

Gasphasenthermolysen von Pyrazolinen, 3<sup>[1]</sup>

## Elektronische Struktur und Gasphasenpyrolyse von 4-substituierten 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazolen untersucht durch Photoelektronenspektroskopie und semiempirische Rechnungen

Markus Karl Kindermann<sup>a[†]</sup>, Klaus Kowski<sup>a</sup>, Paul Rademacher<sup>a\*</sup> und Helmut Quast<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität GH Essen<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 EssenInstitut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>b</sup>,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Eingegangen am 19. Juli 1993

**Key Words:** Electronic structure / Photoelectron spectroscopy / Gas-phase thermolysis / Pyrolysis / 4H-1,2,3-Triazoles, 3,5-dihydro- / Semiempirical MO calculations

### Gas-Phase Thermolysis of Pyrazolines, 3<sup>[1]</sup>. – Electronic Structure and Gas-Phase Pyrolysis of 4-Substituted 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazoles Studied by Photoelectron Spectroscopy and Semiempirical Calculations

The PE spectra of the 3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazoles **1–3** have been recorded. The ionization potentials have been assigned to molecular orbitals on the basis of MNDO, AM1, and PM3 calculations. The most important occupied MOs are characterized as  $\pi_{\text{N}=\text{N}}$ ,  $\pi_{\text{C}=\text{X}}$  (X = O, NCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>),  $n_{\text{N}-3}$ ,  $n_{\text{N}=\text{N}}$ ,  $n_{\text{N}}$  and  $n_{\text{X}}$ . The gas-phase thermolyses of **1–3** have

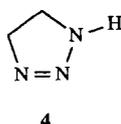
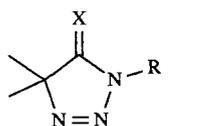
been studied by PE-controlled real-time gas analysis. After extrusion of molecular nitrogen, the remaining reactive species cyclize to three-membered rings. At higher temperatures and in flash vacuum pyrolysis, subsequent reactions lead to smaller acyclic compounds.

Fünfgliedrige Heterocyklen mit einer Azogruppe können als Ausgangsverbindungen zur Synthese von (Hetero)Cyclopropanen dienen<sup>[2]</sup>. Solche mit einer exocyclischen Doppelbindung sind dabei die Vorläufer für (Hetero)Methylen-cyclopropan-Derivate<sup>[3]</sup>. Die Abspaltung von molekularem Stickstoff kann sowohl photochemisch als auch thermisch, in Lösung oder in der Gasphase erfolgen<sup>[2]</sup>. Wie wir in unseren Untersuchungen an 3,5-Dihydro-4H-pyrazolen<sup>[4]</sup> zeigen konnten, ist bei der Gasphasenpyrolyse der Reaktionsweg von Art und Umfang der Substitution abhängig. Insbesondere die Art eines Substituenten in 4-Stellung hat darauf Einfluß, welches der möglichen Cyclisierungs-Produkte

nach dem Verlust von molekularem Stickstoff gebildet wird.

Das PE-Spektrum einer Verbindung ist mit einem molekularen „Fingerabdruck“ zu vergleichen. Besitzen die in einem Gasgemisch vorhandenen Teilchen charakteristische Banden, die sich nicht durch Überlagerung verdecken, so können Gasphasenprozesse wie die Pyrolyse von Azo-Verbindungen „in Echtzeit“ mit einem PE-Spektrometer verfolgt werden<sup>[5]</sup>.

Nach der Untersuchung von  $\Delta^1$ -Pyrazolinen<sup>[1,4]</sup> haben wir diese Methode nun auf die  $\Delta^1$ -1,2,3-Triazoline **1–3** mit einer exocyclischen Doppelbindung in der 4-Position angewendet.



	X	R
<b>1a</b>	O	Me
<b>1b</b>	O	CH <sub>2</sub> tBu
<b>2a</b>	NMe	Me
<b>2b</b>	NMe	CH <sub>2</sub> tBu
<b>3</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> tBu

### Elektronische Struktur von 3,5-Dihydro-4H-1,2,3-triazolen Quantenchemische Rechnungen

3,5-Dihydro-4H-1,2,3-triazole ( $\Delta^1$ -1,2,3-Triazoline) waren bislang nicht Gegenstand quantenmechanischer oder PE-spektroskopischer Untersuchungen. Ihre elektronische Struktur wird bestimmt durch die N=N-Doppelbindung und das einsame Elektronenpaar des dritten Stickstoff-Atoms. Für die Triazen-Einheit (N-1)=(N-2)–(N-3) der  $\Delta^1$ -1,2,3-Triazoline lassen sich die charakteristischen MOs leicht herleiten: Es gibt zwei besetzte und ein unbesetztes  $\pi$ -MO sowie die beiden n-Orbitale  $n_{\text{N}=\text{N}}$  und  $n_{\text{N}}$  für die einsamen Elektronenpaare an N-1 und N-2. Von den beiden besetzten  $\pi$ -MOs ist das untere totalbindend und wird als  $\pi_{\text{N}=\text{N}}$  bezeichnet. Das andere ist nichtbindend und haupt-

[\*] Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Soldmannstraße 16, D-17489 Greifswald.

sächlich an N-3 lokalisiert. Deshalb kann man es als  $n_{N-3}$  bezeichnen. Das wird auch dadurch gerechtfertigt, daß N-3 nicht  $sp^2$ -, sondern noch weitgehend  $sp^3$ -hybridisiert ist. Nach den Ergebnissen semiempirischer SCF-MO-Berechnungen (Tab. 1) besitzt die Energie der genannten MOs die Sequenz:  $n_{N-3} > n_{NN}^- > n_{NN}^+ > \pi_{NNN}$ .

