

Karl-Dietrich Gundermann, Klaus Burzin¹⁾, Franz-Josef Sprenger²⁾ und Helmut Schulze³⁾

Verbesserte Synthese von 2-Cyan-aziridinen und Untersuchungen zu ihrer Isomerisierung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Clausthal

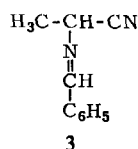
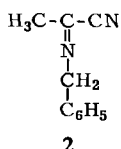
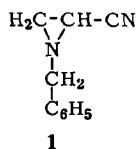
(Eingegangen am 6. September 1971)

Durch Umsetzung von 2-Brom-acrylnitril mit prim. Aminen werden 1-Alkyl-, 1-Aralkyl- und 1-Phenyl-2-cyan-aziridine (6–17) in weit höheren Ausbeuten erhalten als bei ihrer Synthese aus 2,3-Dibrom-propionitril und prim. Aminen. 1-Benzyl-2-cyan-aziridin (1) wird beim Erwärmen mit Triäthylammoniumbromid – vermutlich über 2-Benzylamino-acrylnitril – zu 2-Benzylimino-propionitril (2) isomerisiert, das unter geeigneten Versuchsbedingungen isoliert werden kann. Es isomerisiert sehr leicht zu 2-Benzylidenamino-propionitril (3). Andere *N*-substituierte 2-Cyan-aziridine verhalten sich analog, wobei die dem Übergang 2 → 3 entsprechende Isomerisierung nur bei *N*-Aralkylderivaten beobachtet wurde. In geringerem Umfang als bei letzteren tritt die durch Triäthylammoniumbromid katalysierte Isomerisierung auch bei 1-Benzyl-2-acetyl- (29) und -2-methoxycarbonyl-aziridin (28) ein.

Improved Synthesis of 2-Cyanoaziridines and Investigations of their Isomerization

Reaction of 2-bromoacrylonitrile with primary amines gives 1-alkyl-, 1-aralkyl- and 1-phenyl-2-cyanoaziridines (6–17) in far better yields than their synthesis from 2,3-dibromopropionitrile and primary amines. 1-Benzyl-2-cyanoaziridine (1) is isomerized on heating with triethylammonium bromide to give *N*-benzyl-2-iminopropionitrile (2), which can be isolated under appropriate reaction conditions. 2-(Benzylamino)acrylonitrile is probably formed as an intermediate in the isomerization. 2 easily isomerizes to *N*-benzylidene-2-aminopropionitrile (3). Other *N*-substituted 2-cyanoaziridines behave in an analogous way. The isomerization corresponding to the transition 2 → 3 was observed only with *N*-aralkyl derivatives. The triethylammonium bromide catalyzed isomerization also occurs with 1-benzyl-2-acetyl- (29) and -2-(methoxycarbonyl)aziridine (28), but to a smaller extent than with *N*-substituted 2-cyanoaziridines.

Wie früher berichtet^{4,5)}, entsteht bei der Umsetzung von 2,3-Dibrom-propionitril mit Benzylamin in Gegenwart von Triäthylamin ein Isomerengemisch, bei dem auf Grund



¹⁾ Auszug aus der Dissertation K. Burzin, Techn. Univ. Clausthal 1970.

²⁾ Auszug aus der Dissertation F.-J. Sprenger, Techn. Univ. Clausthal 1966.

³⁾ Auszug aus der Dissertation H. Schulze, Univ. Münster 1962.

⁴⁾ K.-D. Gundermann, G. Holtmann, H.-J. Rose und H. Schulze, Chem. Ber. **93**, 1632 (1960).

⁵⁾ K.-D. Gundermann und Mitarbb., Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1691, Westdeutscher Verlag Köln–Opladen 1966.

chemischer Umsetzungen auf das Vorliegen von 1-Benzyl-2-cyan-aziridin (**1**), 2-Benzylimino-propionitril (**2**) und 2-Benzylidenamino-propionitril (**3**) geschlossen wurde⁶.

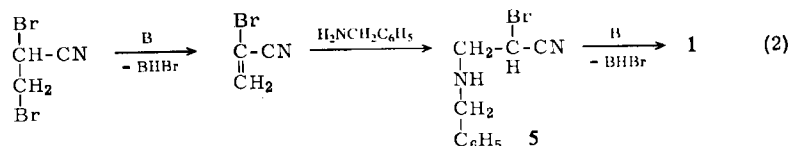
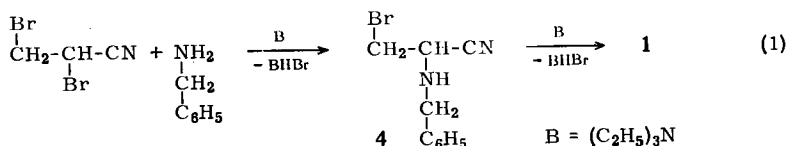
Analoge Verhältnisse findet man bei der Umsetzung von 2,3-Dibrom-propionitril mit *p*-Methoxy-benzylamin und 2,3-Dibrom-butyronitril mit Benzylamin⁴. Die Imine sind — wie Isomerisierungsversuche mit 1-Benzylhydril-2-cyan-aziridin (**14**) nahelegen — durch Umlagerung aus den Cyanaziridinen entstanden. Der Ablauf der Isomerisierung von **1** in **2** bzw. **3** konnte bislang nicht verfolgt werden, da die drei Isomeren zunächst nicht rein aus dem Umsetzungsprodukt von 2,3-Dibrom-propionitril und Benzylamin zu isolieren waren.

Das aus 2,3-Dibrom-propionitril und Benzylamin hergestellte *undestillierte* Produkt zeigt NMR-Signale, die mit Struktur **1** in Einklang stehen. Das NMR-Spektrum des *destillierten* Produktes deutet dagegen auf die Anwesenheit von **1** und **3** hin. **1** und **3** lassen sich säulenchromatographisch trennen und auf Grund ihrer IR- und NMR-Spektren identifizieren. **1** (Sdp._{0,2} 100°): 2200/cm (νCN); τ 2.70 (s), aromatische Protonen; 6.33 (d), angespalten mit 3 Hz und 6.64 (s) für die Benzylprotonen; 7.83 bis 8.32 (m), Aziridinringprotonen. **3** (Sdp._{0,3} 98°): 2200 (νCN), 1640/cm (νC=N); τ 1.50 (d), Benzylidenproton, „long range“-Kopplungskonstante 2 Hz; 2.1–2.7 (m), aromatische Protonen; 5.37 (q), C-α-Proton, aufgespalten mit „long range“-Kopplungskonstante 2 Hz; 8.38 (d), Methylprotonen.

