

## 31. Triaziridine

9. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Ringöffnungen von Triaziridinen

von Hans Hilpert<sup>2)</sup> und André S. Dreiding\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(26. VI. 87)

#### Triaziridines. Ring Openings of Triaziridines

Eleven triaziridine derivatives were heated at 60° in CDCl<sub>3</sub> to obtain information on the tendency towards, resp. the resistance to, ring opening of the N<sub>3</sub>-homocycle by thermolysis. Among these triaziridines, there are three which contain, as one of the substituents, a methoxycarbonyl group (ester derivatives **1**, **5**, and **16**), three a methyl group (methyl derivatives **18**, **24**, and **26**), three an H-atom (**14**, **27**, and **30**), and two a negative charge (**31** and **32**). The other two substituents in each of these four classes of triaziridines are *trans*-located *i*-Pr groups (**1**, **18**, **27**, and **31**), *cis*-located *i*-Pr groups (**5**, **24**, **14**, and **32**), and a 1,3-*cis*-cyclopentylidene group (**16**, **26**, and **30**). As major products of these mild thermolyses, we isolated: from the *trans*-ester **1** and from the annellated ester derivative **16**, the 1-acyl-azimines **2** and **17**, respectively, from the *cis*-ester **5**, the 3-acyl-triazene **4**, from the *trans*-methyl derivative **18**, the (*E*)-diazene **19** and hexamine **21**, from the *cis*-methyl derivative **24** the 2-methylazimine **25**, both from the *trans*- and *cis*-H-derivatives **27** and **14**, respectively, the H-triazene **13** and, finally, both from the *trans*- and *cis*-anion **31** and **32**, respectively – after protonation – the H-triazene **13** and – after methylation – the methyl-triazene **33**. The same thermolysis of the annellated methyl and H-derivatives **26** and **30**, respectively, resulted only in decomposition.

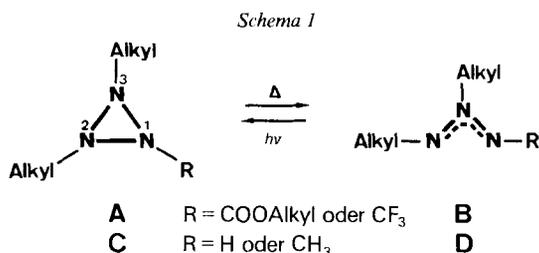
These results can be uniformly interpreted with a primary opening of the triaziridine ring by rupture of one of the two types of N–N bonds leading to azimines or triazene anions. Some of the azimines were isolable, namely **2**, **17**, and **25**, and one was spectroscopically observable as an intermediate, namely **11** on the way to the triazene **4**. The other azimines are plausible intermediates to the isolated products, namely **15** on the way to **13**, and **22** on the way to **19** and **21**. The triazene anion **28** is the evident intermediate on the way to **13** or to **33**. The annellated azimines are assumed not to be formed from **26** and **30**, or then to be decomposed under the conditions of their formation. We conclude that the triaziridine derivatives **1**, **16**, and **18** underwent thermal ring opening between N(1) and N(2), while the derivatives **5**, **14**, **24**, **27**, **31**, and **32** were ruptured between N(2) and N(3); no conclusion was possible on the ring opening of the derivatives **26** and **30**.

The predominant formation of the (*Z*)-azimine **2** from the *trans*-triaziridine **1**, and of the (*E*)-isomer **3** – among the two azimines – from the *cis*-triaziridine **5** suggests a stereospecificity in the triaziridine ring openings. This would, however, not be expected to be observable in the products from the other triaziridines, since both N–N bonds of the azimine **25** and of the anion **28** probably rotate rapidly and since the secondary transformations of the other primary products are not able to retain configurational information.

**1. Einleitung.** – Nach bisheriger Erfahrung werden Triaziridine **A** mit elektronenziehenden Substituenten R beim Erwärmen mehr oder weniger leicht unter Ringöffnung in die entsprechenden Azimine **B** umgewandelt [2] [3]. Es ist dies die thermische Umkehrung

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of Exeter, Exeter, Devon, EX4 4QD, UK.



der Cyclisierung, mit der diese Triaziridine **A** photolytisch hergestellt worden sind [2–4]. Wir zeigen hier, dass die vor kurzem durch Transformationen des COOCH<sub>3</sub>-Substituenten von **A** synthetisierten Trialkyl- und Dialkyl-triaziridine **C** [5] bei z. T. längerem Erwärmen ebenfalls Ringöffnungen eingehen, dass verschiedene (N–N)-Bindungen gespalten werden und dass dabei noch unbekannte Trialkyl- oder Dialkyl-azimine **D** sowie weitere Umwandlungsprodukte entstehen. Das Triaziridin wurde jeweils unter Standardbedingungen, nämlich in CDCl<sub>3</sub> bei 60°, solange erwärmt bis – je nach Tendenz zur Zersetzung – nur noch zwischen 2 und 15% Edukt vorhanden war. Die durch <sup>1</sup>H-NMR-Verfolgung semiquantitative gemessenen Halbwertszeiten des Triaziridin-Umsatzes bei 60° sind jeweils bei den dazugehörigen Pfeilen in den Reaktionsschemata angegeben.

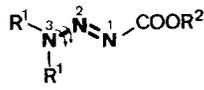
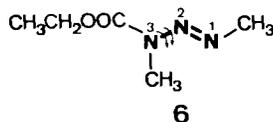
## 2. Milde Thermolyse der 2,3-Diisopropyltriaziridin-1-carbonsäure-methylester (**1**). –

2.1. *Reaktion und Produkte.* Im Verlauf der erstmaligen Isolierung eines Triaziridins, nämlich des *trans*-Triaziridins **1**, haben wir bei RT. eine langsame Ringöffnung zum (2*Z*)-1-Acyl-azimin **2** sowie die Bildung von unbekanntem Nebenprodukten beobachtet [2]. Wir haben diese Reaktion von **1** nun genauer untersucht, und zwar unter den erwähnten Standardbedingungen. Als Hauptprodukt bestätigten wir nach 2 h das Acyl-azimin **2** (46%); unter den Nebenprodukten identifizierten wir das dazu stereoisomere (2*E*)-1-Acyl-azimin **3** (13%) [6] sowie das (1*E*)-3-Acyl-triazen **4**<sup>3)</sup> (5%).

Bei der Thermolyse des *trans*-Triaziridins **1** wird also vorwiegend die Bindung zwischen N(1) und N(2) (oder N(3)) gespalten.

Demgegenüber ergab die 60°-Thermolyse des *cis*-Triaziridins **5** nach ½ h als Hauptprodukt das eben erwähnte (1*E*)-3-Acyl-triazen **4** (68%), dafür weniger (2*E*)-1-Acyl-azimin **3** (18%) und gar kein (2*Z*)-1-Acyl-azimin **2** (s. *Schema 2*).

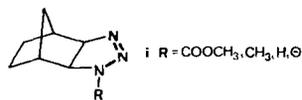
Die analytischen Daten von **4** bestätigen seine Konstitution: So gleichen das UV-Maximum (232 nm, ε = 13400) und die (C=O)-IR-Absorption (1725 cm<sup>-1</sup>) denen des bekannten [8] (1*E*)-3-Acyl-triazens **6**<sup>3)</sup> (232 nm, ε = 12800 bzw. 1720 cm<sup>-1</sup>). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. *Tab.*) geben Evidenz für zwei verschiedene

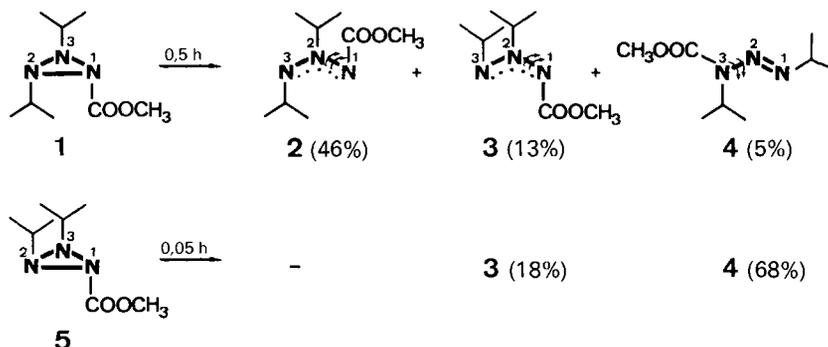


**7** R<sup>1</sup> = *i*-Pr, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**8** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = *i*-Pr

<sup>3)</sup> Evidenz für die (*E*)-Konfiguration der (z. T. schon früher – aber ohne Konfiguration – beschriebenen) Triazene **4**, **6**, **13** und **33** und des Triazenid-Anions **28** stammt aus Spektralvergleichen mit den entsprechenden 3,4,5-Triazatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-enen **i**. Dies wird in einer anderen Arbeit [7] behandelt.