Tab. 1. Berechnete Orbitalenergien  $\epsilon$  [eV] der 3,5-Dihydro-4H-1,2,3-triazole 1–4

		- $\epsilon$					
		$n_{N-3}$	$n_{NN}^-$	$n_{NN}^+$	$\pi_{NNN}$	$n_X$	$\pi_{C=X}$
<b>1a</b>	MNDO	10.62	12.66	13.75	13.99	11.01	14.55
	AM1	10.24	12.31	13.39	13.55	10.76	14.57
	PM3	10.26	10.40	13.03	13.46	11.94	14.41
<b>1b</b>	MNDO	10.55	12.74	13.70	14.38	11.06	14.54
	AM1	10.11	12.26	13.34	13.98	10.65	14.53
	PM3	10.15	10.35	13.00	13.84	11.81	14.40
<b>2a</b>	MNDO	9.88	12.09	13.90	14.05	10.67	12.31
	AM1	9.51	11.63	13.20	13.52	10.18	11.84
	PM3	9.47	10.89	12.76	13.30	10.03	11.79
<b>2b</b>	MNDO	9.83	11.98	13.54	14.27	10.63	12.01
	AM1	9.35	11.42	13.22	13.90	10.12	11.56
	PM3	9.33	10.80	12.78	13.61	9.96	11.71
<b>3</b>	MNDO	9.27	11.48	13.43	14.09		11.57
	AM1	9.04	11.04	12.87	13.68		11.23
	PM3	9.23	10.32	12.79	13.42		11.49
<b>4</b>	MNDO	10.58	11.93	13.12	13.76		
	AM1	10.08	11.77	12.62	13.30		
	PM3	9.95	10.60	12.52	13.02		

Die in dieser Arbeit untersuchten Triazoline 1–3 besitzen eine exocyclische Doppelbindung C=X (X = O, CH<sub>2</sub>, NCH<sub>3</sub>) in 4-Position. Verbindungen ähnlichen Typs haben wir bereits bei den  $\Delta^1$ -Pyrazolinen untersucht<sup>[1,4,6]</sup>. Bei 1–3 besteht ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das sich über die Atome (N-1)=(N-2)-(N-3)-(C-4)=X erstreckt und mit insgesamt fünf  $\pi$ -MOs (davon drei besetzte) zu beschreiben ist. Der Einfachheit halber behalten wir die obige Bezeichnung der charakteristischen MOs des Triazolins 4 bei und fügen die Orbitale  $\pi_{C=X}$  und  $\pi_{C=X}^*$  hinzu. Außerdem ist für die exocyclischen Heteroatome X = O und NCH<sub>3</sub> noch ein  $n_X$ -Orbital ( $n_O$  bzw.  $n_N$ ) zu berücksichtigen. Das  $n_N$  werden wir zur besseren Unterscheidung von den anderen  $n_N$ -MOs als  $n_{N-exo}$  bezeichnen.

Die mit den semiempirischen Methoden MNDO<sup>[7]</sup>, AM1<sup>[8]</sup> und PM3<sup>[9]</sup> für die Triazoline 1–4 erhaltenen Ergebnissen sind in Tab. 1 aufgeführt. Berücksichtigt werden muß, daß die hier untersuchten Triazoline Alkylsubstituenten besitzen, von denen derjenige am Stickstoff-Atom N-3 relativ groß sein kann. Das führt dazu, daß auch mehrere hochliegende  $\sigma$ - oder  $\pi_{CH_2}$ -Orbitale berechnet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese aber in Tab. 1 nicht aufgeführt.

Die  $n_{NN}^+$  und  $\pi_{NNN}$ -Orbitale werden durchweg erst in einem Bereich gefunden, in dem auch  $\sigma$ - und  $\pi_{CH_2}$ -Orbitale liegen. Eine Ausnahme ist das Triazolin 4 selber. Auch die

$\pi_{C=O}$ -MOs von **1a**, **b** werden erst unterhalb von  $-14$  eV gefunden.

Die Ergebnisse der SCF-MO-Rechnungen zeigen, daß die  $n_{NN}^+$ - und  $\pi_{NNN}$ -Orbitale bei 1–3 gegenüber denen des Grundkörpers **4** zwar etwas stabilisiert werden, sich aber dennoch als relativ lagekonstant erweisen. Die  $n_{NN}^-$ -Orbitale werden im gleichen Bereich gefunden wie beim Stammsystem **4**. Im Fall der Ketone **1** führt die Kombination mit dem  $n_O$  des Sauerstoff-Atoms bei der MNDO- und AM1-Rechnung allerdings zu einer zusätzlichen Stabilisierung. Im Methylen-Derivat **3** gibt es keine Kombination von  $n_{NN}^-$  mit einem  $n_X$ . Deshalb liegt hier  $n_{NN}^-$  gegenüber den anderen  $\Delta^1$ -1,2,3-Triazolinen relativ hoch.

Das Orbital  $n_{N-3}$  wird im Falle der Ketone **1** bei etwa den gleichen Werten gefunden wie im Triazolin **4**. Das ist auf die Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms zurückzuführen, wodurch der destabilisierende Effekt der *N*-Alkylgruppe kompensiert wird, denn im Falle der *N*-Methylimin-Derivate **2** und des Methylen-Derivats **3** ist eine deutliche Destabilisierung gegenüber dem Stammsystem **4** zu bemerken. Die Orbitale  $n_X$  und  $\pi_{C=X}$  (außer  $\pi_{C=O}$ ) werden oberhalb des  $\sigma$ -Bereichs gefunden und sollten daher in den PE-Spektren beobachtbar sein. Sie haben um ca. 0.5–1 eV niedrigere Werte als die entsprechenden Orbitale in 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolinen<sup>[4,6]</sup>, liegen damit aber im erwarteten Bereich.

### PE-Spektren

Die PE-Spektren der Triazoline 1–3 sind in Abb. 1–5 dargestellt. Sie sind gekennzeichnet durch bis zu vier sicher erkennbare Banden im vorderen Bereich des Spektrums (<12 eV). Ab 12 eV findet man meist nur noch eine breite, strukturierte Bande. Eine auswertbare Schwingungsfeinstruktur liegt in keinem Fall vor. Den gemessenen Ionisationspotentialen (Tab. 2) wurden mit Hilfe des Koopmans-Theorems<sup>[10]</sup>,  $IP(i) \approx -\epsilon(i)$ , Molekülorbitale (Tab. 1) zugeordnet. Bei der Analyse der Spektren wurden auch die Ergebnisse für die entsprechenden 3,3,5,5-Tetramethylpyrazoline<sup>[4,6]</sup> und die Form der Ionisationsbanden herangezogen.

