

268. Triaziridine. II. Erste Beispiele: 2,3-Dialkyl-triaziridin-1-carbonsäure-alkylester¹⁾

von Lienhard Hoesch²⁾, Christian Leuenberger³⁾, Hans Hilpert und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

(30.IX.82)

Triaziridines. II. First Examples: Alkyl 2,3-Dialkyl-triaziridine-1-carboxylates

Summary

The first examples of substituted triaziridines **2** are described; they carry an alkoxycarbonyl and two alkyl groups (as in **4**). The preparation of these novel three-membered nitrogen homocycles was achieved by photolysis of 1-alkoxycarbonylazimines **3c**. In this way, methyl 2,3-(*cis*-1,3-cyclopentylene)triaziridine-1-carboxylate (**6a**), methyl *trans*-2,3-diisopropyl-triaziridine-1-carboxylate (**8a**) and their ethyl ester analogues **6b** and **8b** were obtained in 50, 18, 65 and 21% yield, respectively. The structure of the triaziridines **6** and **8** was deduced from their spectroscopic properties which reveal several interesting features: 1) N(2) and N(3), carrying alkyl groups, are pyramidal and invert slowly; 2) the isopropyl groups of **8** are situated *trans* to each other on the three-membered ring, whereas the two alkyl groups of **6** are *cis* as forced by the C-ring system; 3) N(1) is also pyramidal, despite its 'amidic' nature; it inverts with an activation energy of 62 (± 4) kJ/mol; 4) the alkoxycarbonyl group does not conjugate with N(1) and rotates rapidly.

The triaziridines **6** and **8** are thermally labile, isomerizing slowly at room temperature into the corresponding azimines **5** and **7** by cleavage of one of the bonds to N(1). The velocity of this ring opening reaction is almost the same for **6** and **8**, so that a dependence on the relative configuration at N(2) and N(3) is not evident. The *Arrhenius* activation energy for the isomerization of **6a** to the corresponding azimine **5a** and the enthalpy difference between **6a** and **5a** were both determined as 100 (± 4) kJ/mol.

The photolysis of 1-alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimines (**7**) in diethyl ether was accompanied by a side reaction leading to methyl and ethyl *N*-(1-ethoxyethyl)-carbamate (**9a** and **9b**, resp.), presumably by insertion of the alkoxycarbonylnitrene, generated by photofragmentation of the azimines, into the ethereal solvent.

1. Einleitung. – Triaziridine sind aus verschiedenen Gründen von Interesse:

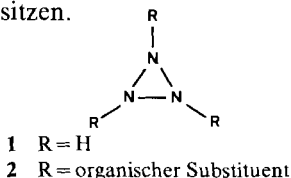
1) systematisch, weil sie zur bisher nur wenig belegten Klasse der nicht aus

¹⁾ Aus der Dissertation Ch. Leuenberger, Universität Zürich 1981. Für Triaziridine I, siehe [1].

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

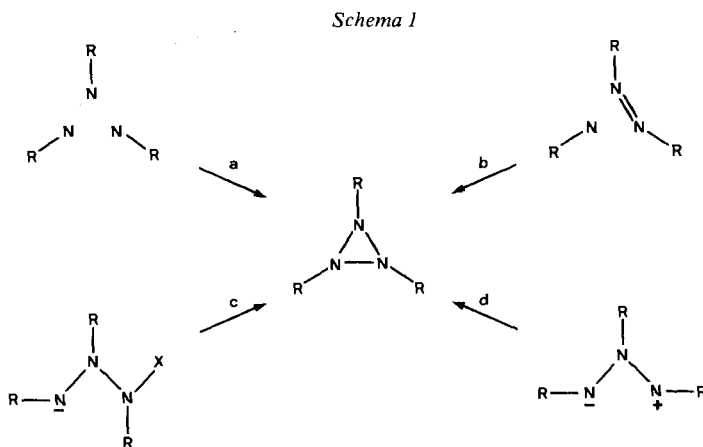
³⁾ Gegenwärtige Adresse: EA WAG, 8600 Dübendorf.

C-Atomen bestehenden Homocyclen gehören; 2) präparativ, weil sie als Dreiringe infolge von Ringspannung potentiell reaktiv sind; 3) elektronen-theoretisch, weil ihre Eigenschaften Auskunft über die Wechselwirkung der drei nicht-bindenden Elektronenpaare an den Ring-N-Atomen geben könnten; 4) statisch-stereochemisch, weil sie je nach Anordnung der Liganden um die N-Atome in verschiedenen stereoisomeren Formen auftreten können, und 5) dynamisch-stereochemisch, weil die N-Atome als stereogene Zentren mit pyramidaler Konfiguration die Möglichkeit zur Inversion besitzen.



Bisher war nur ein Silberkomplex des unsubstituierten Triaziridins (1) in Zeolith A bekannt [2]. Vor kurzem berichteten wir über die erste⁴⁾ Synthese eines organischen Triaziridin-Derivates 2 in einer vorläufigen Mitteilung [1]. Hier sollen die Details dieser Synthese zusammen mit drei anderen Beispielen angegeben werden, sowie auch einige Überlegungen, die zu dieser Synthese geführt und sich aus den Eigenschaften der so hergestellten Triaziridine ergeben haben.

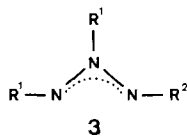
Für die in *Schema 1* angedeuteten potentiellen Wege zur Synthese von Triaziridinen lassen sich die folgenden früheren Erfahrungen zusammenfassen: *Weg a*, die Kombination von drei Nitrenen oder drei äquivalenten Synthonen – obschon postuliert [3] – war bisher nicht erfolgreich [4]; *Weg b*, die Addition eines Nitrens an eine Azoverbindung, führte bisher nur zu Aziminen⁵⁾ [5–7]; potentielle Ausgangsmaterialien für *Weg c* sind uns nicht bekannt. Es bleibt *Weg d*, eine einfache Isomerisierung der uns vertrauten [5–7] Azimine 3. Eine solche Umwandlung könnte photochemisch möglich sein, da so die zur Überwindung der Spannung des dreigliedrigen Ringes nötige Energie geliefert würde (auch Oxaziridine [8] und



⁴⁾ Die Struktur der als Triaziridine angesehenen Produkte einer früheren Synthese [3] wurde revidiert [4].

⁵⁾ Für Azimine wurde von der Redaktion der Name Isotriazene vorgeschlagen [7].

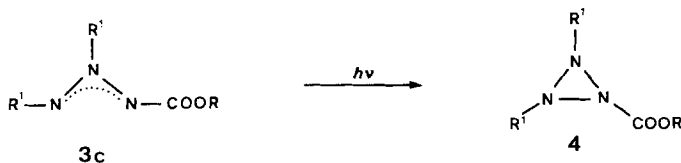
Oxadiaziridine [9] wurden auf diesem Wege hergestellt). Für diesen Fall stellte sich noch die Frage, ob Triaziridine genügend kinetische Stabilität aufweisen, um isoliert oder nachgewiesen werden zu können.