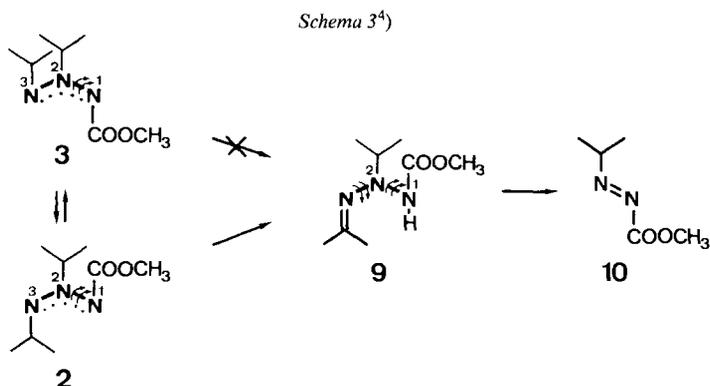


Schema 2<sup>4)</sup>

(*i*-PrN)-Reste mit vier paarweise äquivalenten CH<sub>3</sub>C-Gruppen, für eine CH<sub>3</sub>O- (3,85 bzw. 53,1 ppm) und für eine (C=O)-Gruppe (154,8 ppm). Das an zwei N-Atomen ungesättigte Triazen-Gerüst von 4 zeigt sich in den <sup>15</sup>N-NMR- $\delta$ -Werten für N(1) und N(2) (55 bzw. 62 ppm) und für N(3) (-185 ppm). Die (1*E*)-1-Acyl-triazen-Struktur 7 kommt nicht in Frage, da die UV- und (C=O)-IR-Absorptionen des bekannten [9] (1*E*)-1-Acyl-triazens 8 (268 nm,  $\epsilon$  = 16 700 bzw. 17 05 cm<sup>-1</sup>) sich von denen des Produktes unterscheiden, obschon 8 nach den NMR-Spektren bei RT. ebenfalls zwei ungleiche (in diesem Fall wegen behinderter Drehung um die (N(2)–N(3))-Bindung diastereotope) EtN-Gruppen und nur eine (*i*-PrO)-Gruppe enthält [9]. Da in 4 nur zwei Typen von (*i*-PrN)-Resten sichtbar sind, liegt bei RT. nur eine Spezies vor; die (N(2)–N(3))-Bindung in 4 dreht somit rasch.

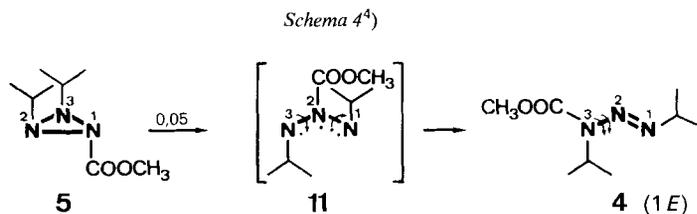
Die (allerdings in recht unterschiedlichem Ausmass stattfindende) Umwandlung der beiden Triaziridine 1 und 5 in die 1-Acyl-azimine 2 und 3 ist offenbar teilweise stereospezifisch, denn aus dem *trans*-Triaziridin 1 entstand – unter den als Hauptprodukt (59%) gebildeten Aziminen – nach 2 h etwa 3,5mal mehr des (2*Z*)- (2) als des (3*E*)-Isomeren (3), aus dem *cis*-Triaziridin 5 – unter den hier nur als Nebenprodukt (18%) gebildeten Aziminen – nach ½ h jedoch allein das (2*E*)-Isomere 3; offenbar blieb die *cis*- bzw. *trans*-Lage der beiden vicinalen Alkyl-Gruppen im Verlauf dieser Art von Ringöffnungen vorwiegend erhalten. Dass aus 1 nicht ausschliesslich 2 gebildet wurde, kann nicht auf eine sekundäre Isomerisierung 2→3 zurückzuführen sein, obschon sie früher [6] – allerdings in der anderen Richtung, ausgehend von 3 – bei RT. (viel langsamer) beobachtet worden war. Eine separate 60°-Thermolyse von 2 lieferte nämlich nach 2 h kein 3 und eine solche von 3 erreichte nach 2 h nur ein *ca.* (1:2,6)-Verhältnis von 2 und 3. In beiden Fällen enthielt das Reaktionsgemisch ausser 2 und 3 noch zwei weitere Produkte, welche schon früher [10] bei der 45°-Thermolyse von 2 beobachtet worden waren, nämlich das Isopropyliden-Derivat 9 und dessen Fragmentierungsprodukt, den Azo-ester 10 (s. Schema 3). Aufgrund der Reaktionsverfolgung (s. *Exper. Teil*) muss 9 vorwiegend aus 2 entstanden sein, denn es erschien erst, nachdem sich 2 aus 3 gebildet hatte. (In dem erwähnten (1:2,6)-Verhältnis sind diese Folgeprodukte 9 und 10 zu 2 gerechnet.)

<sup>4)</sup> In den Schemata 4–8, 10 und 12 sind die (N–N)-Bindungen der Azimine und der Triazene mit runden Pfeilen versehen, die folgendes bedeuten: zwei Pfeile: rasche Rotation, ein Pfeil: mittlerasche Rotation (NMR-bemerkbare, aber nicht isolierbare Stereoisomere) und kein Pfeil: langsame Rotation um die (N–N)-Bindung. Formeln ohne Klammern bedeuten, dass die entsprechenden Verbindungen isoliert und charakterisiert worden sind; Formeln in Klammern stellen charakterisierte aber nicht isolierte Verbindungen dar; kleinere Formeln in Klammern repräsentieren Zwischenprodukte, die weder isoliert noch charakterisiert wurden.



2.2. (1*Z*,2*E*)-1,3-Diisopropylazimin-2-carbonsäure-methylester (**11**) als Zwischenprodukt. Bei der 60°-Thermolyse des *cis*-Triaziridins **5** in das (1*E*)-3-Acyl-triazen **4** beobachteten wir zunächst das Ansteigen von <sup>1</sup>H-NMR-Signalen, welche nicht zu **4** (und auch nicht zu **3**) gehörten, und zwar bis zu 48% Anteil nach 5 min, als erst 7% **4** vorhanden war; danach nahmen diese Signale in etwa gleichem Masse wieder ab, als diejenigen von **4** anstiegen (s. *Exper. Teil*). Diese intermediären Signale entsprechen einem Zwischenprodukt, das zwei nicht-äquivalente (i-PrN)-Reste (zwei 1H-Septette bei 3,99 und 3,47 ppm) mit vier paarweise äquivalenten CH<sub>3</sub>C-Gruppen (zwei 6H-Dublette bei 1,19 und 1,18 ppm) sowie eine CH<sub>3</sub>O-Funktion (3H-Singulett bei 4,01 ppm) besitzt. Auf Grund dieser Eigenschaften ziehen wir für dieses Zwischenprodukt die Struktur des (1*Z*,2*E*)-2-Acylazimins **11** in Betracht (s. *Schema 4*); tatsächlich können unter den N<sub>3</sub>-Gerüsten mit drei Substituenten der erwähnten Art alle Strukturen ausser **11** mindestens mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Ausserdem ist das Azimin **11** von allen diesen möglichen Strukturen aus dem Edukt **5** auf dem kürzesten Weg erreichbar (einfache Spaltung einer (N–N)-Bindung mit Wegdrehung der (i-Pr)-Reste) und zudem auch noch auf dem plausibelsten Weg in das Produkt **4** umwandelbar (1,2-Wanderung der COOCH<sub>3</sub>-Gruppe<sup>5</sup>), s. auch unten).