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale  $IP_V$  [eV] der 3,5-Dihydro-4H-1,2,3-triazole 1–3

<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3</b>	Zuordnung
9.68		8.44	8.25	7.85	$n_{N-3}$
	9.4				
9.3(sh)		8.90	8.79	9.34	$n_{NN}^-$
10.8	10.66	10.16	10.0		$n_X$
13.35	13.32	11.08	10.8	10.44	$\pi_{C=X}$
11.60	11.23				$\sigma_{CCN}$
12.40	12.42	11.96	11.8	11.50	$n_{NN}^+$

Auf Grund der MO-Rechnungen sollte im Triazolin-4-on **1a** dem ersten Ionisationspotential das Orbital  $n_{N-3}$  als HOMO entsprechen und  $n_{NN}^-$ , dem zweiten (PM3) oder

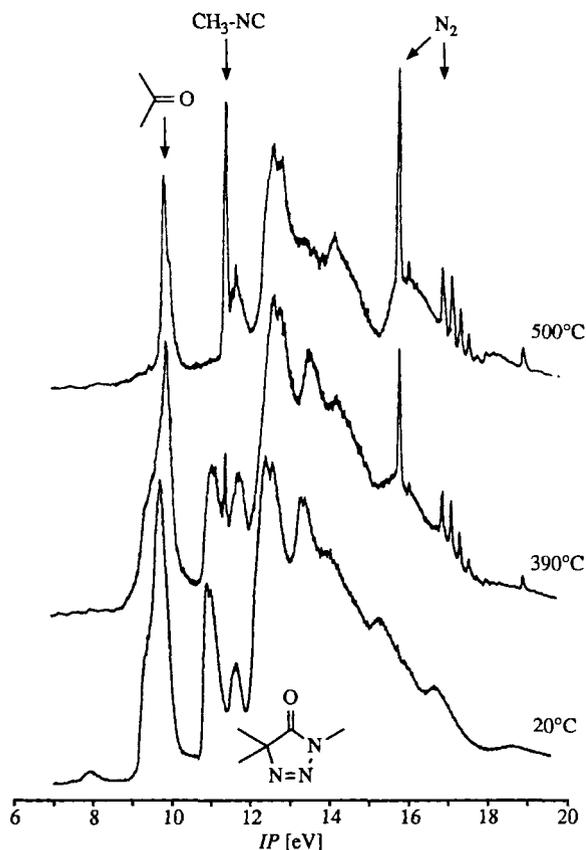


Abb. 1. PE-Spektren von 3,5-Dihydro-3,5,5-trimethyl-4H-1,2,3-triazol-4-on (**1a**) bei verschiedenen Temperaturen

dem dritten (MNDO, AM1) Ionisationspotential entsprechend, darunter liegen. Berücksichtigt man aber die Bandenform, dann ist die umgekehrte Zuordnung notwendig. Die Ionisation aus  $n_{N-3}$  entspricht derjenigen des einsamen Elektronenpaares eines Imins. Im allgemeinen sind diese Ionisationen sehr intensiv und haben eine schmale Bande. Ionisationsbanden von  $n_{NN}^-$ -Orbitalen (z.B. bei 3,5-Dihydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyrazol-4-on<sup>[4]</sup>) sind weniger intensiv und breiter. Bei **1a** fallen die Maxima der beiden Ionisationen fast zusammen, so daß für die erste nur ein ungefähre Wert erhalten wird (9.3 eV), der auf Grund der Bandenform aber dem  $n_{NN}^-$ -Orbital zuzuordnen ist. Die dritte Bande wird, dem PM3-Ergebnis entsprechend, der Ionisation aus  $n_O$  zugeordnet. Nach MNDO und AM1 sollte zu ihr die zweite Bande gehören. Die vierte Bande ist wenig intensiv und einem  $\sigma$ -Orbital zuzuordnen (in Tab. 1 nicht aufgeführt). Die Ionisationen der Orbitale  $n_{NN}^+$ ,  $\pi_{NNN}$  und  $\pi_{C=O}$  treten im Bereich weiterer, nicht differenzierter  $\sigma$ -Ionisationen auf.

Die Zuordnung des PE-Spektrums des Triazolins **1b** erfolgte in der gleichen Weise wie bei **1a**. Wie aus den Rechnungen (Tab. 1) hervorgeht, sollten alle MOs gegenüber denen der *N*-Methyl-Verbindung **1a** etwas destabilisiert sein. Der  $\sigma$ -Ionisationsbereich beginnt schon bei etwa 11 eV. Dennoch konnten auch den MOs  $n_O$ ,  $\sigma_{CC}$ ,  $n_{NN}^+$ ,  $\pi_{NNN}$  und  $\pi_{C=O}$  Ionisationspotentiale zugeordnet werden. Die Ionisationen von  $n_{N-3}$  und  $n_{NN}^-$  besitzen wieder nahezu gleiche Werte und bilden eine gemeinsame Bande.

