

31. Triaziridine

9. Mitteilung¹⁾

Ringöffnungen von Triaziridinen

von Hans Hilpert²⁾ 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 CDCl₃ to obtain information on the tendency towards, resp. the resistance to, ring opening of the N₃-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.

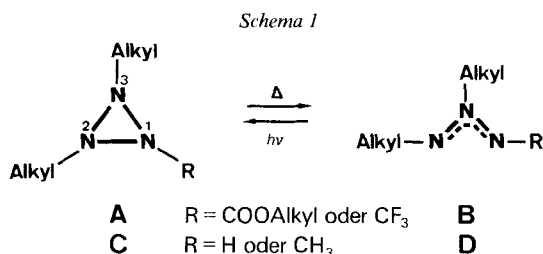
These results can be uniformly interpreted with a primary opening of the triaziridine ring by rupture of one of the two types of N–N bonds leading to azimines or triazene anions. Some of the azimines were isolable, namely **2**, **17**, and **25**, and one was spectroscopically observable as an intermediate, 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

¹⁾ 8. Mitteilung: [1].

²⁾ 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_3 -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_3 bei 60° , solange erwärmt bis – je nach Tendenz zur Zersetzung – nur noch zwischen 2 und 15% Edukt vorhanden war. Die durch ^1H -NMR-Verfolgung semiquantitative gemessenen Halbwertszeiten des Triaziridin-Umsatzes bei 60° sind jeweils bei den dazugehörigen Pfeilen in den Reaktionsschemata angegeben.

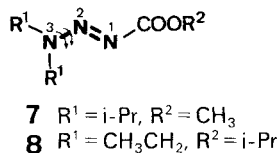
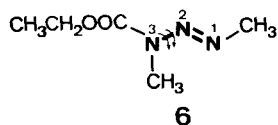
2. Milde Thermolyse der 2,3-Diisopropyltriaziridin-1-carbonsäure-methylester (**1**). –

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 unbekannten 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**³⁾ (5%).

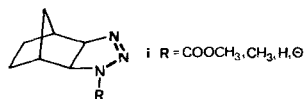
Bei der Thermolyse des *trans*-Triaziridins **1** wird also vorwiegend die Bindung zwischen N(1) und N(2) (oder N(3)) gespalten.

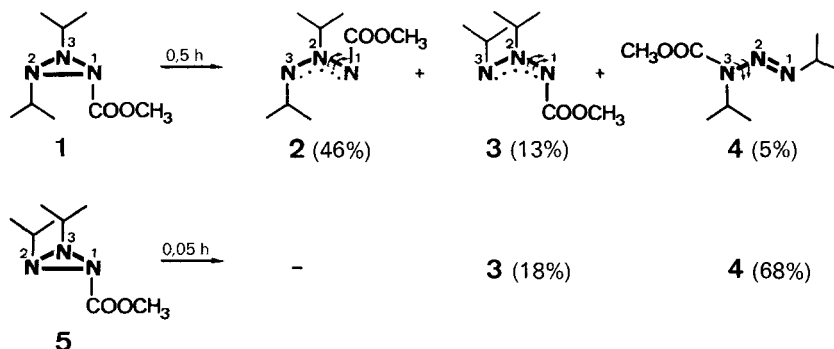
Demgegenüber ergab die 60° -Thermolyse des *cis*-Triaziridins **5** nach $\frac{1}{2}$ h als Hauptprodukt das eben erwähnte (1*E*)-3-Acyl-triazen **4** (68%), dafür weniger (2*E*)-1-Acyl-azimin **3** (18%) und gar kein (2*Z*)-1-Acyl-azimin **2** (s. *Schema 2*).

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



³⁾ 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^{2,6}]dec-3-enen i. Dies wird in einer anderen Arbeit [7] behandelt.

