

## 221. Triaziridine

6. Mitteilung<sup>1)</sup>Substituententransformationen an Triaziridinen<sup>2)</sup>von Hans Hilpert, Lienhard Hoesch<sup>3)</sup> und André S. Dreiding\*

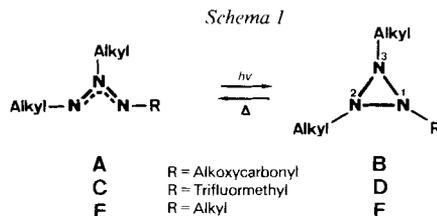
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(27.X.86)

## Substituent Transformations on Triaziridines

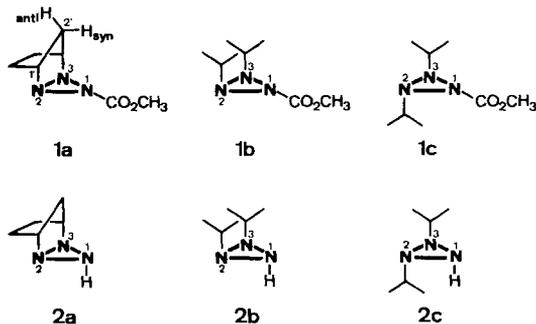
Several novel triaziridines were prepared by substituent transformations starting from the known dialkyl-triaziridine-carboxylates **1a–c**, with the aim to study the influence of the substitution pattern on the properties of the triaziridine ring. The dialkyl-triaziridines **2a–c** were obtained by (*t*-BuO<sup>−</sup>)-mediated demethylation and decarboxylation and the dialkyl-triaziridine-methanols **4a–c** by LiAlH<sub>4</sub> reduction. Further reduction of the tosylates of **4a, b** with LiAlH<sub>4</sub> gave the methyl-dialkyl-triaziridines **3a, b**. The dialkyl-triaziridines **2a, c** could not be *N*-methylated directly with CH<sub>3</sub>I, but the anions **10a, c**, obtained from **2a, c** with CH<sub>3</sub>Li, yielded **3a, c**. *N*-Methylation of **2a** with (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> did not afford **3a** but rather the methyl-triaziridinium salt **11**. The dialkyl-triaziridine **2c** has p*K*<sub>a</sub> > 14, its protonated species < 2. A concept that the electron pairs on the triaziridine N-atoms are more strongly localized than on amine N-atoms explains *a*) that the dialkyl-triaziridine **2c** is hardly basic, *b*) that the LiAlH<sub>4</sub> reductions of the esters **1** stop at the stage of the methanols **4**, and *c*) that the methanols **4a, b** do not cleave like aminomethanols.

**1. Einleitung.** – Substituierte Triaziridine sind bisher nur in Form der Alkoxy-carbonyl-dialkyl- **B** [2] [3] und der Trifluormethyl-dialkyl-Derivate **D** [4] bekannt. Beide Typen sind durch photolytischen Ringschluss aus den Aziminen **A** bzw. **C** hergestellt worden (*Schema 1*). In beiden Fällen führte die Thermolyse durch Spalten der N(1),N(2)- oder N(1),N(3)-Bindung zu den Aziminen **A** bzw. **C** zurück; die Aktivierungsenergien dieser Ringöffnung waren 100 bzw. 125 kJ/mol [2] [4]. Es ist noch nicht bekannt, ob der elektronegative Substituent R in **A–D** bei diesen beiden Reaktionen eine wesentliche Rolle spielt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung: [1].<sup>2)</sup> Vorgetragen von H.H. an der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 10. Oktober 1986 in Bern.<sup>3)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Zollikerstrasse 107, CH-8008 Zürich.<sup>4)</sup> Unsere Versuche, Dialkyl- und Diphenyl-phthalimido-azimine photolytisch in Triaziridine umzuwandeln [5], waren erfolglos.

Um dieser Frage nachzugehen, aber auch um andere Eigenschaften, so z. B. die Stabilität der pyramidalen Konfiguration der N-Atome von Triaziridinen ohne einen polarisierenden Substituenten kennenzulernen, haben wir Versuche unternommen, die Alkoxy-carbonyl-Gruppe in **B** zu entfernen oder in andere Gruppen umzuwandeln. Von besonderem Interesse erschien uns die Herstellung von Trialkyl-triaziridinen **F**, da bei ähnlicher Apolarität aller drei Substituenten die typischen Eigenschaften des gesättigten  $N_3$ -Ringes eher unverzerrt zutage treten sollten. Was die Möglichkeiten der Substituententransformation anbetrifft, war noch nicht bekannt, ob der zweifellos gespannte Triaziridin-Ring in **B** – etwa *via* Ringöffnung – in ähnlicher Weise als funktionelle Gruppe reagieren würde wie andere  $N_3$ -Substituenten an C-Gerüsten, oder ob der gesättigte  $N_3$ -Homocyclus gegenüber gewissen Reaktionen resistent sein würde.

**2. Dialkyl-triaziridine 2.** – Zur Entfernung der  $COOCH_3$ -Gruppe in den Verbindungen **1a–c** durch Demethylierung und Decarboxylierung kommen nur milde Bedingungen in Frage, denn der Triaziridin-Ring von **1a–c** öffnet sich schon (langsam) bei RT. [2] [3]. Da *tert*-Butoxy-Ionen bekannterweise auch bei RT. Methyl ester rasch demethylieren [6], haben wir **1a–c**<sup>5)</sup> mit *t*-BuOK in DMSO behandelt und tatsächlich bereits nach 15 min bei 16° eine vollständige Abspaltung der  $COOCH_3$ -Gruppe beobachtet. Nach Zugabe von  $H_2O$  liessen sich die dabei gebildeten Dialkyl-triaziridine **2a–c**<sup>6)</sup> mit  $CH_2Cl_2$  extrahieren (45–76%), und zwar bemerkenswerterweise in grösseren Mengen nach Ansäuern des wässrigen Milieus als davor.



Dass die beabsichtigte Substituentenabspaltung unter Ausbildung von **2a–c** tatsächlich stattgefunden hat, folgt aus den IR-Banden bei  $3250\text{--}3170\text{ cm}^{-1}$  (NH; vgl.  $3225\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  für 2,2,3,3-Tetraalkylaziridine [7]) und den  $^1H$ -NMR-Signalen bei 3,5–2,3 ppm (NH). Dass dabei der Triaziridin-Ring erhalten blieb, zeigen die  $^{15}N$ -NMR-Signale bei –236 bis –285 ppm, ein für Triaziridine typischer Bereich [8]<sup>6)</sup>. Auch die Abwesenheit einer UV-Absorption oberhalb 200 nm spricht für den intakt gebliebenen Triaziridin-Ring<sup>6)</sup>. Ferner führte die Behandlung von **2c** mit  $ClCOOCH_3$  in Pyridin wieder zum Ester **1c**, wie wir in einer anderen Arbeit berichten werden [10].

