

Reaktionen mit Aziridinen, XVI^{1, 2)}

Amidoethylierung des Fluorens mit *N*-Acylaziridinen. Umlagerung eines *N*-Acylaziridins zu einem 2-Pyrrolidon

Helmut Stamm* und Wolfgang Wiesert

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 7. November 1977

Die Umsetzung von Fluorenylnatrium mit *N*-Acylaziridinen **2** in THF unter N₂ ergibt durch Aziridinringöffnung die in 9-Stellung einfach und zweifach amidoethylierten Fluorenderivate **3** bzw. **4** in einem von den Versuchsbedingungen abhängigen Produktverhältnis. Das *N*-Acylaziridin **2a** kann daneben in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur durch Carbonylreaktion wenig 9-Fluorencarbonsäure-aziridid (**5**) liefern, das jedoch in dem alkalischen Reaktionsmedium bei Temperaturen oberhalb 0°C zum Spiropyrrolidon **6** isomerisiert. Die Umsetzung mit **2a** läßt sich so leiten, daß ausschließlich **6** isoliert wird. Belüftung der Reaktionsmischung kann gebildetes Mono(acylamidoethyl)fluoren in das entsprechende 9-(Acylamidoethyl)-9-fluorenol überführen, das im Falle des (Ethoxycarbonylaminoethyl)fluorens **11a** zum Spirolacton **12** cyclisiert werden kann. 9-Methylfluoren läßt sich analog amidoethylieren.

Reactions with Aziridines, XVI^{1, 2)}

Amidoethylation of Fluorene with *N*-Acylaziridines Isomerization of an *N*-Acylaziridine to a 2-Pyrrolidone

The reaction of fluorenyl sodium with *N*-acylaziridines in THF under nitrogen atmosphere leads to ring opening of the aziridines and formation of mono- or bis-9-amidoethylated fluorene derivatives **3** or **4**, the relative quantities of both products depending on experimental details. Depending on the reaction temperature, the *N*-acylaziridine **2a** may additionally produce *via* carbonyl attack small amounts of 9-fluorencarbonyl aziridide (**5**), which isomerizes in the alkaline medium to give the spiro pyrrolidone **6** above 0°C. The reaction with **2a** can be performed in such a way that only **6** is obtained. Aeration of the reaction mixture may convert some or all of the produced mono-acylamidoethylated fluorene to the corresponding 9-(acylamidoethyl)-9-fluorenol, which in the case of the (ethoxycarbonylaminoethyl)fluorenol **11a** can be cyclized to **12**. Analogously 9-methylfluorene can be amidoethylated.

A) Reaktion von Fluorenylnatrium mit *N*-Acylaziridinen

Bei der Umsetzung von Fluorenylkalium mit *N*-(Ethoxycarbonyl)aziridin (**2a**) wurden früher Spiro[fluoren-9,3'-pyrrolidin]-2'-on (**6**) isoliert und 9-Fluorencarbonsäure-aziridid (**5**) indirekt als Produkt nachgewiesen³⁾. Inzwischen haben wir die Umsetzung von

¹⁾ H. Stamm und W. Wiesert, Chem. Ber. **111**, 502 (1978).

²⁾ Teil der Dissertation W. Wiesert, Univ. Heidelberg 1977.

³⁾ H. Stamm, Tetrahedron Lett. **1971**, 1205.

Tab. 1. Umsetzung von Fluorenylnatrium (I) mit den *N*-Acylaziridinen **2a–d**^{a)}

Ver- such	vorge- legt mmol I	von	Zutropfen Zeit und Temp.	weitere Umsetzung ^{b)}	Produkte ^{c)}
1	50	50 mmol 2a	5 min –5°C	2 h 0°C, 0,5 h → 20°C	43% 3a 38% 4a 6% 5 1% 6
2	28	25 mmol 2a	4 min –15°C	1 h –10°C, 1 h –5°C, 1 h → 20°C, 6 h 20°C	8% 3a 16% 4a 0% 5 39% 6
3		wie Vers. 2, aber 6 h 20°C ersetzt durch 2 h Sieden			0% 3a 15% 4a 0% 5 46% 6 0% 11a
4	50	25 mmol 2a	25 min 8°C	2 h 8°C	86% 3a 2% 4a 6% 5 0% 6
5		wie Vers. 4, dann 6 h Sieden			0% 3a Spur 4a 0% 5 82% 6 0% 11a
6	50	25 mmol 2a	20 min –50°C	1 h –50°C, 0,25 h → 20°C, dann kurze Belüftung	82% 3a 2% 4a 0% 5 0% 6 6% 11a 0% 12
7		wie Vers. 6, dann 0,25 h Sieden			18% 3a 2% 4a 0% 5 54% 6 0% 11a 5% 12
8	50	25 mmol 2a	25 min –50°C	1 h –50°C, 0,25 h → 20°C, Belüftung, Eindampfen, 18 h weitere Belüftung	2% 3a 1% 4a 0% 5 7% 6 70% 11a 10% 12
9	50 ^{d)}	50 mmol 2b ^{e)}	5 min 20°C	2 h Sieden	29% 6
10	50 ^{d)}	50 mmol 2c ^{e)}	5 min 20–35°C	10 h 20°C, kurze Belüftung, 2 h 20°C	65% 4c 0% 5 0% 6 11% 11c 0% 12
11		wie Vers. 10, dann 2 h Sieden			64% 4c 0% 5 0% 6 + 11c 0% 12
12	50 ^{d)}	50 mmol 2c ^{e)}	15 min 10–20°C	0,25 h 20°C	44% 3c 44% 4c 0% 5 0% 6 0% 11c 0% 12
13	20 ^{f)}	10 mmol 2c ^{e)}	20 min –20°C	0,5 h → 20°C, 0,5 h 20°C	76% 3c 9% 4c 0% 5 0% 6 0% 11c 0% 12
14	56,5 ^{d)}	56,6 mmol 2d	8 min 20–30°C	1,5 h 20°C	22% 3d 67% 4d 0% 5 0% 6