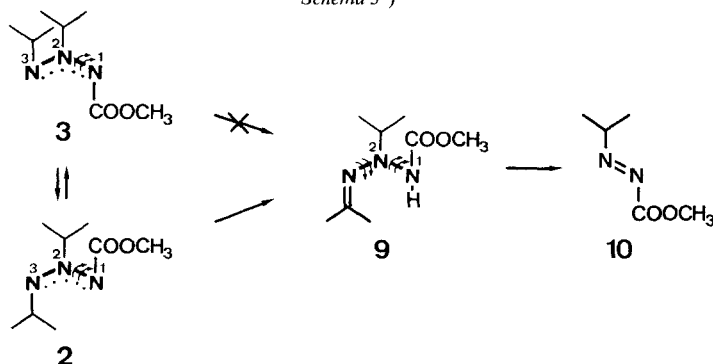


Schema 2⁴⁾

(i-PrN)-Reste mit vier paarweise äquivalenten CH_3C -Gruppen, für eine CH_3O - (3,85 bzw. 53,1 ppm) und für eine $(\text{C}=\text{O})$ -Gruppe (154,8 ppm). Das an zwei N-Atomen ungesättigte Triazen-Gerüst von **4** zeigt sich in den ^{15}N -NMR- δ -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 $(\text{C}=\text{O})$ -IR-Absorptionen des bekannten [9] (1*E*)-1-Acyl-triazens **8** (268 nm, $\epsilon = 16\,700$ bzw. 1705 cm^{-1}) 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.

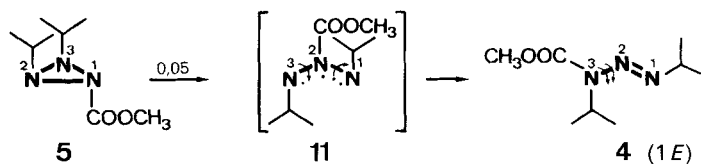
Die (allerdings in recht unterschiedlichem Ausmass stattfindende) Umwandlung der beiden Triaziridine **1** und **5** in die 1-Acyl-azirine **2** und **3** ist offenbar teilweise stereospezifisch, denn aus dem *trans*-Triaziridin **1** entstand – unter den als Hauptprodukt (59%) gebildeten Azirinen – 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 Azirinen – nach $\frac{1}{2}$ 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 $2 \rightarrow 3$ 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 gerechnet.)

⁴⁾ In den Schemata 4–8, 10 und 12 sind die (N–N)-Bindungen der Azirine und der Triazene mit runden Pfeilen versehen, die folgendes bedeuten: zwei Pfeile: rasche Rotation, ein Pfeil: mittelerasche 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.

Schema 3⁴⁾

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 ¹H-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 CH₃C-Gruppen (zwei 6H-*Dublette* bei 1,19 und 1,18 ppm) sowie eine CH₃O-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 N₃-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 COOCH₃-Gruppe⁵), 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 ¹H-NMR-Signal für die CH₃O-Gruppe erscheint (s. *Tab.*); dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die COOCH₃-Gruppe an ein eher positiv geladenes Zentrum (N(2)) gebunden ist. Diese Lage dürfte auch für

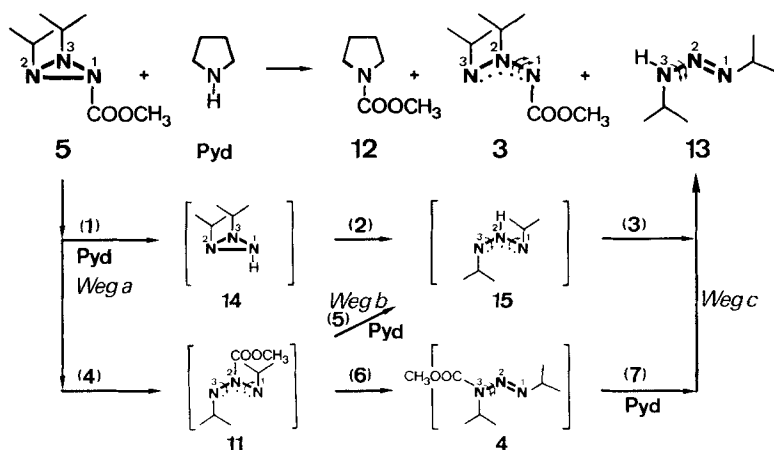
Schema 4⁴⁾

⁵⁾ 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_3 -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.