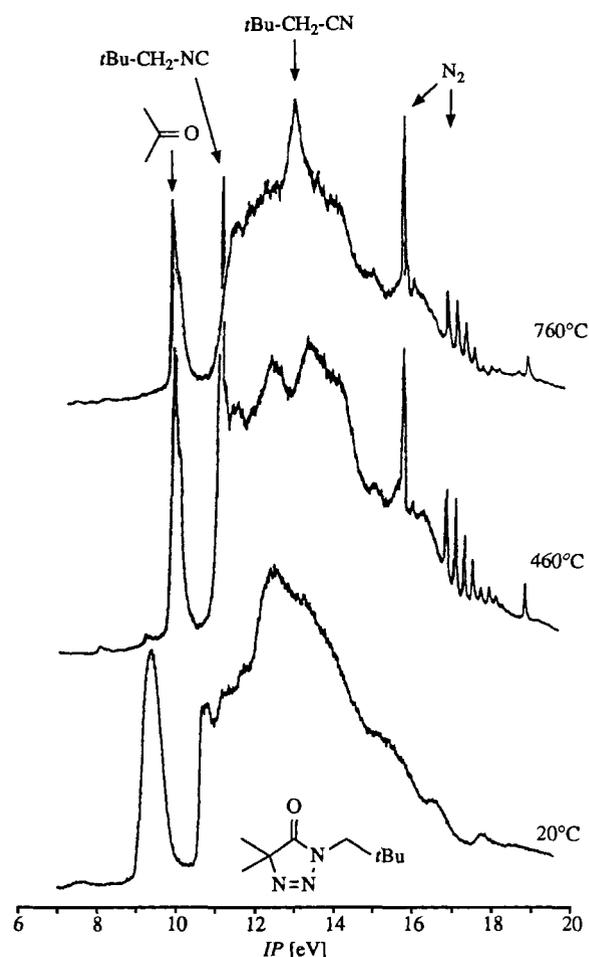


Abb. 2. PE-Spektren von 3-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dihydro-5,5-dimethyl-4H-1,2,3-triazol-4-on (**1b**) bei verschiedenen Temperaturen

Bei den beiden *N*-Methylimininen **2a**, **b** ist das erste Ionisationspotential dem  $n_{N-3}$ -Orbital zuzuordnen, was aus Bandenformen und SCF-Rechnungen hervorgeht. Weiterhin kombiniert das  $n_{NN}^-$ -Orbital mit dem  $n_N$  am Imin-Stickstoff-Atom ( $n_{N-exo}$ ), so daß es zu einer Aufspaltung kommt. Beide Verbindungen können nicht ohne Zersetzung untersucht werden, was an der Bande des molekularen Stickstoffs bei 15.6 eV zu erkennen ist. Die Bande von **2a** bei 10.16 eV entspricht der Ionisation aus dem  $\pi_{C=N}$ -Orbital. Wie bei den Ketonen **1** werden die charakteristischen Orbitale des *N*-Neopentylimins **2b** gegenüber denen der Methyl-Verbindung **2a** destabilisiert.

Auch das 4-Methylentriazol **3** besitzt einen breiten  $\sigma$ -Ionisationsbereich. Durch den Vergleich mit 3,5-Dihydro-3,3,5,5-tetramethyl-4-methylen-4H-pyrazol<sup>[4]</sup> ist aber die sichere Zuordnung der ersten drei Ionisationspotentiale möglich.

Die Daten in den Tab. 1 und 2 gestatten einen Vergleich der „Güte“ der drei verwendeten quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Ionisationspotentialen im Rahmen der Koopmans-Näherung<sup>[10]</sup>. Die lineare Regression der berechneten Orbitalenergien mit den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen (jeweils 24 Wertepaare), bei der die unterschiedliche Zuordnung des zweiten und dritten

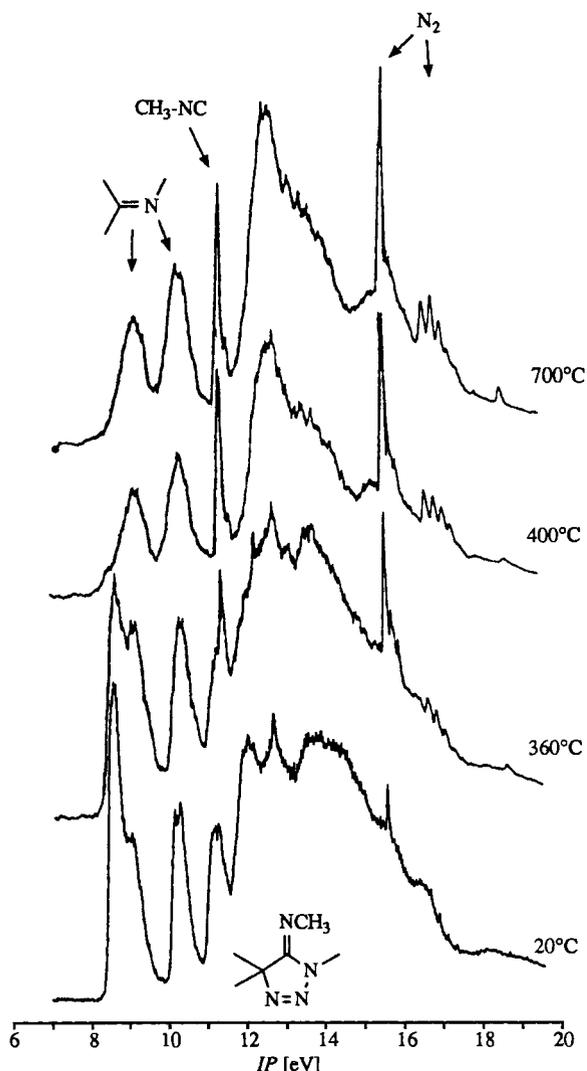


Abb. 3. PE-Spektren von 3,5-Dihydro-*N*,3,5,5-tetramethyl-4*H*-1,2,3-triazol-4-imin (**2a**) bei verschiedenen Temperaturen

Ionisationspotentials (s.o.) berücksichtigt wurde, liefert die folgenden Korrelationskoeffizienten  $r$ : 0.98 (AM1 und MNDO), 0.99 (PM3).

Abb. 6 zeigt ein Korrelationsdiagramm der charakteristischen Ionisationspotentiale von  $\Delta^1$ -1,2,3-Triazolinen mit exocyclischer Doppelbindung in 4-Stellung. Das  $n_{NN}^+$ -Orbital wird im wesentlichen von der Elektronegativität des Substituenten an C-4 beeinflusst. Die  $\pi_{C=X}$ -Orbitale variieren erwartungsgemäß sehr stark, wie auch bei den entsprechenden Pyrazolinen gefunden wurde<sup>[6]</sup>. Analoges gilt für die  $n_X$ -Orbitale. Das  $n_{NN}^-$ -Orbital ist im Prinzip lagekonstant, wird jedoch im Falle der *N*-Methylimine **2** durch die Kombination mit dem Orbital  $n_{N-exo}$  angehoben.  $n_{N-3}$  wird mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten in 4-Stellung destabilisiert. Zusätzlich wirkt sich die Größe der Alkylgruppe an N-3 auf die Lage von  $n_{N-3}$  aus. Für die Energie der charakteristischen Orbitale der 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4*H*-1,2,3-triazole **1–3** ergibt sich aus den PE-Spektren mit Ausnahme derer der Ketone **1** die gleiche Sequenz wie bei den MO-Rechnungen:  $n_{N-3} > n_{NN}^- > n_{NN}^+ > \pi_{N-N}$ .