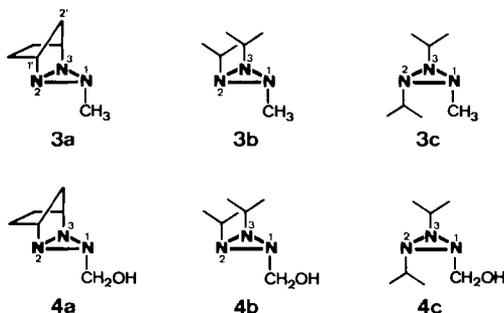
Betreffend Basizität verhalten sich Triaziridine bemerkenswerterweise nicht wie Amine, wie wir durch Titration von **2c** zeigen konnten: Titration mit  $HClO_4$  in  $H_2O$  zeigte keinen Potentialsprung; auch in  $H_2O$ -freiem  $CH_3CN$  war bei einem Verbrauch von 1

<sup>5)</sup> Die im Text und in den Formeln angegebenen Atomnumerierungen entsprechen der besseren Vergleichbarkeit wegen derjenigen von **1**. Für systematische Numerierungen, s. Namen im *Exper. Teil*.

<sup>6)</sup> Als alternative, isomere  $N_3$ -Strukturen mit drei Substituenten kämen Azimine  $RN=N-NR$  und Triazene  $R_2N-N=NR$  in Frage. Für beide wäre mindestens ein  $^{15}N$ -NMR-Signal oberhalb –150 ppm [8] [9] und eine UV-Absorption oberhalb 230 nm mit  $\epsilon > 6000$  [9] zu erwarten.

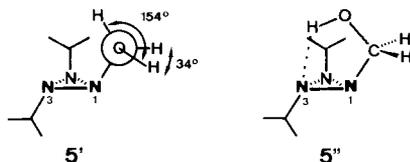
Äquiv. Säure nur ein äusserst schwach ausgeprägter Sprung zu beobachten<sup>7)</sup>. Der  $pK_a$  der konjugaten Säure von **2c** muss also unter 2 liegen. Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem  $pK_a$  von Aziridin (*ca.* 8) [11] und den  $pK_a$  eines 3,3-Dialkyl- und eines 1,3,3-Trialkyldiaziridins (*ca.* 4,6 bzw. *ca.* 6,4) [12]. Offenbar nimmt die Basizität des basischen Zentrums in N-haltigen, gesättigten Dreiringen mit der Anzahl N-Nachbarn ab. Um die Acidität des gesättigten N<sub>3</sub>-Homocyclus mit einem daranhaftenden H-Atom zu prüfen, wurde **2c** auch mit Bu<sub>4</sub>NOH in Pyridin titriert<sup>7)</sup>: Der fehlende Potentialsprung lässt schliessen, dass der  $pK_a$  über 14 liegt.

**3. Dialkyl-triaziridin-methanole 4.** – Zur Herstellung der Methyl-Derivate **3a–c**<sup>5)</sup> bot sich die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **1a–c** an, was einer für Carbamate wohlbekannten [13] Reaktion entsprechen würde. Mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> entstanden aber lediglich die Methanole **4a–c**<sup>5)</sup> (59–68%) neben geringeren Mengen der Dialkyl-triaziridine **2a–c** (8, 2 bzw. 24%).



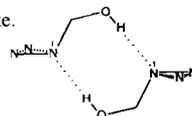
Dass die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion tatsächlich zu **4a–c** geführt hat, ergibt sich aus den IR-Absorptionen der freien OH-Gruppen bei *ca.* 3600 cm<sup>-1</sup> und aus den NMR-Signalen für die CH<sub>2</sub>OH-Gruppen. Die letzteren erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4a** und **b** als A<sub>2</sub>X-System bei 4,0 und 3,0 ppm und von **4c** als ABX-System bei 4,55, 4,39 und 5,97 ppm sowie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4a–c** jeweils als t bei 84–75 ppm. Die <sup>15</sup>N-NMR-Signale bei –223 bis –263 ppm und die nur schwachen UV-Absorptionen bestätigen wiederum den ungeöffneten Triaziridin-Ring in **4a–c**<sup>6)</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der drei CH<sub>2</sub>OH-Protonen von **4c** mit ihren zwei recht unterschiedlichen vicinalen Kopplungen (<sup>3</sup>J = 10 und 6) zwischen CH und OH suggerieren eine Behinderung der Rotation um die C,O-Bindung bei –24°; eine Konformation um diese Bindung ist stark bevorzugt, und zwar – nach einer auf <sup>3</sup>J(HC,OH) angepassten Karplus-Gleichung [14] – diejenige mit den (H–O–C–H)-Torsionswinkeln von etwa 154 und 34° (s. **5'**). Diese Torsionswinkel entsprechen etwa dem Befund einer Röntgenstrukturanalyse, wonach **4c** als Dimeres<sup>8)</sup> mit den Torsionswinkeln 167 und 46° vorliegt. Wir



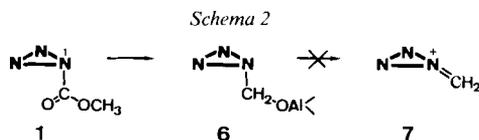
<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Dr. R. Kübler, Ciba Geigy AG, Basel, für diese Titrationsresultate.

<sup>8)</sup> Im Kristall weisen zwei H-Brücken wechselseitig vom O-Atom eines Moleküls zum N(1) des anderen, so dass ein achtgliedriger Ring entsteht [15].

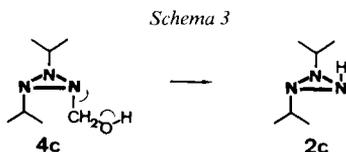


nehmen an, dass in der relativ konzentrierten (0,67M)  $^1\text{H-NMR}$ -Lösung ein solches Dimeres stark überwiegt. Das IR-Spektrum einer mässig verdünnten Lösung von **4c** in  $\text{CCl}_4$  (0,02M) zeigt die (O–H)-Streckschwingungen bei 3603 (stark; freies OH), 3445 (sh; intramolekular mit N(3) assoziiertes OH) und  $3256\text{ cm}^{-1}$  (br.; intermolekular assoziiertes OH). Verdünnen der IR-Lösung (0,001M **4c**) bringt die Bande bei  $3256\text{ cm}^{-1}$  zum Verschwinden, während die Absorptionen bei 3603 und  $3445\text{ cm}^{-1}$  als scharfe Banden im Intensitätsverhältnis von ca. 9:1 bleiben. Der grosse Abstand dieser Banden ( $\Delta\tilde{\nu} = 158\text{ cm}^{-1}$ ) impliziert eine starke intramolekulare H-Brücke [16] und ist mit denjenigen für *trans*-1-Alkyl-aziridin-2-methanole vergleichbar ( $\Delta\tilde{\nu} = 175\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  [17]). Diese H-Brücke bedingt eine Konformation mit ekliptischer Lage der (O–H)- und (N(1)–C)-Bindungen (s. 5"). In einer solchen Konformation sind die zwei (H–O–C–H)-Torsionswinkel dann allerdings gleich gross (ca.  $\pm 120^\circ$ ), so dass die  $^1\text{H-NMR}$ -Beobachtung (Torsionswinkel von  $154$  und  $34^\circ$ ) nicht auf diese intramolekulare H-Brücke zurückgeführt werden kann und somit der oben erwähnten doppelten intermolekularen H-Brücke zugeschrieben werden muss.

