

## 44. Triaziridine

7. Mitteilung<sup>1)</sup>Stabile pyramidale Konfigurationen an den Stickstoff-Atomen  
von Dialkyl- und Trialkyl-triaziridinenvon Hans Hilpert, Lienhard Hoesch<sup>2)</sup> und André S. Dreiding\*

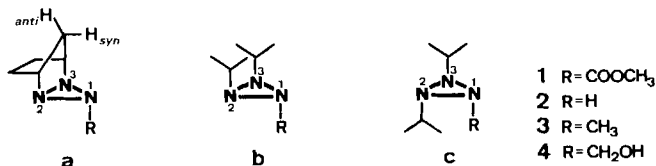
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(19.1.87)

## Stable Pyramidal Configurations at the Nitrogen Atoms of Dialkyl- and Trialkyl-triaziridines

Stereochemical features of the recently synthesized nine samples of di- and trialkyl-triaziridines, namely the 1,3-cyclopentylen- (series **a**) and the two stereoisomers of the diisopropyl derivatives (series **b** and **c**), containing as the third substituent an H-atom (**2**), a CH<sub>3</sub> group (**3**) or a CH<sub>2</sub>OH group (**4**), were elaborated on the basis of the <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>15</sup>N-NMR spectra. The three N-atoms of the saturated N<sub>3</sub>-homocycle were found to be stable to pyramidal inversion in all cases. According to their NMR spectra, **2-4** of the series **a** and **b** possess twofold symmetry (C<sub>2</sub>), while **2-4** of series **c** are asymmetric. Thus, series **c** has the *trans*-configuration at N(2)/N(3) and, consequently, the *cis*-configuration at N(1)/N(2), while series **a** and **b** have the *cis*-configuration at N(2)/N(3) and – since the all-*cis*-arrangement is excluded – the *trans*-configuration at N(1)/N(2). The asymmetry of the *trans*-configured **2c** turned into twofold symmetry (C<sub>2</sub>), when a little CF<sub>3</sub>COOH was added. The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR data of series **b** and **c** of our alkyl-triaziridines exhibit a shielding effect, according to which there are two types of *i*-Pr groups, *i*-Pr(a) and *i*-Pr(b). They differ in the NMR signals of the H- and the C-atoms of their CH groups: the H-atoms of *i*-Pr(a) are more deshielded by 0.75–1.11 ppm and its C-atoms are more shielded by 10.0–16.0 ppm as compared to the corresponding atoms of *i*-Pr(b). *i*-Pr(a) is *cis* (on the N<sub>3</sub>-homocycle) to a large substituent (such as *i*-Pr, Me, CH<sub>2</sub>OH) and to a lone pair, while *i*-Pr(b) is *cis* only to a small (H) or to no substituent and to one or two lone pairs. An analogous effect appears in the NMR signals of the CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>OH groups at N(1) of **3** and **4** in the series **b** and **c**.

**1. Einleitung.** – Vor kurzem haben wir eine Anzahl von neuen Triaziridin-Derivaten durch Transformation der COOCH<sub>3</sub>-Gruppe von **1a-c** hergestellt [1], nämlich in den Serien **a-c** die Dialkyl-Derivate **2** (Demethoxycarbonylierung von **1**), die Methyl-Derivate **3** (Methylierung von **2a, c** sowie LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der Tosylate von **4a, b**) und die Methanole **4** (LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **1**). Im Folgenden besprechen wir die sich aus den NMR-Spektren ergebenden stereochemischen Aspekte dieser Produkte.

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung: [1].<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Zollikerstrasse 107, CH-8008 Zürich.

**2. Konfigurationen der Triaziridine 2–4<sup>3)</sup>.** – Bei den Triaziridinen **2–4** der Serie **a** stehen die über zwei Brücken verknüpften zwei CH-Gruppen aus Ringspannungsgründen *cis* am Triaziridin-Ring. Die sich daraus ergebende C<sub>s</sub>-Symmetrie des gesamten tricyclischen Systems kommt in den NMR-Äquivalenzen der enantiotopen Molekülteile zum Ausdruck (s. *Tab. 1* und [1]). Dass sich N(1) in *exo*-Lage zum Bicyclo[2.2.1]heptan-System befindet, ist am <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungsunterschied der Brücken-H-Atome an C(2') (0,63–0,69 für H<sub>anti</sub> und 1,66–1,75 ppm für H<sub>syn</sub>)<sup>4)</sup> ersichtlich. Ein solcher Unterschied ist schon an **1a** festgestellt worden (0,82 für H<sub>anti</sub> und 1,68 ppm für H<sub>syn</sub>) [2], wo die *exo*-Lage von N(1) im Kristall durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist [3].

