

THERMISCHE REORGANISATION VON AZIRIDINIMINEN ^{†)}

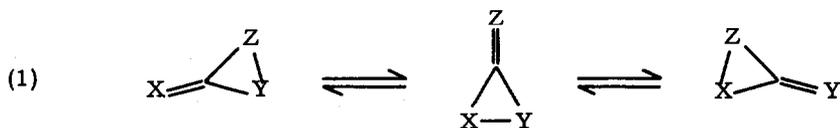
Helmut Quast und Peter Schäfer

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

D-87 Würzburg, Am Hubland

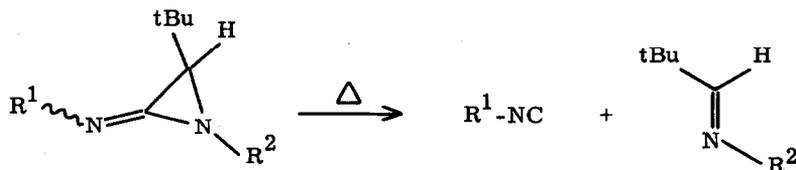
(Received in Germany 28 January 1977; received in UK for publication 14 February 1977)

Obschon die Hypothese ¹⁾, die von Feist's Ester und anderen Methylen-cyclopropanen ²⁾ bekannte thermische Isomerisierung sei auch bei anderen Systemen (1) anzutreffen, bereits mehr als 10 Jahre alt ist, mißlang bisher in einigen Fällen ihre experimentelle Bestätigung.



X, Y, Z = C und/oder Heteroatome

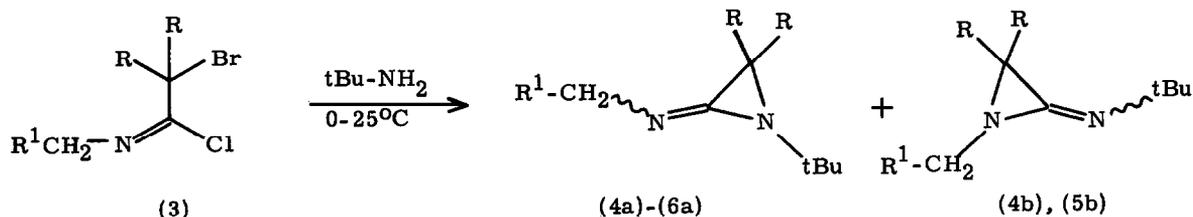
So zeigten die untersuchten Aziridinimine (2) ³⁾ im Gegensatz zu anderen Methylen-cyclopropan-Analogen ⁴⁻⁶⁾, insbesondere den nahe verwandten Aziridinonen ⁷⁾ keine thermische Valenzisomerisierung sondern ausschließlich Zerfall in Imin und Isocyanid. Durch Variation der Ringsubstituenten konnten nun Aziridinimine erhalten werden, die sich thermisch in verschiedener Weise umwandeln.



(2a) R¹ = Me, R² = tBu; (2b) R¹ = tBu, R² = Me

In einer Eintopfreaktion wurden aus den α -Bromimidchloriden (3) und tert-Butylamin als Solvens bei 0 - 25°C ohne Isolierung der intermediären α -Bromamide die Aziridinimine (4) - (6) erhalten (Tab. 1). Nur bei (6) mußte der Umsatz mit Kalium-tert-butanolat in Tetrahydrofuran noch vervollständigt werden. Während (6a) isomerenfrei anfiel, entstanden in den anderen Fäl-

len Isomerengemische, die durch Kristallisation aus wenig Pentan bei tiefer Temperatur weitgehend getrennt werden konnten.