Die folgenden zwei, teilweise schon für *N*-Acylaziridine in Betracht gezogenen [18] Faktoren könnten dafür verantwortlich sein, dass die  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von **1a–c** nur bis zur Stufe der Methanole **4a–c** verläuft, statt – wie in gewöhnlichen Carbamaten – über ein Immonium-Ion **7** bis zu den  $\text{CH}_3$ -Derivaten **3a–c** vorzudringen: *a*) die Raschheit des Hydrid-Angriffs an die N(1)-Carbonylgruppe (im Fall von **1**  $\rightarrow$  **6** zweimal) wegen geringer Delokalisierung der freien Elektronen von N(1) und wegen kleiner sterischer Behinderung durch die in einem Dreiring zusammengepressten Liganden an N(1) (Schema 2); *b*) der Widerstand gegen die Abspaltung von  $>\text{AlO}^-$  aus dem Zwischenprodukt **6** wegen der erwähnten geringen Delokalisierung (s. *a*) und wegen der Winkelspannung im Übergangszustand zum Immonium-Ion **7**. Die Reduktion bleibt also auf der Stufe von **6** stehen, so dass bei der Aufarbeitung die Methanole **4a–c** anfallen.

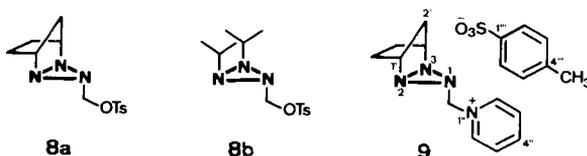


Erfahrungsgemäss zerfallen Halbaminale, wie sie z. B. bei der Reduktion von Amidin mit 1 Äquiv. Hydrid auftreten, unter hydrolytischen Bedingungen in die Amin- und Aldehyd-Komponenten [18]. Es ist also bemerkenswert, dass die Halbaminale **4a** und **b** sogar Aufarbeitung, Chromatographie und Destillation überlebten. Nur **4c** erwies sich als instabil; in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung zeigte sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $33^\circ$  schon nach ca. 5 min die Bildung von **2c** und von Formaldehyd (Schema 3). Dieser Stabilitätsunterschied könnte darauf zurückzuführen sein, dass **4a** und **b** 2,3-*cis*-, **4c** jedoch 2,3-*trans*-konfiguriert ist (vgl. Kap. 6 und [19]). Die für die Abspaltung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe notwendige



Protonierung an N(1) wird nämlich in **4c** durch nur eine Alkyl-Gruppe behindert, in **4a** und **b** aber durch deren zwei; ausserdem könnte die CH<sub>2</sub>OH-Abspaltung bei **4c** durch eine bei **4a** und **b** nicht zu erwartende Entspannung im Übergangszustand begünstigt sein.

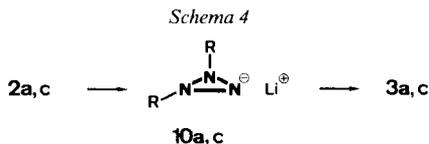
**4. Dialkyl-methyl-triaziridine 3 aus Dialkyl-triaziridin-methanolen 4.** – Die Zugänglichkeit und Haltbarkeit der Methanole **4a** und **b** legte die Möglichkeit nahe, sie über die Tosylate mit Hydrid zu den 1-Methyl-Derivaten **3a** bzw. **b** zu reduzieren. Behandlung von **4a** mit Tosyl-chlorid in Pyridin führte aber nicht zum Tosylat **8a**, sondern zum Pyridinium-Salz **9** (53%), das durch nucleophilen Angriff von Pyridin am zunächst gebildeten Tosylat **8a** entstanden sein dürfte. Wurde Pyridin durch die sterisch stärker gehinderte und auch stärkere Base Et<sub>3</sub>N ersetzt, so blieb die Reaktion von **4a** und **b** auf der Stufe der gewünschten Tosylate **8a** bzw. **b** stehen.



Dass die Tosylierung von **4** einerseits zum Pyridinium-Salz **9** und andererseits zum Tosylat **8** geführt hat, ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen im Bereich der aromatischen Protonen, nämlich für **9** sowohl ein AA'BB'X- (Pyridino) als auch ein AA'BB'- (Tosyl) und für **8a** nur ein AA'BB'-System (Tosyl), sowie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen für die CH<sub>2</sub>N- (in **9**) und CH<sub>2</sub>O-Gruppe (in **8a**) bei 5,50 bzw. 4,35 ppm. Ferner zeigten sowohl **9** als auch **8a** nur ein <sup>1</sup>H-NMR-Signal für H-C(1')/H-C(3'), nämlich bei 3,76 bzw. bei 3,52 ppm, womit die molekulare Symmetrie zum Ausdruck kommt. Für **8b** liegen keine Spektraldaten vor.

Die Tosylate **8a** und **b** liessen sich als Rohprodukte mit LiAlH<sub>4</sub> zu den Methyl-Derivaten **3a** (55%) und **b** (10%) reduzieren (Spektraldaten in Kap. 5). Das frisch hergestellte, weniger stabile **4c** ergab nach der gleichen Behandlung kein Methyl-Derivat **3c**, sondern lediglich (nicht ganz unerwartet, s. Kap. 3) das Produkt **2c** (49%) der CH<sub>2</sub>OH-Abspaltung.

**5. Methylierung der Dialkyl-triaziridine 2.** – Die Dialkyl-triaziridine **2a** und **c** zeigten bei RT. auch nach 8 d keine Neigung zur Reaktion mit CH<sub>3</sub>I. Wir haben deshalb **2a** und **c** bei 0° mit CH<sub>3</sub>Li deprotoniert und die dabei entstandenen Triaziridid-Anionen **10a** bzw. **c** bei 0° mit CH<sub>3</sub>I methyliert (Schema 4). Dadurch wurde nicht nur das in Kap. 4

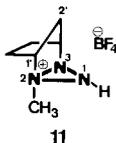


beschriebene **3a** (25%), sondern neu auch **3c** (82%) erhalten. Unter gleichen Bedingungen entstand aus **2b** nur ein methyliertes Triazen, wahrscheinlich weil eine Ringöffnung<sup>9)</sup> des Triaziridid-Anions rascher abläuft als seine Methylierung. Diese Hypothese ist dadurch gestützt, dass sich aus dem Triazirid-Anion **10c** nach 1¼ h Stehen bei RT. in Abwesenheit von CH<sub>3</sub>I ein nichtmethyliertes Triazen bildete.

<sup>9)</sup> Ringöffnungen von Triaziridinen werden noch näher untersucht [9]. Im Fall von **3b** und **c** könnten sie thermisch zu den noch unbekanntenen Trialkyl-aziminen **E** führen.

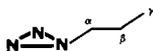
Die spektroskopischen Eigenschaften belegen die Gegenwart des  $\text{CH}_3$ -Substituenten in **3a–c** durch die  $\text{CH}_3\text{N}$ -Signale im  $^1\text{H-NMR}$  bei 2,74–2,34 und im  $^{13}\text{C-NMR}$  bei 50–39 ppm. Die  $^{15}\text{N-NMR}$ -Signale im Bereich von –223 bis –276 ppm (2 für **3a** und **b**, 3 für **3c**, s. *Exper. Teil*) und die nur schwachen UV-Absorptionen bestätigen auch für **3a–c** den ungeöffneten Triaziridin-Ring<sup>6</sup>.

Mit dem *Meerwein*-Salz  $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$  (RT., 20 h) konnte der Triaziridin-Ring von **2a** direkt methyliert werden. Der Angriff fand aber nicht am (protonierten) N(1), sondern am (alkylierten) N(2) unter Bildung des 2,3-Dialkyl-2-methyl-triaziridinium-tetrafluoroborats (**11**, 81 %) statt.