Bei den Triaziridinen **2–4** der Serie **b** fallen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale (s. *Tab. 1* und [1]) für die zwei CH-Gruppen der (i-Pr)-Reste zusammen, d. h., die beiden (i-Pr)-Reste sind entweder homo- oder enantiotop. Da die vier CH<sub>3</sub>-Gruppen der (i-Pr)-Reste aber Anlass zu zwei <sup>1</sup>H- und zwei <sup>13</sup>C-NMR-Signalen geben, sind die geminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen in jedem der beiden (i-Pr)-Reste zueinander diastereotop. Homo- oder Enantiotopie trifft auch für N(2) und N(3) in **2b** und **4b** zu, denn die <sup>15</sup>N-NMR-Signale von zwei N-Atomen fallen zusammen [4] (für **3b** wurden sie nicht gemessen). Auch die geminalen H-Atome des CH<sub>2</sub>OH-Restes in **4b** sind entweder homo- oder enantiotop, denn das zugehörige <sup>1</sup>H-NMR-Signal entspricht dem *A*-Teil eines *A<sub>2</sub>X*-Systems. Da Homotopie aufgrund der Resultate in der Serie **c** (s. unten) auszuschalten ist, sind die Verbindungen **2–4** der Serie **b** somit C<sub>s</sub>-symmetrisch, was die *cis*-Lage ihrer beiden (i-Pr)-Reste am Triaziridin-Ring belegt. (Für die Lage des dritten Substituenten s. *Kap. 4*.)

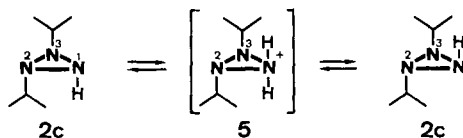
Bei den Triaziridinen **2–4** der Serie **c** hingegen sieht man in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. *Tab. 1* und [1]) zwei Signale für die CH-Gruppen der (i-Pr)-Reste und vier Signale für deren CH<sub>3</sub>-Gruppen, d. h., die beiden (i-Pr)-Reste sind weder homo- noch enantiotop. Dies trifft auch für N(2) und N(3) zu, da die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren jeweils drei Signale aufweisen [4]. Auch sind die Methylen-H-Atome des CH<sub>2</sub>OH-Restes in **4c** diastereotop: die zugehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Signale entsprechen dem *AB*-Teil eines *ABX*-Systems. Die Verbindungen **2–4** der Serie **c** sind somit asymmetrisch, womit die *trans*-Lage ihrer beiden (i-Pr)-Reste am Triaziridin-Ring bewiesen ist.

**3. Inversionsstabilität der pyramidalen N-Atome.** – Die soeben belegte Existenz von jeweils zwei stereoisomeren Triaziridinen, die sich in der relativen Lage ihrer zwei (i-Pr)-Reste am Dreiring unterscheiden (Serien **b** und **c** für **2–4**), bestätigt die Inversionsstabilität der Alkyl-tragenden pyramidalen N-Atome N(2) und N(3) im gesättigten N<sub>3</sub>-Homocyclus, welche bislang [2] [5] nur für die Ester **1b** und **1c** bekannt war. Dass auch das dritte Alkyl-tragende N-Atom (in **3** und **4**), und signifikanterweise auch das H-tragende N-Atom (in **2**), nämlich N(1), pyramidal inversionsstabil ist, ergibt sich aus der Asymmetrie der Verbindungen **2c**, **3c** und **4c**, denn bei rascher Inversion von N(1) müssten die (i-Pr)-Reste in der *c*-Serie dynamisch homotop sein, so wie sie es im Fall des Esters **1c** bei RT. sind [2].

Die Asymmetrie des Dialkyl-triaziridins **2c** wird in Gegenwart von 0,05 Mol-Äquiv. CF<sub>3</sub>COOH aufgehoben: Das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weisen dann nur noch ein

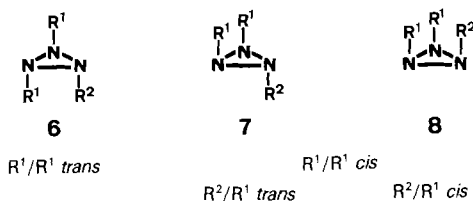
<sup>3)</sup> Die hier verwendete Atom-Numerierung entspricht der in [1] angegebenen.