Ein weiterer Hinweis für die Struktur **11** dieses Zwischenproduktes auf dem Weg von **5** zu **4** ist das relativ tiefe Feld, bei dem das <sup>1</sup>H-NMR-Signal für die CH<sub>3</sub>O-Gruppe erscheint (s. *Tab.*); dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die COOCH<sub>3</sub>-Gruppe an ein eher positiv geladenes Zentrum (N(2)) gebunden ist. Diese Lage dürfte auch für



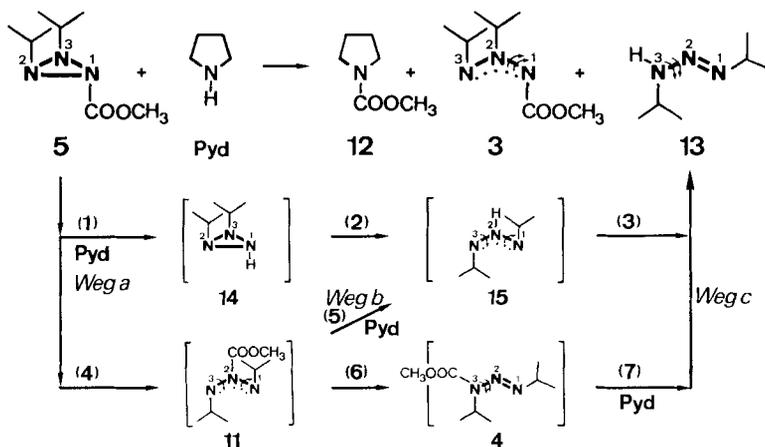
<sup>5)</sup> Eine 1,2-Acyl-Wanderung wurde auch bei den (allerdings photochemischen) Umwandlungen von 3-Aryl-azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester in 3-Aryl-triazen-1,3-dicarbonsäure-diisopropylester beobachtet [11].

die rasche (intra- oder intermolekulare) 1,2-Wanderung der COOCH<sub>3</sub>-Gruppe (**11**→**4**) verantwortlich sein. Dass eine solche Wanderung wohl beim Azimin **11**, nicht aber bei den Aziminen **2** und **3** gefunden wird, ist im Einklang mit der früher an einer Modellstruktur berechneten [12] grösseren Stabilität von 1-Acyl-aziminen im Vergleich zu 2-Acyl-aziminen.

Wir kommen also zum Schluss, dass bei der Thermolyse des *cis*-Triaziridins **5** (im Gegensatz zu seinem *trans*-Isomeren **1**) vorwiegend die (N(2)–N(3))-Bindung aufgeht.

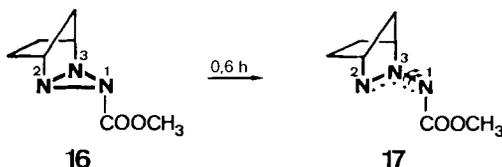
2.3. *Abfangreaktion des 2-Acyl-azimins 11 mit Pyrrolidin.* Bei der Behandlung des *cis*-Triaziridins **5** in CDCl<sub>3</sub> mit Pyrrolidin bei 60° während 10 min entstand das bekannte [13], recht flüchtige (*1E*)-Diisopropyltriazen (**13**, 88%)<sup>3</sup>, zusammen mit 81% **12**. Daneben wurden 12% des auch ohne Einwirkung von Pyrrolidin erwarteten (s. oben) (*1E*)-1-Acyl-azimins **3** isoliert (s. *Schema 5*).

Schema 5<sup>4</sup>)



Die Umwandlung von **5** in **13** könnte auf drei Wegen vor sich gehen (s. *Schema 5*), je nachdem mit welcher der rein thermischen Stufen **5**→**11**→**4** (s. *Kap. 4*) ein Angriff des Pyrrolidins (**Pyd**) an das Carbonyl-C-Atom erfolgreich konkurrieren kann. Nach *Weg a* ist dies vor der ersten, nach *Weg b* zwischen der ersten und der zweiten und nach *Weg c* nach der zweiten Stufe der Fall. *Weg a* mit der *Schrittfolge* (1), (2), (3) kann ausgeschlossen werden, da die thermische Umwandlung (*Schritt* (2), s. *Kap. 4*) des dabei erwarteten Zwischenproduktes **14** etwa 14mal langsamer abläuft als die für **5** beobachtete. Auch *Weg c* mit der *Schrittfolge* (4), (6), (7) kommt nicht in Frage, da das dabei als Zwischenprodukt erwartete **4** unter diesen Bedingungen mit Pyrrolidin (*Schritt* (7)) nicht weiter reagieren würde; ein getrenntes Experiment hat nämlich gezeigt, dass **4** gegenüber Pyrrolidin bei 60° während mindestens 10 min stabil ist. Es bleibt also *Weg b* mit der *Schrittfolge* (4), (5) und (3). Dieser Weg ist auch der plausibelste, weil die Deacylierung von **11** (*Schritt* (5)) um einiges rascher sein dürfte als es diejenige von **5**, **4** oder **3** wäre; denn nur in **11** ist die Acyl-Gruppe durch seine Lage an einem eher positiv geladenen N-Atom aktiviert. Damit ist die Umwandlung von **5** mit Pyrrolidin in **13** als zusätzliche Evidenz für die Struktur **11** des Zwischenproduktes bei der Umwandlung **5**→**4** zu werten.

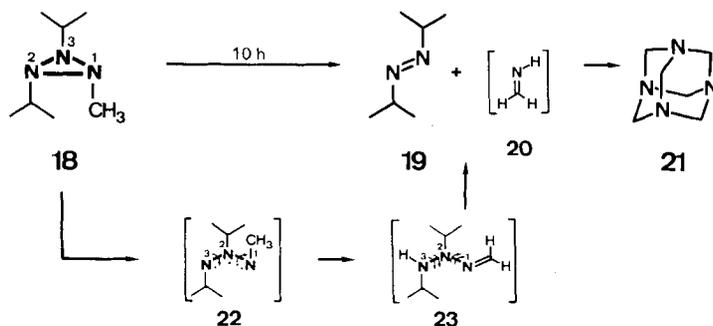
Das (1*E*)-1,3-Dialkyl-triazen **13** (82%) konnte schliesslich auch aus dem (1*E*)-3-Acyl-triazen **4** hergestellt werden, allerdings benötigte dies 40% NaOH bei RT. während 5 h, denn Pyrrolidin unter milden Bedingungen (s. oben) genügte dazu nicht.

Schema 6<sup>d)</sup>

Wie bereits früher [2] berichtet, führt die 22°-Thermolyse des anellierten *cis*-Triaziridins **16** nach 14 d zum Azimin **17** (92%). Die 60°-Thermolyse von **16** ergab jetzt nach 2 h ebenfalls **17** als einziges Produkt.

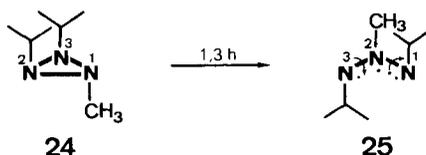
**3. Milde Thermolyse der Diisopropyl-methyl-triaziridine **18**, **24** und **26**<sup>6)</sup>.** – Die 60°-Thermolyse des *trans*-Methyl-triaziridins **18** benötigte 30 h und verlief (nach <sup>1</sup>H-NMR ausschliesslich) zum Azoalkan **19** [15] und Hexamin **21** (s. *Schema 7*). Wahrscheinlich erfolgt diese Umwandlung von **18** über das 1-Methyl-azimin **22**, 1,4-H-Wanderung zum Methyliden-Derivat **23** und schliesslich (N–N)-Fragmentierung zum Azoalkan **19** und Formimin **20**, das zu **21** oligomerisiert wird (s. [16]). Eine Reaktionssequenz dieser Art haben wir früher [10] – und auch hier (s. *Kap. 2.1*) im Fall der 60°-Thermolyse des (2*Z*)-1-Acyl-azimins **2** – bewiesen. Aus diesem Grund ziehen wir eine direkte Cycloreversion in **18** zum Azoisopropan **19** und zu Methyl-nitren, das seinerseits dann in Formimin **20** umlagern würde, nicht in Betracht.

Bei der Thermolyse des *trans*-Methyl-triaziridins **18** muss also die Bindung zwischen N(1) und N(2) (oder N(3)) aufgegangen sein.

Schema 7<sup>d)</sup>

Demgegenüber ergab die 60°-Thermolyse des *cis*-Methyl-triaziridins **24** schon nach 4 h das für eine Isolierung genügend stabile (1*Z*,2*E*)-2-Methyl-azimin **25** (47%), das (wie auch das oben als Zwischenprodukt postulierte **22**) zur Klasse der noch unbekanntenen Azimine mit drei apolaren Substituenten (drei Alkyl-Gruppen) gehört (s. *Schema 8*).

<sup>6)</sup> Die hier für **14**, **27**, **30**, **18**, **24** und **26** verwendete Atomnumerierung entspricht nicht der IUPAC-Konvention, sondern – zur Erleichterung von Vergleichen – der in [14] verwendeten.