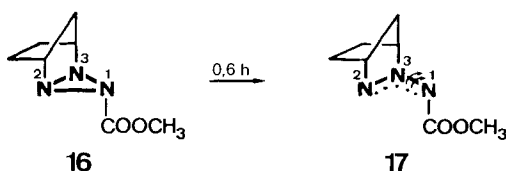
Wir kommen also zum Schluss, dass bei der Thermolyse des *cis*-Triaziridins **5** (im Gegensatz zu seinem *trans*-Isomeren **1**) vorwiegend die (N(2)–N(3))-Bindung aufgeht.

2.3. *Abfangreaktion des 2-Acyl-azimins 11 mit Pyrrolidin.* Bei der Behandlung des *cis*-Triaziridins **5** in CDCl_3 mit Pyrrolidin bei 60° während 10 min entstand das bekannte [13], recht flüchtige (1*E*)-Diisopropyltriazen (**13**, 88%)³⁾, zusammen mit 81% **12**. Daneben wurden 12% des auch ohne Einwirkung von Pyrrolidin erwarteten (s. oben) (1*E*)-1-Acyl-azimins **3** isoliert (s. Schema 5).

Schema 5⁴⁾

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.

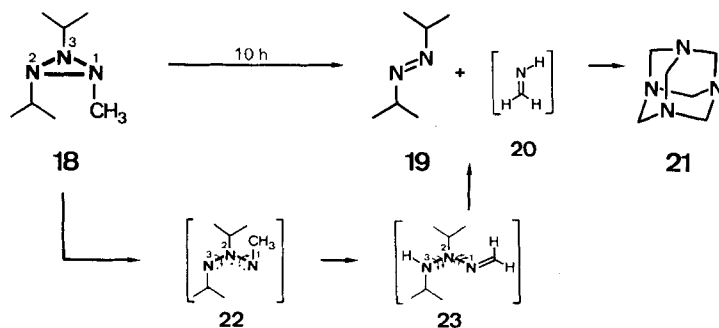
Das (1*E*)-1,3-Dialkyl-triazen **13** (82%) konnte schliesslich auch aus dem (1*E*)-3-Acyl-triazen **4** hergestellt werden, allerdings benötigte dies 40% NaOH bei RT. während 5 h, denn Pyrrolidin unter milden Bedingungen (s. oben) genügte dazu nicht.

Schema 6⁴⁾

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.

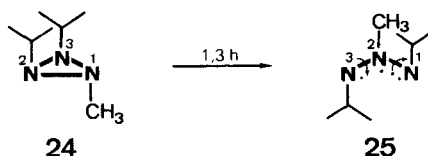
3. Milde Thermolyse der Diisopropyl-methyl-triaziridine **18, **24** und **26**⁶⁾.** – Die 60°-Thermolyse des *trans*-Methyl-triaziridins **18** benötigte 30 h und verlief (nach ¹H-NMR ausschliesslich) zum Azoalkan **19** [15] und Hexamin **21** (s. Schema 7). Wahrscheinlich erfolgt diese Umwandlung 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 7⁴⁾

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 unbekannten Azimine mit drei apolaren Substituenten (drei Alkyl-Gruppen) gehört (s. Schema 8).

⁶⁾ 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 8⁴)

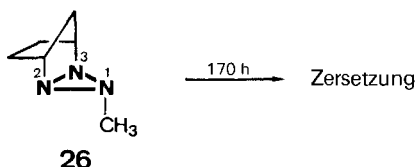
Dieses Trialkyl-azimin **25** zeigt ein UV-Maximum bei 273 nm ($\epsilon = 6300$) das im Vergleich zu den Acyl-aziminen **2** und **3** [6] um 11 bzw. 15 nm hypsochrom verschoben ist. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die beiden nicht-äquivalenten (i-PrN)-Reste (zwei 1H-Septette bei 3,93 und 3,82 ppm) mit den vier paarweise äquivalenten CH_3C -Gruppen (zwei 6H-Dublette bei 1,17 und 1,12 ppm; s. Tab.). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der 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 CH_3N -Gruppe (**22**→**23**) günstiger sein soll als diejenige aus einer (i-Pr)-Gruppe (aus **25**).