<sup>4)</sup> Für die Bedeutung von *syn* und *anti* in diesem Fall, s. [2].



Signal für die zwei CH-Gruppen und nur noch zwei Signale für die vier CH<sub>3</sub>-Gruppen auf; auch das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum zeigt dann nur noch ein Signal für N(2) und N(3). In Anbetracht der nur geringen Basizität von **2c** [1] und der nur geringen Menge von CF<sub>3</sub>COOH führen wir diese Symmetrisierung nicht etwa auf eine hohe Konzentration von **5**, sondern auf eine auf der NMR-Zeitskala schnelle und reversible Protonierung an N(1) *via* **5** zurück, wodurch nur noch die gemeinsamen Signale der beiden (i-Pr)-Reste bei raschem Lageaustausch sichtbar sind. Ein ähnlicher Effekt ist mit 2,2,3,3-Tetramethylaziridin beobachtet worden; wegen der stärkeren Basizität des N-Atoms genügte aber dort schon die Gegenwart von Spuren H<sub>2</sub>O [6]. Die protolytische Symmetrisierung von **2c** ist reversibel, denn nach sofortiger Zugabe von 0,075 Mol-Äquiv. Et<sub>3</sub>N zur CF<sub>3</sub>COOH-haltigen Lösung entstand wieder das ursprüngliche <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2c**. Auch nach 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub>tägigem Stehen der angesäuerten Lösung sah man wieder das ursprüngliche <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2c**; offenbar war dann die kleine Menge von CF<sub>3</sub>COOH durch ein basischeres Zersetzungsprodukt von **2c** neutralisiert worden.

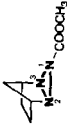
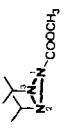
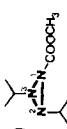



**4. Konfiguration an N(1) der 2,3-cis-Isomeren.** – Bei Triaziridinen mit nur zwei Typen von Substituenten, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, sind bei Inversionsstabilität aller drei pyramidalen N-Atome drei Diastereoisomere denkbar: eines (**6**), in dem die beiden gleichen Substituenten R<sup>1</sup> *trans*, und zwei (**7** und **8**), in denen die beiden R<sup>1</sup> am Dreiring *cis* angeordnet sind. Für die 2,3-*cis*-Isomeren haben wir im Vorangehenden und auch in [1] die Konfiguration **7** angenommen, was wir jetzt begründen wollen.









Wie in *Kap. 2* gezeigt, muss die *c*-Serie die Konfiguration **6** besitzen. Aus der sich daraus ergebenden Inversionsstabilität von N(1) in der *c*-Serie (s. *Kap. 3*) schliessen wir auf eine ebensolche bei den konstitutionell gleich substituierten N(1)-Atomen auch in der *a*- und der *b*-Serie. Für **2–4** in diesen beiden Serien kommen also zunächst beide Konfigurationen **7** und **8** in Frage. Die folgenden Argumente sprechen gegen die all-*cis*-Form **8** in den einzelnen Fällen.

1) Die Methanole **4a** und **4b** entstanden durch Hydrid-Reduktion der Ester **1a** und **1b**, für welche eine relativ rasche Inversion an N(1) gezeigt worden war [2]. Aus sterischen Gründen sollte ein Übergangszustand mit *trans*-Lage (relativ zu den zwei (i-Pr)-Resten) der sich in Reduktion befindlichen Gruppe an N(1) bevorzugt sein; die bevorzugte *trans*-Lage des COOCH<sub>3</sub>-Restes von **1a** wurde aufgrund einer semiempirischen Rechnung an einer Modellstruktur abgeleitet [7] und ist im Kristall von **1a** durch eine Röntgenstrukturanalyse [3] gesichert. Sobald der Rest an N(1) nicht mehr mit einer C=O-

Tab. 1. Einige strukturelevante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale der (1,2-t,2,3-c)-Triaziridine 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a und 4b und der (1,2-c,2,3-t)-Triaziridine 1c, 2c, 3c und 4c<sup>a)</sup>