Die Struktur von **11** folgt aus der NH-Absorption im IR bei  $3260\text{ cm}^{-1}$  und im  $^1\text{H-NMR}$  bei 5,60 ppm, aus dem  $\text{CH}_3\text{N}$ -Signal im  $^1\text{H-NMR}$  bei 3,52 ppm und demjenigen im  $^{13}\text{C-NMR}$  bei 44,0 ppm. Die 2  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für  $\text{H-C}(1')$  und  $\text{H-C}(3')$  bei 4,75 und 4,18 ppm, die 5  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale für die Ring-C-Atome und die 3  $^{15}\text{N-NMR}$ -Signale bringen die molekulare Asymmetrie zum Ausdruck. Auch hier zeigen die  $^{15}\text{N-NMR}$ -Signale bei –278 bis –224 ppm und die nur schwache UV-Absorption, dass der Triaziridin-Ring nicht geöffnet worden ist<sup>6</sup>.

**6. Überblick über die Eigenschaften von Triaziridinen.** – Bei Umwandlungen an Substituenten von Triaziridinen bleibt der Triaziridin-Ring erhalten, falls der Angriff des Reagens am funktionalisierten  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Atom des Substituenten (s. **12**) erfolgt, wie



12

bei der Hydrid-Addition an  $\text{C}(\alpha)=\text{O}$  (**1**→**4**), bei der Hydrid- sowie Pyridin-Substitution an  $\text{C}(\alpha)\text{H}_2\text{OTs}$  (**8**→**3** sowie **8**→**9**), bei der Tosylierung an  $\text{CH}_2\text{O}(\beta)\text{-H}$  (**4**→**8**) und bei der Demethylierung an  $\text{COOC}(\gamma)\text{H}_3$  (erster Schritt von **1**→**2**). Auch bei gewissen Reaktionen an den Ring-Atomen selbst bleibt der Triaziridin-Ring erhalten. Dazu gehören Additionen wie Methylierung am alkylierten sowie am deprotonierten N-Atom (**2**→**11** sowie **10**→**3**), Protonierung (s. [19]) und Acylierung (s. *Kap. 2* und [10]), aber auch Abspaltungen wie Deprotonierung (**2**→**10**) und Decarboxylierung (zweiter Schritt von **1**→**2**).

Ringöffnungen des (gesättigten)  $\text{N}_3$ -Homocyclus führen zu (ungesättigten) Aziminen [2] [4]. Es ist möglich, dass elektronegative Substituenten wie  $\text{COOAlkyl}$  dafür verantwortlich sind, dass die Ringöffnung rein thermisch relativ leicht eintritt. Die eher elektro-neutral substituierten Dialkyl-, Trialkyl- und Dialkyl-hydroxymethyl-triaziridine **2**, **3** bzw. **4** erwiesen sich nämlich thermisch gegenüber Ringöffnung als beständiger<sup>9</sup>). Die durch Deprotonierung aus disubstituierten Triaziridinen zugänglichen Triaziridid-Anionen wandeln sich langsam in Triazene um<sup>9</sup>).

Sehr charakteristisch für den gesättigten  $\text{N}_3$ -Homocyclus sind die Eigenschaften, welche auf starke Lokalisierungstendenz der freien Elektronenpaare an den N-Atomen zurückgeführt werden können. Es sind dies die geringe Basizität (**2c**), die Blockierung der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des  $\text{COOCH}_3$ -Substituenten auf der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Stufe (**1**→**4**) und die Stabilität des  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Substituenten gegenüber spontaner Abspaltung (**4** (ausser **4c**)→**2**).

Die meisten der in dieser Arbeit angegebenen relativen Konfigurationen an den N-Atomen der neuen Triaziridin-Derivate **2a-c**, **3a-c** und **4a-c** ergeben sich aus den entsprechenden bekannten Konfigurationen der Ausgangsmaterialien **1a-c** [2] [3] und der Annahme, dass die Bedingungen unserer Substituententransformationen keine pyramidalen N-Inversionen im gesättigten N<sub>3</sub>-Homocyclus ermöglicht haben. Die unabhängigen spektroskopischen Argumente für die Richtigkeit der Konfigurationszuordnung von **2a-c**, **3a-c** und **4a-c** sollen später (zusammen mit einem anderen stereochemischen Effekt) diskutiert werden [19] (vgl. [8]).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** – S. [20]. Ausserdem: Niederdruck-Chromatographie: präp. Lobar-A-Fertigsäulen, Flussgeschwindigkeit 9 ml/min, sofern nicht anders vermerkt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8a** und **9**: Analyse 1. Ordnung; die als 'ber'. angegebenen  $\delta$ -Werte sind mit der Inkrementmethode nach [21] berechnet worden. <sup>15</sup>N-NMR-Spektren: bei 20,3 oder 40,6 MHz; externes CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei 24° ohne Cr(acac)<sub>3</sub>-Zusatz als Standard; Intensitätsangaben aus breitband-entkoppelten Spektren, welche unter Zugabe von Cr(acac)<sub>3</sub> (< 0,1 mol/l) gemessen wurden; zur Ausschaltung von Overhauser-Effekten diente die 'invers-gated'-Methode, d. h., der Entkoppler wurde während der 3–5fachen Aquisitionszeit ausgeschaltet; Spektren ohne Intensitätsangabe der Signale wurden nach der INEPT-Methode [22] für gekoppelte Signale aufgenommen. CI-MS: mit Isobutan. Die MS sind nur gegeben, wenn M<sup>+</sup> oder wenigstens M<sup>++</sup> – 28 sichtbar war; die Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochauflösenden Spektren.

**2. Demethoxycarbonylierung der 2,3-Dialkyltriaziridin-1-carbonsäure-methylester 1.** – 2.1. *Allgemeines Vorgehen.* Nach der Methode zur Umwandlung von sterisch gehinderten Estern in die entsprechenden Säuren [6] wurde eine Lsg. von 241 mg (2,15 mmol) frisch sublimiertem *t*-BuOK in 1,5 ml trockenem DMSO unter Rühren bei ca. 16° Innentemp. mit Lsg. von 1 mmol **1** in 1 ml DMSO tropfenweise behandelt (Gasentwicklung) und 15 min bei 16° gerührt. Die dunkelbraune Lsg. wurde unter Eiskühlung mit 30 ml H<sub>2</sub>O verdünnt, mit 5% HCl Lsg. auf pH 3 gebracht, 10mal mit je 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (im Fall von **2b** auf –20° gekühlt) extrahiert und die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase bei RT./100 Torr eingedampft. Der Rückstand wurde mit 100 ml Et<sub>2</sub>O über 12 g SiO<sub>2</sub> (63–200  $\mu$ m) filtriert (im Fall von **2b** bei –20°), das Filtrat nach Einengen bei RT./100 Torr über Lobar-LC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) chromatographiert und die 1. Fraktion bei RT./100 Torr eingengt. Zur vollständigen Kristallisierung (nur **2a** und **b**) wurde mit 5ml Pentan versetzt, erneut eingengt und der Rückstand 10 min bei 0°/11 Torr getrocknet.