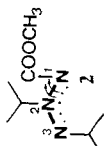
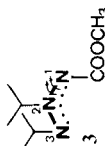
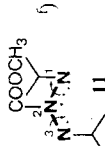
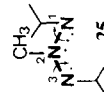
Schliesslich wurde das anellierte Methyl-triaziridin **26** (Schema 9) der 60°-Thermolyse unterworfen; nach 22 d waren jedoch nur noch nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte vorhanden.

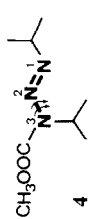
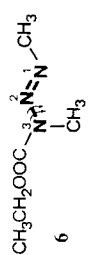
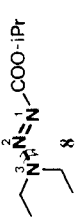
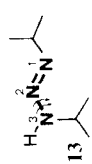
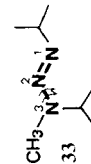
Schema 9



4. Milde Thermolyse der Diisopropyl-triaziridine **27, **14** und **30**⁶.** – 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^{a)} der Azimine 2, 3, 11, 25 und der Triazene 4, 6, 8, 13, 33

Verbindung	UV [nm] (ε)	IR [cm ⁻¹] C=O	¹ H-NMR ^{b)} ¹³ C-NMR ^{b,c)}		¹ H-NMR ^{d)} ¹³ C-NMR ^{d)}		¹ H-NMR ^{e)} ¹³ C-NMR ^{d)}		¹⁵ N-NMR ^{e)}			Lit.
			CH der i-Pr-Gruppen	¹³ C-NMR ^{b,c)}	CH ₃ der i-Pr-Gruppen	¹³ C-NMR ^{d)}	CH ₃ O oder CH ₃ N	CH ₃ O oder CH ₃ N	N(1)	N(2)	N(3)	
	284 (7500)	1678	5,58 (1 H) 4,42 (1 H)			1,45 (6 H) 1,21 (6 H)	3,68 (3 H)					[6]
	288 (7600)	1687	4,83 (1 H) 4,07 (1 H)			1,55 (6 H) 1,35 (6 H)	3,73 (3 H)					[6]
			3,99 (1 H) 3,47 (1 H)			1,19 (6 H) 1,18 (6 H)	4,01 (3 H)					
	273 (6300)		3,93 (1 H) 3,82 (1 H)	52,9 49,9	(1:1)	1,17 (6 H) 1,12 (6 H)	23,1 19,2	(1:1)				49,6

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

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

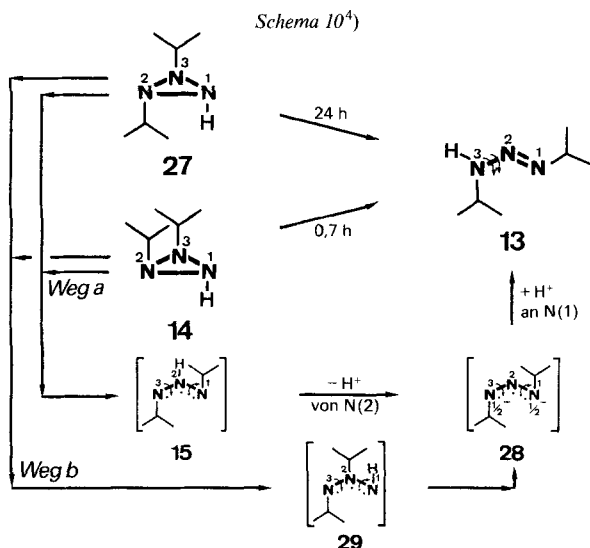
b) Im $^1\text{H-NMR}$ ein *sept.*, $J = 6-7$, im $^{13}\text{C-NMR}$ ein *d* oder mit DEPT zugeordnet.