^{a)} In eine Lösung von **1** in 150 ml THF wurde unter N₂-Atmosphäre die Lösung des Acylaziridins in 20–30 ml THF unter mäßig langsamem Rühren getropft.

^{b)} Nach Beendigung der angegebenen Umsetzung wurde im Rotationsverdampfer ohne Wärmezufuhr eingedampft. Zeitangabe mit Pfeil und Temp. bezieht sich auf die Zeit, in der auf die angegebene Temp. aufgewärmt wurde.

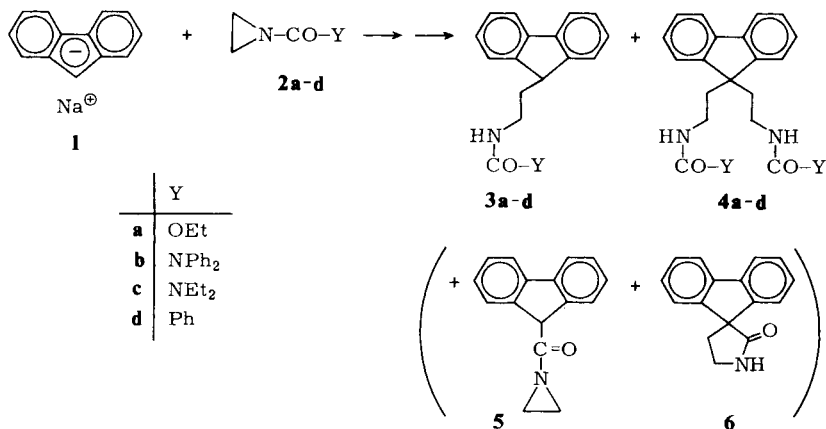
^{c)} + bedeutet nachgewiesen, aber weder isoliert noch quantitativ bestimmt.

^{d)} **1** gelöst in 200 ml THF.

^{e)} **2b** bzw. **2c** gelöst in 50 ml THF.

^{f)} **1** gelöst in 100 ml THF.

Fluorenylnatrium (**1**) mit den *N*-Acylaziridinen **2a–d** näher untersucht, worüber hier berichtet wird.



Dabei entstehen hauptsächlich – bei **2c** und **d** ausschließlich – unter exothermer Ringöffnung 9-Mono- und Bis(acylamidoethyl)fluorene nebeneinander. Das Ausmaß der Disubstitution wird durch das Mengenverhältnis der Reaktanten **1** und **2** (Vers. 1 und 6 oder Vers. 12 und 13, Tab. 1) sowie durch weitere experimentelle Details bestimmt. Wenn das Acylaziridin zu einer mittelmäßig schnell gerührten Lösung von **1** in THF nahe der Gefäßwand getropft wird, kann ein schnelles Zutropfen des Acylaziridins auf Grund der schnellen Umsetzungsgeschwindigkeiten offenbar einen lokalen Konzentrationszusammenbruch an **1** herbeiführen und damit eine ausgeprägte Disubstitution (Vers. 10 gegenüber Vers. 12, Tab. 1) bewirken.

Bei der Umsetzung von **2a** kann in geringem Maße Carbonylreaktion eintreten, wie früher bereits gefolgert worden war³⁾. Das dadurch entstehende neue Acylaziridin **5** konnte jetzt isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material sowie durch Umwandlung zu *N*-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid³⁾ identifiziert werden.