- a** R¹ = Alkyl, R² = Phthalimido
b R¹ = Aryl, R² = Phthalimido
c R¹ = Alkyl, R² = COOR
d R¹ = Aryl, R² = COOR

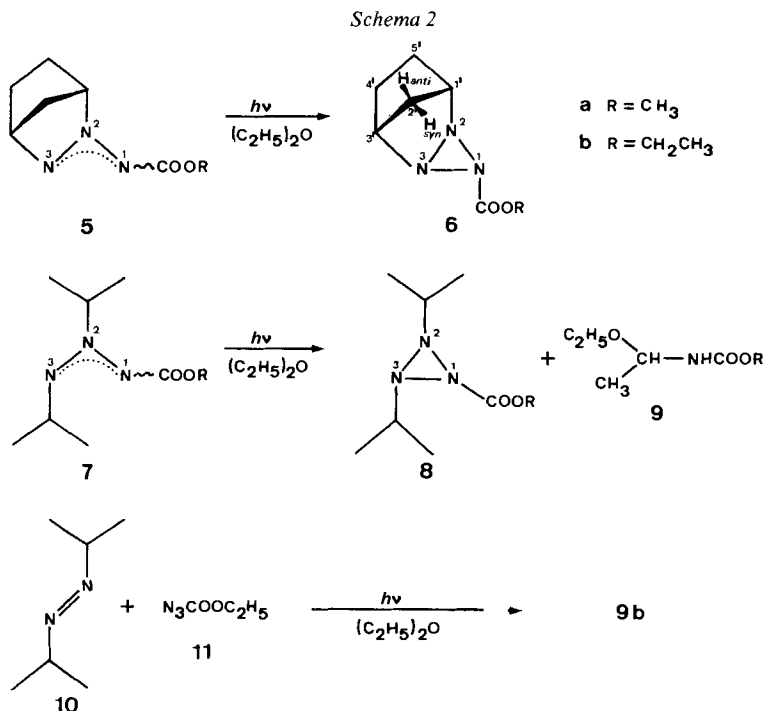
Unsere Versuche, 1-Phthalimido-azimine (Typ **3 a**, **3 b**) durch Bestrahlung in Triaziridine umzuwandeln, führten zu Dissoziation [6]. Die Photochemie der lichtlabilen [7] diarylsubstituierten Alkoxy-carbonyl-azimine **3 d** ist noch nicht untersucht worden. Hingegen lieferte die Bestrahlung der 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-azimine **3 c** [7] trisubstituierte Triaziridine **2**, wie wir im folgenden beschreiben.

2. Herstellung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen⁶⁾. – Bestrahlung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-aziminen (**3 c**), über deren Herstellung wir vor kurzem berichtet hatten [7], in Diäthyläther mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Quarzglasfilter ergab zu den Ausgangsverbindungen isomere Produkte, denen wir die Struktur von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen⁶⁾ (**4**) zurechnen (s. Kap. 3). Mit den an N(2), N(3) cyclisch substituierten Aziminen **5 a** und



5 b betrug die Ausbeute an 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentylen)-1-methoxycarbonyl-triaziridin (**6 a**) und seinem Äthoxycarbonyl-Analogen **6 b** 50 bzw. 65%; aus den (2*Z*)-2,3-Diisopropyl-aziminen **7 a** und **7 b** entstanden 18% *trans*-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-triaziridin (**8 a**) bzw. 21% des 1-Äthoxycarbonyl-Analogen **8 b**. Die Triaziridine **6** und **8** konnten chromatographisch mittels *Lobarsäulen* aus dem Rohprodukt isoliert werden. Bis auf das aus Äther kristallisierbare **6 a** waren die hier hergestellten Triaziridine farblose Öle; sie liessen sich durch Kugelrohrdestillation bei möglichst tiefer Temperatur reinigen. Im Fall des Triaziridins **6 b** fand bei der Destillation schon teilweise Rückisomerisierung in das Azimin **5 b** statt (vgl. Kap. 5), weshalb die Eigenschaften von **6 b** am nur chromatographisch gereinigten Material gemessen wurden. Die Triaziridine liessen sich unzersetzt während längerer Zeit (mindestens einige Wochen) bei -20° aufbewahren. Bei

⁶⁾ Zur Erleichterung der Diskussion werden Verbindungen vom Typ **4** im *Allgem. Teil* als trisubstituierte Triaziridine benannt. Der systematische Name lautet: 2,3-Dialkyl-triaziridin-1-carbonsäure-alkylester (s. *Exper. Teil*).



RT. erfolgte langsame Rückisomerisierung in die entsprechenden Ausgangsazimine (s. Kap. 5).

Nach der Bestrahlung der 2,3-Diisopropyl-azimine **7** wurden ausser den Triaziridinen **8** noch *N*-(1-Äthoxyäthyl)carbaminsäure-methylester (**9a**) bzw. -äthylester (**9b**) in Ausbeuten von 7–8% isoliert. Wir interpretieren diese Produkte als Folge einer Insertion von Alkoxy-carbonylnitrenen in den als Lösungsmittel verwendeten Diäthyläther. Diese Nitrene dürften durch Photodissoziation der Azimine **7** entstanden sein (vgl. [6]), doch wurde das ebenfalls erwartete 1,1'-Dimethylazoäthan (**10**) nicht nachgewiesen. Der Carbaminsäureester **9b** entstand auch, wenn wir Azidoameisensäure-äthylester (**11**) (als Nitrenquelle) in Diäthyläther bestrahlten. Die strukturbestätigenden Spektraldaten der Carbaminsäureester **9a** und **9b** sind im *Exper. Teil* aufgeführt (**9b** war nur aus einer Patentschrift [10] bekannt). Ein Versuch, das Triaziridin **8b** durch Bestrahlung von **11** in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von (*E*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**10**) in Diäthyläther (entsprechend Weg b von *Schema 1*) herzustellen – Bedingungen, wie sie für die Triaziridin-Bildung aus den Aziminen **3c** verwendet wurden – lieferte nur den Carbaminsäureester **9b** (43%).

Die Struktur weiterer (ausgehend von **7** mindestens zwei), bei der Chromatographie der Photolyse-Rohprodukte beobachteter Substanzen konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

3. Konstitutionsableitung der Triaziridine **6 und **8**.** – Wir beschreiben zuerst die allen vier Photolyseprodukten **6a**, **6b**, **8a** und **8b** gemeinsamen Eigenschaften,

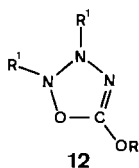
welche die Konstitution **4** festlegen: Nach den Elementaranalysen sind die Photoprodukte Isomere der entsprechenden Ausgangsazimine **5** bzw. **7**. Die Massenspektren unter Standardaufnahmebedingungen lieferten bei **6a** und **6b** die Pike der Molekular-Ionen, bei **8a** und **8b** nur Fragmentpik. Für **8b** wurde jedoch durch FI.-MS. der Pik des Molekular-Ions beobachtbar.

Die photolytische Isomerisierung von **5** in **6** und von **7** in **8** muss sich auf das N-Atomgerüst der Azimine **5** bzw. **7** beschränkt haben, denn die ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren der Produkte **6** und **8** zeigen das unveränderte Vorliegen der in den Ausgangsaziminen **5** bzw. **7** an N(2) und N(3) sitzenden Alkylgruppen und des Alkoxy-carbonylrestes.

Die Isomerisierung des N-Atomgerüsts muss mit einem Verlust an π -Konjugation verbunden sein, denn die UV.-Spektren der Photoprodukte **6** und **8** zeigen oberhalb 210 nm nur noch ein sehr schwaches Maximum um 280 nm ($\epsilon = 150\text{--}400$), wo die UV.-Spektren der Ausgangsazimine ein intensives Maximum aufgewiesen hatten [7]. Damit kann für die Photoprodukte die Konstitution von isomerisierten Aziminen oder von Triazenen ausgeschlossen werden. Möglicherweise ist das bei **6** und **8** beobachtete schwache UV.-Maximum einer geringfügigen Verunreinigung durch die entsprechenden Azimine zuzuschreiben, in die sich die Triaziridine schon bei RT. wieder zurückisomerisieren (s. Kap. 5).

Der eben erwähnte Konjugationsverlust muss insbesondere auch die Carbonylgruppe des Alkoxy-carbonylsubstituenten betroffen haben, denn in den IR.-Spektren der Triaziridine **6** und **8** liegt die intensive Carbonylbande bei $1748\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$, d. h. bei wesentlich höherer Frequenz als bei den Ausgangsaziminen (ca. 1675 cm^{-1} [7]).

Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren von **6** (zwischen -40° und RT.) und **8** (bei RT. bzw. über 40°) und – im Fall von **6a** – auch nach dem ^{15}N -NMR.-Spektrum (bei -20°) sind die N-Alkylsubstituenten bzw. die sie tragenden beiden N-Atome (N(2) und N(3)) äquivalent, was sie bei den Ausgangsaziminen **5** und **7** nicht waren. Dies schliesst die einzige, den bisherigen Befunden nicht widersprechende Konstitution **12** für die Photolyseprodukte aus, ist aber für die Triaziridin-Konstitution **4** akzeptabel.



Ebenfalls im Einklang mit der Triaziridin-Konstitution **4** ist die relativ leichte thermische Isomerisierbarkeit von **6** und von **8** in die Ausgangsazimine **5** bzw. **7** (s. oben und Kap. 5). Auch für Oxadiaziridine ist eine Isomerisierung bei Raumtemperatur in die entsprechenden Azoxyverbindungen bekannt [9].