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

d) Im $^1\text{H-NMR}$ ein *d*, $J = 6-7$, im $^{13}\text{C-NMR}$ ein *q* oder mit DEPT zugeordnet.

e) Alte Signale s. Zum Vergleich: Die CH_3O -Signale im *trans*-Triaziridin **1** erscheinen bei 3,83, im *cis*-Triaziridin **5** bei 3,80 [4].

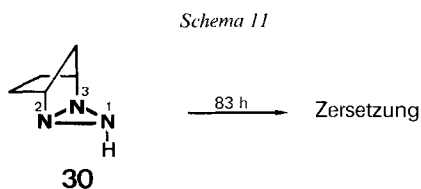
f) Als einzig sichtbares Zwischenprodukt im Gemisch mit **5** und **4** gemessen.



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.

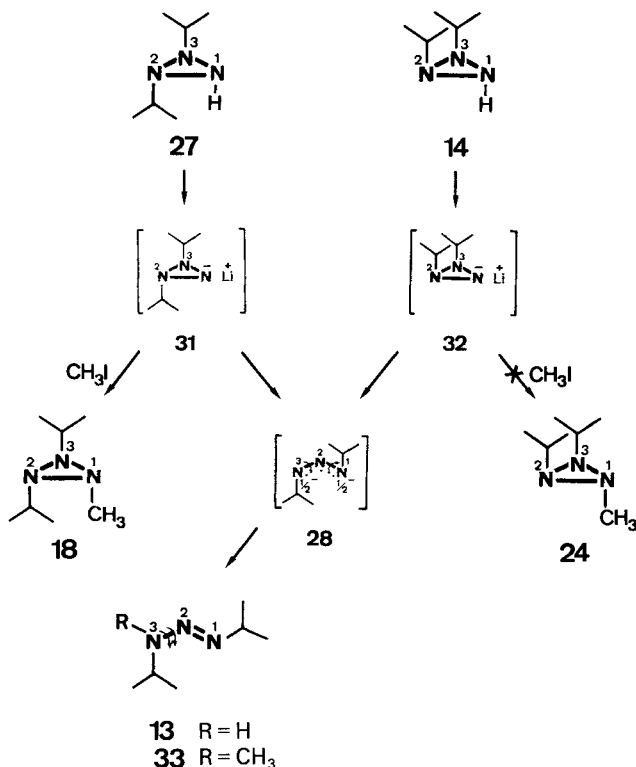
Bei der Thermolyse der Dialkyl-triaziridine sowohl in *trans*- (**27**) als auch *cis*-Konfiguration (**14**) dürfte also die (N(2)–N(3))-Bindung gespalten werden.

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-triaziridine 31 und 32. – In [5] haben wir das *trans*-Triaziridin **27** mit CH_3Li zum *trans*-Triaziridid-Anion **31** deprotoniert. Das letztere lebte dann bei 0° in Et_2O (ausgefällt) genügend lang, um nach sofortiger Behandlung mit CH_3I 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**³⁾ (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 kennenlernen, haben wir es jetzt bei RT. in Et_2O stehen gelassen (anstatt sofort zu methylieren