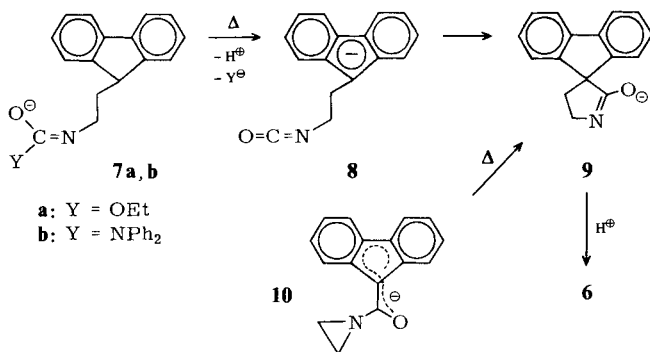
Allgemein hängt das Ausmaß der mit der Aziridinringöffnung konkurrierenden Carbonylreaktion bei **2a** sicher von der Natur des nucleophilen Reaktionspartners ab, wie sich unter anderem im Vergleich mit den unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Umsetzungen von **2a** mit Tritylnatrium¹⁾, Diphenylmethylithium⁴⁾, Lithium-phenylamid⁴⁾ und Carbazolylnatrium¹⁾ ergibt. Darüber hinaus können für die Konkurrenz der beiden Reaktionen aber auch noch weniger leicht vorhersehbare Einflüsse eine Rolle spielen. In der Umsetzung von **2a** mit **1** macht die Carbonylreaktion bei -5 und $+8^{\circ}\text{C}$ jeweils 6% gegenüber 0% bei -50°C aus (Vers. 1, 4 und 6, Tab. 1), jedesmal bei einer Gesamtproduktbilanz von 87–94%. Dagegen muß mit Fluorenylkalium an Stelle von **1** der Anteil der Carbonylreaktion mindestens 30% betragen haben³⁾.

B) Folgereaktionen

Erwärmen der aus **1** und **2a** erhaltenen Reaktionslösung oder längere Umsetzung bei Raumtemperatur wandelt sowohl **3a** als auch **5** in das bereits beschriebene³⁾ Spiro-

⁴⁾ A. Hassner und A. Kascheres, Tetrahedron Lett. 1970, 4623.

pyrrolidon **6** um (Vers. 2, 3, 5 und 7 im Vergleich zu Vers. 1, 4 und 6, Tab. 1). Bei dieser thermischen Umwandlung von **3a** nehmen wir in Anlehnung an frühere Befunde bei anderen Reaktionen¹⁾ eine Dissoziation des Amid-Anions **7a** (oder des entsprechenden *N,C*-Dianions) zum Isocyanat an, wonach **8** zum Anion **9** des Spiropyrrolidons **6** cyclisiert.



In gesonderten Versuchen zeigte sich, daß **3a** durch eintägiges Sieden in THF oder Xylol nicht verändert wird, wohl aber nach zweistündigem Sieden mit einem Äquivalent Biphenylnatrium in THF 46% **6** neben 52% unverändertem **3a** ergibt. Diese unvollständige Umwandlung und entsprechende in Tab. 1 angegebene Resultate deuten vielleicht darauf hin, daß zur Überführung von **3a** in **6** zwei Äquivalente Base benötigt werden (für **8** bzw. **9** und für das abgespaltene Ethylat). Nur mit zwei Äquivalenten **1** wurden mehr als 50% **6** erhalten (Vers. 5 und 7, Tab. 1).

Die Umlagerung des durch Carbonylreaktion gebildeten Acylaziridins **5** zum Spiropyrrolidon **6** ließ sich mit reinem **5** nachvollziehen. Diese Umlagerung verläuft über das Anion **10**, was auch reaktionsmechanistisch verständlich ist. Während **5** nach achtstündigem Sieden in Xylol völlig unverändert blieb, wurde es in Gegenwart von starken Basen (ein oder zwei Äquivalente Biphenylnatrium oder Natriumhydrid) in siedendem THF vollständig umgewandelt in komplexe Reaktionsgemische, aus denen das gut kristallisierende **6** einfach durch Kristallisation aus Benzol isoliert werden konnte (2,4–20% **6**). Die Isolierung und Aufklärung der weiteren Reaktionsprodukte steht noch aus, doch haben wir Hinweise darauf, daß wahrscheinlich schon die Deprotonierung von **5** zu **10** nicht glatt ablief. Die Versuchsbedingungen in diesen Isomerisierungsversuchen waren schon daher sicher nicht dieselben wie in den Versuchen der Tab. 1, so daß kein Widerspruch zur offensichtlich vollständigen Isomerisierung von **5** zu **6** in den Versuchen 2, 3 und 5 der Tab. 1 besteht.