2.2. 2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentylen)-1-*r*(H), 2,3-triaziridin (= 2,3,4-Triazatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan; **2a**). Aus **1a** [2], 84,5 mg (76%) **2a** als farbloses, amorphes Pulver, Schmp. 105–107° (im abgeschmolzenen Röhrchen). UV (EtOH): Endabsorption,  $\epsilon$ (200) = 60. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3360w (br., NH assoziiert), 3250w (NH frei), 2990s, 2950s, 2920w, 2870w, 1465m, 1440m, 1330s, 1300s, 1275m, 1170s, 1145m, 1115m, 1020m, 960m, 950m, 885s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 24°): 3,73 (br. s, H–C(1'), H–C(3')); 2,32 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, NH); 1,67 (dt, *J* = 11, 2,5, H<sub>syn</sub>–C(2')); 1,62–1,40 (*m*, CH<sub>2</sub>(4'), CH<sub>2</sub>(5')); 0,63 (*d*, *J* = 11, H<sub>anti</sub>–C(2')). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –16°): 60,4 (*d*, C(1'), C(3')); 26,0, 21,9 (2*t*, Intensität 2:1, C(4'), C(5') bzw. C(2')). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°, + Cr(acac)<sub>3</sub>): –260,8, –285,4 (Intensität ca. 2:1, N(2), N(3) bzw. N(1)). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°, INEPT): –285,4 (*d*, <sup>1</sup>*J*(N, H) = 58,1, N(1)), vgl. [8]. MS (70 eV): 111 (1, M<sup>+</sup>), 110 (6), 83 (81), 82 (22), 68 (18), 67 (91), 56 (82), 55 (86), 54 (63), 53 (36), 42 (25), 41 (100), 40 (26), 39 (85). Anal. ber. für C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (111,15): C 54,03, H 8,16, N 37,81; gef.: C 53,77, H 8,04, N 38,11.

2.3. 2-*t*,3-*t*-Diisopropyl-1-*r*(H), 2,3-triaziridin (= 1-*r*,2-*c*-Diisopropyl-1,2,3-*t*(H)-triaziridin **2b**). Aus **1b** [3], 58,2 mg (45%) **2b** als farblose Nadelchen, Schmp. 44–48°. UV (EtOH): Endabsorption,  $\epsilon$ (200) = 320. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3300w (br., NH assoziiert), 3230w (NH frei), 2980s, 2940m, 2870w, 1465m, 1450m, 1385m, 1370m, 1325m, 1315m, 1300m, 1165m, 1135m, 1115m, 905w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 3,50 (br. s, NH); 2,72 (*sept.*, *J* = 6, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,22 (*d*, *J* = 6, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); beim Stehenlassen dieser Lsg. bei 33° blieb das <sup>1</sup>H-NMR während ca. 10 min unverändert, danach wurden zunehmend neue Signale beobachtet<sup>9</sup>. <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –24°): 50,1

(2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 21,4, 20,5 (2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); Zuordnung auf <sup>13</sup>C-NMR von **4b** basierend. <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –24°, INEPT): –236,2 (N(2), N(3)); –260,3 (*d*, <sup>1</sup>J(N, H) = 58,1, N(1)), vgl. [8]. Anal. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (129,21): C 55,77, H 11,70, N 32,53; gef.: C 55,58, H 11,50, N 32,78.

2.4. 2-*c*,3-*t*-Diisopropyl-1-*r*(H),2,3-triaziridin (= 1-*r*,2-*t*-Diisopropyl-1,2,3-*c*(H)-triaziridin **2e**). Aus **1c** [2] [3] 79 mg (61%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **2e** als farblose Flüssigkeit, die bei 40°/11 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. UV (EtOH): 202 (20). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3400w (br., NH assoziiert), 3170w (br., NH frei), 2980s, 2935m, 2870m, 1465m, 1460m, 1385m, 1370s, 1355m, 1315s, 1170m, 1150m, 1140m, 1125m, 1100m, 950w, 855w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 24°): 2,61 (br. s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, NH); 1,89, 1,61 (2 *sept.*, *J* = je 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,28, 1,15, 1,11 (3 *d*, *J* = je 6, 3 H, 6 H, 3 H, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); beim Erwärmen bis auf 55° blieb das <sup>1</sup>H-NMR unverändert. <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 66,1, 60,5 (2*d*, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 20,6, 19,5, 19,2, 19,1 (4*q*, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24° + Cr(acac)<sub>3</sub>): –239,0, –241,2, –249,1 (Intensität ca. 1:1:1; N(2), N(3) bzw. N(1)). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°, INEPT): –249,1 (*d*, <sup>1</sup>J(N, H) = 51,7, N(1)), vgl. [8]. MS (70 eV): 132 (5, M<sup>+</sup> + 3), 131 (4, M<sup>+</sup> + 2), 129 (5, M<sup>+</sup>), 73 (14), 58 (19), 56 (13), 44 (54), 43 (100), 42 (76), 41 (89), 40 (18), 39 (40). Anal. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (129,21): C 55,77, H 11,70, N 32,53; gef.: C 55,98, H 11,50, N 32,78.

3. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der Methylester **1**. 3.1. Allgemeines Vorgehen. Lsg. von 1 mmol **1** in 6 ml trockenem Et<sub>2</sub>O wurden unter Rühren bei 10° Innentemp. (im Fall von **1c** 0°) mit 38 mg (1 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 15 min bei RT. (im Fall von **1c** 0°) gerührt. Unter Eiskühlung (im Fall von **1c** –20°) wurde mit 3 Tropfen H<sub>2</sub>O versetzt, 30 min bei RT. (im Fall von **1c** –20°) gerührt, die Suspension filtriert, mehrmals mit Et<sub>2</sub>O nachgewaschen und das Filtrat eingengt.

3.2. 2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentyl)triaziridin-1-*r*-methanol (= 2,3,4-Triazatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-3-methanol; **4a**). Der Rückstand aus der Reduktion von **1a** [2] wurde durch Lobar-LC (Pentan/AcOEt 1:2) aufgetrennt: Die 1. Fraktion enthielt 9,2 mg (8%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **2a** als farblosen, klebrigen Festkörper. Die 2. Fraktion ergab nach Kugelrohrdestillation bei 60°/0,05 Torr 83 mg (59%) **4a** als farbloses Öl. UV (MeOH): 202 (35). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600w (OH frei), 3380w (br., OH assoziiert), 2990s, 2950m, 2890w, 2870w, 1465w, 1440w, 1380w, 1300w, 1115m, 1080s, 1065s, 1030m, 1000w, 955w, 905w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 24°): 4,02 (*d*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>O); 3,78 (br. s, H–C(1'), H–C(3')); 3,03 (*t*, *J* = 7, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, OH); 1,75 (*dt*, *J* = 11, 2,5 H<sub>syn</sub>–C(2')); 1,65–1,37 (m, CH<sub>2</sub>(4'), CH<sub>2</sub>(5')); 0,69 (*d*, *J* = 11, H<sub>anti</sub>–C(2')). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 81,4 (*t*, CH<sub>2</sub>O); 60,6 (*d*, C(1'), C(3')); 25,9, 24,2 (2 *t*, Intensität 2:1, C(4'), C(5') bzw. C(2')). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24° + Cr(acac)<sub>3</sub>): –248,0, –263,4 (Intensität ca. 2:1, N(2), N(3) bzw. N(1)). MS (70 eV): 113 (22, M<sup>+</sup> – 28), 83 (16), 82 (10), 67 (28), 56 (31), 55 (100), 54 (56), 53 (16), 42 (15), 41 (48), 40 (13), 39 (39). Anal. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (141,18): C 51,04, H 7,85, N 29,77; gef.: C 50,85, H 7,70, N 29,95.