Verbindung	$^1\text{H-NMR}^b)$	$^{13}\text{C-NMR}^b)$	$^1\text{H-NMR}^d)$	$^{13}\text{C-NMR}^e)$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{15}\text{N-NMR}^c)$	
	CH-N(2)	CH-N(3)	CH-N(3)	CH <sub>3</sub> der (i-Pr)-Gruppen	CH <sub>2</sub> O-N(1) oder CH <sub>3</sub> -N(1)	N(1)	N(2)	N(3)
1a 	3,96 (2H)	61,5 (2C)	–	–	–	–	– 260,9	– 241,5 (2N)
1b 	2,90 (2H)	50,9 (2C)	1,33 (6H)	1,24 (6H)	–	–	– 235,2	– 215,3 (2N)
1c <sup>f)</sup> 	2,00 <sup>g)</sup> 1,99 <sup>g)</sup>	61,3 <sup>h)</sup> 60,5 <sup>h)</sup>	1,26 (3H) 1,15 (3H)	1,23 (3H) 1,14 (3H)	–	–	– 224,8	– 213,4 – 227,2
2a 	3,73 (2H)	60,4 (2C)	–	–	–	–	– 285,4	– 260,8 (2N)
2b 	2,72 (2H)	50,1 (2C)	1,22 (12H)	21,4 (2C)	–	–	– 260,3	– 236,2 (2N)
2c 	1,61 <sup>i)</sup> 1,89 <sup>i)</sup>	66,1 <sup>b)</sup> 60,5 <sup>b)</sup>	1,28 (3H) 1,11 (3H)	1,15 (6H) 19,2	–	–	– 249,1	– 239,0 <sup>i)</sup> – 241,2 <sup>i)</sup>

	3,72 (2H)	60,4 (2C)	-	-	2,34 (s, 3H)	44,9 (q)	- 275,7	- 241,8 (2N)
	2,75 (2H)	49,8 (2C <sup>m</sup> )	1,22 (6H)	1,16 (6H)	21,4 (2C)	20,4 (2C)	-	-
	2,73	1,91	49,5	60,9	1,25 (3H)	1,12 (3H)	19,8	2,74 (s, 3H)
					1,10 (3H)	1,09 (3H)	19,2	39,0 (q)
	3,78 (2H)	60,6 (2C)	-	-	4,02	81,4 (t)	- 263,4	- 248,0 (2N)
					(d, J = 7, 2H)			
	2,84 (2H)	49,8 (2C)	1,23 (6H)	1,19 (6H)	4,04	83,7 (t)	- 239,6	- 223,5 (2N)
					(d, J = 7, 2H)			
	2,69	1,94	50,9	60,9	4,39	75,4 (t)	- 241,5°	- 233,2°
					(t, J = 10)			- 225,9°
					4,55			
					(dd, J = 10, 6)			

a) Für vollständige Daten sowie für Lsgm. und Temp. s. [1] [2] [6]. Wenn nicht anders angegeben, wird ein Signal jeweils einem Atom zugeschrieben.

b) Im <sup>1</sup>H-NMR ist dieses Signal ein sept., J = 6 Hz, im <sup>13</sup>C-NMR ein d. Für **3b** wurde die Multiplizität im <sup>13</sup>C-NMR nicht bestimmt.

c) Bei den <sup>13</sup>C-Signalen beruht die Angabe (2C) entweder auf einer erhöhten Intensität gegenüber den anderen Signalen oder auf der Abwesenheit eines anderen, für ein solches C-Atom plausiblen Signales.

d) Im <sup>1</sup>H-NMR ist dieses Signal ein d, J = 6 Hz, im <sup>13</sup>C-NMR ein q.

e) Bei den <sup>15</sup>N-Signalen beruht die Angabe (2N) auf der Intensität dieses Signals im Vergleich zum andern. Dort, wo drei <sup>15</sup>N-Signale angegeben sind, stehen sie im Intensitätsverhältnis von etwa 1:1:1, mit Ausnahme von **3c** und **4c**, wo sie 2:1, 5:1 bzw. 1:2:2 sind. Für die Zuordnungen und andere Aspekte dieser <sup>15</sup>N-Signale s. [4].

f) Die Werte für **1c** wurden bei tiefen Temp. gemessen (<sup>1</sup>H-NMR: - 40°, <sup>13</sup>C-NMR: - 20°, <sup>15</sup>N-NMR: - 22°), so dass sie der Struktur bei langsamer Inversion an N(1) entsprechen (vgl. [2]).

g) Die Zuordnungen der mit gleichem Buchstaben gekennzeichneten Signale sind austauschbar.