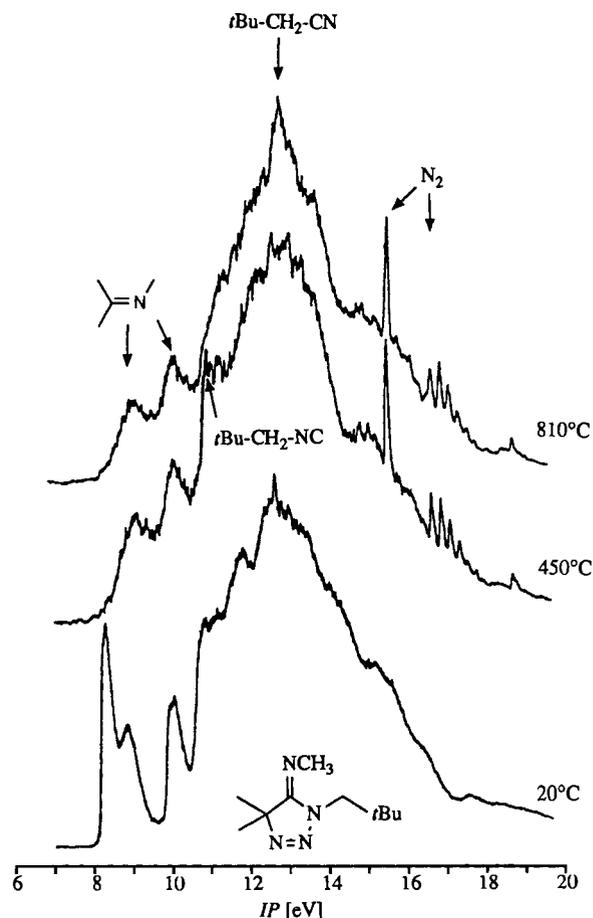


Abb. 4. PE-Spektren von 3-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dihydro-*N*,5,5-trimethyl-4*H*-1,2,3-triazol-4-imin (**2b**) bei verschiedenen Temperaturen

### Gasphasenthermolyse von 3,5-Dihydro-4*H*-1,2,3-triazolen

Die Gasphasenthermolyse der Verbindungen **1–3** wurden bei niedrigem Druck (10–50 Pa) im Temperaturbereich 200–900°C untersucht. Dabei wurde die Methode der Echtzeit-Gasanalytik durch PE-Spektroskopie<sup>[5]</sup> verwendet. In allen Fällen war der Beginn des Zerfalls gekennzeichnet durch das Auftreten von molekularem Stickstoff, dessen charakteristische Banden (15.60, 16.98, 18.78 eV) zu beobachten waren. In den Abb. 1–5 sind Spektren bei ausgewählten Temperaturen abgebildet, die den Ablauf der Thermolyse illustrieren.

Nach Bruch der (N-2)–(N-3)-Bindung oder der Eliminierung des Stickstoff-Moleküls verbleiben reaktive Spezies, die auf verschiedene Weisen weiterreagieren können. Möglich erscheint ein unmittelbarer Zerfall in kleinere Teilchen ebenso wie eine Cyclisierung oder die Umlagerung zu stabilen acyclischen Verbindungen. Während die 3,5-Dihydro-4*H*-pyrazole<sup>[1,4]</sup> hochsymmetrische Verbindungen sind, führt das zusätzliche Stickstoff-Atom N-3 bei **1–3** zu einer niedrigen Symmetrie, was die Anzahl möglicher Produkte erhöht.

**3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one 1:** Für die Gasphasenthermolyse der Triazolone **1** lassen sich in Analogie zur Photolyse und Thermolyse in Lösung<sup>[11,12]</sup>

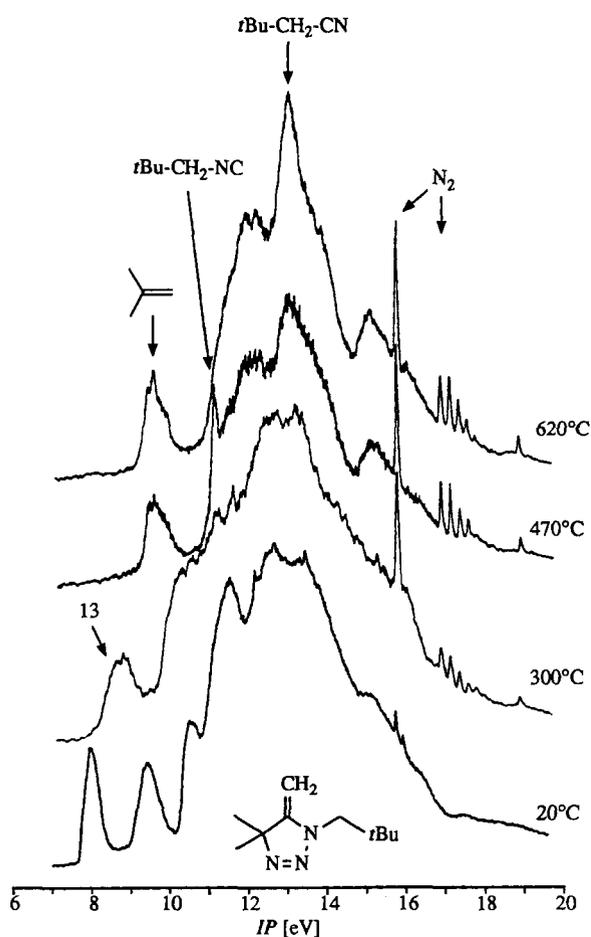


Abb. 5. PE-Spektren von 3-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dihydro-5,5-dimethyl-4-methylen-4H-1,2,3-triazol (**3**) bei verschiedenen Temperaturen