Wenn man das Rohprodukt vor der Destillation säulenchromatographisch von aus der Synthese stammenden (vgl. Versuchsteil) kleinen Mengen gelösten Triäthyl- oder Benzylammoniumhalogenids befreit, erhält man isomerenfreies **1** in 65–70proz. Ausbeute.

Für die Bildung von **1** sind die Reaktionswege (1) und (2) zu diskutieren: Entweder nucleophile Substitution in α-Stellung zur CN-Gruppe und anschließende intramolekulare Substitution am β-C-Atom (1) oder ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus, dem ein intramolekularer Ringschluß folgt (2).

Gegen Weg (1) spricht, daß **4** unter den Umsetzungsbedingungen nicht **1**, sondern nur **3**⁷) in 60–70proz. Ausbeute liefert.



⁶) Weitere im Produktgemisch vorhandene Isomere wurden von *Th. Wagner-Jauregg*, *Helv. chim. Acta* **44**, 1237 (1961), diskutiert.

⁷) **3** wurde auch unabhängig durch Kondensation von 2-Amino-propionitril und Benzaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure synthetisiert.

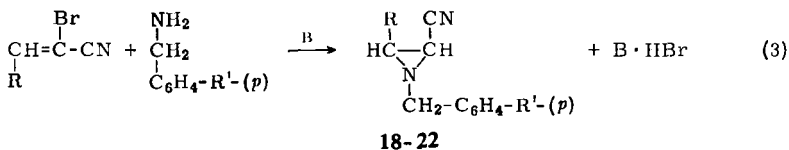
Setzt man dagegen 2-Brom-acrylnitril unter vergleichbaren Bedingungen mit Benzylamin um⁸⁾, so erhält man nur **1**. Die auf verschiedene Weise dargestellten Rohprodukte ergeben bei 3stdg. Erhitzen auf 100° **1** und **3** im Verhältnis 1 : 4, wie aus dem NMR-Spektrum des Gemisches hervorgeht.

2-Brom-acrylnitril reagiert bereits bei Raumtemperatur (in Benzol oder Petroläther) mit molaren Mengen Benzylamin und Triäthylamin (als Bromwasserstoff-Akzeptor) bei 3tägigem Stehenlassen unter Abscheidung von Triäthylammoniumbromid in 95–98proz. Ausbeute zu **1**. Analog wurden die Cyanaziridine **6–17** in Ausbeuten von 82–98% erhalten.

| | R | | |
|-----------|--|--|--|
| 6 | CH ₃ | | |
| 7 | C ₃ H ₇ | | |
| 8 | CH(CH ₃) ₂ | | |
| 9 | C(CH ₃) ₃ | | |
| 10 | C ₅ H ₁₁ | | |
| 11 | C ₈ H ₁₃ | | |
| 12 | CH ₂ C ₆ H ₄ -Cl- (<i>p</i>) | | |
| 13 | CH ₂ C ₆ H ₄ -OCH ₃ - (<i>p</i>) | | |
| 14 | CH(C ₆ H ₅) ₂ | | |
| 15 | | | |
| 16 | C ₆ H ₅ | | |

15 tritt in den Diastereomeren **15a**, Schmp. 108° (Nadeln), und **15b**, Schmp. 126° (Tafeln), auf.

Bei der Darstellung von **12**, **14** und **15** aus 2,3-Dibrom-propionitril und den entsprechenden Aminen^{2,4)} wurden in der Regel merklich geringere Ausbeuten erzielt. 2-Brom-crotonitril bzw. 2-Brom-3-phenyl-acrylnitril lieferten glatt die Aziridine **18–22** in analoger Weise.



| | R | R' | B | Ausb. a) |
|-----------|-------------------------------|------------------|----------------------------|----------|
| 18 | CH ₃ | H | Triäthylamin | 85 |
| 19 | CH ₃ | OCH ₃ | Triäthylamin | 84 |
| 20 | CH ₃ | Cl | Triäthylamin | 85 |
| 21 | C ₆ H ₅ | H | Benzylamin | 87 |
| 22 | C ₆ H ₅ | Cl | <i>p</i> -Chlor-benzylamin | 91 |

a) Bezogen auf eingesetztes prim. Amin.

⁸⁾ G. Bouteville, Y. Gelas-Mialhe und R. Vessière, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **271**, 1606 (1970), beschrieben NMR-spektroskopische Befunde an **1**, **8**, **9** und **18**, die weitgehend mit den im folgenden dargestellten übereinstimmen. Präparative Einzelheiten wurden nicht angegeben.

Die dargestellten Verbindungen wurden durch ihre IR- und NMR-Spektren sowie die Analyse charakterisiert. Für die Benzyl- bzw. Benzylidenprotonen erscheinen in einigen Fällen im NMR-Spektrum zwei Signale unterschiedlicher Intensität. Dies deutet auf die Anwesenheit von Inversionsisomeren hin.

In Tab. 1 sind die Koaleszenztemperatur T_c und die Geschwindigkeitskonstante (bei T_c) k_c ⁹⁾ sowie die daraus errechneten freien Aktivierungsenergien ΔG_c^\ddagger ¹⁰⁾ aufgeführt.

Tab. 1. T_c , k_c und ΔG_c^\ddagger -Werte der Aziridinderivate **1** und **12–15**

| Verbindung | $\Delta\nu$ ¹¹⁾ [Hz] | T_c [°C] | k_c [sec ⁻¹] | ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol] |
|------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 17 | 86 | 37.7 | 18.5 |
| 12 | 15 | 65 | 33.3 | 17.4 |
| 13 | 14 | 68 | 31.1 | 17.6 |
| 14 | 66 | 48 | 146.5 | 15.6 |
| 15a | 37 | 45 | 62.2 | 15.8 |
| 15b | 42 | 41 | 93.3 | 15.5 |

Isomerisierung von 1-Aralkyl-2-cyan-aziridinen

Reines **1** ist thermisch relativ stabil; nach 5stdg. Erhitzen auf 100° kann es quantitativ zurückgewonnen werden. Erhitzt man **1** jedoch in Gegenwart von tert. Ammoniumhalogeniden²⁾, so tritt unter Verfärbung des Reaktionsgemisches Isomerisierung ein.