4. Konfigurationsableitung der Triaziridine **6 und **8**.** – Die stereochemisch relevanten NMR.-Beobachtungen für die isopropylsubstituierten Triaziridine **8** sind

Tabelle 1. Symmetrierelevante ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR.-Signale der τ - 1 -Alkoxy-carbonyl- c -2,1,3-diiisopropyl-iriaziridine **8a** und **8b**

Verbin- dung	Temp. ^{a)}	CH der Isopropylgruppen		CH ₃ der Isopropylgruppen		CH ₂ der Äthoxygruppe		Ring-N-Atome		
		^1H - NMR.	^{13}C - NMR. ^{b)}	^1H - NMR.	^{13}C - NMR. ^{b)}	^1H - NMR.	^{13}C - NMR. ^{b)}	^{15}N - NMR. ^{b)}	Ster. ^{c)}	Ster. ^{c)}
8a	höher ^{e)} / _{f)}	2,09/sept. $J=6$ 2 H	60,7/d	hom. oder enant.	1,23/d $J=6$ 6 H	1,17/d $J=6$ 6 H	20,3/qa 19,3/qa (1:1,7)	-	-	-
	tiefer ^{e)} / _{f)}	2,00/sept. $J=6$ 1 H	61,3/d 60,5/d (1:1)	diast.	1,26/d $J=6$ 3 H	1,15/d $J=6$ 3 H	21,5/qa 19,3/qa 19,2/qa 19,1/qa (1:1:1:1)	-	-	-227,2 -224,8 (N(1)) -213,4 (1:1:1)
8b	höher ^{e)} / _{f)}	2,12/sept. $J=6$ 2 H	60,6/d	hom. oder enant.	1,5- 1,0/m k)	1,5- 1,0/m k)	20,3/qa 19,4/qa (1:1,5)	4,30/d \times qa $J=(-)11$ und 7 1 H 1 H	diast.	-
	tiefer ^{e)} / _{f)}	2,02/sept. $J=6$ 1 H	61,3/d 60,3/d (1:1)	diast.	1,27/d $J=6$ 3 H	1,27/d $J=6$ 3 H	21,6/qa 19,5/qa 19,2/qa $J=6$ 19,1/qa (1:1:1:1)	4,45- 4,10/m 2 H	diast.	-

a) Höher bzw. tiefer bedeutet jeweils eine Temperatur genügend oberhalb bzw. unterhalb der Koaleszenz, um Signale ausreichender Schärfe für Strukturaussagen beobachten zu können.

b) Bei mehreren Signalen ist deren approximatives Höhenverhältnis in Klammern angegeben.

c) Ster. = Stereotopien [11]: Diast. = diastereotop; enant. = enantiotop; hom. = homotop.

d) Diese Stereotopie bezieht sich jeweils auf zwei geminal gelegene Methylgruppen und zwar für beide Isopropylgruppen (siehe Text).

e) ^1H -NMR.-Spektrum: 90 MHz, +35°, CDCl_3 .

f) ^{13}C -NMR.-Spektrum: 20 MHz, +80°, C_6D_6 (es sind auch Signale des Azirins **7a** bzw. **7b** sichtbar).

g) ^1H -NMR.-Spektrum: 200 MHz, -40°, CD_2Cl_2 .

h) ^{13}C -NMR.-Spektrum: 20 MHz, -20°, C_6D_6 .

i) ^{15}N -NMR.-Spektrum: 20 MHz, -22°, CDCl_3 mit Cr(acac)₃.

k) Zusammen mit dem Äthoxy- CH_3 -Signal: 15 H.

in *Tabelle 1* zusammengefasst. Aus den NMR.-Spektren bei raschem Austausch⁷⁾ lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Das Zusammenfallen der ¹H- und ¹³C-Signale für die zwei CH-Gruppen in **8a** und **8b** zeigt, dass die beiden Isopropylgruppen äquivalent, d.h. entweder homotop oder enantiotop sind. Dass die Isopropyl-CH₃-Gruppen dennoch Anlass zu zwei ¹H- und ¹³C-Signalen⁸⁾ geben, bedeutet Diastereotopie [11] der geminalen CH₃-Gruppen in beiden Isopropylgruppen. Ebenfalls diastereotop sind die Methylen-H-Atome der Äthoxygruppe von **8b**, denn die zugehörigen ¹H-NMR.-Signale entsprechen dem AB-Teil eines ABX₃-Systems. Bei langsamem Austausch⁷⁾ zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren von **8a** und **8b** zwei Signale für die CH-Gruppen und vier Signale für die CH₃-Gruppen der Isopropylgruppen⁹⁾. Dies heisst, dass die beiden Isopropylgruppen beim Abkühlen diastereotop geworden sind. Bei langsamem Austausch (–22°) sind auch N(2) und N(3) diastereotop, wie das ¹⁵N-NMR.-Spektrum von **8a** mit seinen drei Signalen zeigt. Diese Resultate genügen, um die stereochemischen Aspekte an den Triaziridinen **8** abzuleiten.

Die in Betracht zu ziehenden Strukturen¹⁰⁾ lassen sich aufgrund folgender Kriterien formulieren. *A priori* könnte die Konfiguration an den N-Atomen planar, pyramidal und rasch invertierend oder pyramidal und langsam invertierend sein. Daneben könnte die Rotation um die Amid-Bindung CO, N(1) rasch oder langsam sein. Von den recht vielen durch Kombination dieser Aspekte denkbaren Strukturvarianten können die meisten aufgrund folgender Überlegungen ausgeschlossen werden: Eine langsame Rotation ist nur bei planarer Konfiguration von N(1) wahrscheinlich und Planarität oder rasche Inversion der alkylsubstituierten N(2) und N(3) ist unwahrscheinlich, falls N(1) pyramidal ist und langsam invertiert (rasche Rotationen um die C, N(2)-, die C, N(3)-, die CO, O- und die O, R-Bindungen werden als selbstverständlich angenommen). In *Tabelle 2* sind die neun verbleibenden (also wahrscheinlichsten) Strukturen a–i aufgeführt, zusammen mit den drei, jeweils charakteristischen Stereotopien [11] einiger beobachtbarer Teilstrukturen, nämlich der beiden Isopropyl-CH-Gruppen, der geminalen CH₃-Gruppen beider Isopropylgruppen und der Methylen-H-Atome der Äthoxygruppe¹¹⁾.

Die in *Tabelle 1* zusammengefassten NMR.-Beobachtungen bei höherer Temperatur, d.h. bei raschem Austausch⁷⁾, sind nur mit Struktur **h** vereinbar. Dies heisst: a) dass in den 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-diisopropyl-triaziridinen **8** die beiden alkylsubstituierten N-Atome (N(2) und N(3)) pyramidal konfiguriert sind und

7) Die Bezeichnung rasch bzw. langsam bezieht sich auf die jeweilige NMR.-Zeitskala. Bei den Triaziridinen **8** wird rascher Austausch im ¹H-NMR. oberhalb 30° und im ¹³C-NMR. oberhalb 50°, langsamer Austausch mit beiden spektroskopischen Methoden unterhalb – 10° beobachtet.

8) Während die zwei ¹H-Signale bei 35° bzw. die zwei ¹³C-Signale bei 80° in den NMR.-Spektren von **8a** gleich bzw. fast gleich hoch sind (über 80° ist die Ringöffnung zu rasch, s. *Kap. 5*), war dies bei den entsprechenden, jeweils zwei Signalen von **8b** nur für die beiden ¹³C-Signale beobachtbar.

9) Während bei **8a** alle vier CH₃-Signale sowohl im ¹H- wie auch im ¹³C-NMR.-Spektrum unter – 10° sichtbar sind, fallen bei **8b** die entsprechenden ¹H-Signale von zwei CH₃-Gruppen zusammen.

10) Unter «chemischer Struktur» (hier kurz «Struktur») verstehen wir eine starre oder bewegliche Anordnung einer bestimmten Menge von definierten Atomen. Struktur ist somit der Oberbegriff für die in der Chemie geläufigen Begriffe Komposition, Konstitution, Konfiguration und Konformation.