3.3. 2-*t*,3-*t*-Diisopropyltriaziridin-1-*r*-methanol (**4b**). Der Rückstand aus der Reduktion von **1b** [3] wurde durch Lobar-LC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) aufgetrennt: Die 1. Fraktion ergab nach Einengen und 4 min Trocknen bei 0° 3 mg (2%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **2b** als farblose Nadeln, Schmp. 40–45°. Die 2. Fraktion ergab nach Kugelrohrdestillation bei 40°/0,01 Torr 94,0 mg (59%) **4b** als farbloses Öl. UV (EtOH): 240 (60). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600w (OH frei), 3460w (sh, OH intramolekular assoziiert), 3320w (br., OH intermolekular assoziiert), 2980s, 2940w, 2880w, 1470m, 1455w, 1385m, 1370m, 1320w, 1295m, 1145m, 1120m, 1080m, 1045m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 4,04 (*d*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>O); 2,93 (*t*, *J* = 7, OH); 2,84 (*sept.*, *J* = 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,23, 1,19 (2 *d*, *J* = je 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 83,7 (*t*, CH<sub>2</sub>O); 49,8 (*d*, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 21,5, 20,4 (2*q*, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –20°, INEPT): –223,5, –239,6 (N(1), N(2), N(3)). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (159,24): C 52,79, H 10,76, N 26,39; gef.: C 52,58, H 10,92, N 26,61.

3.4. 2-*c*,3-*t*-Diisopropyltriaziridin-1-*r*-methanol (**4c**). Der Rückstand aus der Reduktion von **1c** [2] [3] wurde bei –20° 2mal mit je 3 ml Pentan trituriert und sowohl Rückstand als auch die eingedampfte Pentan-Lsg. 10 min bei 0°/11 Torr getrocknet: Die Lsg. enthielt 30,5 mg (24%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **2c** als farbloses Öl. Der Rückstand bestand aus 109,0 mg (68%) **4c**: farbloser, mikrokristalliner Festkörper, Schmp. 64,5–65°. UV (Pentan): Endabsorption, ε<sub>200</sub> = 620. IR (CCl<sub>4</sub><sup>10</sup>), 0,02m, Zellenlänge 1mm, Probe unmittelbar nach Lösen gemessen): 3603w (scharf, OH frei), 3445w (sh, scharf, OH intramolekular assoziiert), 3256w (br., OH intermolekular assoziiert), 2975s, 2930m, 2900m, 2870m, 1730w (C=O von CH<sub>2</sub>=O), 1465m, 1455m, 1380m, 1370m, 1315m, 1150m, 1125m, 1100m, 1070m, 1035m. IR (CCl<sub>4</sub><sup>10</sup>), 0,001m, Zellenlänge 50 mm, Probe unmittelbar nach Lösen gemessen): 3706 (H<sub>2</sub>O), 3603m (scharf, OH frei, 90% der OH-Fläche), 3445w (scharf, OH intramolekular assoziiert, 10% der OH-Fläche), bei 3256 keine Absorption. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 0,67m CDCl<sub>3</sub>-Lsg.<sup>10</sup>), –24°): 5,97 (*dd*, *J* = 10, 6, OH); 4,55, 4,39 (*dd*, *J* = 10, 6, bzw. *t*, *J* = 10, CH<sub>2</sub>O); 2,69 (*sept.*, *J* = 6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–N(2)); 1,94 (*sept.*, *J* = 6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–N(3)); 1,20, 1,17, 1,08, 1,06 (4*d*, *J* = je 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); beim Aufwärmen bis auf 33° blieb das

<sup>10</sup>) Das Lsgm. wurde zur Trocknung vorgängig über basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum während *ca.* 5 min unverändert, danach wurden ein *s* bei 9,68 ppm (CH<sub>2</sub>=O) [23], ein *m* bei 5–4 ppm (ev. polymerisiertes CH<sub>2</sub>=O) sowie alle Signale von **2c** (*s. Exper. 2.4*) beobachtet. <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub><sup>10</sup>, –20°): 75,4 (*t*, CH<sub>2</sub>O); 60,9 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–N(3)); 50,9 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–N(2)); 21,2, 19,3, 19,2 (3*q*, Intensität *ca.* 1:1:2, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub><sup>10</sup>, –24°, INEPT): –225,9, –233,2, –241,5 (N(1), N(2), N(3)). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (159,24): C 52,79 H 10,76, N 26,39; gef.: C 52,55, H 10,50, N 26,23.

**4. Reduktion der Triaziridin-methanole 4 via Tosylat.** – 4.1. *Versuch zur Tosylierung von 4a in Pyridin.* Eine Lsg. von 43 mg (0,3 mmol) **4a** und 157 mg (0,82 mmol) TsCl in 1 ml Pyridin wurde auf 60° erwärmt und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verfolgt (Zunahme des Signals bei 2,31 ppm (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> von **9**) bzw. Abnahme der Signale bei 4,45 (OH von **4a**) und 2,38 ppm (CH<sub>3</sub> von TsCl)). Nach 3 h wurde die braune Lsg. bei 30°/0,01 Torr eingengt. Zur Entfernung von Pyridinium-chlorid wurde der Rückstand in 5 ml MeOH gelöst, mit 7 ml 25% NH<sub>3</sub> versetzt, eingedampft und bei 30°/0,01 Torr getrocknet. Der Rückstand wurde in 5 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, ½ h bei –20° stehen gelassen, filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 2mal mit je 3 ml Et<sub>2</sub>O trituriert. Das zurückbleibende Pulver ergab nach Kristallisation aus 1,5 ml *t*-BuOH bei RT. 60,5 mg (53%) N- $\{[2-t,3-t-(1,3\text{-Cyclopentyl})\text{triaziridin-}l\text{-}r\text{-yl]methyl\}pyridinium\text{-}p\text{-toluolsulfonat}$  (= N- $\{[2,3,4\text{-Triazatricyclo}[3.2.1.0^{2,4}]\text{oct-}3\text{-yl]methyl\}pyridinium\text{-}p\text{-toluolsulfonat}$ ; **9**) als beige Schuppen, Schmp. 141–142° (Gasentwicklung), nach 2maliger Umkristallisation aus *t*-BuOH beige Nadelchen, Schmp. 144–145° (Gasentwicklung). UV (EtOH): 266 (sh, 3700), 260 (4500), 219 (13700). IR (KBr): 3130*w*, 3090*w*, 3050*m*, 3015*w*, 3000*w*, 2960*w*, 2940*w*, 1635*m*, 1490*s*, 1225*s*, 1215*s*, 1175*s*, 1120*s*, 1035*s*, 1010*s*, 815*m*, 795*m*, 720*m*, 695*s*, 680*s*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22° zur Numerierung, *s.* Formel **9**): 9,05 (*d*, *J* = 7, H–C(2''), H–C(6'')); 8,48 (*t*, *J* = 7, H–C(4'')); 8,00 (*t*, *J* = 7, H–C(3''), H–C(5'')); 7,78 (ber. 7,74; *d*, *J* = 9, H–C(2''), H–C(6'')); 7,16 (ber. 7,32; *d*, *J* = 9, H–C(3'''), H–C(5''')); 5,50 (*s*, NCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 3,76 (br. *s*, H–C(1'), H–C(3')); 2,34 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,66 (*dt*, *J* = 11, 2, H<sub>*syn*</sub>–C(2')); 1,48–1,24 (*m*, CH<sub>2</sub>(4'), CH<sub>2</sub>(5')); 0,70 (*d*, *J* = 11, H<sub>*anti*</sub>–C(2')). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 146,8, 146,5 (2 *d*, C(2''), C(6''), C(4'')); 144,4, 139,1 (ber. 141,6, 140,4; 2 *s*, C(1''), C(4'')); 128,6, 127,4, 126,0 (3 *d*, C(3''), C(5'') und C(2'''), C(6'') (ber. 126,3) und C(3'''), C(5'') (ber. 130,4)); 78,2 (*t*, NCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 60,7 (*d*, C(1'), C(3')); 25,5, 24,3 (2 *t*, Intensität *ca.* 2:1, C(4'), C(5') bzw. C(2'')); 21,3 (*q*, CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (374,46): C 57,73, H 5,92, N 14,97, S 8,56; gef.: C 57,45, H 6,10, N 14,69, S 8,29.