1 wurde mit der molaren Menge Triäthylammoniumbromid auf 100° erwärmt. In Abständen von je einer Stunde wurden dem Gemisch Proben entnommen, durch Zugabe von absol. Äther Triäthylammoniumbromid abgetrennt und nach Abdampfen des Äthers der Rückstand NMR-spektroskopisch in Deuteriochloroform analysiert. In allen Spektren treten nur die Signale der Protonen von **1** und **3** auf¹²⁾. Das Konzentrationsverhältnis **1/3** entspricht dem Flächenverhältnis der Benzylprotonensignale von **1** zur Summe der Integrationsstufen des Benzyliden- und des α -Protonensignals des Isomeren **3**. Daneben wurde **3** durch Hydrolyse zu Benzaldehyd und *d,l*-Alanin quantitativ bestimmt (vgl. Tab. 2).

Auch beim Erhitzen der Aziridinderivate **12** und **13** mit Triäthylammoniumbromid auf 100° (4 Stdn.) erhielt man entsprechende Isomerengemische, die neben unverändertem Ausgangsmaterial die Imine **23** und **24** enthalten. NMR-spektroskopisch wurde das Mengenverhältnis von **12 : 23** zu 1.70, das von **13 : 24** zu 1.73 ermittelt.

⁹⁾ Vgl. H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956).

¹⁰⁾ $\Delta G_c^\ddagger = \frac{RT_c'}{1000} \cdot \ln \frac{k_b T_c' \sqrt{2}}{h \pi \Delta\nu} = \frac{4.57 T_c'}{1000} (9.97 + \lg \frac{T_c'}{\Delta\nu})$ kcal/Mol
(k_b = Boltzmann-Konstante)
(T_c' angegeben in °K)

¹¹⁾ $\Delta\nu$: Differenz der chemischen Verschiebungen der Benzyl- bzw. Benzylidenprotonen bei langsamem Umklappen (in Hz).

¹²⁾ Dies gilt nicht mehr, wenn man die Isomerisierung länger als 5 Stdn. durchführt.

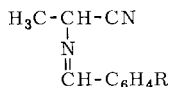
Tab. 2. Zeitliche Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes der bei 100° durchgeführten Isomerisierung von **1**^{a)}

| Zeit (Stdn.) | Mengenverhältnis ^{b)} der Isomeren 1 : 3 | 3 ^{c)} % | 1 % |
|--------------|---|--------------------------|------------|
| 1 | 6.5 | 13 | 84 |
| 2 | 4.0 | 19 | 76 |
| 3 | 2.2 | 29 | 64 |
| 4 | 1.7 | 34 | 58 |
| 5 | 1.35 | 39 | 52.5 |
| 6 | 1.21 | 40 | 48.5 |

a) Außer **1** und **3** enthalten die Isomerisierungsgemische nicht näher untersuchte Nebenprodukte.

b) NMR-spektroskopisch ermittelt.

c) Durch quantitative Dünnschichtchromatographie bestimmte Alaninmenge im Isomerisierungsprodukt.



23: R = *p*-Cl

24: R = *p*-OCH₃

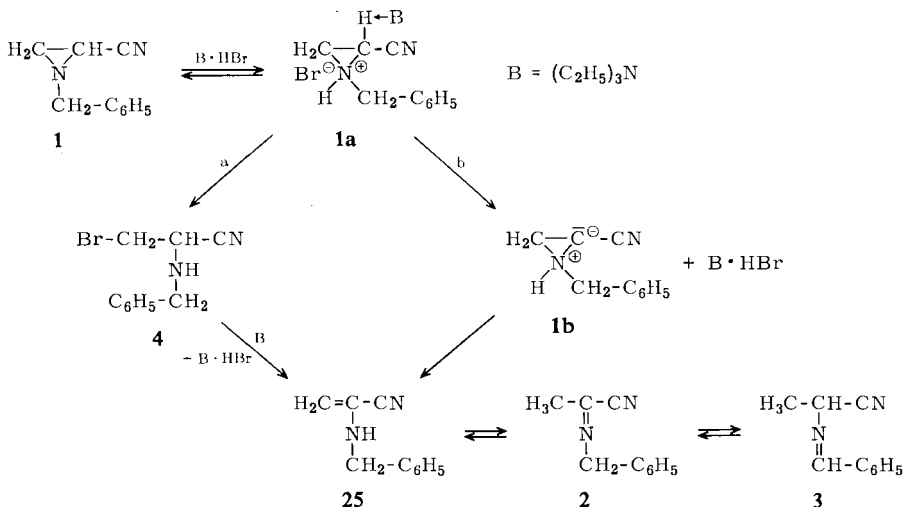
Der scheinbare Widerspruch dieses Befundes zu den früher⁴⁾ berichteten Ergebnissen, nach denen sich **12** und **13** hinsichtlich ihrer Isomerisierungstendenz zu den Benzylidenamin-Derivaten **23** und **24** sehr stark zu unterscheiden schienen, erklärt sich zwanglos aus den sehr verschiedenen Reaktionsbedingungen, vor allem aus der seinerzeit noch nicht erkannten wesentlichen Rolle eines Ammoniumsalzes für die Aziridin-Imin-Isomerisierung: So war bei der Umsetzung von 2.3-Dibrom-propionitril mit *p*-Chlor-benzylamin **12** kristallin angefallen, praktisch frei von aus der Synthese stammendem Triäthylammoniumbromid und leicht durch Umkristallisieren zu reinigen, so daß beim anschließenden Erhitzen keine nennenswerte Isomerisierung zu **23** eintreten konnte. Das Umsetzungsprodukt von 2.3-Dibrom-propionitril mit *p*-Methoxy-benzylamin wurde als Öl erhalten, das offenbar noch kleine Mengen Triäthylammoniumbromid gelöst enthielt, die bei der anschließenden Destillation bei der relativ hohen Temperatur von 126–127°/0.05 Torr die Isomerisierung katalysierten; gleichzeitig trat anscheinend eine gewisse destillative Anreicherung von **24** auf.

Befindet sich am Ringstickstoffatom statt des Aralkylrestes eine tert.-Alkylgruppe, so sollte die Aziridin-Umlagerung beim α -Alkylimino-propionitril stehenbleiben. Tatsächlich lieferte das tert.-Butylderivat **9** beim Erhitzen mit der molaren Menge Triäthylammoniumbromid ein Isomerengemisch, dessen NMR-Spektrum neben den Signalen für **9** zwei Singulets bei τ 8.62 (tert.-Butyl-Protonen) und 7.70 (Methyl-Protonen) aufweist. Das IR-Spektrum des Isomerengemisches zeigt neben den ν CN-Schwingungen bei 2220/cm eine starke Bande bei 1640/cm (ν C=N). Das Aziridin-Imin-Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch zu 4.1 bestimmt.