11) Die Stereotopien in den neuen Strukturen wurden auch mit einem Computerprogramm (genannt ONOMA) ermittelt, mit dem die Symmetriegruppe eines – im allgemeinen beweglichen – Moleküls abgeleitet werden kann [12].

Tabelle 2. Stereochemische Charakteristika verschiedener Strukturen¹⁰⁾, welche für 1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-triaziridin (**8b**) in Betracht gezogen wurden

Struktur ^{a)}	N(2), N(3) ^{b)}		N(1) Konfig. ^{c)}	N, CO- Rotat. ^{f)}	COOEt/ Isopr. ^{g)}	Stereotopien ^{h)}			
	Konfig. ^{c)} ^{d)}	Isopr./ Isopr. ^{e)}				2 Isopr. ⁱ⁾	2 CH ₃ in Isopr. ^{k)}	2 H in OCH ₂ ^{l)}	
	a	plan. od. invert.	–	plan. od. invert.	langs.	–	diast.	enant.	enant.
	b	plan. od. invert.	–	plan. od. invert.	rasch	–	hom.	enant.	enant.
	c	pyram.	<i>cis</i>	plan. od. invert.	langs.	–	diast.	diast.	diast.
	d	pyram.	<i>cis</i>	plan. od. invert.	rasch	–	enant.	diast.	enant.
	e	pyram.	<i>cis</i>	pyram.	rasch	<i>cis</i>	enant.	diast.	enant.
	f	pyram.	<i>cis</i>	pyram.	rasch	<i>trans</i>	enant.	diast.	enant.
	g	pyram.	<i>trans</i>	plan. od. invert.	langs.	–	diast.	diast.	diast.
	h	pyram.	<i>trans</i>	plan. od. invert.	rasch	–	hom.	diast.	diast.
	i	pyram.	<i>trans</i>	pyram.	rasch	–	diast.	diast.	diast.

a) bedeutet langsame, –COOEt rasche Rotation um die CO, N(1)-Bindung.

b) Für die konstitutionell äquivalenten N(2) und N(3) werden die gleichen konfigurationellen Aspekte angenommen.

c) Konfiguration: plan. od. invert. = planar oder rasch invertierend pyramidal; pyram. = pyramidal, langsam invertierend.

d) Die (C–N)-Rotation der Isopropylgruppen wird hier durchwegs als rasch angenommen.

e) Relative Lage der beiden Isopropylgruppen (Isopr.) zueinander am Ring.

f) Rotation um die Amid-Bindung CO, N(1); langs. = langsam; es wird angenommen, dass eine langsame Rotation um diese Bindung nicht in Betracht gezogen werden muss, wenn N(1) und seine Liganden pyramidal angeordnet sind.

g) Relative Lage der Äthoxycarbonyl-(COOEt) zu den Isopropylgruppen am Ring.

h) Stereotopie-Relationen: hom. = homotop; enant. = enantiotop; diast. = diastereotop.

i) Stereotopie-Relation zwischen den beiden Isopropylgruppen.

k) Stereotopie-Relation zwischen den zwei CH₃-Gruppen jeweils einer Isopropylgruppe, für beide Isopropylgruppen.

l) Stereotopie-Relation zwischen den zwei H-Atomen der Äthoxy-CH₂-Gruppe (OCH₂).

mindestens bis 50° langsam invertieren; *b*) dass die beiden Isopropylgruppen am Ring zueinander *trans* gelegen sind; *c*) dass das alkoxy-carbonyl-substituierte N-Atom (N(1)) entweder pyramidal konfiguriert ist und rasch invertiert oder dann planar ist und *d*) dass die Rotation um die CO, N(1)-Bindung rasch ist. Die NMR.-Beobachtungen bei tieferer Temperatur (*Tab. 1*), d. h. bei langsamem Austausch⁷⁾, sind nur mit den Strukturen *g* und *i* vereinbar. (Eine vollkommene Isomerisierung von der *trans*- zur *cis*-Lage der Isopropylgruppen zueinander wie in *c* darf ausgeschlossen werden.) Von diesen beiden Strukturen ziehen wir diejenige mit pyramidalem N(1), nämlich *i* vor, da die IR.-Carbonylbanden von **8** (1750 cm⁻¹) auf nur geringe oder gar keine Konjugation zwischen N(1) und der Carbonylgruppe hinweisen, und da, bei fast gleicher Lage der IR.-Carbonylbande, für **6a** im Kristall Pyramidalität von N(1) und Nichtkoplanarität der Amid-Teilstruktur N(1), CO festgestellt wurde (siehe unten). Beim Abkühlen wird also die Inversion am pyramidalen N(1) verlangsamt. Nach der NMR.-Koaleszenzmethode [13] wurde für diesen Prozess bei **8a** und **8b** eine Aktivierungsenergie von 62 (± 4) kJ/mol ermittelt.

Dieser Wert ist zu vergleichen mit der Inversionsbarriere des N-Atoms in entsprechend substituierten Aziridinen, unter Berücksichtigung eines generellen Anstiegs der Aktivierungsenergie der N-Inversion um jeweils 8–13 kJ/mol, wenn ein Aziridin-N-Atom noch ein weiteres N-Atom *endo*- oder *exocyclic* zum Nachbarn hat [14]. Für N(1) im Triaziridin **8a** mit zwei benachbarten N-Atomen wäre also der Vergleichswert des 1-Methoxycarbonyl-aziridins von 31,8 kJ/mol [15] um 16–26 kJ/mol zu erhöhen, womit der beobachtete Wert von 62 kJ/mol nahezu erreicht wird.

Bei der Herleitung der Konfiguration der cyclisch substituierten Triaziridine **6** gehen wir davon aus, dass die beiden alkylsubstituierten N-Atome (N(2) und N(3)) – wie bei **8** – pyramidal konfiguriert und bei Raumtemperatur auch inversionstabil sind. Die Substituenten an N(2) und N(3) von **6** müssen dann aus Ringspannungsgründen *cis* zueinander stehen, was die in den NMR.-Äquivalenzen zum Ausdruck kommende Symmetrie des gesamten tricyclischen Systems zur Folge hat. Von den zwei möglichen Lagen (*exo* oder *endo*) von N(1) an den pyramidalen N-Atomen von **6** spricht die folgende Beobachtung für die in der Formel **6** gezeigte *exo*-Lage: In den ¹H-NMR.-Spektren von **6a** und **6b** absorbiert jeweils ein als Dublett (*J* = 11) erscheinendes Proton bei sehr hohem Feld (0,82 bzw. 0,80 ppm), während das andere Hauptbrückenproton des tricyclischen Systems im Fall von **6a** als *d* × *t* (*J* = 11 und 2,5) bei 1,68 ppm (200 MHz, ¹H-NMR) und im Fall von **6b** zusammen mit den übrigen Methylenprotonen des tricyclischen Systems in einem *m* bei 1,9–1,4 ppm (90-MHz-¹H-NMR.) erscheint. Ein derartiger chemischer Verschiebungsunterschied der Hauptbrückenprotonen ist bei Bicyclo[2.2.1]heptanen mit [2,3-*b*]-anellierten Monoheterodreiringen charakteristisch für die *exo*-Lage des Heteroatoms; bei *endo*-Lage erscheinen beide Hauptbrückenprotonen bei ähnlicher chemischer Verschiebung (s. [16] und dort zit. Lit.). Die *t*-Aufspaltung (2,5 Hz) eines der beiden Hauptbrückenproton-Signale (bei 1,68 ppm) von **6a** muss auf *W*-Kopplung mit den *endo*-Protonen an C(4') und C(5') beruhen (s. *Schema 2*), so dass dieses Signal H_{syn}-C(2')¹²⁾ zugeordnet wird; das bei extrem hohem Feld er-

¹²⁾ Die Bezeichnungen *syn* und *anti* bedeuten, dass die H-Atome der Hauptbrücke über dem Heteroatom-substituierten bzw. über dem unsubstituierten Ast des Diazabicyclo[2.2.1]heptan-Systems liegen.