4.2. *Tosylierung der Triaziridin-methanole 4 in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N und LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion. Allgemeines Vorgehen.* Lsg. von 0,5 mmol **4** und 238 mg (1,25 mmol) TsCl in 1 ml trockenem CCl<sub>4</sub> wurden bei 4° unter Rühren mit einer Lsg. von 253 mg (2,5 mmol) Et<sub>3</sub>N in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> versetzt, 23 h bei 4° gerührt und dann bei 4° aufgearbeitet. Nach Zugabe von 7 ml H<sub>2</sub>O wurde 4mal mit je 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die vereinigte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase 1mal mit 5 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, filtriert, bei 0° eingengt und 15 min bei 0°/0,01 Torr getrocknet. Der Rückstand wurde in 6 ml Et<sub>2</sub>O suspendiert, bei 0° mit 167 mg (4,4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 1 h bei RT. gerührt (im Fall von **4b** 10 min bei 0°). Nach Zugabe von 10 Tropfen H<sub>2</sub>O bei 0° wurde ¼ h bei RT. gerührt, filtriert, der Rückstand mehrmals mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, das Filtrat bei RT./100 Torr eingengt (im Fall von **4b** über eine 30-cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert) und der Rückstand durch Lobar-LC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1, im Fall von **4b** 2:1) gereinigt.

4.3. 2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentylen)-1-*r*-methyltriaziridin (= 3-Methyl-2,3,4-triazatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan; **3a**). Aus **4a** nach *Exper. 4.2* erhalten, zeigte das rohe **8a** vor der Reduktion im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz) ein *ca.* (1:2)-Verhältnis von **8a** und TsCl [7,83, 7,33 (2 *d*, *J* = je 8, arom. H von TsCl); 7,75, 7,26 (2 *d*, *J* = je 8, arom. H von **8a**); 4,35 (*s*, NCH<sub>2</sub>O); 3,52 (br. *s*, H–C(1'), H–C(3')); 2,44 (*s*, CH<sub>3</sub> von TsCl); 2,40 (*s*, CH<sub>3</sub> von **8a**); 1,6–1,2 (*m*, H<sub>*syn*</sub>–C(2'), CH<sub>2</sub>(4'), CH<sub>2</sub>(5')); 0,53 (*d*, *J* = 11, H<sub>*anti*</sub>–C(2''))]. Nach der sofortigen Reduktion enthielt die 1. Chromatographiefraktion 34,3 mg (55%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **3a** nach Kugelrohrdestillation bei 53°/11 Torr 24,6 mg (39%) **3a** als farblose Flüssigkeit. UV (MeOH): 202 (40). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2970*s*, 2950*m* (sh), 2920*m*, 2860*w*, 1440*m*, 1295*w*, 1110*w*, 1035*w*, 995*w*, 905*m*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 24°): 3,72 (br. *s*, H–C(1'), H–C(3')); 2,34 (*s*, CH<sub>3</sub>N); 1,66 (*dt*, *J* = 10,5, 2,5, H<sub>*syn*</sub>–C(2')); 1,60–1,34 (*m*, CH<sub>2</sub>(4'), CH<sub>2</sub>(5')); 0,64 (*d*, *J* = 10,5, H<sub>*anti*</sub>–C(2'')). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 60,4 (*d*, C(1'), C(3')); 44,9 (*q*, CH<sub>3</sub>N); 26,0, 24,1 (2 *t*, Intensität 2:1, C(4'), C(5') bzw. C(2'')). <sup>15</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°, INEPT): –241,8, –275,7 (N(2), N(3) bzw. N(1)); die Zuordnung basiert auf der vergleichbaren Lage der entsprechenden Signale in **4a**. MS (70 eV): 125 (24, M<sup>+</sup>), 98 (21), 97 (41), 96 (13), 70 (11), 68 (28), 67 (80), 66 (12), 55 (45), 54 (21), 53 (34), 52 (14), 44 (12), 43 (100), 42 (25), 41 (77), 40 (40), 39 (61). Anal. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (125,18): C 57,57, H 8,86, N 33,58; gef.: C 57,30, H 8,70, N 33,83.

4.4. 2-*t*,3-*t*-Diisopropyl-1-*r*-methyltriaziridin (= 1-*r*,2-*c*-Diisopropyl-3-*t*-methyltriaziridin; **3b**). Die 1. Chromatographiefraktion (aus **4b** nach *Exper. 4.2*) wurde nach Abdestillieren des Elutionsmittels im Kugelrohr bei 45°/37 Torr destilliert: 7,3 mg (10%) **3b** als farblose Flüssigkeit. UV (EtOH): Endabsorption, ε(200) = 190. IR (CDCl<sub>3</sub>): 2975*s*, 2930*m*, 2920*m*, 2870*w*, 1465*w*, 1440*m*, 1415*w*, 1380*w*, 1365*m*, 1315*w*, 1290*w*, 1155*w*, 1115*m*. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 2,75 (*sept.*, *J* = 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,48 (*s*, CH<sub>3</sub>N); 1,22, 1,16 (2 *d*, *J* = je 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27°): 49,8, 49,1 (2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, CH<sub>3</sub>N); 21,4, 20,4 (2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH);

Zuordnung für  $\text{CH}_3\text{N}$  auf  $^{13}\text{C}$ -NMR von **3a**, übrige Zuordnungen auf  $^{13}\text{C}$ -NMR von **4b** basierend. Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3$  (143,24): C 58,69, H 11,96, N 29,34; gef: C 58,10, H 11,69, N 29,70.

4.5. *Versuch zur Herstellung von 3c*. Die 1. Chromatographiefraktion (aus **4c** nach *Exper. 4.2*) enthielt nach Eindampfen 34,8 mg (49%)  $^1\text{H}$ -NMR-reines **2c** als farbloses Öl. In weiteren Fraktionen konnte kein **3c** festgestellt werden.