Gruppe an N(1) gebunden ist, dürfte dort praktisch keine Inversion mehr stattfinden (s. Kap. 2). Die Verbindungen **4a** und **4b** besitzen also Konfiguration 7.

2) Da die CH<sub>3</sub>-Derivate **3a** und **3b** aus den Methanolen **4a** bzw. **4b**, d.h. ohne Involvierung des stereogenen N(1)-Atoms hergestellt worden sind, ist auch für sie die Konfiguration 7 festgelegt. Ausserdem entstand **3a** auch bei der Methylierung des Triaziridid-Anions **9a**, das wohl mit der Seite *trans* zum Cyclopentylen-Substituenten, d.h. unter Ausbildung der Konfiguration 7 mit CH<sub>3</sub>I reagiert haben dürfte.









3) Bei der Bildung der Dialkyl-triaziridine **2a** und **2b** durch Abspaltung der COOCH<sub>3</sub>-Gruppe aus **1a** und **1b** mit *t*-BuO<sup>-</sup> treten die Triaziridid-Anionen **9a** bzw. **9b** als Zwischenprodukte auf; diese dürften dann von *t*-BuOH oder DMSO auf der Seite *trans* zu den anderen Substituenten protoniert werden, d.h., unter Ausbildung von **2a** bzw. **2b**, welche die Konfiguration 7 besitzen. Die *trans*-Lage des H-Atoms an N(1) ist auch schon aus der Grösse der <sup>15</sup>N-NMR-<sup>1</sup>J(N,H)-Kopplungskonstante abgeleitet worden [4]: die Hyperkonjugation der (N–H)-Bindung mit zwei syn-periplanar gelegenen freien Elektronenpaaren in **2a** und **2b** führt zu grösseren Werten (in beiden Fällen 58,1 Hz) als diejenige mit nur einem solchen Elektronenpaar in **2c** (51,7 Hz) [4].

**5. Ein konfigurationsabhängiger NMR-spektroskopischer Schirmungsunterschied.** – Die sechs bis(*i*-Pr)-substituierten Triaziridine **b** und **c** (2: R = H, 3: R = CH<sub>3</sub>, 4: R = CH<sub>2</sub>OH) zeigen stark ausgeprägte Unterschiede der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- $\delta$ -Werte für die Atome in den CH-Gruppen der (*i*-Pr)-Reste. Demnach gibt es zwei Typen von Methin-H-Atomen (s. Tab. 1 und 2), nämlich H(a) mit <sup>1</sup>H-NMR-Signalen im Bereich 2,84–2,69 und H(b) mit solchen bei 1,94–1,61 ppm, sowie auch zwei Typen von Methin-C-Atomen, nämlich C(b) mit <sup>13</sup>C-NMR-Signalen im Bereich 66,1–60,5 und C(a) mit solchen bei 50,9–49,5 ppm (s. Tab. 1 und 2). Offensichtlich (s. Tab. 2) sind in **2b**, **3b** und **4b** die C(a)- mit den H(a)-Atomen, in **2c** die C(b)- mit den H(b)-Atomen verbunden; nach Entkopplungsexperimenten sind auch in **3c** und **4c** die C(b)- an die H(b)-Atome und somit die C(a)- an die H(a)-Atome gebunden. Es gibt also zwei Typen von (*i*-Pr)-Resten, *i*-Pr(a) mit einem H(a)- und einem C(a)-Atom, und *i*-Pr(b) mit einem H(b)- und einem C(b)-Atom in ihren CH-Gruppen (s. Tab. 2). Definieren wir diesen Schirmungsunterschied an Triaziridinen als S(H) =  $\delta$ (H(a)) –  $\delta$ (H(b)) und S(C) =  $\delta$ (C(a)) –  $\delta$ (C(b)), dann liegen die (in unseren Fällen durch intra- oder intermolekularen Vergleich abgeleiteten) jeweils zwei Werte (s. Tab. 2) im Bereich von S(H) = +0,75 bis +1,11 ppm und S(C) = –10,0 bis –16,0 ppm. Inspektion der Formeln auf Tab. 2 zeigt, dass die (*i*-Pr(a))-Reste *cis* zu einem ‘grösseren’ Substituenten (*i*-Pr, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH) aber auch *cis* zu einem einsamen Elektronenpaar (s. **2b**, **3b**, **4b**, **3c** und **4c**) liegen, während die (*i*-Pr(b))-Reste *cis* zu keinem solchen Substituenten, dafür aber *cis* zu zwei Elektronenpaaren bzw. zu einem H-Atom und einem Elektronenpaar (s. **2c**, **3c**, **4c**) situiert sind. Auf der Annahme desselben Effektes in Abhängigkeit der Konfiguration<sup>5</sup>) am Triaziridin-Ring beruht die