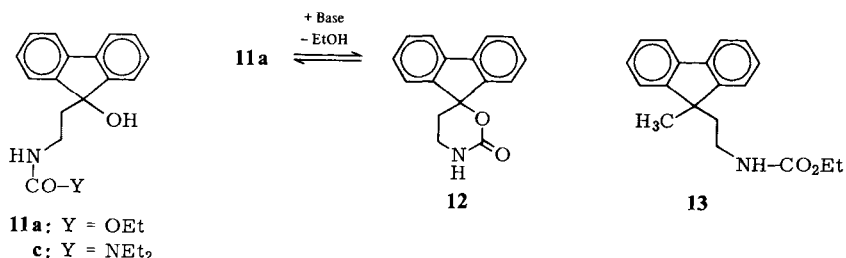
Die unter Erwärmen durchgeführte Umsetzung von **1** mit **2b** (Vers. 9, Tab. 1) ergab ein Gemisch zahlreicher Produkte, was sicher nicht nur mit der Möglichkeit von Mono- und Disubstitution, sondern nach früheren Erfahrungen¹⁾ vor allem wohl mit den gleichzeitig guten nucleofugen und nucleophilen Eigenschaften des Diphenylamin-Anions zusammenhängt. Das aus dem Gemisch durch einfache Kristallisation isolierte Spiropyrrolidon **6** wird auf dem Weg **7b** → **8** → **9** → **6** entstanden sein. Eine zu **5** führende Carbonylreaktion ist bei **2b** aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich, wie sich auch früher gegenüber anderen Nucleophilen gezeigt hat⁵⁾.

⁵⁾ H. Stamm und L. Schneider, Chem. Ber. **107**, 2870 (1974); H. Stamm, L. Schneider und J. Budny, Chem. Ber. **109**, 2005 (1976).

Das Anion des Diethylamins ist nicht nucleofug. Deshalb wurde trotz Erwärmen in Versuch 11 (Tab. 1) weder **6** noch **12** (siehe unter Abschnitt C) gebildet.

C) 9-Hydroxy- und 9-Methylverbindungen

Die außerordentlich große Oxidationsempfindlichkeit des Fluorenyl-Anions ist bekannt⁶⁾. Dementsprechend konnte trotz Schutzbegasung bei den Versuchen der Tab. 1 immer etwas 9-Fluorenol nachgewiesen bzw. isoliert werden (1.7% bei Vers. 1, 10% bei Vers. 8, Tab. 1). Diese Oxidationsempfindlichkeit muß auch für die in 9-Stellung monosubstituierten Fluorenyl-Anionen gelten⁶⁾. Daher können bei Luftzutritt nach Beendigung der Umsetzungen aus den Produkten **3a–d** die entsprechenden 9-Hydroxyderivate entstehen wie z.B. bei den verschiedentlich vorgenommenen Teilungen der Reaktionsmischung zwecks unterschiedlicher Weiterführung der Reaktion. Von diesen 9-Hydroxyderivaten wurden **11a** und **c** isoliert (Vers. 6 und 10, Tab. 1). Gezielte Oxygenierung machte **11a** zum Hauptprodukt (Vers. 8, Tab. 1).



Das Anion des Hydroxyurethans **11a** lactonisiert beim Erhitzen zum Spiro[fluorentetrahydrooxazinon] **12** (Vers. 6 und 7, Tab. 1), wie auch durch gesonderte Versuche bestätigt werden konnte. Während in siedendem Xylol (1.5 h) oder Chlorbenzol (24 h) **11a** nicht verändert wurde, wurde es beim vierstündigen Sieden in THF mit einem Äquivalent Biphenylnatrium praktisch quantitativ lactonisiert (95% **12**, 0% **11a**). In alkoholischer Lösung stellte sich mit überschüssigem Alkoholat bei vierstündigem Sieden ein Gleichgewicht ein: ausgehend von **11a** wurden 58% **11a** und 39% **12** isoliert, von **12** ausgehend 57% **11a** und 33% **12**.

Analog **1** liefert die Natriumverbindung von 9-Methylfluoren mit **2a** das Amido-derivat **13**.

D) Diskussion der Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren sind in Tab. 2 bzw. für **5** und *N*-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid im Experimentellen Teil wiedergegeben. Das Fluorengerüst führt zu einigen Besonderheiten in den Spektren der 9-ständigen Substituenten. So fanden wir das Aziridinsignal von **5** bei $\delta = 1.76$, während ein Wert von 2.0–2.1 für *N*-Acylaziridine normal ist. Diese Abweichung ist verständlich, denn die Aziridin-Methylengruppen von **5** liegen vorzugsweise in den Abschirmungskegeln des Fluorens, da bei anderen Konformationen 1-H und 8-H stören würden.

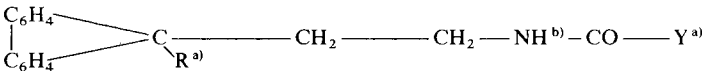
⁶⁾ Y. Sprinzak, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5449 (1958); N. Kornblum und H. E. DeLaMare, ebenda **73**, 880 (1951); J. R. Jezorek, J. Org. Chem. **38**, 788 (1973).