Schema 12⁴⁾

[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_3I 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 ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen der CH_3N -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_3C -Gruppen (zwei 6H-*Singlette* bei 1,21 und 1,16 ppm; s. *Tab.*). Das an zwei N-Atomen ungesättigte Triazen-Gerüst von **33** zeigt sich den ^{15}N -NMR- δ -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-15B*-FT-IR-Spektrometer, gekoppelt mit einer *SE-54-WCOT*-Säule (25 m × 0,3 mm), die mit H₂ 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 CDCl₃ 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 ¹H-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 CHCl₃-Signal als interner Standard (Sd.), in Klammern die Art der Intensitätsbestimmung als Peak-Höhe (Hö) oder -Fläche (Fl), und zuletzt die anhand von 5–11 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung ermittelte Halbwertszeit (*t*_{1/2}) in h angegeben. Im darauffolgenden Text des *Exper.* ist dann der präp. Ansatz der Thermolyse (immer 60°) beschrieben, der dann abgebrochen wurde, als nach ¹H-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, CH₃O, Ed. (Hö); CHCl₃, Sd. (Hö), *t*_{1/2} = 0,50. Eine Lsg. von 120,5 mg (0,644 mmol) **1** [2] [4] in 0,5 ml CDCl₃ wurde erhitzt und im ¹H-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/Et₂O/MeOH 100:200:1) aufgetrennt: Die 1. Fraktion enthielt 6,1 mg (5%) ¹H-NMR-reinen (1*E*)-1,3-Diisopropyltriazen-3-carbonsäure-methylester (**4**) als farbloses Öl, nach ¹H-NMR identisch mit **4** aus *Exper.* 3.2. Die 2. Fraktion enthielt 12,8 mg (8%) zurückgewonnenes, zu ca. 80% reines (¹H-NMR) **1** als farbloses Öl. Die 3. Fraktion enthielt 55,4 mg (46%) ¹H-NMR-reinen (2*Z*)-2,3-Diisopropylazimin-1-carbonsäure-methylester (**2**) als schwach gelbes Öl, nach ¹H-NMR identisch mit **2** aus [6]. Die 4. Fraktion enthielt 16,1 mg (13%) ¹H-NMR-reinen (2*E*)-2,3-Diisopropylazimin-1-carbonsäure-methylester (**3**) als schwach gelbes Öl, nach ¹H-NMR identisch mit **3** aus [6].

3.2. *Thermolyse von 2-t,3-t-Diisopropyltriaziridin-1-r-carbonsäure-methylester (5).* K: 3,80, CH₃O, Ed. (Hö); CHCl₃, Sd. (Hö), *t*_{1/2} = 0,05. Eine Lsg. von 24,1 mg (0,13 mmol) **5** [4] in 0,5 ml CDCl₃ wurde erhitzt, das ¹H-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 CH₃O-Signale (**5**: 3,80, **11**: 4,01, **4**: 3,85 und **3**: 3,73 ppm) ermittelt. Nach den angegebenen Zeiten (in min) waren diese Signalthöhen (in mm): für **5**: 208; 208; 208; 124; 36; 15; 0; 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, CH₃O); 3,99, 3,47 (2 sept., *J* = 6, 2(CH₃)₂CH); 1,19, 1,18 (2 *d*, *J* = 6, 2(CH₃)₂CH). Nachdem nach 30 min nur noch ca. 9% **11** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen und die Lsg. über *Lobar-LC* (Et₂O) aufgetrennt: Die 1. Fraktion enthielt 16,4 mg (68%) ¹H-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 (CHCl₃): 2970_m, 2935_w, 2875_w, 1725_s (C=O), 1525_w, 1470_w, 1450_s, 1410_m, 1385_w, 1370_w, 1320_m, 1290_w, 1170_w, 1140_w, 1100_s, 1045_m. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 5,08 (sept., *J* = 7, CH–N(3)); 3,85 (s, CH₃O); 3,83 (sept., *J* = 7, CH–N(1)); 1,30, 1,23 (je *d*, *J* = je 7, 2(CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 154,8 (s, C=O); 62,0 (*d*, CH–N(3)); 53,1 (*q*, CH₃O); 44,4 (*d*, CH–N(1)); 21,5, 19,2 (je *q*, 2(CH₃)₂CH). ¹⁵N-NMR (40 MHz, CDCl₃, Cr(acac)₃-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 ³J(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 ³J(N,H)-Kopplung von 2,8 Hz. MS (70 eV): 144 (6, *M*⁺ – C₃H₇), 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 C₈H₁₇N₃O₂ (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%) ¹H-NMR-reines **3** als schwach gelbes Öl, nach ¹H-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-Triazatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-methylester; 16).* K: 3,80, CH₃O, Ed. (Hö); 3,73, CH₃O, Pr. **17** (Hö), *t*_{1/2} = 0,60.