Schema 8<sup>4</sup>)

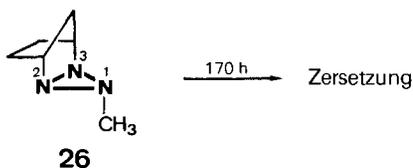
Dieses Trialkyl-azimin **25** zeigt ein UV-Maximum bei 273 nm ( $\epsilon = 6300$ ) das im Vergleich zu den Acyl-aziminen **2** und **3** [6] um 11 bzw. 15 nm hypsochrom verschoben ist. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigen die beiden nicht-äquivalenten (*i*-PrN)-Reste (zwei 1H-Septette bei 3,93 und 3,82 ppm) mit den vier paarweise äquivalenten  $\text{CH}_3\text{C}$ -Gruppen (zwei 6H-Dublette bei 1,17 und 1,12 ppm; s. Tab.). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppe (3,88 bzw. 49,6 ppm) sprechen für die Lage an einem eher positiv geladenen N-Atom, wie es für N(2) des Azimins **25** zutrifft, denn diese Signale liegen bei ähnlich tiefem Feld wie die entsprechenden Signale im *cis*-2,3-(1,3-*cis*-Cyclopentylen)-2-methyltriaziridinium-tetrafluoroborat (3,52 bzw. 44,0 ppm [5]).

Wir schliessen also, dass bei der Thermolyse des *cis*-Methyl-triaziridins **24** (im Gegensatz zu dem *trans*-Isomeren **18**) die (N(2)–N(3))-Bindung gespalten wird.

Zunächst zogen wir in Betracht, dass das unterschiedliche Resultat der Thermolysen von **18** (Fragmentierung) und **24** (nur Ringöffnung) auf die unterschiedliche Resistenz der beiden Triaziridine gegen die Ringöffnung zurückzuführen sei. Nach dieser Interpretation wäre **25** (im Gegensatz zu **22**) nur deshalb isolierbar, weil die Ringöffnung von **24** (im Gegensatz zu **18**) genügend rasch abläuft, um eine Weiterreaktion zu vermeiden. Die für **22** postulierte (N–N)-Fragmentierung zu einem Diazen wäre dann eine für Trialkyl-azimine charakteristische Reaktion, welche auch beim Azimin **25** beobachtbar sein müsste. Bei einer längeren (26 h) 60°-Thermolyse von **25** waren aber keine Produkte (insbesondere auch nicht das gesuchte Methyl-isopropyl-diazen) aufzufinden. Wir schliessen daraus, dass die Azimine **22** und **25** unterschiedliche Stabilitäten aufweisen, obschon nicht klar ist, weshalb die H-Wanderung aus einer  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe (**22**→**23**) günstiger sein soll als diejenige aus einer (*i*-Pr)-Gruppe (aus **25**).

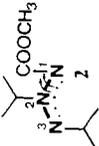
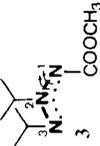
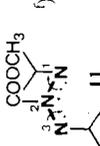
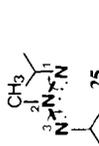
Schliesslich wurde das anellierte Methyl-triaziridin **26** (Schema 9) der 60°-Thermolyse unterworfen; nach 22 d waren jedoch nur noch nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte vorhanden.

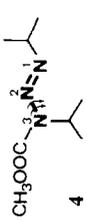
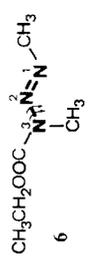
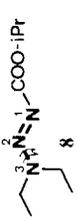
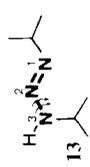
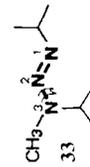
Schema 9



**4. Milde Thermolyse der Diisopropyl-triaziridine **27**, **14** und **30**<sup>6</sup>.** – Die 60°-Thermolyse des *trans*- sowie auch des *cis*-Diisopropyl-triaziridins **27** bzw. **14** führte nach 4 d bzw. 2 h zu dem (oben beschriebenen) (1*E*)-1,3-Diisopropyl-triazen **13** (90% bzw. 72%; Schema 10). Das letztere könnte in beiden Fällen über einen von zwei Wegen, *a* oder *b*, entstanden sein: Nach *Weg a* würde als Folge einer Ringöffnung zwischen N(2) und N(3) eine Protolyse vom eher positiv geladenen N(2) von **15** zum eher negativ geladenen N(1) von **28** stattfinden. *Weg b* würde nach einer Ringöffnung zwischen N(1) und N(2)

Tabelle. Charakteristische Spektraldaten<sup>a)</sup> der Azimine 2, 3, 11, 25 und der Triazene 4, 6, 8, 13, 33

| Verbindung  | UV<br>[nm]<br>( $\epsilon$ ) | IR<br>[cm <sup>-1</sup> ]<br>C=O | <sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup> <sup>13</sup> C-NMR <sup>b)</sup> |                                   | <sup>1</sup> H-NMR <sup>c)</sup> <sup>13</sup> C-NMR <sup>c)</sup> |                                   | <sup>15</sup> N-NMR <sup>c)</sup>        |      |            | Lit. |
|---|------------------------------|----------------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|------|------------|------|
|   |                              |                                  | CH der i-Pr-Gruppen  | <sup>13</sup> C-NMR <sup>b)</sup> | CH <sub>3</sub> der i-Pr-Gruppen                                   | <sup>13</sup> C-NMR <sup>c)</sup> | CH <sub>3</sub> O oder CH <sub>3</sub> N | N(1) | N(2)       |      |
|  | 284<br>(7500)                | 1678                             | 5,58 (1 H)<br>4,42 (1 H)   |                                   | 1,45 (6 H)<br>1,21 (6 H)   |                                   |  |      |            | [6]  |
|  | 288<br>(7600)                | 1687                             | 4,83 (1 H)<br>4,07 (1 H)   |                                   | 1,55 (6 H)<br>1,35 (6 H)   |                                   |  |      |            | [6]  |
|  |                              |                                  | 3,99 (1 H)<br>3,47 (1 H)   |                                   | 1,19 (6 H)<br>1,18 (6 H)   |                                   |  |      | 4,01 (3 H) |      |
|  | 273<br>(6300)                |                                  | 3,93 (1 H)<br>3,82 (1 H)   | 52,9 (1:1)<br>49,9 (1:1)          | 1,17 (6 H)<br>1,12 (6 H)   | 23,1 (1:1)<br>19,2 (1:1)          |  |      | 3,88 (3 H) | 49,6 |

|   |                |      |                          |                    |                          |                    |            |      |                                 |      |
|---|----------------|------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|------------|------|---------------------------------|------|
|  | 232<br>(13400) | 1725 | 5,08 (1 H)<br>3,83 (1 H) | 62,0 (1:1)<br>44,4 | 1,30 (6 H)<br>1,23 (6 H) | 21,5 (1:1)<br>19,2 | 3,85 (3 H) | 53,1 | 54,8 61,6 -184,8<br>(1 : 1 : 1) | [8]  |
|  | 232<br>(12800) | 1720 |                          |                    |                          |                    |            |      |                                 | [9]  |
|  | 268<br>(16700) | 1705 |                          |                    |                          |                    |            |      |                                 | [13] |
|  | 236<br>(7700)  |      | 3,74 (2 H)               |                    | 0,99 (12 H)              |                    |            |      |                                 |      |
|  | 240<br>(10000) |      | 4,05 (1 H)<br>3,61 (1 H) | 59,4 (1:1)<br>54,1 | 1,21 (6 H)<br>1,16 (6 H) | 22,3 (1:1)<br>20,1 | 2,79 (3 H) | 30,0 | 4,4 66,9 -220,8<br>(1 : 1 : 1)  |      |

a) Für vollständige Daten sowie für die Lsgm. s. *Exper. Teil*.

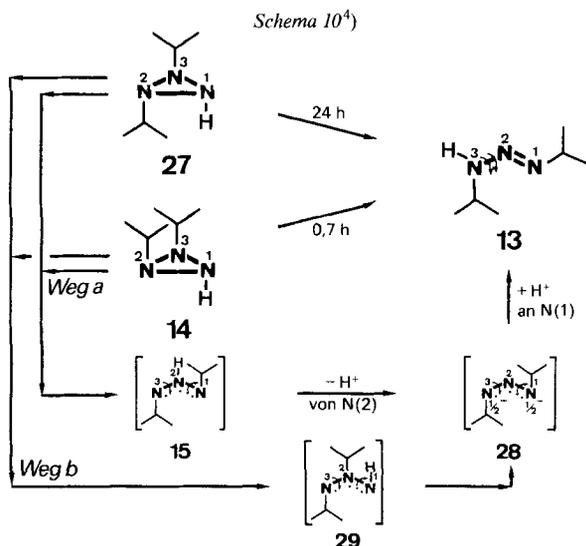
b) Im <sup>1</sup>H-NMR ein *sept.*, *J* = 6-7, im <sup>13</sup>C-NMR ein *d* oder mit DEPT zugeordnet.

c) Bei mehreren Signalen ist deren ungefähres Höhenverhältnis in Klammern angegeben.

d) Im <sup>1</sup>H-NMR ein *d*, *J* = 6-7, im <sup>13</sup>C-NMR ein *q* oder mit DEPT zugeordnet.

e) Alte Signale s. Zum Vergleich: Die CH<sub>3</sub>O-Signale im *trans*-Triaziridin **1** erscheinen bei 3,83, im *cis*-Triaziridin **5** bei 3,80 [4].