<sup>5</sup>) Ein solcher konfigurationsspezifischer <sup>1</sup>H-NMR-Schirmungsunterschied wurde schon in [2] für die Ester **1a** und **1c** vermutet.

Tab. 2. NMR-Schirmungseffekt bei den (i-Pr)-Resten in den Diisopropyl-triaziridinen

Ver- bindung	Anzahl Atome vom Typ				Grösse [ppm] des NMR-Schirmungs- effektes für		Anzahl der (i-Pr)-Reste vom Typ		Topie <sup>d)</sup> der (i-Pr)- Reste
	H(a)-	C(a)-	H(b)-	C(b)- <sup>a)</sup>	H-Atome S(H) <sup>b)</sup>	C-Atome S(C) <sup>b)</sup>	(a)	(b) <sup>c)</sup>	
	2	2	0	0	+ 1,11 + 0,83	- 16,0 <sup>e)</sup> - 10,4 <sup>e)</sup>	2	0	enant.
	0	0	1 + 1	1 + 1			0	2	diast.
	2	2	0	0	+ 0,84 + 0,82	- 11,1 <sup>e)</sup> - 11,4 <sup>f)</sup>	2	0	enant.
	1	1	1	1 <sup>g)</sup>			1	1	diast.
	2	2	0	0	+ 0,90 + 0,75	- 11,1 <sup>e)</sup> - 10,0 <sup>f)</sup>	2	0	enant.
	1	1	1	1 <sup>g)</sup>			1	1	diast.

<sup>a)</sup> H(a) = H-Atome mit <sup>1</sup>H-NMR-Signal im Bereich:  $\delta = 2,84\text{--}2,69$  ppm; H(b) = H-Atome mit <sup>1</sup>H-NMR Signal im Bereich:  $\delta = 1,94\text{--}1,61$  ppm; C(b) = C-Atome mit <sup>13</sup>C-NMR-Signal im Bereich  $\delta = 66,1\text{--}60,5$  ppm; C(a) = C-Atome mit <sup>13</sup>C-NMR-Signal im Bereich  $\delta = 50,9\text{--}49,5$  ppm. Die Zahlen hier bedeuten: 1 = Signal für ein Atom, 2 = isochrone Signale für zwei Atome, 1 + 1 = anisochrone Signale für zwei Atome im selben Bereich.

<sup>b)</sup> S(H) =  $\delta(H(a)) - \delta(H(b))$ ; S(C) =  $\delta(C(a)) - \delta(C(b))$ .

<sup>c)</sup> Typ (a) = (i-Pr)-Rest, dessen CH-Gruppe aus einem H(a)- und einem C(a)-Atom besteht; Typ (b) = (i-Pr)-Rest, dessen CH-Gruppe aus einem H(b)- und einem C(b)-Atom besteht.

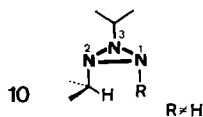
<sup>d)</sup> Die Abkürzungen enant. und diast. bedeuten, dass die beiden (i-Pr)-Reste enantiotop bzw. diastereotop sind.

<sup>e)</sup> Intermolekular bestimmt.

<sup>f)</sup> Intramolekular bestimmt.

<sup>g)</sup> Einstrahlung bei H(b) eliminiert die <sup>1</sup>J-Kopplung bei C(b).

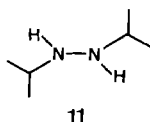
in Tab. 1 angegebenen Zuordnungen der beiden (i-Pr)-Gruppen betreffend ihrer Lage an N(2) (*cis* zu R, s. **10**) bzw. N(3) (*trans* zu R) für **3c** und **4c**; dabei ist zu beachten, wie quantitativ konsistent sich die dieser Zuordnung entsprechenden NMR-Werte in die übrigen NMR-Werte (s. Tab. 1 und 2) einordnen.