Nachdem nach 2 h nur noch *ca.* 10% **16** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen, das ^1H -NMR zeigte zusätzlich nur noch die Signale von 2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentylen)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 CDCl_3 wurde auf 60° erhitzt, das ^1H -NMR (80 MHz, 60°) nach ½, 2, 6½ und 12 h aufgenommen und das Produkteverhältnis anhand der Höhe der vier CH_3O -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 Signalthöhen (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 CDCl_3 wurde auf 60° erhitzt und das ^1H -NMR (80 MHz, 33°) nach ½, 2, 6½ und 12 h aufgenommen. Das Produkteverhältnis wurde wegen unvollständiger Auflösung der CH_3O -Signale von **2** und **3** anhand der Fläche der Methin-H-Signale (**2**, **3**), der NH-Signale (**9**, **34**) und des CH_3O -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 Signalthöhen (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 Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) mit 75 ml Et_2O 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%) (1*E*)-1,3-Diisopropyl-triazen (**13**) als leicht verdampfbare, farblose Flüssigkeit. UV (Hexan): 236 (7700). IR (CHCl_3): 3340_w (NH), 2970_s, 2930_m, 2900_m, 2870_w, 1510_s (sh), 1505_s, 1465_m, 1415_m, 1485_m, 1365_m, 1320_m, 1180_m, 1165_s, 1130_s (br.). (Für ^1H -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 CDCl_3 wurde bei 60° ($\pm 0,5$) erhitzt und im ^1H -NMR (80 MHz, 60,0°) anhand der abnehmenden CH_3O -Signale von **5** bei 3,80 und der zunehmenden CH_3O -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 ^1H -NMR nicht weiter, worauf – zur quantitativen Bestimmung des sich gebildeten **13** – die Thermolyse-Lsg. mit CHCl_3 auf 10,0 ml verdünnt wurde ($\rightarrow$ Stamm-Lsg.). Ein Aliquot von 1,0 ml der Stamm-Lsg. wurde erneut mit 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 (Et_2O) 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%) ^1H -NMR-reines **13** als farblose Flüssigkeit, nach ^1H -NMR identisch mit **13** aus *Exper.* 5. Die 2. Fraktion enthielt 13,3 mg (81%) ^1H -NMR-reines **12** als farbloses Öl, mit t_R von 9,35 min (GC), nach ^1H -NMR identisch mit **12** aus [21]. Die 3. Fraktion enthielt 3,7 mg (12%) zu *ca.* 80% reines (^1H -NMR) **3** als schwach gelbes Öl, nach ^1H -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 ^1H -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, CH_3N , Ed. (Hö); CHCl_3 , Sd. (Hö), t_{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 ^1H -NMR zeigte zusätzlich nur noch die folgenden Signale eines (1:6)-Gemisches von 1,3,5,7-Tetraazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (= Hexamin; **21**) und (E)-1,1'-Dimethylazoethan (**19**): 4,69 (s, 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** (D_2O): 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}C -NMR (50 MHz, PND und DEPT, CDCl_3): 74,8 (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** (D_2O): 74,5). Das ^{13}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 CDCl_3 für eine GC-Bestimmung nicht ausreichte.