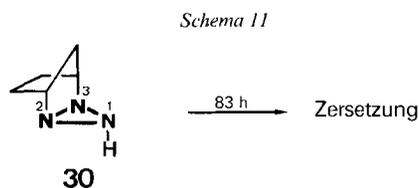
f) Als einzig sichtbares Zwischenprodukt im Gemisch mit **5** und **4** gemessen.



die 1,2-Wanderung eines (i-Pr)-Restes (**29**→**13**) implizieren. Da die Protolysefolge (auch nach Berechnung einer Modell-Verbindung [17]) durchaus plausibel, die Wanderung einer (i-Pr)-Gruppe in solchen Systemen aber ohne Präzedenz ist, ziehen wir *Weg a* vor.

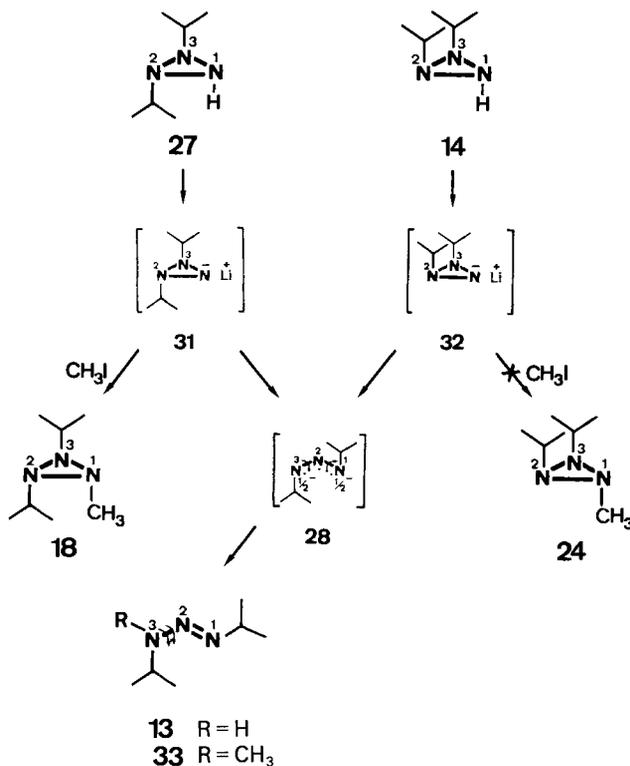
Bei der Thermolyse der Dialkyl-triaziridine sowohl in *trans*- (**27**) als auch *cis*-Konfiguration (**14**) dürfte also die (N(2)–N(3))-Bindung gespalten werden.

Schliesslich wurde das anellierte *cis*-Triaziridin **30** der 60°-Thermolyse unterworfen (Schema 11); nach 22 d waren jedoch nur noch nicht identifizierte Zersetzungsprodukte vorhanden.



**5. Milde Thermolyse der Diisopropyl-triaziridide 31 und 32.** – In [5] haben wir das *trans*-Triaziridin **27** mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  zum *trans*-Triaziridid-Anion **31** deprotoniert. Das letztere lebte dann bei 0° in  $\text{Et}_2\text{O}$  (ausgefällt) genügend lang, um nach sofortiger Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{I}$  unter Ringerhaltung in das 2,3-*trans*-1-Methyl-triaziridin **18** überführt zu werden (s. Schema 12). Mit dem *cis*-Triaziridin **14** erhofften wir uns damals auf gleiche Weise, d. h. *via* das *cis*-Triaziridid-Anion **32**, den Zugang zum 2,3-*cis*-1-Methyl-triaziridin **24**. Wir fanden [5] aber nur das methylierte (1*E*)-Triazen **33**<sup>3)</sup> (16%). Offenbar erfolgte die Ringöffnung des *cis*-Triaziridid-Anions **32** schneller als seine Methylierung, denn das (auf anderem Weg hergestellte [5]) Methyl-triaziridin **24** war auch bei RT. durchaus stabil.

Um die thermische Beständigkeit des *trans*-Triaziridid-Anions **31** ebenfalls kennenzulernen, haben wir es jetzt bei RT. in  $\text{Et}_2\text{O}$  stehen gelassen (anstatt sofort zu methylieren

Schema 12<sup>4)</sup>


[5]: Nach 1 $\frac{3}{4}$  h isolierten wir allein das Triazen **13** (65%). Vermutlich entsteht sowohl aus **31** (langsamer) als auch aus **32** (rascher) dasselbe symmetrische [7] Triazenid-Anion **28**, das dann entweder mit CH<sub>3</sub>I zum (1*E*)-Trialkyl-triazen **33** (s. [5]) oder beim Aufarbeiten mit Protonen zum (1*E*)-1,3-Dialkyl-triazen **13** weiterreagiert.

Die Struktur von **33** folgt aus seinem UV-Maximum bei 240 nm,  $\epsilon = 10000$  (vgl. 236 nm,  $\epsilon = 7700$  von **13**), sowie aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signalen der CH<sub>3</sub>N-Gruppe (2,79 bzw. 30,0 ppm) und der beiden nicht äquivalenten (i-PrN)-Reste (zwei 1H-*Septette* bei 4,05 und 3,61 ppm) mit den vier paarweise äquivalenten CH<sub>3</sub>C-Gruppen (zwei 6H-*Singulette* bei 1,21 und 1,16 ppm; s. *Tab.*). Das an zwei N-Atomen ungesättigte Triazen-Gerüst von **33** zeigt sich den <sup>15</sup>N-NMR- $\delta$ -Werten für N(1) und N(2) (4 und 67 ppm) und für N(3) (–221 ppm).

Offenbar wird bei der thermolytischen Ringöffnung sowohl des *trans*- als auch des *cis*-Triaziridids **31** bzw. **32** nur die (N(2)–N(3))-Bindung gespalten.

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. [5]. Niederdruckchromatographische Trennungen wurden auf präp. *Lobar-A*-Fertigsäulen (Merck) mit Flussgeschwindigkeiten von 9 ml/min durchgeführt und die Fraktionen mit einem *Waters-R-401*-Differentialrefraktometer erfasst. Zur Abtrennung von Lsgm. aus tiefsiedenden Substanzen diente eine *Vigreux*-Kolonnen (200 × 10 mm). GC-Bestimmungen wurden auf einer Glaskapillarsäule (*BP-10*, 25 m/0,22 mm, Injektor-temp. 200°) ausgeführt. GC/IR-Spektren wurden auf einem *Digilab-FTS-15-FT-IR*-Spektrometer, gekoppelt mit einer *SE-54-WCOT*-Säule (25 m × 0,3 mm), die mit H<sub>2</sub> als Trägergas bei 130° betrieben wurde, aufgenommen. MS-Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochaufgelösten Spektren.

**2. Allgemeines Vorgehen bei den milden Thermolysen.** – Für die Bestimmungen der Halbwertszeit der Thermolysen (60°) wurden Lsgn. der nach [2][4][5] hergestellten Triaziridine in 0,5 ml CDCl<sub>3</sub> im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 60 (± 0,5°) erhitzt. Von **14**, **16**, **18**, **24**, **26**, **27** und **30** wurde jeweils 0,05, von **1** 0,64 und von **5** 0,13 mmol verwendet. Die Lsgn. wurden in bestimmten Zeitabschnitten auf massgebende <sup>1</sup>H-NMR-Signale untersucht. In jedem Experiment sind direkt nach dem Titel (Edukt mit seiner Formelnummer) und nach K: (für Kinetik) jeweils das (die) verwendete(n) Signal(e) des Eduktes (Ed.), sowie das (die) Signal(e) des Produktes (Pr.) bzw. in den Fällen wo Produkte-Gemische entstanden, das CHCl<sub>3</sub>-Signal als interner Standard (Sd.), in Klammern die Art der Intensitätsbestimmung als Peak-Höhe (Hö) oder -Fläche (FI), und zuletzt die anhand von 5–11 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung ermittelte Halbwertszeit (t<sub>1/2</sub>) in h angegeben. Im darauffolgenden Text des *Exper.* ist dann der präp. Ansatz der Thermolyse (immer 60°) beschrieben, der dann abgebrochen wurde, als nach <sup>1</sup>H-NMR – je nach Zersetzung – nur noch zwischen 2 und 15% Edukt vorhanden war.