Ein NMR-Schirmungsunterschied zwischen Typ(a)- und Typ(b)-Resten ist auch bei den CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>OH-Substituenten (R in **10**) der Triaziridine **3c** bzw. **4c** im Vergleich zu **3b** bzw. **4b** erkennbar. Die NMR-chemischen Verschiebungen der H- und C-Atome lassen sich auch für diese Reste R eindeutig mit der An- bzw. Abwesenheit eines grösseren *cis*-gelegenen Substituenten am Ring korrelieren; allerdings ist dieser Unterschied weniger ausgeprägt als bei den (i-Pr)-Resten: Für CH<sub>3</sub> bzw. CH<sub>2</sub>OH finden wir S(H) = +0,26

bzw. +0,51/+0,35 ppm (die H(C)'s sind diastereotop) und S(C) = -10,1 bzw. -8,3 ppm (vgl. *Tab. 1*).

Zur Beantwortung der Frage, worauf unser doch recht deutlicher und für Konfigurationszuordnungen nützlicher Schirmungseffekt zurückzuführen ist, sind weitere Arbeiten nötig<sup>6</sup>). Dabei wird man die folgenden Tatsachen berücksichtigen müssen: 1) Bei räumlich einander nahegelegenen Alkyl-Gruppen ist ein <sup>1</sup>H-NMR-Proximitätseffekt [8] und ein <sup>13</sup>C-NMR- $\gamma_{sym}$ -Effekt [9] bekannt, welche beide auf eine *van-der-Waals*-Wechselwirkung<sup>7</sup>) zurückgeführt werden [8]–[10]. Die Effekte sind in diesen Fällen sowie in Alkyl-substituierten Cyclopropanen [11] [12], in Oxiranen [13] und in Aziridinen [14]<sup>8</sup>) aber viel kleiner als bei unseren Triaziridinen. 2) Die NMR- $\delta$ -Werte für die CH-Gruppen von 1,2-Diisopropylhydrazin (**11**) (H: 2,95; C: 50,3 ppm, s. *Exper. Teil*) stimmen gut mit den



entsprechenden Werten für unsere (i-Pr(a))-Reste (s. *Tab. 2*) überein. Die (i-Pr)-Reste von **11** liegen aber wahrscheinlich nicht nahe beieinander, denn die 'inner-inner'-Konformation ist für 1,2-Dimethylhydrazin auf spektroskopischer Basis ausgeschlossen worden [17]. 3) Nach einer Röntgenstrukturanalyse [16] zeigt die (C–H)-Bindung von sowohl i-Pr(a) als auch von i-Pr(b) im Kristall von **4c** über den Triaziridin-Ring. Es ist also möglich, dass unser Effekt eine noch unbekannte, stark Triaziridin-spezifische Komponente aufweist, wo vielleicht die (N–N)-Bindungen im N<sub>3</sub>-Homocyclus oder dessen einsame Elektronenpaare eine Rolle spielen.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und den Herren Prof. W. v. Philipsborn und Dr. R. Hollenstein für wertvolle Diskussionsbeiträge.

### Experimenteller Teil

#### 1. Allgemeines. S.[1].

2. *Symmetrisierung von 2-c,3-t-Diisopropyl-1-r(H),2,3-triaziridin (2c) unter dem Einfluss von CF<sub>3</sub>COOH.*  
<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). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 24°, +0,05 Mol-Äquiv. CF<sub>3</sub>COOH): 2,78 (br. s, NH); 1,74 (sept., J = 6, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,21, 1,12 (je 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°): 66,1, 60,5 (2d, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 20,6, 19,5, 19,2, 19,1 (4q, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°, +0,05 Mol-Äquiv. CF<sub>3</sub>COOH): 63,3 (d, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 20,0, 19,15 (je q, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH).  
<sup>15</sup>N-NMR (40 MHz, 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>6</sup>) Der Effekt wird von Herrn Dr. R. Hollenstein an unserem Institut näher untersucht.

<sup>7</sup>) Demnach verursacht die sterische Bedrängung eines H-Atoms eine Verschiebung der Elektronenwolke gegen das damit verbundene C-Atom [9] [10].