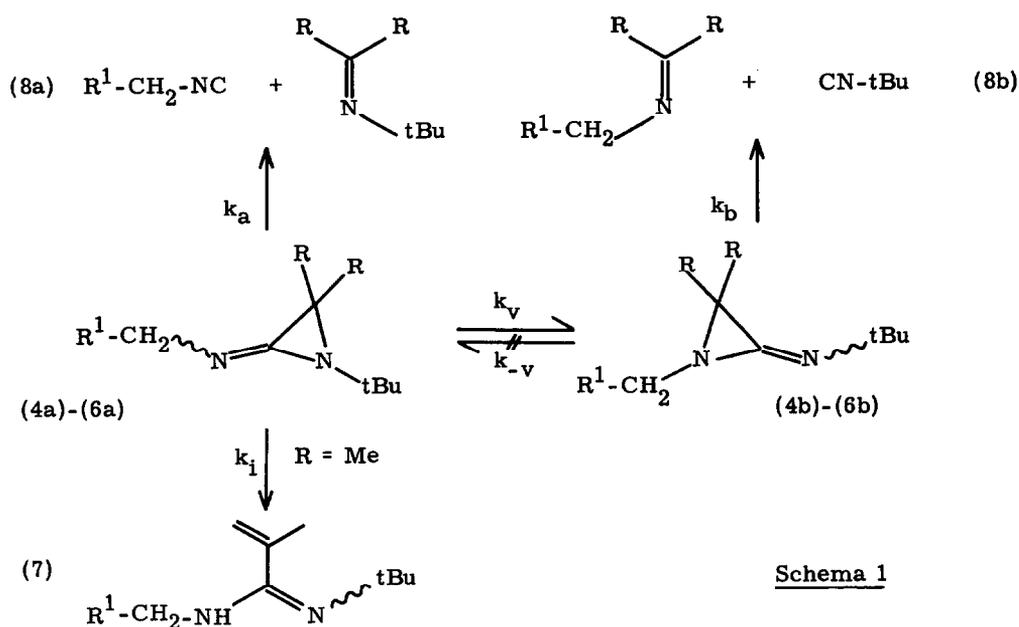


Tab. 1: Aziridinimine (4) - (6) aus Imidchloriden (3) und überschüssigem tert-Butylamin.

Verb.	R ¹	(R) ₂	Ausb. (%)	(a) : (b)	Fp. (°C)
(4a), (4b)	H	Me ₂	71	92 : 8	
(5a), (5b)	tBu	Me ₂	90	40 : 60	(5b): 39-40
(6a), (6b)	H		80	>100	(6a): 46-47

Bei der Thermolyse des Isomerenpaares (4a), (4b) konnte erstmals neben der [2+1]-Cycloeliminierung⁸⁾ zu Imin und Isocyanid indirekt Valenzisomerisierung beobachtet werden. Aus einem Gemisch von (4a) und (4b) (95:5) entstanden nämlich bei 130°C zu 75 % die Zerfallsprodukte von (4b) neben 23 % Methacrylamidin (7, R¹=H) als Produkt einer formalen 1.5-H-Verschiebung. Eine analoge thermische Isomerisierung zu ungesättigten Carbonsäureamiden kennt man von 3,3-Dialkylaziridinonen⁷⁾.

Mit Hilfe von isomerenfreiem (5b) und auf 84 % angereichertem (5a) ließ sich die Herkunft und Bildungsweise des Amidins (7, R¹=tBu) aufklären. Das Isomere (5b) zerfiel in Benzol bei 110-140°C nach 1. Ordnung nur in die Bruchstücke (8b) (Tab. 2). Dagegen entstanden aus (5a) 30 % (8a), 27 % Zerfallsprodukte (8b) des Isomeren (5b) und 43 % Methacrylamidin (7, R¹=tBu). Es überrascht, daß die Amidinbildung nicht nach 1. Ordnung sondern autokatalytisch verlief, wie der typische, S-förmige Kurvenverlauf⁹⁾ für (7, R¹=tBu) im Zeit-Umsatz-Diagramm zeigte. Durch Monte-Carlo-Simulation¹⁰⁾ des kinetischen Systems (Schema 1) ließ sich die Zeitabhängigkeit von (5a) und seiner Thermolyseprodukte mit $k_a:k_b:k_1:k_v = 1:(7+1):(25+3):3$ befriedigend reproduzieren.



