y. Wolman, in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 731, Wiley, New York 1980.

<sup>16)</sup> T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, *Adv. Heterocycl. Chem.* **16** (1974) 33; J. Světlík, J. Leško, A. Martvon, *Monatsh. Chem.* **111** (1980) 635; A. Martvon, Š. Stankovsky, J. Světlík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40** (1975) 1199.

<sup>17)</sup> S. Dayagi, Y. Degani, in *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 63, Wiley, New York 1969.

<sup>18)</sup> H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 217.

<sup>19)</sup> H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891.

<sup>20)</sup> H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1285.

<sup>21)</sup> H. Quast, J. Balthasar, T. Hergenröther, D. Regnat, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, Publikation in Vorbereitung.

<sup>22)</sup> P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppek, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1213; B. Carboni, F. Tonnard, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 525; T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida, M. Kawanis, *Chem. Lett.* **1974**, 185.

<sup>23)</sup> H. Quast, L. Bieber, D. Regnat, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1739.

<sup>24)</sup> K. Banert, Univ. Siegen, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>25)</sup> G. Häfelinger, in *The Chemistry of Amidines and Imidates* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 1, Wiley, New York 1975.

- <sup>26</sup> H. Quast, A. Fuß, A. Heublein, H. Jakobi, B. Seiferling, *Chem. Ber.*, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>27</sup> H. Quast, L. Bieber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>28</sup> R. R. Fraser, J. Banville, F. Akiyama, N. Chuaqui-Offermanns, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 705.
- <sup>29</sup> L. M. Jackman, T. Jeu, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2811; H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **7** (1975) 128.
- <sup>30</sup> H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* **82** (1970) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 381.
- <sup>31</sup> J. H. Noggle, R. E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, 1. Aufl., Academic Press, New York 1971; D. Neuhaus, M. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, New York 1989.
- <sup>32</sup> G. J. Karabatsos, S. S. Lande, *Tetrahedron* **24** (1968) 3907; G. J. Karabatsos, R. A. Taller, *ibid.* **24** (1968) 3923.
- <sup>33</sup> H. Quast, P. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1921.
- <sup>34</sup> P. Schäfer, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1977.
- <sup>35</sup> H. Quast, R. Frank, B. Freudenreich, P. Schäfer, E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 74.
- <sup>36</sup> G. Fodor, B. A. Phillips, in *The Chemistry of Amidines and Imidates* (S. Patai, Ed.), 1. Aufl., S. 96, Wiley, New York 1975.
- <sup>37</sup> W. W. Schoeller, E. Yurtsever, D. D. Shillady, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 603.
- <sup>38</sup> H. Quast, L. Bieber, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3253.
- <sup>39</sup> H. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents*, 1. Aufl., Academic Press, New York 1976.

[133/90]