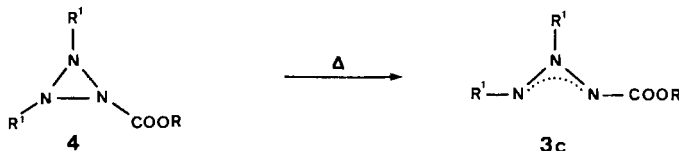
scheinende saubere d (0,82 ppm) muss also zu $H_{anti}-C(2')^{12}$ gehören. Für **6b** ordnen wir die Signale der beiden Brückenprotonen analog zu.

Auch N(1) dürfte nicht-planar sein, denn es ist nur schwach mit seinem Carbonylsubstituenten konjugiert, was sich in der hohen Wellenzahl der IR.-Carbonylbande (1758–1760 cm^{-1}) von **6** zeigt (s. Kap. 3). Aus sterischen Gründen ist anzunehmen, dass die *trans*-Lage der Alkoxy-carbonylgruppe zu den Alkylsubstituenten am Triaziridin-Ring thermodynamisch bevorzugt ist.

Gesichert wurden alle erwähnten Strukturmerkmale von **6a** durch eine Röntgen-Strukturanalyse [17]. Für **6b** nehmen wir wegen der spektroskopischen Ähnlichkeiten mit **6a** die gleiche Konfiguration an. Ob in Lösung dynamische Prozesse um N(1) stattfinden, wie es für **8** gefunden wurde (s. oben), kann anhand der Spektraleigenschaften von **6** nicht erkannt werden, denn die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6a** und **6b** blieben beim Abkühlen bis -60 bzw. -40° unverändert.

An den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Triaziridine **6** und **8** ist noch von Interesse, dass die α -Protonen in den Alkylsubstituenten des N-Dreirings im Fall der diisopropylsubstituierten Beispiele **8** bei bemerkenswert höherem Feld absorbieren (2,0–2,1 ppm) als in offenkettigen *N*-Isopropylverbindungen (Isopropylamin: 3,04 ppm [18], *N,N'*-Diisopropylhydrazin: 2,95 ppm [19]). Vergleichbare Hochfeldlagen der Isopropyl-CH-Signale wurden auch bei *trans*-2,3-Diisopropyl-diaziridin (1,57 ppm [20]) und bei (vermutlich *trans*-konfiguriertem) 2,3-Diisopropyl-oxadiaziridin (2,15 ppm [21]) beobachtet. Es ist möglich, dass eine derartige Hochfeldverschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Alkylsubstituenten charakteristisch für die *trans*-Anordnung solcher Substituenten an den N-Atomen von Di- und Triaziridinen ist, denn bei den (*cis*-dialkylsubstituierten, allerdings tricyclisch starren) Triaziridinen **6** absorbieren die Methinprotonen bei tieferem Feld (ca. 3,9 ppm) als die Brückenkopf-H-Atome im 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptan (3,52 ppm [22]). Die Möglichkeit eines konfigurationsspezifischen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungseffektes muss anhand weiterer Beispiele überprüft werden.

5. Thermische Ringöffnung der Triaziridine **6 und **8**.** – Die hier behandelten 1-Alkoxy-carbonyl-triaziridine **4** isomerisieren sich spontan bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von einigen Tagen wieder in ihre Ausgangsazimine **3c**. Bei den cyclisch substituierten Vertretern **6** ist diese Reaktion im Rahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Erfassbarkeit sauber; bei den isopropylsubstituierten Beispielen **8** ist sie begleitet von noch nicht aufgeklärten Nebenreaktionen, im Fall von **8a** bei Raumtemperatur in nur geringem Ausmass, im Fall von **8b** in siedendem Benzol zu mehr als 50%.



Es ist von Interesse, dass die thermische Ringöffnung der ebenfalls aus drei Heteroatomen aufgebauten Oxadiaziridine etwa 4–6mal schneller verläuft [9] [21] als die Ringöffnung der 1-Alkoxy-carbonyl-triaziridine **6** und **8**. So isomerisiert sich das vermutlich *trans*-konfigurierte 2,3-Diisopropyl-oxadiaziridin mit einer schwach lösungsmittelabhängigen Halbwertszeit von 14–27 Stunden zu (*Z*)-1,1'-Dimethylazoxyäthan [21]. Ein den Triaziridinen **6** analoges tricyclisches Oxadiaziridin soll wegen Polymerisation nicht herstellbar sein [9].

Für die Ringöffnung von **6a**, **6b** und **8a** wurde die Geschwindigkeitskonstante bei 295 ± 1 K in CDCl_3 unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu $2,5 \times 10^{-6}$, $2,1 \times 10^{-6}$ bzw. $2,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Ringöffnung von **6b** zu **5b** in C_6D_6 ergab eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von $100 (\pm 4)$ kJ/mol. Für die Ringöffnung von **6a** zu **5a** wurde mikrocalorimetrisch ein Enthalpiegewinn von (zufällig ebenfalls) $100 (\pm 4)$ kJ/mol gemessen¹³⁾.

An dieser Ringöffnung der 1-Alkoxy-carbonyl-triaziridine **4** sind drei Aspekte bemerkenswert: 1) es werden nur die N(1), N(2)- bzw. N(1), N(3)-Bindungen der Triaziridine **4** gespalten, wobei die 1-Alkoxy-carbonyl-azimine **3c** entstehen; 2) die Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung der Triaziridine **6** und **8** sind bei Raumtemperatur praktisch gleich gross, so dass eine Abhängigkeit von der N(2), N(3)-Konfiguration (Alkylsubstituenten zueinander *cis* in **6** und *trans* in **8**) nicht offensichtlich ist; 3) die Ringöffnung von **8** nach **7** verläuft (bei **8a** mindestens zu 80%) unter Erhaltung der *trans*-Anordnung der Isopropylgruppen. Da die so entstehende (2*Z*)-Konfiguration der Azimine **7** jedoch die thermodynamisch stabilere ist [7], ist dies nicht als Hinweis auf einen kinetisch stereospezifischen Charakter der Triaziridin-Ringöffnung zu werten.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick. – Unsere Befunde mit den 1-Alkoxy-carbonyl-triaziridinen **6** und **8** erlauben die folgenden Verallgemeinerungen über ihr Verhalten: 1) Triaziridine **2** (R = Alkyl oder COOR) sind isolierbare, auch thermisch relativ stabile Verbindungen. Diese Stabilität könnte mit ihrer homocyclischen Natur zusammenhängen und dürfte daher bei Triaziridinen mit gleichartigen Substituenten an allen drei N-Atomen noch ausgeprägter sein; 2) die von uns bisher untersuchten 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridine (**4**) öffnen sich thermisch unter Spaltung einer der Bindungen zu N(1). Da dieser Vorgang die Umkehr der photochemischen Bildung der Triaziridine **4** aus den Aziminen **3c** ist, sind die Isomerenpaare **3c/4** Transformatoren von Photo- in Thermoenergie im Ausmass von etwa 100 kJ/mol. Ist die Bevorzugung der Spaltung der Bindung zu N(1) durch den polarisierenden Substituenten (Alkoxy-carbonyl) an N(1) gegeben? 3) die N-Atome in den Triaziridinen **2** sind pyramidal und im Falle von R = Alkyl bis 50° inversionstabil. Diese Tendenz zur Pyramidalität ist offenbar gross genug, um die Konjugation mit der Alkoxy-carbonylgruppe zu überwinden; in diesem Fall wird jedoch das N-Atom mit einer Aktivierungsenergie von etwa 62 kJ/mol invertiert. Es ergibt sich die Frage, wieviele der vier denkbaren Stereoisomeren von Triaziridinen **2** mit drei ungleichen Substituenten beobachtbar sind.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und für die Aufnahme der FI.-MS.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Es gelten die in [7] beschriebenen Angaben und Abkürzungen. Beim $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum diente externes CH_3NO_2 bei 24° ohne $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Zusatz als Standard. Das FI.-MS. wurde auf einem CEC 21-110B-Apparat mit indirektem Einlass in der analytischen Abteilung der Sandoz AG,

¹³⁾ Wir danken Herrn A. Reller, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für die mikrocalorimetrische Messung.

Basel, aufgenommen. Die anal. DC. der Triaziridin-carbonsäure-alkylester **4** wurden mit Kaliumjodoplatinat-Reagenz [23] unter Erwärmen auf 100° während 5–10 Min. entwickelt.