Tab. 2: Aktivierungsparameter der thermischen Reorganisation einiger Aziridinimine in Benzol (Schema 1, Energieangaben in kJ/mol).

Verb.	Temp. ($^{\circ}C$)	k	ΔG_{60}°	E_a	log A
(2b) ^{a)}	60	k_b	113.5		
(5b)	109.8-139.8	k_b	126.4 ^{b)}	123.5 ± 2.9	12.39 ± 0.38
(6a)	139.8-169.3	k_a	139.8 ^{b)}	135.7 ± 2.2	12.20 ± 0.26
		k_v	140.1 ^{b)}	143.5 ± 0.5	13.36 ± 0.06

a) ohne Lösungsmittel

b) extrapoliert

Um die Komplikation infolge der Amidinbildung zu vermeiden, wurde die Thermolyse des Adamantanspiroaziridinimins (6a) untersucht, dessen β -H-Atome am Brückenkopf stehen. Bei 140-170 $^{\circ}C$ entstanden mit 91 - 95 % Ausbeute die entsprechenden Zerfallsprodukte (8a) und (8b) im Verhältnis 1:1,48 (139,8 $^{\circ}C$) in zwei Parallelreaktionen 1. Ordnung. Da das instabilere Isomere (6b) stets unterhalb der 1H -NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze (ca. 2 %) blieb, ist offenbar die Valenzisomerisierung für die Entstehung von (8b) geschwindigkeitsbestimmend. Unter der Annahme, daß hier wie bei (5b) k_{-v} keine Rolle spielt, wurde k_v aus der Bildung der Zerfallsprodukte (8b) bestimmt (Tab. 2).

Die Valenzisomerisierung (6a) \rightarrow (6b) besitzt fast die gleichen Aktivierungsparameter wie die Methylenaziridin \rightarrow Cyclopropanimin-Umlagerung⁶⁾. Ein Vergleich dieser Daten mit denen der Methylencyclopropan-¹¹⁾ und Diaziridinimin-Isomerisierung⁴⁾ lehrt, daß entgegen einer früheren Vermutung⁴⁾ die Aktivierungsenergie mit der Dissoziationsenergie¹²⁾ der bei der Umlagerung gebrochenen Bindung zusammenhängt.

Literatur und Fußnoten

- +) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Ergebnisse sind der Dissertation von P. Schäfer, Universität Würzburg 1977, entnommen.
- 1) J.A. Deyrup und R.B. Greenwald, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5091.
 - 2) W. von E. Doering und L. Birladeanu, *Tetrahedron* **29**, 499; J.J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4450 (1971); W.R. Dolbier, Jr. und J.H. Alonso, ebenda **95**, 4421 (1973) und dort zitierte Literatur.
 - 3) H. Quast und E. Schmitt, *Angew. Chem.* **82**, 395 (1970).
 - 4) H. Quast und E. Schmitt, *Chem. Ber.* **103**, 1234 (1970).
 - 5) F.D. Greene, R.L. Camp, L. Kim, J.F. Pazos, D.B. Sclove und C.J. Wilkerson, XXIIIrd Int. Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA, 1971, Bd. 2, S. 325, Butterworths, London 1971; H.H. Wasserman, G.M. Clark und P.C. Turley, *Fortschr. Chem. Forsch.* **47**, 73, (1974); B.S. Ong und T.H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3257.
 - 6) H. Quast und W. Risler, *Angew. Chem.* **85**, 411 (1973).
 - 7) I. Lengyel und J.C. Sheehan, *Angew. Chem.* **80**, 27 (1968).
 - 8) R.W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **83**, 595 (1971), G.W. Griffin, ebenda **83**, 604 (1971).
 - 9) A.A. Frost und R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2. Aufl., S. 19, Wiley, New York 1961.
 - 10) D.A. Dixon und R.H. Shafer, *J. Chem. Educ.* **50**, 648 (1973).
 - 11) J.P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2720 (1963).
 - 12) J.A. Kerr, *Chem. Reviews* **66**, 465 (1966).