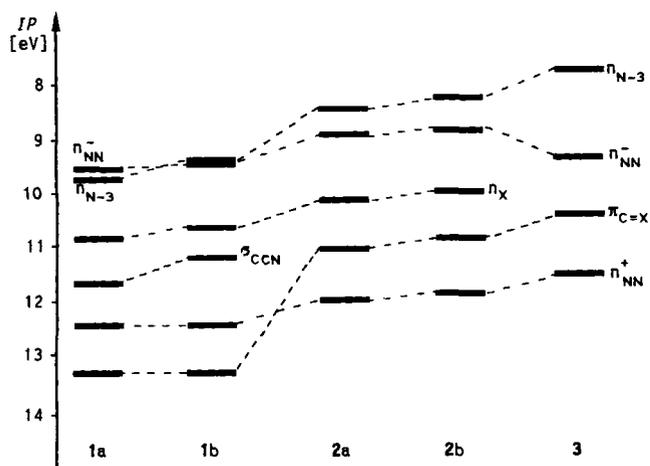
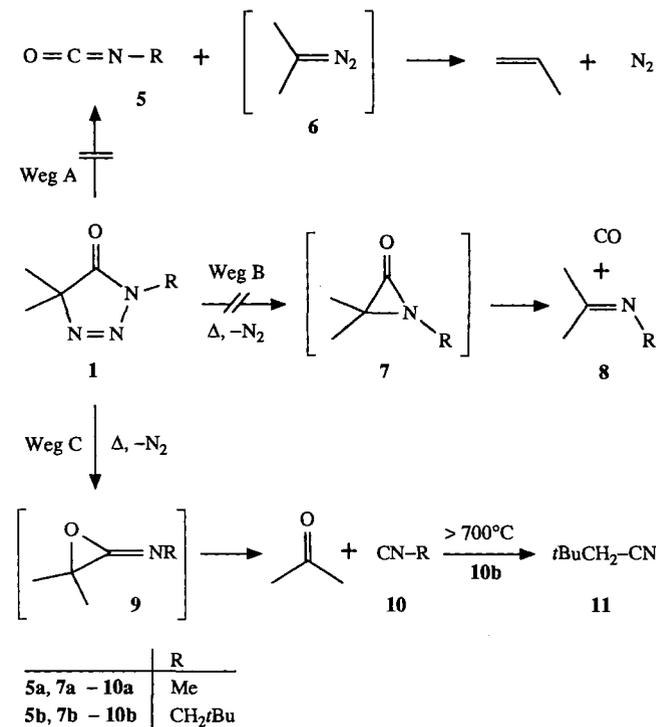


Abb. 6. Korrelationsdiagramm der Ionisationspotentiale der 3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazole **1**–**3**

drei Reaktionswege formulieren (Schema 1). Bei der Pyrolyse von **1a** im PE-Spektrometer beobachtet man ab 390°C die charakteristischen Signale des molekularen Stickstoffs (Abb. 1). Zudem tritt bei 11.31 eV eine als „Nadel“ ausgebildete Bande auf. Bereits bei 500°C wird keine Bande des Edukts mehr gefunden. Als Produkte lassen sich auf Grund charakteristischer Banden Aceton ( $IP_1 = 9.70 \text{ eV}^{[13]}$ ) und

Methylisocyanid (**10a**,  $IP_1 = 11.24 \text{ eV}^{[14]}$ ) identifizieren. Andere Produkte werden nicht beobachtet.

Schema 1



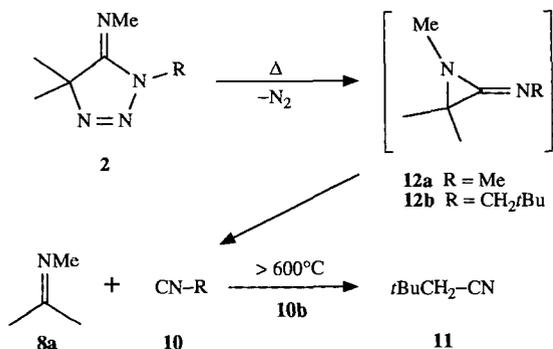
Das Triazolone **1b** verhält sich ganz ähnlich. Auch hier wird der thermische Zerfall bereits bei 350°C deutlich durch die Banden des molekularen Stickstoffs angezeigt (Abb. 2). Vollständige Umsetzung wird bei 460°C erreicht. Wieder erkennt man die erste Ionisationsbande des Acetons und eine scharfe „Nadel“ bei 10.96 eV. Wie PE-Spektren einer authentischen Probe bei verschiedenen Temperaturen zeigten, handelt es sich dabei um die erste Ionisationsbande von 2,2-Dimethylpropylisocyanid (**10b**). Bei höheren Temperaturen (>700°C) reagiert es weiter, was an der Ausbildung einer spitzen Bande von großer Intensität bei 12.85 eV erkennen ist. Dabei dürfte es sich um die Umlagerung in das Nitril **11** handeln<sup>[15]</sup>, und die intensive Bande entstammt einer Ionisation aus der Nitrilgruppe ( $\sigma_{\text{CN}}$ )<sup>[13]</sup>. Diese Annahme wird durch die Untersuchung einer authentischen Probe von **11** bei Raumtemperatur bestätigt, bei der Ionisationspotentiale von 11.35, 12.03 und 12.83 eV gefunden wurden.

Damit ist für die Gasphasenthermolysen von **1a** und **1b** Weg C nachgewiesen. Bei Weg B müßten Kohlenmonoxid und *N*-(1-Methylethyliden)methanamin (**8a**) bzw. 2,2-Dimethyl-*N*-(1-methylethyliden)propanamin (**8b**) entstehen. Dieses besitzt ein niedriges erstes Ionisationspotential (8.93 eV), das ebenso wie die Banden des Kohlenmonoxids aber nicht beobachtet wird. Auch die auf Weg A zu erwartenden Produkte, Propen [als Folgeprodukt von Dimethyldiazomethan (**6**)] und Methyl- (**5a**) bzw. Neopentylisocyanat (**5b**), geben sich in den Pyrolyse-PE-Spektren nicht zu erkennen.