Die dargelegten experimentellen Befunde legen für die Isomerisierung von **1** zu **3** und analoge Verbindungen folgenden Mechanismus nahe; wobei im Falle der *N*-Alkyl-aziridinderivate im allgemeinen der letzte Schritt (**2**→**3**) entfällt:

In einem vorgelagerten Gleichgewicht wird **1** protoniert. Das protonierte Aziridin **1a** kann nucleophil durch Br[⊖] am β -C-Atom zum 3-Brom-2-benzylamino-propionitril (**4**) geöffnet und anschließend durch HBr-Eliminierung in das Enamin **25** übergeführt werden (Weg a) oder durch Abstraktion des aciden α -Protons in die einem Cyclo-

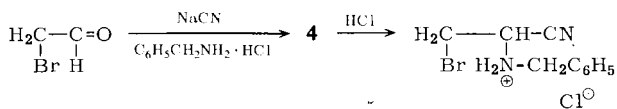
propyl-Anion isoelektronische Form **1b** übergehen, die sich in einer electrocyclischen Reaktion zu **25** öffnet (Weg b)¹³. **25** wird über **2** zu **3** tautomerisiert.



Dieses Reaktionsschema wird durch folgende weiteren Befunde gestützt:

Bromwasserstoff-Abspaltung aus 3-Brom-2-benzylamino-propionitril (**4**)

Setzt man Bromacetaldehyd in wäßriger Lösung mit Benzylammoniumchlorid und Natriumcyanid bei 0–5° um (modifizierte Strecker-Synthese^{3,14}), so kann **4** mit Äther aus dem Reaktionsgemisch ausgeschüttelt und durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid übergeführt werden:



Erwärmt man rohes **4** in Benzol mit der äquimolaren Menge Triäthylamin, so erhält man nach der Destillation des Umsetzungsproduktes in 64proz. Ausbeute das Benzylidenamin **3**. Das zunächst zu erwartende Enamin **25** konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

Darstellung und Isomerisierung von 2-Benzylimino-propionitril (**2**)

Erhitzt man **1** mit der äquimolaren Menge Triäthylammoniumbromid in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 0.3 Torr auf 120–130°, so kann ein Teil der primär gebildeten Isomerisierungsprodukte abgefangen werden: Im NMR-Spektrum des Kondensats findet man neben den Signalen für **1** und **3** Absorptionen, die auf die

¹³) Die Bildung von 2-Morpholino-vinyl-ketonen aus 2-Brom-3-morpholino-alkyl-ketonen wird von *P. L. Southwick, A. K. Colter, R. J. Owells* und *Y.-Ch. Lee*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4299 (1962); *P. L. Southwick* und *D. R. Christman*, ebenda **75**, 629 (1953), ebenfalls über solche Zwitterionen angenommen. Vgl. *R. Huisgen, W. Scheer* und *H. Huber*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1753 (1967).

¹⁴) Vgl. *C. S. Temin*, *J. org. Chemistry* **22**, 1714 (1957).

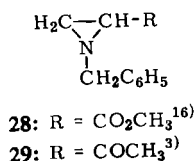
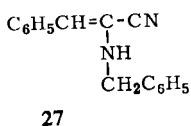
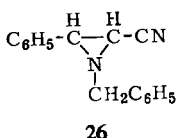
Gegenwart von **2** hindeuten. Eine Abtrennung von **2** aus dem Isomerengemisch gelang nicht; **2** wurde jedoch analysenrein durch Destillation des Umsetzungsproduktes aus 2-Chlor-acrylnitril und Benzylamin erhalten, allerdings nur in Ausbeuten von 12–38%. Das NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Triplett für die Methylprotonen bei τ 7.75, long range-Kopplungskonstante 1.5 Hz, ein Quartett für die Benzylprotonen bei τ 5.15, long range-Kopplungskonstante 1.5 Hz, und ein Singulett für die aromatischen Protonen bei τ 2.68. Im IR-Spektrum findet man charakteristische Banden bei 2220 (ν CN) und 1640/cm (ν C=N).

Durch Erwärmen mit katalytischen Mengen Triäthylammoniumbromid auf 100° wird **2** vollständig in **3** umgewandelt. Diese Isomerisierung tritt auch bereits quantitativ während der Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Benzol/Essigester oder Äther/Petroläther als Laufmittel ein.

Dagegen kann man **3** nicht durch katalytische Mengen CD_3ONa in NMR-spektroskopisch nachweisbarem Umfang in **2** überführen. Das Benzylidenamin **3** ist somit dem Benzylimin **2** gegenüber thermodynamisch weitaus begünstigt; hieraus erklärt sich auch der geringe Einfluß von *p*-ständigen Substituenten (vgl. das Verhalten von **12** und **13**).

3 wurde auch durch Kondensation von 2-Amino-propionitril mit Benzaldehyd in 34proz. Ausbeute erhalten.

Auch hier waren das Enamin **25** bzw. analoge Verbindungen bisher in keinem Falle sicher nachweisbar, zum Unterschied zu einer von Heine¹⁵⁾ berichteten Isomerisierung von 1-Benzyl-2,3-dibenzoyl-aziridin zu 2-Benzylamino-1,4-diphenyl-buten-(2)-dion-(1,4), die ebenfalls protonenkatalysiert abläuft (die Isomerisierung erfolgt schon beim Lösen des Aziridins in Eisessig). Das Enamin ist hier anscheinend durch die Konjugation der C=C-Doppelbindung mit den beiden Benzoyl-Gruppen so sehr stabilisiert, daß eine Isomerisierung zum Benzylimino- bzw. Benzylidenamino-Derivat zumindest unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht erfolgt.



Versuche, *cis*-2-Phenyl-1-benzyl-3-cyan-aziridin (**26**) mit Triäthylammoniumbromid zu isomerisieren, schlugen bisher fehl. Das isomere Enamin **27** sollte durch die Konjugation der C=C-Doppelbindung mit dem Phenylrest zumindest eine größere Stabilität besitzen als etwa **23**.

1-Benzyl-2-methoxycarbonyl-aziridin¹⁶⁾ (**28**) und 1-Benzyl-2-acetyl-aziridin (**29**) werden durch Erhitzen mit Triäthylammoniumbromid in analoger Weise wie **1** isomerisiert, wie durch Hydrolyse der Umlagerungsprodukte zu Benzaldehyd und Alanin bzw. 2,3,5,6-Tetramethyl-pyrazin (entstanden durch Kondensation und Dehydrierung aus dem zunächst gebildeten Methyl-[1-amino-äthyl]-keton) nach-

¹⁵⁾ A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving und J. B. Bush, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1050 (1965).