**3. Milde Thermolyse der Methoxycarbonyl-Derivate 1, 5 und 16.** – 3.1. *Thermolyse von 2-c,3-t-Diisopropyltriaziridin-1-r-carbonsäure-methylester (1)*. K: 3,83, CH<sub>3</sub>O, Ed. (Hö); CHCl<sub>3</sub>, Sd. (Hö), t<sub>1/2</sub> = 0,50. Eine Lsg. von 120,5 mg (0,644 mmol) **1** [2][4] in 0,5 ml CDCl<sub>3</sub> wurde erhitzt und im <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, 60,0°) verfolgt. Nachdem nach 2 h nur noch ca. 5% **1** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen und die Lsg. über *Lobar-LC* (Hexan/AcOEt 9:1, nach der 3. *Fraktion* Hexan/Et<sub>2</sub>O/MeOH 100:200:1) aufgetrennt: Die 1. *Fraktion* enthielt 6,1 mg (5%) <sup>1</sup>H-NMR-reinen (1*E*)-1,3-Diisopropyltriazen-3-carbonsäure-methylester (**4**) als farbloses Öl, nach <sup>1</sup>H-NMR identisch mit **4** aus *Exper.* 3.2. Die 2. *Fraktion* enthielt 12,8 mg (8%) zurückgewonnenes, zu ca. 80% reines (<sup>1</sup>H-NMR) **1** als farbloses Öl. Die 3. *Fraktion* enthielt 55,4 mg (46%) <sup>1</sup>H-NMR-reinen (2*Z*)-2,3-Diisopropylazimin-1-carbonsäure-methylester (**2**) als schwach gelbes Öl, nach <sup>1</sup>H-NMR identisch mit **2** aus [6]. Die 4. *Fraktion* enthielt 16,1 mg (13%) <sup>1</sup>H-NMR-reinen (2*E*)-2,3-Diisopropylazimin-1-carbonsäure-methylester (**3**) als schwach gelbes Öl, nach <sup>1</sup>H-NMR identisch mit **3** aus [6].

3.2. *Thermolyse von 2-t,3-t-Diisopropyltriaziridin-1-r-carbonsäure-methylester (5)*. K: 3,80, CH<sub>3</sub>O, Ed. (Hö); CHCl<sub>3</sub>, Sd. (Hö), t<sub>1/2</sub> = 0,05. Eine Lsg. von 24,1 mg (0,13 mmol) **5** [4] in 0,5 ml CDCl<sub>3</sub> wurde erhitzt, das <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, 60,0°) nach 1, 2, 3, 5, 10, 13, 18, 24 und 30 min aufgenommen und das Produktverhältnis anhand der Höhe der CH<sub>3</sub>O-Signale (5: **3**, **80**, **11**: 4,01, **4**: 3,85 und **3**: 3,73 ppm) ermittelt. Nach den angegebenen Zeiten (in min) waren diese Signalhöhen (in mm): für **5**: 208; 208; 208; 124; 36; 15; 0; 0; 0; für **11**: 19; 62; 143; 193; 169; 147; 111; 57; 25; für **4**: 0; 0; 14; 29; 103; 160; 208; 207; 207; für **3**: 0; 24; 44; 54; 63; 69; 67; 59; 48. Nach 13 min war noch ca. 4% **5** vorhanden. Intermediär traten nach 5 min die Signale von (1*Z*,2*E*)-1,3-Diisopropylazimin-2-carbonsäure-methylester (**11**) in höchster Konzentration zu 48% im Gemisch auf, nämlich 4,01 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,99, 3,47 (2 *sept.*, J = 6, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,19, 1,18 (2 *d*, J = 6, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). Nachdem nach 30 min nur noch ca. 9% **11** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen und die Lsg. über *Lobar-LC* (Et<sub>2</sub>O) aufgetrennt: Die 1. *Fraktion* enthielt 16,4 mg (68%) <sup>1</sup>H-NMR-reinen (1*E*)-1,3-Diisopropyltriazen-3-carbonsäure-methylester (**4**) als farbloses Öl, destilliert im Kugelrohr bei 70°/11 Torr. UV (Hexan): 232 (13400). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2970m, 2935w, 2875w, 1725s (C=O), 1525w, 1470w, 1450s, 1410m, 1385w, 1370w, 1320m, 1290w, 1170w, 1140w, 1100s, 1045m. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,08 (*sept.*, J = 7, CH–N(3)); 3,85 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,83 (*sept.*, J = 7, CH–N(1)); 1,30, 1,23 (je *d*, J = je 7, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 154,8 (s, C=O); 62,0 (*d*, CH–N(3)); 53,1 (*q*, CH<sub>3</sub>O); 44,4 (*d*, CH–N(1)); 21,5, 19,2 (je *q*, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>15</sup>N-NMR (40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub>-Zusatz, 22°): 61,6 (N(2)); 54,8 (N(1)); –184,8 (N(3)); die drei Signale im Höhenverhältnis 1:1:1. Die Zuordnung erfolgt anhand der <sup>3</sup>J(N,H)-Kopplung, welche zur Aufnahme eines INEPT-Spektrums [18] von N(1) und N(3) benutzt werden konnte: Pulsabstand der INEPT-Sequenz = 0,09 s, entsprechend einer angenommenen <sup>3</sup>J(N,H)-Kopplung von 2,8 Hz. MS (70 eV): 144 (6, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 102 (94), 85 (11), 70 (80), 59 (20), 58 (34), 56 (10), 43 (44), 42 (83), 41 (100), 40 (23), 39 (67). Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (187,25): C 51,31, H 9,15, N 22,45; gef.: C 51,70, H 8,89, N 22,14.

Die 2. *Fraktion* enthielt 4,3 mg (18%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **3** als schwach gelbes Öl, nach <sup>1</sup>H-NMR identisch mit **3** aus [6].

3.3. *Thermolyse von 2-t,3-t-(1,3-Cyclopentyl)triaziridin-1-r-carbonsäure-methylester (= 2,3,4-Triazatricyclof3.2.1.0<sup>2,4</sup>octan-3-carbonsäure-methylester; 16)*. K: 3,80, CH<sub>3</sub>O, Ed. (Hö); 3,73, CH<sub>3</sub>O, Pr. **17** (Hö), t<sub>1/2</sub> = 0,60.

Nachdem nach 2 h nur noch *ca.* 10% **16** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen, das  $^1\text{H-NMR}$  zeigte zusätzlich nur noch die Signale von 2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentyl)azimin-1-*r*-carbonsäure-methylester (**17**), identisch mit denjenigen von authentischem **17** [6].

**4. Milde Thermolyse von 2 und 3.** – 4.1. *Thermolyse von 2.* Eine Lsg. von 24,1 mg (0,13 mmol) **2** [6] in 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde auf 60° erhitzt, das  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, 60°) nach ½, 2, 6½ und 12 h aufgenommen und das Produkteverhältnis anhand der Höhe der vier  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale (**2**: 3,74 (bei RT., 3,68 [6]), 2-Isopropyl-3-isopropylid-entriazan-1-carbonsäure-methylester (**9**): 3,68 [10], 2-Isopropylidiazin-1-carbonsäure-methylester (**10**): 3,94 [19], 3-Isopropylidencarbazidsäure-methylester (**34**) [21]: 3,82 ppm) ermittelt. Nach den angegebenen Zeiten (in h) waren diese vier Signalhöhen (in mm): für unreagiertes **2**: 206; 207; 174; 45; für **9**: 38; 84; 196; 43; für **10**: 0; 17; 74; 0; für **34**: 0; 0; 124; 207. Nach 2 h bestand das Gemisch somit aus unreagiertem **2** (67,5%), **9** (27%) und **10** (5,5%).

4.2. *Thermolyse von 3.* Eine Lsg. von 24,1 mg (0,13 mmol) **3** [6] in 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde auf 60° erhitzt und das  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, 33°) nach ½, 2, 6½ und 12 h aufgenommen. Das Produkteverhältnis wurde wegen unvollständiger Auflösung der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale von **2** und **3** anhand der Fläche der Methin-H-Signale (**2**, **3**), der NH-Signale (**9**, **34**) und des  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signals (**10**) (**3**: 4,83 [6]; **2**: 5,58 [6]; **9**: 5,95 [10]; **10**: 3,94 [20]; **34**: 7,7 [20]) ermittelt. Nach den angegebenen Zeiten (in h) waren diese fünf Signalhöhen (in mm): für **3**: 45,5; 72; 47; 32; für **2**: 3; 17; 20; 17; für **9**: 1,5; 9; 17; 12; für **10**: 0; 6; 18; 18; für **34**: 0; 0; 10; 33. Nach 2 h bestand das Gemisch somit aus unreagiertem **3** (72%), stereoisomerisiertem **2** (17%), **9** (9%) und **10** (2%).