<sup>8</sup>) Wir haben einige S(H)- und S(C)-Werte aus den in der Literatur berichteten NMR-Spektren durch intermolekularen Vergleich, im Falle der Dreiring-Verbindungen [11–14] zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren, ableiten können. Die kleinen S-Werte in diesen Fällen im Vergleich zu denen in Triaziridinen könnten den längeren (C–C)-Bindungen [15] verglichen mit den (N–N)- und (N–C)-Bindungen [16] zugeschrieben werden; die relevanten Bindungswinkel sind sich nahezu gleich (für ein Cyclopropan, s. [15]; für ein Triaziridin, s. [16]).



vgl. [4].  $^{15}\text{N}$ -NMR (40 MHz, INEPT,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ$ , +0,05 Mol-Äquiv.  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ):  $-240,2$ ,  $-249,3$  (N(2) zusammen mit N(3) bzw. N(1)). Nach Zugabe von 0,075 Mol-Äquiv.  $\text{Et}_3\text{N}$  zu der obigen  $^1\text{H}$ -NMR-Lsg. wurde wieder das gleiche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gemessen, wie oben für **2c** beschrieben. Nach  $2\frac{1}{4}$ tägigem Stehenlassen der  $\text{CF}_3\text{COOH}$ -haltigen  $^1\text{H}$ -NMR-Lsg. bei RT. wechselte das 'symmetrische'  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wieder in das ursprüngliche 'unsymmetrische' von **2c** über.

3.  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Entkopplung. 3.1. Bei 2-c,3-t-Diisopropyl-1-r-methyltriaziridin (**3c**). Für  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR von **3c** s. [1].  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz, 'off resonance',  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ$ ): Einstrahlen bei 1,91 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(3)$ ) ergibt 60,9 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(3)$ ); 49,5 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(2)$ ); 39,1 (q,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 21,3, 19,8, 19,3, 19,2 (4q, 2 ( $\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

3.2. Bei 2-c,3-t-Diisopropyltriaziridin-1-r-methanol (**4c**). Für  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR von **4c** s. [1].  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz, 'off resonance',  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ ): Einstrahlen bei 1,94 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(3)$ ) ergibt 75,4 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 60,9 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(3)$ ); 50,9 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}(2)$ ); 21,2, 19,3, 19,2 (3q, Intensität ca. 1:1:2, 2 ( $\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

4. NMR-Spektren von 1,2-Diisopropylhydrazin (**11**). Eine Lsg. von 153 mg (1 mmol) 1,2-Diisopropylhydrazinium-chlorid [18] und 65 mg (1,6 mmol) NaOH in 1,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit 0,6 ml  $\text{CDCl}_3$  extrahiert, die  $\text{CDCl}_3$ -Phase über wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  filtriert und die **11** enthaltende Lsg. NMR-spektroskopisch untersucht.  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $33^\circ$ ): 2,95 (sept.,  $J = 7$ , 2 ( $\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,87 (br. s, 2 NH); 1,03 (d,  $J = 7$ , 2 ( $\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz,  $33^\circ$ ): 50,3 (d, 2 ( $\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 21,4 (q, 2 ( $\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 2087.  
 [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2682.  
 [3] R. Prewo, J. H. Bieri, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1981**, *37*, (Suppl.) 09.2-24.  
 [4] H. Hilpert, R. Hollenstein, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 136.  
 [5] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1691.  
 [6] T. J. Bardos, C. Szantay, C. K. Navada, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5796.  
 [7] J. Kaneti, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1461.  
 [8] B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5386.  
 [9] H. O. Kalinowski, St. Beyer, S. Braun, ' $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie', Thieme Verlag, Stuttgart–New York, 1984, S. 93.  
 [10] R. Ditchfield, 'Nuclear Magnetic Resonance', The Chemical Society, London, 1976, vol. 5, S. 41.  
 [11] P. J. Kropp, N. J. Pienta, J. A. Sawyer, R. P. Polniaszek, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3229.  
 [12] J. P. Monti, R. Faure, E. J. Vincent, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 637.  
 [13] S. G. Davies, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 861.  
 [14] A. Hassner, G. J. Matthews, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5046.  
 [15] P. A. Luhan, A. T. McPhail, P. M. Gross, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 2372.  
 [16] H. Hilpert, R. Prewo, J. H. Bieri, L. Hoesch, A. S. Dreiding, in Vorbereitung.  
 [17] M. Nakata, H. Takeo, C. Matsumura, K. Yamanouchi, K. Kuchitsu, T. Fukuyama, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 246 und dort erwähnte frühere Publikationen.  
 [18] R. Renaud, L. C. Leitch, *Can. J. Chem.* **1954**, *32*, 545.