¹⁶⁾ M. S. Stolberg, J. O'Neill und T. Wagner-Jauregg, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5045 (1953).

gewiesen werden konnte. Die Ausbeuten an Alanin bzw. Tetramethylpyrazin liegen mit 17.6 bzw. 12.1% unter den bei der Isomerisierung von **1** erhaltenen Alanin-Ausbeuten. Ob dies an zunehmender Erschwerung der Isomerisierung der entsprechenden Enamine **30** und **31** zu den Benzylidenamininen wegen ihrer zunehmenden Meso-

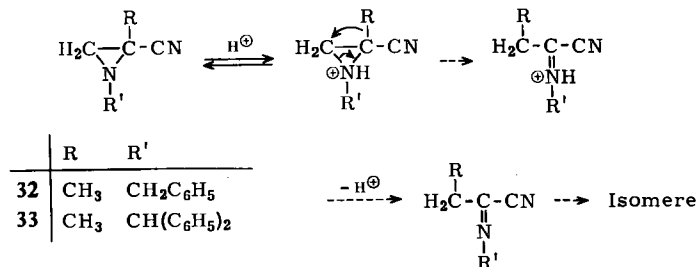


meriestabilisierung oder an den gewählten Isomerisierungsbedingungen liegt, muß noch näher untersucht werden.

Zur Frage der Aziridin-Isomerisierung nach einem der Pinakolumlagerung analogen Mechanismus

Die Isomerisierung von **1** zu **3** über ein α -Imino-nitril könnte auch nach einem Pinakol-Umlagerungsmechanismus ablaufen, wie er bei der Isomerisierung von Epoxiden zu Carbonylderivaten vorliegt¹⁷⁾.

Die letztgenannte Isomerisierung wird durch Lewis-Säuren katalysiert. Im hier berichteten Falle der Aziridin-Imin-Isomerisierungen könnte die nachgewiesene Protonenkatalyse dann so ablaufen: }



Die bisher untersuchten 2-substituierten Aziridin-nitrile **32** und **33** zeigten weder thermische noch durch ZnCl₂ oder BF₃ katalysierbare Isomerisierungen analog **1**. Allerdings führte gerade die Anwendung von Zinkchlorid zu starker Verharzung, so daß noch offenbleibt, ob die Polymerisation der Aziridine zu stark gegenüber einer Umlagerung nach dem Pinakoltyp begünstigt ist. Außerdem fehlen noch systematische Untersuchungen hinsichtlich der „Wanderungstendenz“ der Gruppen am Ringatom 2 der Aziridin-nitrile.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der VEBA-Chemie Gelsenkirchen danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen. Zu Dank sind wir besonders auch den Chemischen Werken Hüls, Marl, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, verpflichtet, die Chemikalien zur Verfügung stellten.

¹⁷⁾ Vgl. z. B. H. O. House und D. J. Reif, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6491 (1956). N. J. Leonard, Angew. Chem. **81**, 953 (1969) — dort S. 959; Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 962 (1969), diskutiert einen Wagner-Meerwein-Umlagerungsmechanismus bei der thermischen Isomerisierung bestimmter Aziridiniumsalze zu Iminiumsalzen.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten A 60 A und HA 100 der Fa. Varian Associates, Palo Alto, aufgenommen; innerer Standard: Tetramethylsilan. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Zu allen säulenchromatographischen Trennungen wurde Aluminiumoxid Woelm neutral verwendet.

1-Benzyl-2-cyan-aziridin (1)

a) Das nach l. c.⁴⁾ aus 2,3-Dibrom-propionitril, Benzylamin und Triäthylamin in Benzol hergestellte Rohprodukt wurde, in Petroläther/Äther (1.5: 1) gelöst, über Aluminiumoxid (20 g Al_2O_3 pro g Rohprodukt) von gelöstem Triäthylammoniumbromid befreit. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde über eine Vigreux-Kolonnen rektifiziert. Ausb. 65–70%, Sdp._{0.2} 100°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (158.2) Ber. C 75.91 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.46 H 6.29 N 17.68

b) 5.6 g 2-Brom-acrylnitril (50 mMol) wurden in 80 ccm absol. Benzol auf 0–5° abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 5.05 g Triäthylamin (50 mMol) und 50 mMol Benzylamin in 30 ccm absol. Benzol versetzt. Man ließ 3 Tage bei Raumtemp. stehen. Das auskristallisierte Triäthylammoniumbromid wurde abgesaugt, Benzol i. Vak. entfernt und der gelbe Rückstand über Aluminiumoxid chromatographiert (1 g Substanz pro 60 g Al_2O_3 ; Petroläther/Äther 1:1); Ausb. 7.6 g (97%), Sdp._{0.2} 100°.

1,6-Bis-[2-cyan-aziridinyl-(1)]-hexan (17): Aus 1,6-Diamino-hexan und 2-Brom-acrylnitril nach b). Ausb. 90%, Schmp. 43°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (218.3) Ber. C 66.03 H 8.31 N 25.66 Gef. C 66.80 H 8.80 N 24.68

NMR (CDCl_3): H_X τ 7.78, H_A 8.16, H_B 8.38, J_{AX} 3, J_{BX} 6.4 Hz, $-\text{[CH}_2\text{]}_6-$ 8.52 (breites s). Keine Hinweise auf Invertomere bei der Meßtemperatur.

2-Methyl-1-benzyl-3-cyan-aziridin (18): Zu einer Lösung von 5.8 g 2-Brom-crotonitril¹⁸⁾ (40 mMol) in 60 ccm absol. Benzol wurde bei 0–5° eine Lösung von 4.0 g Triäthylamin und 4.3 g Benzylamin (je 40 mMol) in 40 ccm absol. Benzol getropft. Nach dreitäg. Stehenlassen bei Raumtemp. saugte man vom Triäthylammoniumbromid ab, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand über Aluminiumoxid (30 g pro 1 g Rückstand, Lösungsmittel: Petroläther/Äther 1:1) und fraktionierte. Ausb. 5.9 g (85%), Sdp._{0.1} 105–107°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (172.2) Ber. C 76.70 H 7.02 N 16.38 Gef. C 76.57 H 7.39 N 16.45

2-Methyl-1-[4-methoxy-benzyl]-3-cyan-aziridin (19): Wie voranstehend aus 2-Brom-crotonitril und *p*-Methoxy-benzylamin. Ausb. 84%, Sdp._{0.1} 146–147°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202.2) Ber. C 71.28 H 6.98 N 13.86 Gef. C 67.26 H 7.06 N 14.33

2-Methyl-1-[4-chlor-benzyl]-3-cyan-aziridin (20): Analog 18 aus 2-Brom-crotonitril und *p*-Chlor-benzylamin. Ausb. 85%, Schmp. 68° (aus Benzin).