7.2. *Thermolyse von 2-t,3-t-Diisopropyl-1-r-methyltriaziridin (24)*. K: 2,48, CH₃N, Ed. (Hö); 3,88, CH₃N, Pr. 25 (Hö), $t_{1/2} = 1,30$. Eine Lsg. von 13,6 mg (0,095 mmol) **24** [5] in 0,65 ml CDCl₃ wurde erhitzt und im ¹H-NMR (80 MHz, 60,0°) verfolgt. Nachdem nach 4 h noch ca. 15% **24** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das ¹H-NMR zeigte zusätzlich nur noch die Signale von (1*Z*,2*E*)-1,3-Diisopropyl-2-methylazimin (**25**). Die Lsg. wurde über Lobar-LC (Pentan/Et₂O 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 (¹H-NMR) **25** als farblose Flüssigkeit. UV (Pentan): 273 (6300). GC/IR: 2974s, 2940m, 2886m, 1477m, 1423s, 1389m, 1350m, 1315m, 1165w, 1119w, 937w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 21°): 3,93, 3,82 (je sept., $J = \text{je } 6, 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,88 (br. s, CH₃N); 1,17, 1,12 (je d, $J = \text{je } 6, 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ¹³C-NMR (50 MHz, PND und DEPT, CDCl₃, –40°): 52,9, 49,9 (2(CH₃)₂CH); 49,6 (CH₃N); 23,1, 19,2 (2(CH₃)₂CH). MS (70 eV): 143 (2, M^{+}), 128 (1, $M^{+} - \text{CH}_3$), 87 (35), 45 (61), 44 (11), 43 (100), 42 (23), 41 (24). Anal. ber. für C₇H₁₇N₃ (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 ¹H-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, CH₃N, Ed. (Hö); CHCl₃, Sd. (Hö), $t_{1/2} = 170$. Nachdem nach 22 d nur noch ca. 12% **26** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das ¹H-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 ¹H-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 CHCl₃ 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 ¹H-NMR zeigte zusätzlich nur noch die Signale von **13**, identisch mit denjenigen von authentischem **13** [22]. Nach der in *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); CHCl₃, Sd. (Fl), $t_{1/2} = 83$. Nachdem nach 22 d nur noch ca. 2% **30** vorhanden war, wurde die Thermolyse abgebrochen; das ¹H-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 Et₂O wurde unter Rühren in einer Ar-Atmosphäre bei RT. mit 0,21 ml (0,33 mmol) 1,6 M CH₃Li-Lsg. in Et₂O versetzt, wobei das Lithium-triazirid **31** ausfiel. Nach 1 1/4 h Rühren bei RT. wurde die entstandene Lsg.⁷⁾ mit 2 ml H₂O versetzt, 4mal mit je 5 ml Et₂O extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet (Na₂SO₄), 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%) ¹H-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 Et₂O wurde unter Rühren in einer Ar-Atmosphäre bei RT. mit 0,21 ml (0,33 mmol) 1,6 M CH₃Li-Lsg. in Et₂O 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) CH₃I versetzt und 30 min bei RT. gerührt. Anschliessende Lobar-LC (Pentan/Et₂O 9:1), Konzentration der 1. Fraktion über die Vigreux-Kolonne (s. *Exper. 1*) und Kugelrohrdestillation bei 70°/40 Torr lieferte 4,8 mg (11%) (1*E*)-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. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, 33°): 4,05, 3,61 (je sept., $J = \text{je } 6,5, 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2,79 (s, CH₃N); 1,21, 1,16 (je d, $J = \text{je } 6,5, 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, 33°): 59,4, 54,1 (je d, 2(CH₃)₂CH); 30,0 (q, CH₃N); 22,3, 20,1 (je q, 2

⁷⁾ Für eine beabsichtigte ¹H-NMR-Messung wurde diese Lsg. eingengt und das zurückbleibende Öl in CCl₄, worauf eine rote Lsg. entstand, die sofort ein Gas entwickelte und in eine braune Suspension überging.

(CH₃)₂CH). ¹⁵N-NMR (40 MHz, CDCl₃, Cr(acac)₃-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⁺), 128 (1, M⁺ – CH₃), 58 (33), 43 (100), 42 (14), 41 (35). Anal. ber. für C₇H₁₇N₃ (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 Et₂O wurde unter Rühren in einer Ar-Atmosphäre bei 0° mit 0,31 ml (0,50 mmol) 1,6 M CH₃Li-Lsg. in Et₂O versetzt und die schwach-gelbe Lsg. 30 min bei 0° gerührt. Nach Zugabe von 0,21 ml (3,3 mmol) CH₃I wurde 3 h bei 0° gerührt und mittels Lobar-LC (Pentan/Et₂O 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%) ¹H-NMR-reines **33** als farblose Flüssigkeit, nach ¹H-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.