2. Photocyclisierung von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-aziminen (= 2,3-Dialkyl-isotriazen-1-carbonsäure-alkylestern⁵); 3c). – 2.1. *Allgemeines Vorgehen.* Mit Ar durchspülte 10⁻²M Lösungen der Azimine **3c** [7] in Diäthyläther wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (*Hanau TQ 150*) durch eine Kühlwasserschicht zwischen Quarzwänden während 45 Min. pro mmol bei 12° bestrahlt und danach bei 20°/13 Torr eingedampft. Der Rückstand liess sich durch präp. *Lobar-LC.* auftrennen.

2.2. 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentyl)triaziridin-1-carbonsäure-methylester (**6a**). Aus 400 mg (2,36 mmol) 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentyl)-1-methoxycarbonyl-azimin (= 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentyl)isotriazen-1-carbonsäure-methylester⁵); **5a**) [7] wurden nach präp. *Lobar-LC.* (Hexan/Essigester 3:2, 6,5 ml/Min.) 245 mg (61%) **6a** als farbloses Öl erhalten. Versetzen mit 2,4 ml Äther und Kühlen auf –70° ergaben 200 mg (50%) **6a** als feinkörniges Pulver, Smp. 43,5–45°. – UV. (C₂H₅OH): 281 (160). – IR. (KBr): 3010_w, 2990_w, 2950_w, 1760_s (C=O), 1450_w, 1430_m, 1305_w, 1285_m, 1205_w, 1185_w, 1110_w. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃, 23°): 3,96 (br. s, 2 H, H–C(1') und H–C(3')), 3,80 (s, 3 H, CH₃O), 1,68 (*d* × *t*, *J* = 11 und 2,5, 1 H, H_{syn}–C(2')¹¹); 1,64–1,39 (*m*, 4 H, 2 H–C(4') und 2 H–C(5')); 0,82 (*d*, *J* = 11, 1 H, H_{anti}–C(2')¹¹). Beim Abkühlen auf –60° blieb das ¹H-NMR. unverändert. – ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃, –15°): 162,5 (*s*, C=O); 61,5 (*d*, C(1') und C(3')); 54,8 (*qa*, CH₃O); 25,2 (*t*, C(4') und C(5')); 23,6 (*t*, C(2')). – ¹⁵N-NMR. (20 MHz, CDCl₃, Cr(acac)₃-Zusatz, –20°): –260,9 (*s*, N(1)) und –241,5 (*s*, N(2) und N(3)) im Höhenverhältnis von etwa 1:2. – MS.: 169 (1, *M*⁺), 141 (17, *M*⁺ – 28), 82 (12), 68 (38), 67 (61), 59 (100), 55 (72), 54 (23), 53 (19), 43 (18), 42 (83), 41 (46), 40 (17), 39 (44).

C₇H₁₁N₃O₂ (169,19) Ber. C 49,69 H 6,55 N 24,84% Gef. C 49,40 H 6,55 N 24,37%

2.3. 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentyl)triaziridin-1-carbonsäure-äthylester (**6b**). Aus 550 mg (3,0 mmol) 1-Äthoxycarbonyl-2,3-(*cis*-1,3-cyclopentyl)azimin (= 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentyl)isotriazen-1-carbonsäure-äthylester⁵); **5b**) [7] wurden nach präp. *Lobar-LC.* (CH₂Cl₂, 2 ml/Min.) 360 mg (65%) **6b** als schwach gelbes Öl erhalten. Bei einem Versuch, das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei 60–80°/0,01 Torr zu reinigen, fand eine teilweise Isomerisierung zu **5b** statt (¹H-NMR.-Evidenz). Eigenschaften vor der Destillation: UV. (C₂H₅OH): 284 (170). – IR. (Film): 2985_m, 2945_m, 2865_w, 1758_s (C=O), 1463_m, 1440_m, 1390_m, 1368_s, 1298_s, 1250_s, 1202_s, 1187_m, 1158_m, 1113_m, 1095_w, 1045_m, 1022_s. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃, 35°): 4,23 (*qa*, *J* = 7, 2 H, CH₃CH₂O); 3,94 (br. s, 2 H, H–C(1') und H–C(3')); 1,9–1,4 (*m*, 5 H, H_{syn}–C(2')¹¹), 2 H–C(4') und 2 H–C(5')); 1,30 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂O); 0,80 (*d*, *J* = 11, 1 H, H_{anti}–C(2')¹¹). Beim Abkühlen bis –40° blieb das ¹H-NMR.-Spektrum unverändert. – ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃, 23°): 161,9 (*s*, C=O); 63,9 (*t*, CH₃CH₂O); 61,6 (*d*, C(1') und C(3')); 25,3 (*t*, C(4') und C(5')); 23,7 (*t*, C(2')); 14,1 (*qa*, CH₃CH₂O). – MS.: 183 (14, *M*⁺), 156 (11), 155 (7, *M*⁺ – 28), 138 (23), 110 (31), 96 (10), 84 (11), 83 (31), 82 (21), 75 (11), 69 (19), 68 (41), 67 (100), 65 (10), 57 (19), 56 (35), 55 (87), 54 (41), 53 (21), 44 (12), 43 (26), 42 (22), 41 (79), 40 (18), 39 (49).

C₈H₁₃N₃O₂ (183,21) Ber. C 52,45 H 7,15 N 22,94% Gef. C 52,69 H 7,11 N 23,09%

2.4. *trans*-2,3-Diisopropyl-triaziridin-1-carbonsäure-methylester (**8a**). Das Produkt aus 400 mg (2,14 mmol) (2*Z*)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (= (2*Z*)-2,3-Diisopropyl-isotriazen-1-carbonsäure-methylester⁵); **7a**) [7] wurde mit präp. *Lobar-LC.* (Hexan/Essigester 97:3, 2 ml/Min.) in vier Fraktionen aufgetrennt, die jeweils im Kugelrohr destilliert wurden. Die erste Fraktion enthielt 70 mg (18%) **8a** als farbloses Öl, Sdp. 30–40°/0,05 Torr. – UV. (C₆H₁₂): 283 (400). – IR. (Film): 2980_s, 2935_w, 2905_w, 2875_w, 1748_s (C=O), 1680_w, 1466_w, 1453_w, 1437_m, 1383_m, 1368_m, 1326_m, 1309_w, 1245_s, 1200_w, 1170_m, 1123_w, 1060_w, 1018_m. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃, 35°): 3,83 (*s*, 3 H, CH₃O); 2,09 (*sept.*, *J* = 6, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 1,23 (*d*, *J* = 6, 6 H) und 1,17 (*d*, *J* = 6, 6 H, 2 (CH₃)₂CH). – ¹H-NMR. (200 MHz, CD₂Cl₂, –40°): 3,83 (*s*, 3 H, CH₃O); 2,00 (*sept.*, *J* = 6) und 1,99 (*sept.*, *J* = 6, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 1,26 (*d*, *J* = 6, 3 H), 1,23 (*d*, *J* = 6, 3 H); 1,15 (*d*, *J* = 6, 3 H) und 1,14 (*d*, *J* = 6, 3 H, 2 (CH₃)₂CH). – ¹³C-NMR. (20 MHz, C₆D₆, 80°, 50proz. Lösung, Akkumulationsdauer 2,5 Min.): 161,6 (*s*, C=O); 60,7 (*d*, 2 (CH₃)₂CH); 53,5 (*qa*, CH₃O); 20,3 (*qa*) und 19,3 (*qa*, im Höhenverhältnis von 1:1,7, das erste Signal etwas breiter als das zweite, 2 (CH₃)₂CH). Daneben sind auch die Signale von etwa 50% **7a** sichtbar. – ¹³C-NMR. (20 MHz, C₆D₆, –20°, 50proz. Lösung, keine Kristallisation während mindestens 10 Min.): 161,6 (*s*, C=O); 61,3 (*d*) und 60,5 (*d*, im Höhenverhältnis von 1:1, 2 (CH₃)₂CH); 53,5 (*qa*, CH₃O); 21,5 (*qa*), 19,3 (*qa*), 19,2 (*qa*) und 19,1 (*qa*, im Höhenverhältnis von 1:1:1:1,

2 (CH₃)₂CH). – ¹⁵N-NMR. (20 MHz, CDCl₃, Cr(acac)₃-Zusatz, –22°): –227,2 (*s*, N(2) oder N(3)); –224,8 (*s*, N(1)); –213,4 (*s*, N(3) oder N(2)); die drei Signale im Höhenverhältnis 1:1:1. Die Zuordnung erfolgte anhand der ²J(N,H)-Kopplungen, welche zur Aufnahme eines INEPT-Spektrums [24] von N(2) und N(3) benutzt werden konnten: Pulsabstand der INEPT-Sequenz = 0,125 s, entsprechend einer angenommenen ²J(N,H)-Kopplung von 4 Hz. – MS.: 159 (2, M⁺ – 28), 102 (63), 97 (11), 85 (13), 70 (15), 59 (45), 58 (33), 57 (27), 56 (41), 45 (12), 44 (14), 43 (64), 42 (100), 41 (94), 40 (27), 39 (57).