3,5,5-Trialkyl-3,5-dihydro-*N*-methyl-4H-triazol-4-imine **2**: In der  $\Delta^1$ -Pyrazolin-Reihe zeigen 4-Oxo- und 4-(Methyl-

imino)-Verbindung den gleichen Pyrolyse-Verlauf, nämlich nach Extrusion von molekularem Stickstoff Bildung der Least-motion-Produkte (Cyclopropan-Derivate) und deren cheletropen Zerfall<sup>[4]</sup>. Bei den  $\Delta^1$ -1,2,3-Triazolinen würde diese Parallelität bedeuten, daß man auch aus **2** wie bei den Oxo-Verbindungen **1** die Isocyanide **10** erhielte. Statt Aceton wie bei **1** würde man aus **2a** – unabhängig von der Richtung der Cyclisierung – *N*-(1-Methylethyliden)methanamin (**8a**) beobachten. Dagegen sollte im Falle von **2b** die Art der Cyclisierung an den Zerfallsprodukten der intermediären Aziridinimine zu erkennen sein.

Schema 2



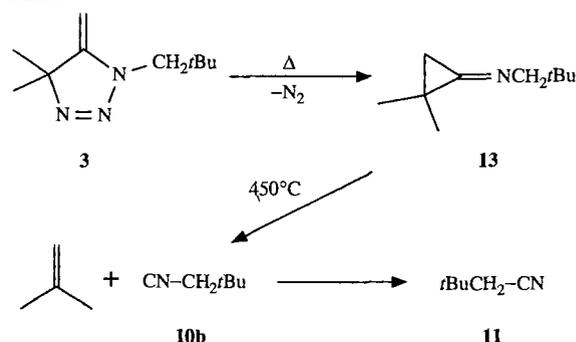
Die Photolyse von **2** in Lösung liefert neben molekularem Stickstoff quantitativ Aziridinimine, und zwar ca. 85% auf dem Non-least-motion-Weg und 15% auf dem Least-motion-Weg, bei dem das exocyclische Stickstoff-Atom von **2** auch im Produkt die Iminogruppe bildet<sup>[16]</sup>. Bei der Gasphasenthermolysen von **2a** erkennt man bereits ab 360°C deutlich die scharfe Bande des ersten Ionisationspotentials von Methylisocyanid (**10a**,  $IP_1 = 11.24 \text{ eV}$ <sup>[14]</sup>) (Abb. 3). Bei 400°C werden keine Banden des Edukts mehr beobachtet. Bei kleineren Werten als dem  $IP_1$  des Isocyanids sind zwei breite Banden (ca. 9.1 und 10.2 eV) zu erkennen. Diese entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit unter Thermolyse-Bedingungen den ersten beiden Banden des Imins **8a**<sup>[17,18]</sup>.

Die Interpretation der Pyrolyse von **2b** ist schwieriger. Auch diese Verbindung zerfällt bereits ab 370°C, erkennbar an den Banden des molekularen Stickstoffs (Abb. 4). Bei 440°C ist kein Edukt mehr vorhanden. Das Pyrolyse-PE-Spektrum bietet aber auf den ersten Blick kein klares Bild. Im vorderen Teil des Spektrums werden zwei schlecht aufgelöste Banden bei etwa 9.2 und 10.3 eV beobachtet, die mindestens bis 810°C vorhanden sind. Sie lassen sich dem *N*-(1-Methylethyliden)methanamin (**8a**)<sup>[17,18]</sup> zuordnen. Man vermißt aber das Spektrum des Isocyanids **10b**. Nur im Pyrolyse-PE-Spektrum bei 440°C läßt sich im steilen Anstieg des  $\sigma$ -Bereichs ein Ionisationspotential von 10.94 eV dem Isocyanid **10b** zuordnen. Bei höherer Temperatur (600°C) findet man wieder – wie auch schon beim Keton **1b** – das Thermolyse-PE-Spektrum von 2,2-Dimethylpropylisocyanid (**10b**). Man kann also davon ausgehen, daß bei 440°C das Spektrum eines Gemisches aus Imin **8a**, Isocyanid **10b**, molekularem Stickstoff und dem Folgeprodukt des Isocyanids **10b** (durch Umlagerung entstandenes Nitril

**11**) vorliegt. Das gebildete Isocyanid **10b** reagiert unter diesen Bedingungen sehr schnell weiter, so daß es im PE-Spektrum schlecht erkannt werden kann.

3-(2,2-Dimethylpropyl)-3,5-dihydro-5,5-dimethyl-4-methylen-4H-triazol (**3**): Die Photolyse von **3** und seine Thermolyse bei 70°C in Lösung ergeben neben molekularem Stickstoff diastereoselektiv (*E*)-*N*-(2,2-Dimethylpropyl)-2,2-dimethylcyclopropanimin [(*E*)-**13**], das beim Bestrahlen mit kurzwelligem Licht oder thermisch bei 150°C ( $k = 5.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  in Benzol) in 2-Methylpropen und 2,2-Dimethylpropylisocyanid (**10b**) zerfällt<sup>[19]</sup>. Als Produkte der Gasphasenthermolysen von **3** kann man sich daher dieselben Verbindungen vorstellen. Auch nach den hier beschriebenen Erfahrungen mit **1** und **2** wird man sie erwarten. Das heißt, **10b** und 2-Methylpropen sollten schließlich als Produkte des intermediären Cyclopropanimins **13** auftreten (Schema 3). Da ein Vergleichsspektrum von **13** vorliegt, konnte geprüft werden, ob bei der Pyrolyse von **3** diese Zwischenstufe nachweisbar ist. **13** besitzt eine breite, signifikante Bande bei 8.56 eV, während ab 10 eV keine einzelnen, aufgelösten Banden mehr beobachtet werden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei dem ersten Ionisationspotential um die Ionisation aus dem  $\pi_{\text{C}=\text{N}}$ -Orbital.

Schema 3



Bei der Pyrolyse von **3** fällt auf, daß erste Veränderungen im PE-Spektrum bereits bei 230°C zu beobachten sind. Bei 300°C sind die Banden des Edukts verschwunden und neben denen des molekularen Stickstoffs deutlich neue zu erkennen (Abb. 5). Dabei muß es sich um das Spektrum des primären Pyrolyseprodukts handeln. Vergleicht man das Spektrum mit dem des reinen Cyclopropanimins **13**, so findet man weitgehende Übereinstimmung, insbesondere bei der ersten Ionisationsbande (8.55 eV).