Bei den Amidoethylderivaten mit 9-H (**3a, c, d**) oder 9-OH (**11a, c**) erscheinen die NCH₂-Multipletts etwa im normalen, natürlich auch vom Substituenten Y abhängigen Bereich (δ ca. 3–3.3), bei **4a, c, d** und der 9-Methylverbindung **13** sind sie dagegen vergleichsweise hochfeldverschoben. Offenbar stört ein größerer 9-Substituent das konformative Verhalten einer 9-ständigen Amidoethylgruppe derart, daß Konformationen bevorzugt werden, in denen die NCH₂-Gruppe in den Abschirmungskegeln des Fluorens liegt.

In den Spiroverbindungen **6** und **12** ist die NCH₂-Gruppe außerhalb der Abschirmungskegel fixiert, was zu entsprechenden Tieffeldverschiebungen führt.

Die vorstehend diskutierten Ursachen der Besonderheiten lassen sich an Molekülmodellen demonstrieren.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der dargestellten Amidoethyl- und Spiroverbindungen (in CDCl₃ gegen TMS intern, δ)

						
3a	7.20–7.80 m	4.04 t <i>J</i> = 6.0 Hz	2.00–2.46 m (fast q)	2.80–3.30 m (fast q)	4.37 t breit	4.06 q 1.18 t <i>J</i> = 7.2 Hz
3c	7.20–7.90 m	4.08 t <i>J</i> = 6.0 Hz	2.10–2.57 m (fast q)	2.84–3.28 m (fast q)	3.87 t breit	2.96 q 0.95 t <i>J</i> = 7.1 Hz
3d	7.20–8.10 ^{e)} m	4.15 t <i>J</i> = 5.3 Hz	2.27–2.67 m (fast q)	3.15–3.50 m (fast q)	5.53 t breit	7.20–8.10 ^{e)} m
4a	7.10–7.80 m		1.90–2.70 m		4.12 t breit	3.93 q 1.10 t <i>J</i> = 7.1 Hz
4c	7.23–7.90 m		2.10–2.90 m		3.66 t breit	2.90 q 0.91 t <i>J</i> = 7.1 Hz
4d	7.05–8.00 ^{e)} m		2.17–2.60 m	2.60–3.13 m	5.52 t breit	7.05–8.00 ^{e)} m
11a	7.17–7.80 m	2.44 s	2.05–2.47 m (fast q)	2.72–3.18 m (fast q)	4.70 s breit	3.97 q 1.14 t <i>J</i> = 7.2 Hz
11c	7.23–7.80 m	2.73 s	2.06–2.43 m	2.94–3.18 m	4.70 s breit	3.97 q 1.14 t <i>J</i> = 7.1 Hz
13	6.90–7.83 m	1.44 s	1.97–2.73 m		4.07 t breit	3.93 q 1.10 t <i>J</i> = 7.2 Hz
6	7.11–7.89 m		2.45–2.80 m (fast t)	3.54–3.86 m (fast t)		?
12	7.22–7.77 m		2.03–2.40 m (fast t)	3.56–3.89 m		?

^{a)} R = H bei **3a, c, d**; R identisch mit CH₂CH₂NHCOY bei **4a, c, d**; R = OH bei **11a, c**; R = CH₃ bei **13**. Y = OEt bei **3a, 4a, 11a, 13**; Y = NEt₂ bei **3c, 4c, 11c**; Y = Ph bei **3d, 4d**. R–Y fehlt bei **6**; R–Y = O bei **12**.

^{b)} *J* ca. 5 Hz.

^{c)} Fluoren- und Y-Multipletts sind nicht zu trennen.

Die IR-Spektren (Tab. 3) zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden in Lage und Habitus entsprechend der Erwartung und stützen damit auch die ursprünglich nicht erwarteten Strukturen **11a, c** und besonders **12**. Lediglich bei **13** zwingt die Lage

von NH-, Amid-I- und Amid-II-Bande wie auch die scharfe Form der NH-Bande zu dem Schluß, daß die Amidgruppe auch im Kristall nicht stark assoziiert vorliegt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und ganz besonders der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Details (Geräte, Lösungsmitteltrocknung, Schutzbegasung, Chromatographie usw.) sind dieselben wie unter Lit.¹⁾ angegeben. Alle Versuche wurden unter Schutzbegasung durchgeführt, soweit nicht anders angegeben. Schmelzpunkte, Analysen und IR-Daten s. Tab. 3.