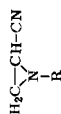
2-Phenyl-1-benzyl-3-cyan-aziridin (21): 4.16 g 2-Brom-3-phenyl-acrylnitril¹⁹⁾ (20 mMol) ließ man mit 4.3 g (40 mMol) Benzylamin 3 Wochen bei Raumtemp. stehen. Der entstandene Kristallbrei wurde mit 40 ccm absol. Benzol durchgerührt; nach Abfiltrieren des Benzylammoniumbromids und Einengen i. Vak. kristallisierte man aus Cyclohexan um. Ausb. 4.1 g (87%), Schmp. 86° (aus Cyclohexan).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (234.3) Ber. C 83.03 H 6.02 N 11.95 Gef. C 82.19 H 5.79 N 11.91

¹⁸⁾ P. Bruylants und L. B. Leclercq, Bull. Soc. chim. belges **58**, 7, 14 (1949).

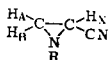
¹⁹⁾ L. Petit und P. Touratier, Bull. Soc. chim. France **1968**, 1136.

Tab. 3. N-Alkyl-, -Aralkyl- und -Aryl-äthylenimin-nitrile 6-16
 Die Darstellung erfolgte aus 2,3-Dibrom-propionitril oder 2-Brom-acrylnitril mit entspr. prim. Aminen
 analog a) oder b) (siehe Vorschriften bei 1)



| Nr. | R | Meth. | Ausb. (%) | Sdp./Torr (Schmp.) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analysen C H N | Bemerkungen [Lit.] | |
|-----|--|-------|--------------|-----------------------|---|--|---|--|
| 6 | CH ₃ | b) | 82 | 48°/7 | | | 6 ist identisch mit dem nach V. K. Antonow, J. General Chem. (engl.) 29, 1102 (1959), dargest. Produkt | |
| 7 | C ₃ H ₇ | b) | 94 | 80°/15 | C ₆ H ₁₀ N ₂ (110.2) | Ber. 65.41 9.15 25.44 Gef. 65.69 9.37 24.82 | | |
| 8 | CH(CH ₃) ₂ | b) | 93 | 55°/15 | C ₆ H ₁₀ N ₂ (110.2) | Ber. 65.41 9.15 25.44 Gef. 65.71 9.53 24.73 | | |
| 9 | C(CH ₃) ₃ | a) | 87 | 62-65°/0.8 | C ₇ H ₁₂ N ₂ (124.2) | Ber. 67.70 9.74 22.56 Gef. 68.19 10.08 21.59 | | |
| 10 | C ₅ H ₁₁ | b) | 93 | 53°/0.4 | C ₈ H ₁₄ N ₂ (138.2) | Gef. 66.05 9.90 23.68 | | |
| 11 | C ₆ H ₁₃ | b) | 95 | 52°/0.3 | C ₉ H ₁₆ N ₂ (152.2) | Ber. 69.53 10.21 20.27 Gef. 70.20 10.20 19.74 | | |
| 12 | CH ₂ C ₆ H ₄ -Cl-(p) | b) | 98 | 72°/0.5 (69°) | | | | identisch mit der nach I. c.3) dargest. Substanz |
| 13 | CH ₂ C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p) | b) | 92 | 138-139°/0.1 (42°) | C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O (188.2) | Ber. 70.19 6.43 14.88 Gef. 68.28 6.73 14.15 | | |
| 14 | CH(C ₆ H ₅) ₂ | a) | 72 | (113-114°) | C ₁₆ H ₁₄ N ₂ (234.3) | Ber. 82.02 6.02 11.96 Gef. 81.96 6.11 12.10 | | [2]; identisch mit Substanz nach a) |
| 15 | CH-C ₆ H ₅ | a) | 54 | (114°) (70-71°) | C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3) | Ber. 77.24 6.10 10.60 Gef. 77.25 6.29 10.54 | | [2]; daneben 9% eines bei 121-122° schmelzenden Isomeren |
| 15a | C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p) | b) | 76 | (108°) | C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3) | Ber. 77.24 6.10 10.60 Gef. 77.94 5.73 10.75 | | |
| 15b | | b) | 12 | (126°) | C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O (264.3) | Ber. 77.24 6.10 10.60 Gef. 77.10 5.80 10.65 | | |
| 16 | C ₆ H ₅ | b) | 86 | 87°/0.3 | C ₉ H ₈ N ₂ (144.2) | Ber. 74.97 5.59 19.42 Gef. 75.25 5.61 19.04 | | Darst. aus 1-Phenyl-4-cyan-Δ ² - 1,2,3-triazolin: R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. 99, 475 (1966) |

Tab. 4. NMR-Spektren der Cyan-aziridine **1** und **7–16** (aufgenommen in CDCl_3 , Kopplungskonstanten in Hz, chemische Verschiebungen τ bezogen auf TMS als inneren Standard. H_A steht *trans* zu H_X). Zu den NMR-Spektren von **1**, **8** und **9** vgl. auch l. c. ⁸⁾



| | H_X | H_A | H_B | J_{AX} | J_{BX} | R | Signal der kursiv gesetzten Protonen | Invertomeren-Verhältnis <i>trans/cis</i> |
|------------|--------------|--------------|----------------|----------|----------------|--|--------------------------------------|--|
| 1 | 7.83 | 8.10 | 8.32 | 3 | 6.2 | CH_2 | 6.64 (s) | 3.0 |
| 7 | — | — | — [*] | 3 | 5.9 | C_6H_5 | 9.05 (t) | — [*] |
| 8 | 7.70 | 8.10 | 8.34 | 3 | 6.3 | $[\text{CH}_2]_2-\text{CH}_3$ | 8.83 (d) | — [*] |
| 9 | 7.80 | — | — [*] | 2 | — [*] | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 9.01 (s) | — ^{**} |
| 10 | 7.82 | 8.15 | 8.38 | 3 | 6.1 | $[\text{CH}_2]_4-\text{CH}_3$ | 8.5–9.2 (m) | — [*] |
| 11 | 7.80 | 8.16 | 8.40 | 3 | 6.1 | $[\text{CH}_2]_5-\text{CH}_3$ | 8.5–9.2 (m) | — [*] |
| 12 | 7.66 | 8.01 | 8.22 | 3 | 6.0 | CH_2 | 4.53 (s) | 2.1 |
| 13 | 7.72 | 8.06 | 8.22 | 3 | 6.1 | $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p)$ | 6.54 (s) | 3.5 |
| 14 | 8.28 | 8.75 | 8.99 | 3 | 6.0 | $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | 6.22 (s) | 5.0 |
| 15a | 7.67 | 8.00 | 8.16 | 3 | 6.0 | $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p)$ | 7.02 (s) | 4.3 |
| 15b | 7.70 | 7.98 | 8.17 | 3 | 6.1 | CH C_6H_5 OCH_3 | 6.28 (s) | 5.2 |
| 16 | 7.36 | 7.45 | 7.68 | 3 | 6.1 | CH C_6H_5 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p)$ C_6H_5 | 5.98 (s) | 2.6–3.2 (m) |

^{*} Wegen Überlagerung der Signale aus dem NMR-Spektrum nicht entnehmbar.