**5. Demethoxycarbonylierung von 4.** – Eine Lsg. von 59,6 mg (0,318 mmol) **4** aus *Exper. 3.2* in 1 ml MeOH wurde mit 0,5 ml einer 40% NaOH versetzt und 5 h bei RT. gerührt. Nach Filtrieren der entstandenen Suspension über 6 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe I) mit 75 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde die Lsg. über die *Vigreux*-Kolonne (s. *Exper. 1*) konzentriert und der Rückstand im Kugelrohr bei 60°/55 Torr destilliert: 33,9 mg (82%) (*E*)-1,3-Diisopropyl-triazin (**13**) als leicht verdampfbare, farblose Flüssigkeit. UV (Hexan): 236 (7700). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3340<sub>w</sub> (NH), 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2900<sub>m</sub>, 2870<sub>w</sub>, 1510<sub>s</sub> (sh), 1505<sub>s</sub>, 1465<sub>m</sub>, 1415<sub>m</sub>, 1485<sub>m</sub>, 1365<sub>m</sub>, 1320<sub>m</sub>, 1180<sub>m</sub>, 1165<sub>s</sub>, 1130<sub>s</sub> (br.). (Für  $^1\text{H-NMR}$ , MS und Elementaranalyse s. [13].)

**6. Milde Thermolyse in Gegenwart von Pyrrolidin.** – 6.1. *Thermolyse von 5.* Eine Lsg. von 26,5 mg (0,14 mmol) **5** und 10,1 mg (0,14 mmol) Pyrrolidin in 0,45 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei 60° ( $\pm 0,5$ ) erhitzt und im  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, 60,0°) anhand der abnehmenden  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale von **5** bei 3,80 und der zunehmenden  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale von 1-Pyrrolidincarbonsäure-methylester (**12**) bei 3,68 ppm verfolgt. Im Verlauf der Thermolyse wurden keine Signale von **11** und **4** beobachtet. Nach 10 min veränderte sich das  $^1\text{H-NMR}$  nicht weiter, worauf – zur quantitativen Bestimmung des sich gebildeten **13** – die Thermolyse-Lsg. mit  $\text{CHCl}_3$  auf 10,0 ml verdünnt wurde ( $\rightarrow$  Stamm-Lsg.). Ein Aliquot von 1,0 ml der Stamm-Lsg. wurde erneut mit  $\text{CHCl}_3$  auf 5,0 ml verdünnt und mit 0,530 mg Nonan als interner Standard versetzt. Diese Lsg. zeigte im GC 3 Peaks bei 4,11 (Nonan), 4,49 (**13**, für dessen Charakterisierung s. *Exper. 5*) und 9,35 min (**12**, für dessen Charakterisierung s. unten). In der Stamm-Lsg. wurde **13** zu 16,0 mg (88%) bestimmt. Ein Aliquot von 9,0 ml der Stamm-Lsg. wurde über die *Vigreux*-Kolonne (s. *Exper. 1*) auf *ca.* 1 ml konzentriert und das Konzentrat über *Lobar*-LC ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) aufgetrennt: Die 1. Fraktion ergab nach Abdampfen des Lsgm. über die *Vigreux*-Kolonne und Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 60°/55 Torr *ca.* 3 mg (*ca.* 16%)  $^1\text{H-NMR}$ -reines **13** als farblose Flüssigkeit, nach  $^1\text{H-NMR}$  identisch mit **13** aus *Exper. 5*. Die 2. Fraktion enthielt 13,3 mg (81%)  $^1\text{H-NMR}$ -reines **12** als farbloses Öl, mit  $t_R$  von 9,35 min (GC), nach  $^1\text{H-NMR}$  identisch mit **12** aus [21]. Die 3. Fraktion enthielt 3,7 mg (12%) zu *ca.* 80% reines ( $^1\text{H-NMR}$ ) **3** als schwach gelbes Öl, nach  $^1\text{H-NMR}$  identisch mit **3** aus [6].

6.2. *Thermolyse von 4.* Behandlung von **4** aus *Exper. 3.2* in gleicher Weise (auch gleiche Mengen) wie in *Exper. 6.1* zeigte bis nach 10 min keine Veränderung des  $^1\text{H-NMR}$ .

**7. Milde Thermolyse der Methyl-Derivate 18, 24 und 26.** – 7.1. *Thermolyse von 2-c,3-t-Diisopropyl-1-r-methyltriaziridin (18).* K: 2,74,  $\text{CH}_3\text{N}$ , Ed. (Hö);  $\text{CHCl}_3$ , Sd. (Hö),  $t_{\text{V}}$  = 10. Im Verlauf der Thermolyse wurden keine Signale von Intermediärprodukten beobachtet. Nachdem nach 30 h nur noch *ca.* 6% **18** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen, das  $^1\text{H-NMR}$  zeigte zusätzlich nur noch die folgenden Signale eines (1:6)-Gemisches von 1,3,5,7-Tetraazatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan (= Hexamin; **21**) und (*E*)-1,1'-Dimethylazoethan (**19**): 4,69 (s,  $\text{CH}_2$  von **21**); 3,51 (*sept.*,  $J = 6,5$ ,  $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  von **19**); 1,22 (*d*,  $J = 6,5$ ,  $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  von **19**), Intensität 1:1:3 ([16]: für **21** ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 4,75 (s); [15]: für **19**: 3,53 (*sept.*,  $J = 6,5$ ,  $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,19 (*d*,  $J = 6,5$ ,  $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ )).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz, PND und DEPT,  $\text{CDCl}_3$ ): 74,8 ( $\text{CH}_2$  von **21**); 67,6 ( $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  von **19**); 20,4 ( $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  von **19**) ([16]: für **21** ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 74,5). Das  $^{13}\text{C-NMR}$  zeigte keine anderen Signale als die hier angegebenen. Die Ausbeute von **19** konnte nicht bestimmt werden, da **19** für eine präp. Isolierung zu flüchtig war und da die Trennung von  $\text{CDCl}_3$  für eine GC-Bestimmung nicht ausreichte.

7.2. *Thermolyse von 2-t,3-t-Diisopropyl-1-r-methyltriaziridin (24)*. K: 2,48, CH<sub>3</sub>N, Ed. (Hö); 3,88, CH<sub>3</sub>N, Pr. 25 (Hö),  $t_{1/2} = 1,30$ . Eine Lsg. von 13,6 mg (0,095 mmol) **24** [5] in 0,65 ml CDCl<sub>3</sub> wurde erhitzt und im <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, 60,0°) verfolgt. Nachdem nach 4 h noch ca. 15% **24** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das <sup>1</sup>H-NMR zeigte zusätzlich nur noch die Signale von (1Z,2E)-1,3-Diisopropyl-2-methylazimin (**25**). Die Lsg. wurde über Lobar-LC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:2) gereinigt, die 1. Fraktion über die Vigreux-Kolonne (s. Exper. 1) konzentriert und im Kugelrohr destilliert: 6,4 mg (47%) zu ca. 90% reines (<sup>1</sup>H-NMR) **25** als farblose Flüssigkeit. UV (Pentan): 273 (6300). GC/IR: 2974s, 2940m, 2886m, 1477m, 1423s, 1389m, 1350m, 1315m, 1165w, 1119w, 937w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 21°): 3,93, 3,82 (je sept., J = je 6, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,88 (br. s, CH<sub>3</sub>N); 1,17, 1,12 (je d, J = je 6, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, PND und DEPT, CDCl<sub>3</sub>, -40°): 52,9, 49,9 (2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 49,6 (CH<sub>3</sub>N); 23,1, 19,2 (2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). MS (70 eV): 143 (2, M<sup>+</sup>), 128 (1, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 87 (35), 45 (61), 44 (11), 43 (100), 42 (23), 41 (24). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (143,24): C 58,69, H 11,96, N 29,34; gef.: C 61,90, H 11,50, N 27,17.

7.3. *Thermolyse von 25*. Nachdem nach 26 h kein **25** mehr vorhanden war, wurde die 60°-Thermolyse abgebrochen; das <sup>1</sup>H-NMR zeigte die folgenden neuen Signale: 8,30 (br. s); 4,30–3,95 (m); 2,18 (s); 2,1–0,8 (m) im Verhältnis 1:1:6:16; sonst waren keine weiteren Signale sichtbar. Die Gesamtfläche aller Signale entsprach etwa der ursprünglichen Fläche.