5. **Methylierung der 2,3-Dialkyltriaziridine 2**. – 5.1. *Methyl-Derivat 3a*. Eine Lsg. von 22,2 mg (0,20 mmol) **2a** in 0,5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde unter Rühren und unter Ar bei  $0^\circ$  mit 0,21 ml (0,34 mmol) 1,6M  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lsg. in  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, wobei das Lithium-triazirid **10a** ausfiel. Nach 30 min Rühren bei  $0^\circ$  wurde die schwach gelbe Suspension mit 0,13 ml (2,0 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  behandelt, 3 h bei RT. gerührt, der gelbe Niederschlag durch Zugabe von 2 Tropfen  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Lsg. gebracht und die Lsg. mittels *Lobar-LC* (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) gereinigt. Die 1. Chromatographiefraktion ergab, nach Einengen bei RT./100 Torr und 10 min Trocknen bei  $0^\circ$ /11 Torr, 6,2 mg (25%)  $^1\text{H}$ -NMR-reines **3a** als farbloses Öl, nach  $^1\text{H}$ -NMR identisch mit dem in *Exper. 4.3* hergestellten **3a**.

5.2. *2-c,3-t-Diisopropyl-1-r-methyltriaziridin (3c)*. Eine Lsg. von 51,7 mg (0,40 mmol) **2c** in 1 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde unter Rühren und unter Ar bei  $0^\circ$  mit 0,25 ml (0,40 mmol) 1,6M  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lsg. in  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, wobei das Lithium-triazirid **10c** ausfiel. Nach 30 min Rühren bei  $0^\circ$  wurde die schwach gelbe Suspension bei  $0^\circ$  mit 0,25 ml (4,0 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  behandelt,  $1\frac{1}{2}$  h bei  $0^\circ$  gerührt und die entstandene Lsg. durch *Lobar-LC* (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  2:1) gereinigt. Die 1. Chromatographiefraktion ergab nach Abdestillieren des Elutionsmittels über eine 30-cm *Vigreux*-Kolonnen und Kugelrohrdestillation bei  $60^\circ$ /55 Torr 47,0 mg (82%) **3c** als farblose Flüssigkeit. UV (EtOH): 266 (60), Endabsorption  $\epsilon(200) = 260$ . IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2975s, 2940m, 2910w (sh), 2875w, 1465w, 1460w, 1380w, 1370m, 1320w, 1310w, 1165w, 1155w, 1125w.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $21^\circ$ ): 2,74 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,73 (sept.,  $J = 6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(2)$ ); 1,91 (sept.,  $J = 6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(3)$ ); 1,25, 1,12, 1,10, 1,09 (4d,  $J = \text{je } 6, 2$  ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $33^\circ$ ): 60,9 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(3)$ ); 49,5 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(2)$ ); 39,0 (q,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 21,3, 19,8, 19,3, 19,2 (4 q, 2 ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CH}$ ).  $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ$ , INEPT): -222,7, -225,9, -244,9 (N(1), N(2), N(3)). Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3$  (143,24): C 58,69, H 11,96, N 29,34; gef: C 58,90, H 11,75, N 29,55.

6. **Meerwein-Methylierung des 2,3-Dialkyltriaziridins 2a**. – Eine Lsg. von 50 mg (0,45 mmol) **2a** in 1,5 ml  $\text{CHCl}_3^{10}$  wurde unter Rühren mit 74 mg (0,50 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$  versetzt und 20 h bei RT. gerührt. Der ausgefallene Festkörper wurde abfiltriert und mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen: 78 mg (81%) cis-2,3-(1,3-Cyclopentylen)-2-methyltriaziridinium-tetrafluorborat (= 2-Methyl-3,4-diaza-2-azoniatricyclo[3.2.1.0 $^{2,4}$ ]octan-tetrafluorborat; **11**) als farbloses Pulver, Schmp. 121,2–124 $^\circ$  (Gasentwicklung), nach Umkristallisation aus ca. 1 ml EtOH, 63 mg (66%) **11** als farblose Nadelchen, Schmp. 124–125,4 $^\circ$  (Gasentwicklung). UV (EtOH): 202 (80). IR (KBr): 3430m (br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3260w (sh, NH), 2960m (br.), 2770m (br.), 2440w, 1620w (br.), 1465w, 1440w, 1300w, 1125s, 1085s, 1040s.  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $26^\circ$ ): 5,60 (br. s, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, NH); 4,75 (br. s,  $\text{H}-\text{C}(1'')$ ); 4,18 (br. s,  $\text{H}-\text{C}(3')$ ); 3,52 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,17 (br. d,  $J = 12$ ,  $\text{H}_{\text{syn}}-\text{C}(2'')$ ); 2,20–1,77 (m,  $\text{CH}_2(4')$ ,  $\text{CH}_2(5'')$ ); 1,47 (d,  $J = 12$ ,  $\text{H}_{\text{anti}}-\text{C}(2'')$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $33^\circ$ , TMS-Kapillare): 71,5 (d,  $\text{C}(1'')$ ); 66,3 (d,  $\text{C}(3')$ ); 44,0 (q,  $\text{CH}_3$ ); 27,8, 24,8, 24,1 (3 t,  $\text{C}(2'')$ ,  $\text{C}(4')$ ,  $\text{C}(5'')$ ).  $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $22^\circ$ , +  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ): -223,7, -249,6, -278,0 (Intensität ca. 1,5:1:1,5, N(1), N(2), N(3)). Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BF}_4\text{N}_3$  (213,00): C 33,83, H 5,68, F 35,68, N 19,73; gef: C 33,97, H 5,83, F 35,39, N 19,60.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Kaneti, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1461.
- [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2682.
- [3] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1691.
- [4] G. Kaupp, O. Dengler, K. Burger, S. Rottegger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 329.
- [5] C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1291.
- [6] F. C. Chang, N. F. Wood, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *40*, 2969.
- [7] G. L. Closs, S. J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6068.
- [8] H. Hilpert, R. Hollenstein, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 136.
- [9] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, 'Ringöffnungen von Triaziridinen', in Bearbeitung.
- [10] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, 'Acylierung von Dialkyl-triaziridinen', in Bearbeitung.
- [11] S. Searles, M. Tamres, F. Block, L. Quarterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4917.

- [12] G. N. Gorshkova, F. L. Kolodkin, A. A. Dudinskaya, A. E. Bova, V. A. Ponomarenko, L. I. Khmel'nitskii, S. S. Novikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 1847.
- [13] L. F. Fieser, M. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', J. Wiley & Sons, New York – London – Sydney, **1967**, S. 590.
- [14] R. R. Fraser, M. Kaufman, P. Morand, G. Govil, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 403.
- [15] H. Hilpert, R. Prewo, J. H. Bieri, L. Hoesch, A. S. Dreiding, in Bearbeitung.
- [16] N. L. Allinger, E. L. Eliel, 'Topics in Stereochemistry', J. Wiley & Sons, New York–Chichester–Brisbane–Toronto, **1979**, Vol. 11, S. 1.
- [17] P. Baret, J.-L. Pierre, R. Perraud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 707.
- [18] H. C. Brown, A. Tsukamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4549.
- [19] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, 'Pyramidale Inversionsstabilität und Konfigurationen an den N-Atomen von Dialkyl- und Trialkyltriaziridinen', in Bearbeitung.
- [20] N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1416.
- [21] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, **1976**, S. H 255.
- [22] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760.
- [23] B. L. Shapiro, R. M. Kopchik, S. J. Ebersole, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3154.