Tab. 3. Schmelzpunkte, Analysen und IR-Spektren der dargestellten Verbindungen

	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			IR (KBr) (cm ⁻¹)		
			C	H	N	ν_{NH}	ν_{OH}	Amid I
3a	82–83	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ (281.3)	Ber. 76.84 Gef. 76.81	6.81 6.90	4.98 4.98	3320, 3070	1687	1542
3c	118.5 bis 119.5	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O (308.4)	Ber. 77.89 Gef. 78.20	7.84 7.75	9.08 9.20	3345, 3070	1623	1542
3d	167 bis 168	C ₂₂ H ₁₉ NO (313.4)	Ber. 84.31 Gef. 84.17	6.11 6.07	4.47 4.43	3330, 3070	1630, 1621 sh	1542
4a	128 bis 129	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₄ (396.5)	Ber. 69.68 Gef. 69.74	7.12 6.99	7.07 6.88	3315, 3070	1687, 1690 sh	1540
4c	221	C ₂₇ H ₃₈ N ₄ O ₂ (450.6)	Ber. 71.96 Gef. 72.23	8.50 8.65	12.43 12.34	3400, 3340, 3075	1625	1542, 1522
4d	193	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₂ (460.6)	Ber. 80.84 Gef. 80.90	6.13 6.04	6.08 6.15	3300, 3070	1639	1553, 1542 sh
4d C ₆ H ₆	189 85–95 Trübung	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ O ₂ (538.7)	Ber. 82.50 Gef. 82.31	6.36 6.28	5.20 4.97			
5	76–78	C ₁₆ H ₁₃ NO (235.3)	Ber. 81.68 Gef. 81.60	5.57 5.57	5.95 5.82	–	1687	–
6	265 bis 266	C ₁₆ H ₁₃ NO (235.3)	Ber. 81.68 Gef. 81.70	5.57 5.48	5.95 6.09	3200, 3070	1691, 1687 sh	–
11a	131	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ (297.4)	Ber. 72.71 Gef. 72.90	6.44 6.38	4.71 4.66	3380, 3065	1694, 1689 sh	1517, 1509 sh
11c	175	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.05 Gef. 73.67	7.46 7.56	8.63 8.69	3380, 3250, 3065	1629	1535
12	240 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ (251.3)	Ber. 76.48 Gef. 76.24	5.21 5.27	5.57 5.33	3225, 3120	1709, 1702 sh	– ^{a)}
13	67–69	C ₁₉ H ₂₁ NO ₂ (295.4)	Ber. 77.26 Gef. 77.15	7.17 7.23	4.74 4.55	3420, 3070	1710	1515 sh, 1509

^{a)} $\nu_{\text{C-O-C}}$ (1055 cm⁻¹) und aliphatische ν_{CH} (< 3000 cm⁻¹) sind vorhanden.

Herstellung von 1 (Typisches Beispiel): Je 50 mmol Biphenyl und Natrium-Dispersion (50proz. in Hartparaffin) wurden zusammen in 100–200 ml THF 18 h (4–24 h) gerührt. Zur blauen Lösung wurden schnell 50 mmol Fluoren (in Kristallen oder gelöst in 30–50 ml THF) gegeben.

Statt Natrium-Dispersion kann auch Natrium in kleinen Stücken oder (schlecht dosierbar) Natrium-Suspension in Weißöl verwendet werden.

Vor der Zugabe des Fluorens kann man auch eine äquivalente Menge Triphenylmethan geben, um zunächst Tritylnatrium zu erzeugen.

Umsetzung von **1** mit den *N*-Acylaziridinen **2**: Wie in Tab. 1 angegeben, wurde nach Zugabe der Lösung des Acylaziridins zur schnell gerührten Lösung von **1** die Umsetzung unter fortgesetztem Rühren durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde dann ohne Wärmezufuhr im Rotationsverdampfer eingedampft (bei Vers. 14 nach Zugabe von 20 ml Ethanol). Dann wurde in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die Dichlormethanolösung wieder eingedampft.

Umsetzungen von Fluorenylnatrium (**1**) mit *N*-(Ethoxycarbonyl)aziridin (**2a**)