^{**} Keine Hinweise auf das Auftreten von Invertomeren bei der Meßtemperatur.

2-Phenyl-1-[4-chlor-benzyl]-3-cyan-aziridin (22): Wie vorstehend aus 20 mMol **2-Brom-3-phenyl-acrylnitril** und 40 mMol *p*-Chlor-benzylamin. Aus Isopropylalkohol Ausb. 4.9 g (91%), Schmp. 115° (aus Isopropylalkohol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$ (268.6) Ber. C 71.53 H 4.88 N 10.42 Gef. C 71.40 H 5.14 N 10.26

Isomerisierung von 1-Benzyl-2-cyan-aziridin (1): 3.16 g **1** (20 mMol) wurden mit 3.64 g (20 mMol) **Triäthylammoniumbromid** auf 100° erwärmt (Thermostatenbad). Dem Reaktionsgemisch entnahm man stündlich Proben von je ca. 0.3 ccm, die mit 10 ccm absol. Äther verührt wurden. Nach Abfiltrieren und Abdampfen des Äthers bestimmte man in Deuteriochloroform NMR-spektroskopisch das Aziridin-Imin-Verhältnis (vgl. Tab. 2).

Bei in gleicher Weise durchgeführten Isomerisierungsversuchen von **1** wurden die entnommenen Proben mit 20proz. wäßriger **Salzsäure** hydrolysiert⁴⁾. Die entstandene **Alanin**-Menge wurde durch quantitative Dünnschichtchromatographie bestimmt^{20,21)} (s. auch Tab. 2).

Bei den analog durchgeführten Isomerisierungen von **1-[4-Chlor-benzyl]-2-cyan-aziridin (12)** und **1-[4-Methoxy-benzyl]-2-cyan-aziridin (13)** durch Erwärmen mit **Triäthylammoniumbromid** wurden die Aziridin-Imin-Verhältnisse NMR-spektroskopisch aus dem Verhältnis der Benzyl- zu den Benzylidenprotonen bestimmt (siehe oben).

²⁰⁾ Vgl. G. Pataki, Dünnschichtchromatographie in der Aminosäure- und Peptidchemie, S. 72, W. de Gruyter-Verlag, Berlin 1966.

²¹⁾ Die photometrische Alaninbestimmung erfolgte mittels des Alanin-Kupferkomplexsalzes nach der Diplomarbeit W. Stender, Techn. Univ. Clausthal 1969.

2-Benzylidenamino-propionitril (3)

a) Eine Mischung von 6.15 g *Bromacetaldehyd* (50 mmol) und 7.20 g *Benzylammoniumchlorid* in 30 ccm Wasser wurde tropfenweise unter Rühren bei 0–5° mit 2.45 g (50 mmol) *Natriumcyanid* in 10 ccm Wasser versetzt. Man rührte noch 1 Stde., schüttelte mit 200 ccm Äther aus und trocknete die Ätherlösung mit Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieben 9.5 g gelbes Öl, von dem ein Teil durch Lösen in der 30fachen Menge absol. Äther und Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* in *3-Brom-2-benzylamino-propionitrilhydrochlorid*, Schmp. (Zers.) 163° (aus Isopropylalkohol/Petroläther), umgewandelt wurden.

5 g rohes *3-Brom-2-benzylamino-propionitril* wurden in 25 ccm absol. Benzol mit einer Lösung von 2.1 g *Triäthylamin* in 25 ccm absol. Benzol versetzt und das Gemisch 1 Stde. rückfließend erhitzt. Nach Absaugen von Triäthylammoniumbromid engte man i. Vak. ein und fraktionierte. Ausb. 2.02 g (64%) **3**, Sdp._{0,3} 98°.

C₁₀H₁₀N₂ (158.2) Ber. C 75.91 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.53 H 6.98 N 17.62

IR- und NMR-Spektrum: s. oben.

Hydrolyse mit 20proz. wäbr. *Salzsäure* lieferte *Alanin* in 80proz. Ausbeute.

b) 6.7 g *2-Amino-propionitril*²²⁾ (0.12 Mol) wurden mit 10.6 g *Benzaldehyd* und 0.1 g *p-Toluolsulfonsäure* in 100 ccm Toluol rückfließend erhitzt, bis die Wasserabscheidung beendet war. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde i. Vak. fraktioniert. Ausb. 5.4 g (34%); nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit der nach a) dargestellten Verbindung.

2-Benzylimino-propionitril (2): 4.38 g (0.05 Mol) *2-Chlor-acrylnitril* wurden in 60 ccm absol. Benzol unter Rühren bei 3–5° mit einer Lösung von 5.40 g (0.05 Mol) *Benzylamin* in 30 ccm absol. Benzol versetzt. Hierzu tropfte man 5.0 g (0.05 Mol) *Triäthylamin* und erwärmte danach 2 Stdn. unter Rühren auf dem Dampfbad. Man filtrierte, engte vorsichtig i. Vak. ein und fraktionierte den Rückstand in einer Kurzweg-Destillationsapparatur, wobei die Badtemp. 130° nicht überschreiten durfte, da sonst *Zersetzung* eintrat. Ausb. 1–3 g (12–38%), Sdp._{0,2} 95–100°.

C₁₀H₁₀N₂ (158.2) Ber. C 75.91 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.57 H 6.95 N 16.58

Hydrolyse: 1.58 g **2** lieferten bei 4stdg. Erwärmen mit 15 g konz. *Salzsäure* *Benzylaminhydrochlorid* und *Brenztraubensäure*, die als *2,4-Dinitro-phenylhydrizon* (0.82 g; 30%) identifiziert wurde.