7.4. *Thermolyse von 2-t,3-t-(1,3-Cyclopentylen)-1-r-methyltriaziridin (26)*. K: 2,34, CH<sub>3</sub>N, Ed. (Hö); CHCl<sub>3</sub>, Sd. (Hö),  $t_{1/2} = 170$ . Nachdem nach 22 d nur noch ca. 12% **26** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das <sup>1</sup>H-NMR zeigte zusätzlich noch die folgenden neuen Signale: 5,08 (br. s); 4,8–4,3 (m); 3,05 (s); 2,2–0,8 (m) im Verhältnis 1:1:3:170; sonst waren keine weiteren Signale sichtbar. Die Gesamtfläche aller Signale entsprach etwa der ursprünglichen Fläche.

**8. Milde Thermolyse der Dialkyl-triaziridine 27, 14 und 30.** – 8.1. *Thermolyse von 2-c,3-t-Diisopropyl-1-r(H)-triaziridin (27)*. K: 2,61, NH, Ed. (Fl); 6,7, NH, Pr. 13 (Fl),  $t_{1/2} = 24$ . Im Verlauf der Thermolyse wurden keine Signale von Zwischenprodukten beobachtet. Nachdem nach 4 d nur noch ca. 7% **27** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das <sup>1</sup>H-NMR zeigte zusätzlich nur noch die Signale von **13**, identisch mit denjenigen von authentischem **13** [23]. Zur quantitativen Bestimmung (vgl. Exper. 6.1) wurde die NMR-Lsg. mit CHCl<sub>3</sub> auf 5,0 ml verdünnt und 3,00 mg Nonan als interner Standard zugesetzt: Nach GC enthielt diese Lsg. 7,3 mg (90%) **13**.

8.2. *Thermolyse von 2-t,3-t-Diisopropyl-1-r(H)-triaziridin (14)*. K: 2,72, CH–N(2) und CH–N(3), Ed. (Fl); 6,7, NH, Pr. 13 (Fl),  $t_{1/2} = 0,70$ . Im Verlauf der Thermolyse wurden keine Signale von Zwischenprodukten beobachtet. Nachdem nach 2 h nur noch ca. 12% **14** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das <sup>1</sup>H-NMR zeigte zusätzlich nur noch die Signale von **13**, identisch mit denjenigen von authentischem **13** [22]. Nach der im Exper. 8.1 angedeuteten Methode enthielt diese Lsg. 4,65 mg (72%) **13**.

8.3. *Thermolyse von 2-t,3-t-(1,3-Cyclopentylen)-1-r(H)-triaziridin (30)*. K: 3,73, H–C(1') und H–C(3'), Ed. (Fl); CHCl<sub>3</sub>, Sd. (Fl),  $t_{1/2} = 83$ . Nachdem nach 22 d nur noch ca. 2% **30** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das <sup>1</sup>H-NMR zeigte zusätzlich noch die folgenden neuen Signale: 5,8–5,5 (m); 3,6–3,4 (m); 2,9–1,0 (m) im Verhältnis 3:1:45; sonst waren keine weiteren Signale sichtbar. Die Gesamtfläche aller Signale betrug nur noch etwa 20% der ursprünglichen Fläche.

**9. Milde Thermolyse der Dialkyl-triaziridine 31 und 32.** – 9.1. *Thermolyse von 31 aus 27 mit nachträglicher Protonierung*. Eine Lsg. von 38,8 mg (0,30 mmol) **27** in 0,8 ml Et<sub>2</sub>O wurde unter Rühren in einer Ar-Atmosphäre bei RT. mit 0,21 ml (0,33 mmol) 1,6 M CH<sub>3</sub>Li-Lsg. in Et<sub>2</sub>O versetzt, wobei das Lithium-triazirid **31** ausfiel. Nach 1 1/4 h Rühren bei RT. wurde die entstandene Lsg.<sup>7)</sup> mit 2 ml H<sub>2</sub>O versetzt, 4mal mit je 5 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Filtrat über die Vigreux-Kolonne (s. Exper. 1) konzentriert. Das Konzentrat ergab nach Kugelrohrdestillation bei 60°/55 Torr 25,4 mg (65%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **13** als farblose Flüssigkeit,  $t_R$  4,49 min (GC; von **33**:  $t_R$  4,77 min), identisch mit authentischem **13** [22].

9.2. *Thermolyse von 31 aus 27 mit nachträglicher Methylierung*. Eine Lsg. von 38,8 mg (0,30 mmol) **27** in 0,8 ml Et<sub>2</sub>O wurde unter Rühren in einer Ar-Atmosphäre bei RT. mit 0,21 ml (0,33 mmol) 1,6 M CH<sub>3</sub>Li-Lsg. in Et<sub>2</sub>O versetzt, wobei das Lithium-triazirid **31** ausfiel. Nach 2 1/4 h Rühren bei RT. wurde die entstandene Lsg. mit 0,21 ml (3,3 mmol) CH<sub>3</sub>I versetzt und 30 min bei RT. gerührt. Anschliessende Lobar-LC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1), Konzentration der 1. Fraktion über die Vigreux-Kolonne (s. Exper. 1) und Kugelrohrdestillation bei 70°/40 Torr lieferte 4,8 mg (11%) (1E)-1,3-Diisopropyl-3-methyltriazin (**33**) als recht flüchtige, farblose Flüssigkeit. UV (Hexan): 240 (10000). GC/IR: 2978s, 2943m, 2907m, 1489s, 1369m, 1281w, 1231m, 1157m, 1130m (sh), 1068m, 1014m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 4,05, 3,61 (je sept., J = je 6,5, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,79 (s, CH<sub>3</sub>N); 1,21, 1,16 (je d, J = je 6,5, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33°): 59,4, 54,1 (je d, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 30,0 (q, CH<sub>3</sub>N); 22,3, 20,1 (je q, 2

<sup>7)</sup> Für eine beabsichtigte <sup>1</sup>H-NMR-Messung wurde diese Lsg. eingeengt und das zurückbleibende Öl in CCl<sub>4</sub>, worauf eine rote Lsg. entstand, die sofort ein Gas entwickelte und in eine braune Suspension überging.

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>15</sup>N-NMR (40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub>-Zusatz, 22°): 66,9, 4,4 (N(1), N(2)); –220,8 (N(3)); die drei Signale im Höhenverhältnis 1:1:1. MS (70 eV): 143 (1, M<sup>+</sup>), 128 (1, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 58 (33), 43 (100), 42 (14), 41 (35). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (143,24): C 58,69, H 11,96, N 29,34; gef.: C 59,02, H 11,70, N 28,95.

9.3. *Thermolyse von 32 aus 14 mit nachträglicher Methylierung.* Eine Lsg. von 44,5 mg (0,34 mmol) **14** in 0,9 ml Et<sub>2</sub>O wurde unter Rühren in einer Ar-Atmosphäre bei 0° mit 0,31 ml (0,50 mmol) 1,6 M CH<sub>3</sub>Li-Lsg. in Et<sub>2</sub>O versetzt und die schwach-gelbe Lsg. 30 min bei 0° gerührt. Nach Zugabe von 0,21 ml (3,3 mmol) CH<sub>3</sub>I wurde 3 h bei 0° gerührt und mittels Lobar-LC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 2:1) gereinigt. Die 1. Fraktion ergab nach Abdestillieren des Elutionsmittels über die Vigreux-Kolonnen (s. *Exper. 1*) und Kugelrohrdestillation bei 70°/40 Torr 7,7 mg (16%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **33** als farblose Flüssigkeit, nach <sup>1</sup>H-NMR identisch mit **33** aus *Exper. 9.2*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 390.
- [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2682.
- [3] G. Kaupp, O. Dengeler, K. Burger, S. Rottegger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 329.
- [4] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1691.
- [5] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 2087.
- [6] C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 217; *ibid. Erratum* **1983**, *66*, 1009.
- [7] H. Hilpert, A. S. Dreiding, in Vorbereitung.
- [8] R. H. Smith, C. L. Denlinger, R. Kupper, S. R. Koepke, C. J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1056.
- [9] N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1416.
- [10] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Croatica Chim. Acta* **1985**, *58*, 559.
- [11] H. Hilpert, N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, unveröffentlichte Resultate.
- [12] M.-T. Nguyen, J. Kaneti, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1918.
- [13] J. C. Brand, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1549.
- [14] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 381.
- [15] I. I. Abram, G. S. Milne, B. S. Solomon, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1220.
- [16] A. T. Nielsen, D. W. Moore, M. D. Ogan, R. L. Atkins, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1678.
- [17] M.-T. Nguyen, L. Hoesch, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1627.
- [18] G. A. Morris, R. Freemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760; G. A. Morris, *ibid.* **1980**, *102*, 428.
- [19] T. Tsuji, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1992.
- [20] J.-C. Bloch, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 619.
- [21] S. Raucher, D. S. Jones, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 1025.
- [22] P. Baret, J.-L. Pierre, R. Perraud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 707.