C₈H₁₇N₃O₂ (187,25) Ber. C 51,32 H 9,15 N 22,44% Gef. C 51,50 H 9,24 N 22,21%

Die zweite Fraktion enthielt 20 mg (5 Gew.-%) farbloses, nicht identifiziertes Öl, Sdp. 50°/0,01 Torr.

Die dritte Fraktion bestand aus 40 mg (10 Gew.-%) farblosem, nicht identifiziertem Öl, Sdp. 50°/0,01 Torr. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 4,0–3,2 (*m* mit zwei *s* bei 3,76 und 3,73, 2 CH₃O); 2,90 (*sept.*, *J* = 7); 1,9–1,0 (*m*). Das Verhältnis der drei Signalgruppen war 7:1:19.

Die vierte Fraktion enthielt 30 mg (8%) N-(1-Äthoxyäthyl)carbaminsäure-methylester (**9a**) als farbloses Öl, Sdp. 45°/0,01 Torr. – UV. (C₂H₅OH): 274 (90) S. – IR. (Film): 3325s (N–H), 2980s, 2935w, 2900w, 1712s (C=O), 1530s, 1450m, 1380w, 1355w, 1333w, 1250s, 1160m, 1111s, 1075s, 1053m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,4–4,9 (*m*, 2 H, HN und H–C(1')); nach Zugabe von D₂O und Erwärmen auf 50° → *qa* bei 5,10, *J* = 6, 1 H, H–C(1')); 3,65 (*s*, 3 H, CH₃O); 3,9–3,2 (*m*, 2 H, CH₃CH₂O); 1,35 (*d*, *J* = 6, 3 H, 3 H–C(2')); 1,20 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂O). – MS.: 132 (9, M⁺ – 15), 104 (15); 102 (100); 73 (22), 70 (15), 59 (33), 58 (33), 56 (25), 45 (66).

C₆H₁₃NO₃ (147,18) Ber. C 48,96 H 8,90 N 9,52% Gef. C 48,99 H 8,79 N 9,79%

2.5. trans-2,3-Diisopropyl-triaziridin-1-carbonsäure-äthylester (**8b**). Das Produkt aus 600 mg (3,0 mmol) (2Z)-1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (= (2Z)-2,3-Diisopropyl-isotriazen-1-carbonsäure-äthylester; **7b**) [7] wurde mit präp. Lobar-LC. (Hexan/Essigester 24:1, 2 ml/Min.) in vier Fraktionen aufgetrennt, von denen wegen der Erfahrungen in *Exper. 2.4* nur die erste und die vierte weiter untersucht wurden. Die erste Fraktion enthielt ein schwach gelbliches Öl, dessen Kugelrohrdestillation bei 30–40°/0,05 Torr 123 mg (21%) **8b** als farbloses Öl lieferte. – UV. (C₆H₁₂): 283 (300). – IR. (Film): 2970s, 2930m, 2900w, 2870w, 1750s (C=O), 1672w, 1467m, 1455m, 1381m, 1367m, 1322w, 1309w, 1240s, 1192m, 1177m, 1123m, 1095w, 1056w, 1030s. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃, 35°): 4,30 (*AB* × *qa*) und 4,24 (*AB* × *qa*, *J* = –11) und 7, je 1 H, CH₃CH₂O); 2,12 (*sept.*, *J* = 6, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 1,5–1,0 (*m*, 15 H, 2 (CH₃)₂CH und CH₃CH₂O). – ¹H-NMR. (200 MHz, CD₂Cl₂, –40°): 4,45–4,10 (*m*, 2 H, CH₃CH₂O); 2,02 (*sept.*, *J* = 6) und 2,00 (*sept.*, *J* = 6, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 1,32 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂O); 1,27 (*d*, *J* = 6, 3 H), 1,24 (*d*, *J* = 6, 3 H) und 1,15 (*d*, *J* = 6, 6 H, 2 (CH₃)₂CH). – ¹³C-NMR. (20 MHz, C₆D₆, 80°, 50proz. Lösung, Akkumulationsdauer 4 Min.): 161,2 (*s*, C=O); 63,0 (*t*, CH₃CH₂O); 60,6 (*d*, 2 (CH₃)₂CH); 20,3 (*qa*) und 19,4 (*qa*, im Höhenverhältnis von 1:1,5, das erste Signal etwas breiter als das zweite, 2 (CH₃)₂CH); 14,0 (*qa*, CH₃CH₂O). Daneben waren auch die Signale von 17% **7b** sichtbar. – ¹³C-NMR. (20 MHz, C₆D₆, –20°, 50proz. Lösung, keine Kristallisation während mindestens 10 Min.): 161,1 (*s*, C=O); 63,1 (*t*, CH₃CH₂O); 61,3 (*d*) und 60,3 (*d*, im Höhenverhältnis von 1:1, 2 (CH₃)₂CH); 21,6 (*qa*), 19,5 (*qa*), 19,2 (*qa*) und 19,1 (*qa*, im Höhenverhältnis von 1:1:1:1, 2 (CH₃)₂CH); 13,9 (*qa*, CH₃CH₂O). – MS.: 173 (1, M⁺ – 28), 73 (15), 59 (10), 58 (26), 45 (29), 44 (22), 43 (100), 42 (33), 41 (41), 39 (10). – FI.-MS.: (Einlasstemp. 60°): 201 (100, M⁺), 188 (18), 146 (12), 112 (20).

C₉H₁₉N₃O₂ (201,27) Ber. C 53,71 H 9,52 N 20,88% Gef. C 53,66 H 9,29 N 20,79%

Die vierte Fraktion bestand aus einem farblosen Öl, dessen Kugelrohrdestillation bei 45°/0,01 Torr 40 mg (7%) N-(1-Äthoxyäthyl)carbaminsäure-äthylester (**9b**) als farbloses Öl lieferte, das nach IR. (Film) identisch mit dem Produkt aus *Exper. 3* war.

3. Photolyse von Azidoameisensäure-äthylester (**II**) in Gegenwart von (E)-1,1'-Dimethylazöathan (**10**). – Wie im *Exper. 2* wurde eine Lösung von 1,15 g (10 mmol) **11** und 12,0 g (105 mmol) **10** in 300 ml Diäthyläther bestrahlt, bis die Gasentwicklung beendet war (60 Min.). Durch Destillation des Rohproduktes bei 20°/13 Torr liessen sich 7,0 g (58%) **10** zurückgewinnen. Präp. Lobar-LC. (wie in *Exper. 2.4*) des Destillationsrückstandes und Kugelrohrdestillation der Hauptfraktion bei 50°/0,01 Torr ergaben 710 mg (43%) N-(1-Äthoxyäthyl)carbaminsäure-äthylester (**9b**) als farbloses Öl. – UV. (C₂H₅OH): 275 (100) S. – IR. (Film): 3320s (N–H), 2980s, 2935w, 2900w, 1727m, 1703s (C=O), 1530s,

1480w, 1445w, 1378m, 1330m, 1245s, 1155w, 1110m, 1072m, 1050m. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 5,4–4,8 (m, 2 H, HN und H–C(1'), nach Zugabe von D_2O und Erwärmen auf $50^\circ \rightarrow qa$ bei 5,12, $J=6$, 1 H, H–C(1')); 4,10 (qa, $J=7$, 2 H) und 3,85–3,15 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,35 (d, $J=6$, 3 H, 3 H–C(2')); 1,26 (t, $J=7$, 3 H) und 1,19 (t, $J=7$, 3 H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). – MS.: 146 (6, $M^+ - 15$), 116 (39), 73 (78), 44 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (161,17) Ber. C 52,16 H 9,38 N 8,69% Gef. C 51,94 H 9,61 N 8,90%