a) Vers. 1, Tab. 1: [2-(9-Fluorenyl)ethyl]carbaminsäure-ethylester (**3a**), 9,9-Bis[2-(ethoxycarbonylamino)ethyl]fluoren (**4a**), 1-(9-Fluorenylcarbonyl)aziridin (**5**) und Spiro[fluoren-9,3'-pyrrolidin]-2'-on (**6**): Vom 22.53 g wiegenden Eindampfrückstand wurden 3.00 g über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 60 cm hoch) chromatographiert. Mit 2 l Benzol wurden die vorhandenen Kohlenwasserstoffe eluiert, anschließend mit ansteigendem Zusatz von Dichlormethan zunächst 21 mg verunreinigtes Fluorenon, dann zwei Fraktionen (571 mg und 310 mg), von denen die erste laut ¹H-NMR-Spektrum 72 mg **5** und 499 mg **3a** (durch Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan 471 mg **3a** isoliert) enthielt und die zweite durch präparative Schichtchromatographie (Entwicklung mit Benzol/Dichlormethan 4:1) 21 mg **5**, 263 mg **3a** und 15 mg **4a** ergab. Weitere Elution, zunächst mit reinem Dichlormethan, dann mit ansteigendem Zusatz von Ethylacetat lieferte drei Fraktionen (224 mg, 310 mg, 59 mg), die zusammen in wenig heißem Benzol gelöst wurden. Fraktionierte Kristallisation ergab nach Abtrennen des Erstkristallisates (**6**) 416 mg **4a**. Erstkristallisat und Mutterlauge wurden mit den nachfolgenden Fraktionen (25 mg) vereinigt und durch präparative Schichtchromatographie (Entwicklung mit Benzol/Dichlormethan 1:1) in 69 mg **4a**, 36 mg **3a**, 14 mg **6** und Spuren an **12** aufgetrennt. Ausbeuten aus 3.00 g Reaktionsgemisch (Prozentangaben unter Berücksichtigung des aufgearbeiteten Eindampfrückstand-Anteils): 21 mg (1.7%) Fluorenon, 499 mg + 263 mg + 36 mg = 798 mg (43%) **3a**, 15 mg + 416 mg + 69 mg = 500 mg (38%) **4a**, 72 mg + 21 mg = 93 mg (6%) **5**.

Das Waschwasser des Eindampfrückstandes ergab beim Ansäuern 21 mg (0.2%) 9-Fluorencarbonsäure.

b) Vers. 2, Tab. 1: **3a**, **4a**, **6** und *N*-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid³⁾: Vers. 2 und 3 stammen aus einem gemeinsamen Ansatz, der nach dem Aufwärmen der Reaktionslösung auf 20°C rasch aber ohne Schutzbegasung geteilt wurde. Das Teilungsverhältnis wurde aus dem Gewichtsverhältnis der Eindampfrückstände ermittelt. Eindampfrückstände: Summe 17.20 g; Vers. 2: 7.00 g; Vers. 3: 3.39 g. Die Prozentzahlen der Ausbeuten berücksichtigen dieses Teilungsverhältnis. Die Behandlung und Aufarbeitung des dritten Teiles wird nicht angegeben, da die Resultate nichts wesentlich anderes aussagen als Vers. 2.

Bei Vers. 2 wurde abweichend von der allgemeinen Methode die Dichlormethanolösung des Eindampfrückstandes nicht mit Wasser, sondern mit halbkonz. Salzsäure geschüttelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Der nach Eindampfen der Dichlormethanolösung hinterbleibende Rückstand ergab durch Kristallisation aus heißem Benzol 929 mg (39%) **6**. Die Hälfte der Mutterlauge wurde über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 40 cm hoch) chromatographiert. Durch Elution mit Dichlormethan wurde nach den Kohlenwasserstoffen eine Fraktion (150 mg) aus **3a**, Fluorenon und *N*-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid erhalten, aus der durch Kristallisation mit Benzol/Cyclohexan 116 mg (8%) **3a** gewonnen wurden. Die nächste Fraktion (61 mg) bestand laut DC hauptsächlich aus *N*-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid (ca. 2%) und die letzte Fraktion (181 mg) laut DC neben sehr wenig **6** hauptsächlich aus **4a**, wovon durch Kristallisation aus Benzol 157 mg (16%) **4a** isoliert wurden.

c) Vers. 3, Tab. 1: **4a**, **6**: Siehe Anfang von Vers. 2 betreffs gemeinsamem Ansatz und dessen Teilung. Kristallisation aus Benzol lieferte 530 mg (46%) **6**. Die Mutterlauge enthielt laut DC

außer Kohlenwasserstoffen hauptsächlich **4a**, spurenmäßig **6** und **12**, aber kein **3a** und kein **5**. Die Mutterlauge wurde wie in Vers. 2 chromatographiert, wobei 151 mg (15%) **4a** isoliert wurden.

d) Vers. 4, Tab. 1: **3a**, **4a**, **5**: Vers. 4 und 5 stammen aus einem gemeinsamen Ansatz, der nach 2stdg. Reaktion bei 8°C unter Schutzbegasung geteilt wurde. Das Teilungsverhältnis wurde aus dem Gewichtsverhältnis der Eindampfrückstände vor der Behandlung mit Wasser ermittelt. Eindampfrückstände: Summe 20.59 g; Vers. 4: 10.01 g; Vers. 5: 7.20 g. Die Prozentzahlen der Ausbeuten berücksichtigen dieses Teilungsverhältnis. Die Behandlung und Aufarbeitung des dritten Teiles wird nicht angegeben, da die Resultate nichts wesentlich Neues aussagen.