Weitere Temperaturerhöhung läßt das Spektrum von **13** verschwinden. Bei 470°C ist deutlich die scharfe Bande des ersten Ionisationspotentials von 2,2-Dimethylpropylisocyanid (**10b**) (10.94 eV) zu erkennen. Eine breite Ionisationsbande bei ca. 9.4 eV wird im vorderen Teil des Spektrums beobachtet. Diese läßt sich als schlecht aufgelöste erste Bande von 2-Methylpropen<sup>[13]</sup> ansprechen. Weitere Temperaturerhöhung führt zum gleichen Prozeß, der bei den anderen Triazolinen **1b** und **2b** mit einer Neopentylgruppe an N-3 beobachtet wurde: Die „Nadel“ des Isocyanids bei 10.94 eV verschwindet, und eine starke, spitze Bande bei 12.8 eV tritt auf. Die erste Bande von 2-Methylpropen

bleibt dabei erhalten und ist sogar noch etwas besser aufgelöst. Die Gasphasen-Pyrolyse des Methylentriazolins **3** erfolgt also in drei Schritten (Schema 3): Zunächst Abspaltung von molekularem Stickstoff und Bildung des Non-least-motion-Produkts **13**, das in 2-Methylpropen und Isocyanid **10b** zerfällt. Dieses lagert sich schließlich zum Nitril **11** um.

### Diskussion

Die elektronische Struktur der Triazoline **1–3** mit einer exocyclischen C=X-Bindung in 4-Stellung läßt sich mit Hilfe von charakteristischen Orbitalen beschreiben, die als  $\pi_{\text{NNN}}$ ,  $n_{\text{NN}}^+$ ,  $n_{\text{NN}}^-$ ,  $n_{\text{N-3}}$ ,  $\pi_{\text{C=X}}$  und  $n_{\text{X}}$  bezeichnet werden. Davon bilden  $n_{\text{N-3}}$ ,  $n_{\text{NN}}^-$ ,  $n_{\text{X}}$ ,  $n_{\text{NN}}^+$  und  $\pi_{\text{C=X}}$  in den meisten Fällen die obersten fünf besetzten Orbitale, wobei  $n_{\text{X}}$  und  $\pi_{\text{C=X}}$  in stärkerem Ausmaß mit X (O, NCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>) variieren.

Bei der Gasphasen-Pyrolyse der Triazoline **1–3** wird die Reaktionsweise nicht von der Natur der exocyclischen Doppelbindung beeinflusst. Bei oder nach der Abspaltung von molekularem Stickstoff cyclisieren die Fragmente wie die bestimmter  $\Delta^1$ -Pyrazoline mit exocyclischer C=X-Doppelbindung (X = S oder CH<sub>2</sub>)<sup>[4]</sup>. Auch wenn eine exocyclische Doppelbindung (C=O oder C=NCH<sub>3</sub>) vorliegt, die bei den entsprechenden  $\Delta^1$ -Pyrazolinen eine Cyclisierung zum Least-motion-Produkt bewirkt, reagieren die Triazoline zum Cyclopropan- (**13**), Oxiran- (**9**) oder Aziridinimin (**12**) als den Non-least-motion-Produkten. In allen Fällen werden schließlich durch cheletropen Zerfall deren Folgeprodukte gebildet. Die Gasphasenthermolysen von **1** und **2** unterscheidet sich somit von der Photolyse in Lösung insofern, als bei dieser auch Least-motion-Produkte entstehen<sup>[12,16]</sup>.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, unterstützt.

### Experimenteller Teil

Experimentelle Einzelheiten: Lit.<sup>[4]</sup>

MNDO-, AM1- und PM3-Berechnungen wurden mit dem Programm-Paket MOPAC 5.1<sup>[20]</sup> ausgeführt.

Die Verbindungen **1a**, **b**<sup>[21]</sup>, **2a**, **b**<sup>[16]</sup>, **3**<sup>[19]</sup>, **8b**<sup>[12]</sup>, **10b**<sup>[11]</sup>, **11**<sup>[22]</sup> und **13**<sup>[19]</sup> sind bereits beschrieben.

- [1] 2. Mitteilung: M. K. Kindermann, K. Kowski, H. M. Muchall, P. Rademacher, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2675–2681, voranstehend.
- [2] W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815–832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 762–779; P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 99–150; R. S. Givens, *Photoextrusion of Small Molecules in Organic Photochemistry* (Ed.: A. Padwa), 1. Aufl., Bd. 5, Marcel Dekker, New York, **1981**, Kapitel 3.
- [3] H. Quast, *Heterocycles* **1980**, *14*, 1677–1702; H. Quast, T. Hergenröther, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2625–2627, und frühere Arbeiten dieser Reihe.
- [4] M. K. Kindermann, R. Poppek, P. Rademacher, A. Fuß, H. Quast, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1161–1168.
- [5] Übersicht: H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 427–444. Vgl. auch R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke, J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4519–4528, und dort zitierte Literatur.
- [6] R. Gleiter, T. Veszprémi, H. Quast, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 985–991.
- [7] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899, 4907–4917.
- [8] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [9] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209–220, 221–264.
- [10] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [11] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 217–223.
- [12] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 225–230.
- [13] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He-I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York, **1981**.
- [14] J. W. Bevan, C. Sandorfy, F. Pang, J. E. Boggs, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1981**, *37*, 601–604.
- [15] C. Rüchardt, M. Meier, K. Haaf, J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 907–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 893–901.
- [16] H. Quast, D. Regnat, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2195–2202.
- [17] H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1961–1970.
- [18] P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppek, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1213–1217.
- [19] H. Quast, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1049–1058.
- [20] J. J. P. Stewart, *Quantum Chem. Progr. Exchange*, Nr. 581, Department of Chemistry, Bloomington, Indiana, USA, **1987**.
- [21] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891–1899.
- [22] A. H. Homeyer, F. C. Whitmore, V. H. Wallingford, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4209–4214.

[234/93]