4. Thermische Ringöffnung der 2,3-Dialkyl-triaziridin-1-carbonsäure-alkylester (4). – 4.1. Geschwindigkeit der Ringöffnung von **6a** zu **5a** bei RT. in CDCl_3 . Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Lösung von 40 mg **6a** in 1 ml CDCl_3 wurden in bestimmten Zeitabständen bei $295(\pm 1)$ K gemessen, wobei man die relativen Höhen des CH_3O -Signals von **6a** und des entsprechenden Signals von **5a** bestimmte. Anhand von 10 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung liess sich die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung **6a** \rightarrow **5a** zu $2,5(\pm 0,1) \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ berechnen. Nach 336 Std. (noch 5% **6a** vorhanden) wurde die Reaktionslösung vollständig eingedampft und der Rückstand nach Trocknen bei RT./ 4×10^{-4} Torr durch präp. Lobar-LC. (Hexan/Essigester/Methanol 6:4:3, 6 ml/Min.) gereinigt. Kristallisation aus Äther ergab 37,0 mg (92,5%) **5a**, Smp. $81,7\text{--}83,3^\circ$ (J : 80–82°), nach IR. und $^1\text{H-NMR}$. identisch mit authentischem **5a** [7]. Die Enthalpiedifferenz zwischen **6a** und **5a** wurde in einem Perkin-Elmer-DSC-2B zu $\Delta H_0 = 100(\pm 4)$ kJ/mol bestimmt¹³).

4.2. Geschwindigkeit der Ringöffnung von **6b** zu **5b** bei RT. in CDCl_3 . Von einer Lösung von 30 mg **6b** in 1 ml CDCl_3 wurden in bestimmten Zeitabständen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei $295(\pm 1)$ K gemessen; man bestimmte die relativen Intensitäten des Signals für H–C(1') und H–C(3') von **6b** und der entsprechenden zwei Signale von **5b**. Im Verlauf der Reaktion waren keine anderen Signale als diejenigen von **6b** und **5b** sichtbar; die Signale von **5b** waren mit denen von authentischem **5b** [7] identisch. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung **6b** \rightarrow **5b** wurde anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung zu $2,1(\pm 0,1) \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ berechnet.

4.3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Ringöffnung von **6b** zu **5b** in C_6D_6 . Analog zum Vorgehen in Exper. 4.2 wurden 0,5 M Lösungen von **6b** in C_6D_6 bei verschiedenen Temp. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Umwandlung betragen bei 295 K $1,3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, bei 315 K $12,5 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, bei 325 K $42,6 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ und bei 334 K $134 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. Daraus wurde eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von $100(\pm 4)$ kJ/mol berechnet.

4.4. Geschwindigkeit der Ringöffnung von **8a** zu **7a** bei RT. in CDCl_3 . Eine Lösung von 30 mg **8a** in 1 ml CDCl_3 wurde im NMR.-Röhrchen bei $295(\pm 1)$ K nach bestimmten Zeiten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gemessen, wobei die relativen Höhen des CH_3O -Signals von **8a** und desjenigen von **7a** bestimmt wurden. Nach 168 Std. bestand das Produkt gemäss $^1\text{H-NMR}$. aus einem (23:77)-Gemisch von **8a** und **7a**, dessen Signale mit denjenigen von authentischem **7a** [7] identisch waren. Ausserdem traten noch Signale von nicht identifizierten Nebenprodukten auf: 4,80 (sept., $J=6$, sehr schwach); 2,2–1,8 (m, mittelstark); 1,6–1,1 (m, schwache Signale). Das Produkt, nach dem Verschwinden von **8a**, bestand zu 80% aus **7a**. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung **8a** \rightarrow **7a** wurde anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung zu $2,3(\pm 0,1) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ berechnet.

4.5. Ringöffnung von **8b** bei 85° in C_6D_6 . Eine Lösung von 100 mg (0,5 mmol) **8b** in 2,0 ml C_6D_6 wurde auf $85(\pm 3)^\circ$ erhitzt und mittels anal. DC. und $^1\text{H-NMR}$. qualitativ verfolgt. Dabei nahm **8b** ab und **7b** zu. Ausserdem entstanden noch andere Produkte, von deren $^1\text{H-NMR}$ -Signalen insbesondere ein breites s bei 6,25 und ein gleich intensives sept. ($J=7$) bei 2,90 und zwei jeweils 3mal so intensive s bei 1,97 und 1,63 ppm auffällig waren. Nach 30 Min. war kein **8b** mehr vorhanden. Trennung mittels präp. Lobar-LC. (Hexan/Essigester 9:1, 2 ml/Min.) lieferte 41 mg (41%) **7b**, nach IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) identisch mit dem von authentischem **7b** [7].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 1197.
- [2] Y. Kim, J. N. Gilje & K. Seff, J. Am. Chem. Soc. 99, 7057 (1977).
- [3] Y. Tamura, N. Tsujimoto, M. Ikeda & K. Tomita, Abstr. Third Intern. Congress Heterocycl. Chem., Tohoku University, Sendai, Japan 1971, S.252.
- [4] H. Hilpert, L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 64, 3095 (1981).

- [5] *L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 816 (1977); *C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *ibid.* **60**, 831 (1977); *R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *ibid.* **62**, 1202 (1979); *L. Hoesch*, *ibid.* **64**, 38 (1981).
- [6] *C. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1219 (1981).
- [7] *C. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 217 (1982).
- [8] *J. S. Splitter & M. Calvin*, *J. Org. Chem.* **30**, 3427 (1965).
- [9] *F. D. Greene & S. S. Hecht*, *J. Org. Chem.* **35**, 2482 (1970).
- [10] German Patent 1,189,062 (Cl C 07c vom 18. März 1965), zitiert nach *Chem. Abstr.* **62**, 16071d (1965).
- [11] *W. Bähr & H. Theobald*, «Organische Stereochemie, Begriffe und Definitionen», Springer-Verlag, Berlin–New York 1973, S.45; *P. Finocchiaro, W. D. Hounshell & K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4952 (1976).
- [12] *Ph. Floersheim, K. Wirth, M. Huber, D. Pazis, H. Haegi, F. Siegerist & A. S. Dreiding*, unveröffentlichte Resultate.
- [13] *H. Günther*, «NMR-Spektroskopie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S.248.
- [14] *J. M. Lehn*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970); *J. B. Lambert*, *Topics Stereochem.* **6**, 19 (1971).
- [15] *F. A. L. Anet & J. M. Osyany*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 352 (1967).
- [16] *L. Hoesch, N. Egger & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 795 (1978).
- [17] *H. Hilpert, R. Prewo, J. H. Bieri, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, in Vorbereitung.
- [18] *W. W. Simons* (ed.), 'The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra', Stadler-Heyden, Philadelphia–London 1978.
- [19] *H. Hilpert, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, unveröffentlicht.
- [20] *A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann & R. Ohme*, *Chem. Ber.* **100**, 1778 (1967).
- [21] *J. Swigert & K. G. Taylor*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7337 (1971).
- [22] *M. L. Heyman & J. P. Snyder*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2859.
- [23] *E. Stahl*, «Dünnschichtchromatographie», 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1967, S.837.
- [24] *G. A. Morris & R. Freeman*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 760 (1979); *G. A. Morris*, *ibid.* **102**, 428 (1980).

Erratum

Helv. Chim. Acta **65**, 1965 (1982), publication No. 193 by *Hanspeter Rolli, Immanuel F. Lüscher, Conrad H. Schneider, Claudio Toniolo* and *Gian Maria Bonora*: on page 1967, line 9 from the top should be corrected as follows: 'Determination of free amino groups in the isolated conjugate by the 2, 4, 6-trinitrobenzenesulfonate (TNBS) method [6] confirmed that **4** does not contain unsubstituted amino groups. According to *Table 1*, the other conjugates, however, contain several per cent of unsubstituted amino groups'.