2-Benzylamino-3-phenyl-acrylnitril (27): 12.1 g *Benzylazid* (0.1 Mol) und 12.9 g (0.1 Mol) *3-Phenyl-acrylnitril* wurden in 100 ccm absol. Xylol 5 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, wobei 91 Mol-% Stickstoff freigesetzt wurden. Aus dem nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Kristallbrei erhielt man durch Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 9.4 g (40%) **27**; farblose Nadeln, Schmp. 145° (aus Benzol/Cyclohexan).

C₁₆H₁₄N₂ (234.2) Ber. C 82.03 H 6.02

Gef. C 82.56 H 6.18 Mol.-Gew. 237.1 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 3320 (NH), 2200 (CN), 1620–1640/cm (C=C).

NMR (CDCl₃): τ 5.60 (d) Benzyl-H, 4.5 (breites Signal) NH, 2.5–3.0 (m) arom. H und Benzyliden-H.

Bei der Hydrolyse mit 25proz. wäbr. *Schwefelsäure* trat intensiver *Blausäure*-Geruch auf. *Phenyllessigsäure* (34%) wurde als einziges definiertes Produkt erhalten.

²²⁾ A. A. Goldberg und W. Kelley, J. chem. Soc. [London] 1947, 1371.

2-Methyl-1-benzyl-2-cyan-aziridin (32)

a) Eine Lösung von 14.3 g *Benzylammoniumchlorid* und 9.2 g *Chloraceton* in 45 ccm Wasser wurde bei 0–5° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 5.0 g *Natriumcyanid* in 20 ccm Wasser versetzt. Man rührte noch 1 Stde. weiter ohne Kühlung, nahm dann das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete die Ätherlösung mit Natriumsulfat und versetzte mit äther. *Chlorwasserstoff*-Lösung. Das sogleich ausfallende *2-Benzylamino-2-methyl-propionitril-hydrochlorid* konnte verlustreich aus wenig Methanol umkristallisiert werden. Schmp. (Zers.) 140–142° (aus Methanol).

$C_{11}H_{14}Cl_2N_2$ (245.2) Ber. C 53.89 H 5.80 Cl 28.88 Cl(ionogen) 14.44

Gef. C 53.94 H 6.04 Cl 29.80 Cl(ionogen) 14.20

21.3 g rohes *2-Benzylamino-2-methyl-propionitril* wurden mit 25.0 g frisch dest. *Triäthanolamin* in 400 ccm absol. Äthanol 15 Stdn. rückfließend erhitzt. Die nach Stehenlassen über Nacht filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingengt, mit 100 ccm Wasser und Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung mehrmals ausgeäthert. Nach Trocknen der vereinigten Ätherextrakte und Abdampfen des Lösungsmittels fraktionierte man. Sdp._{0.2} 103–104°, Ausb. 10.6 g (50%) **32**.

$C_{11}H_{12}N_2$ (172.2) Ber. C 76.71 H 7.03 N 16.38 Gef. C 76.18 H 7.08 N 16.49

b) 12.1 g (0.1 Mol) *Benzylazid* und 23.5 g *Methacrylnitril* (0.35 Mol) ließ man 1 Woche bei 20–25° im Dunkeln stehen. Nach Abdampfen des überschüssigen *Methacrylnitrils* i. Vak. erhitzte man den Rückstand in 150 ccm Toluol 20 Min. auf 100°, wobei 95 Mol-% *Stickstoff* entwichen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels Sdp._{0.5} 118°, Ausb. 13.0 g (75%).

2-Methyl-1-benzhydryl-2-cyan-aziridin (33): Aus 10.5 g *Benzhydrylazid* und 12.0 g *Methacrylnitril* wie oben. Ausb. 8.4 g (68%), Schmp. 122° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_2$ (248.3) Ber. C 82.22 H 6.50 N 11.28 Gef. C 81.96 H 6.95 N 11.24

DL-Alanin aus 1-Benzyl-2-methoxycarbonyl-aziridin (28): 5.60 g **28**¹⁶⁾ wurden mit 5.43 g *Triäthylammoniumbromid* 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Man nahm anschließend in Benzol auf, saugte vom *Triäthylammoniumbromid* ab und engte i. Vak. ein. Der Rückstand wurde mit 20proz. wäßriger *Salzsäure* 4 Stdn. rückfließend erhitzt. Aus dem Hydrolysat isolierte man mittels Kationenaustauscher (Lewatit S 100, Elution mit *n* Ammoniak) 0.46 g *DL-Alanin* (17.6%). Reiner *2-Benzylidenamino-propionsäure-methylester* wurde wegen fast vollständiger Verharzung des rohen Isomerisierungsproduktes von **28** bei der Destillation nicht erhalten.

1-Benzyl-2-acetyl-aziridin (29): 46.0 g *1.2-Dibrom-butanon-(3)*, 21.4 g *Benzylamin* und 40.4 g *Triäthylamin* wurden in 700 ccm absol. Benzol bei Raumtemp. gemischt, wobei sogleich unter Erwärmung Salzabscheidung eintrat. Man ließ 2 Tage bei Raumtemp. stehen, saugte vom *Triäthylammoniumchlorid* ab, engte das Filtrat i. Vak. ein und fraktionierte i. Hochvak.; Sdp._{0.2} 122–123°, n_D^{20} 1.5338, Ausb. 19.0 g (54%).

$C_{11}H_{13}NO$ (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 8.00 Gef. C 75.43 H 7.57 N 8.09

2.3.5.6-Tetramethyl-pyrazin-Quecksilber(II)-chlorid aus 29: 5.30 g **29** wurden mit 5.50 g *Triäthylammoniumbromid* 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Aufnehmen in Benzol, Filtrieren und Einengen verblieben 1.90 g (36% des Ausgangsmaterials), die mit *Dioxan/Salzsäure* (1:1) zunächst 15 Stdn. bei Raumtemp. belassen, danach 1 Stde. rückfließend erhitzt wurden. Man dampfte i. Vak. zur Trockne, nahm den Rückstand unter guter Kühlung mit 100 ccm konz. Kaliumhydroxid-Lösung auf, versetzte die Lösung mit 20 g *Quecksilber(II)-chlorid* und destillierte mit Wasserdampf. Aus dem Wasserdampf-Destillat kristallisierten auf Zugabe von *Quecksilber(II)-chlorid* 1.74 g *2.3.5.6-Tetramethyl-pyrazin · 3 HgCl₂*, entspr. 0.25 g *2.3.5.6-Tetramethyl-pyrazin* (12.1%, bezogen auf **29**).

[348/71]