Bei Vers. 4 betrug das Gewicht des Eindampfrückstandes nach dem Waschen mit Wasser 8.99 g. Davon wurden 3.00 g über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 70 cm hoch) chromatographiert. Nach Eluieren der Kohlenwasserstoffe mit Benzol wurden mit Dichlormethan zunächst 57 mg (6%) **5** eluiert und dann eine Fraktion (984 mg, laut DC **3a** und eine Spur **4a**), woraus mit Benzol/Cyclohexan 971 mg (86%) **3a** kristallisiert wurden. Mit Ethylacetat wurde dann eine Fraktion (26 mg, laut DC **4a** und eine Spur **11a**) eluiert, die durch Schichtchromatographie (Benzol/Cyclohexan 4:1, viermal entwickelt) 16 mg (2%) **4a** ergab.

e) Vers. 5, Tab. 1: **6**: Siehe Anfang von Vers. 4 betreffs gemeinsamem Ansatz und dessen Teilung. Der Eindampfrückstand der Reaktionslösung wurde in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Verjagen des Dichlormethans wurde der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Der Rückstand enthielt laut DC **6** und Spuren an **4a** und **12**, jedoch kein **3a**, **5** oder **11a**. Kristallisation mit Benzol lieferte 1.68 g (82%) **6**.

f) Vers. 6, Tab. 1: **3a**, **4a** und [2-(9-Hydroxy-9-fluorenyl)ethyl]carbamidsäure-ethylester (**11a**): Vers. 6 und 7 stammen aus einem gemeinsamen Ansatz, der nach dem Eindampfen der Reaktionslösung (Vers. 6) ohne Schutzbegasung geteilt wurde. Vom Rückstand (21.25 g) wurden 7.43 g für Vers. 6 und 3.82 g für Vers. 7 verwendet. Die Prozentzahlen der Ausbeuten berücksichtigen dieses Teilungsverhältnis. Behandlung und Aufarbeitung des dritten Teiles wird nicht angegeben, da die Resultate nichts wesentlich Neues aussagen.

Das für Vers. 6 abgeteilte Produktgemisch wurde in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Über eine Kieselgelsäule (10 cm dick, 10 cm hoch) wurden die Kohlenwasserstoffe und Fluorenon mit Benzol abgetrennt und dann mit Aceton das Produktgemisch eluiert, das über eine zweite Kieselgelsäule (3 cm dick, 40 cm hoch) mit Dichlormethan chromatographiert wurde. Nach einem Vorlauf wurden 2.00 g (82%) **3a** eluiert und dann eine Fraktion, aus der durch präparative Schichtchromatographie (viermalige Entwicklung mit Benzol/Dichlormethan 4:1) 41 mg (2%) **4a** und 151 mg (6%) **11a** isoliert wurden. Durch DC konnte in keiner Fraktion **5**, **6** oder **12** nachgewiesen werden.

g) Vers. 7, Tab. 1: **3a**, **4a**, **6** und 4',5'-Dihydrospiro[fluoren-9,6'-[6H-1,3]oxazin]-2'(3'H)-on (**12**): Siehe Anfang von Vers. 6 betreffs gemeinsamem Ansatz und dessen Teilung. Der für Vers. 7 abgeteilte Rückstandsanteil wurde in 70 ml trockenem THF gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 15 min zum Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Der nach Eindampfen hinterbleibende Rückstand war laut DC frei von **5** und **11a**. Er wurde wie in Vers. 6 aufgearbeitet. Die zweite Säulenchromatographie lieferte zunächst eine Fraktion, aus der durch Kristallisation mit Benzol/Cyclohexan 226 mg (18%) **3a** erhalten wurden. Eine nachfolgende Fraktion (ca. 700 mg) wurde durch präparative Schichtchromatographie (viermalige Entwicklung mit Benzol/Dichlormethan 4:1) in 20 mg (2%) **4a**, 572 mg (54%) **6**, 56 mg (5%) **12** und eine Mischfraktion aus weiterem **6** und **12** aufgetrennt.

h) Vers. 8, Tab. 1: **3a**, **4a**, **6**, **11a** und **12**: Von dem mit Wasser gewaschenen Eindampfrückstand (18.40 g) wurden 2.30 g über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 40 cm hoch, mit Dichlormethan eingeschlämmt) chromatographiert. Eluieren mit Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) lieferte

nach der 1. Fraktion (Kohlenwasserstoffe, Fluorenon, wenig **3a**, wenig **4a**, wenig **11a**) in der zweiten Fraktion den größten Teil der Produkte. Weiteres Eluieren mit Ethylacetat ergab 148 mg eines Gemisches aus **6** und **12**, das durch präparative Schichtchromatographie (sechsmaliges Entwickeln mit Benzol/Dichlormethan 4 : 1) in 49 mg (7%) **6** und 75 mg (10%) **12** getrennt wurde. Die 2. Fraktion erbrachte durch Kristallisation mit Benzol 498 mg **11a**. Die Kristallisationsmutterlauge wurde mit der 1. Fraktion vereinigt und über eine Kieselgelsäule (2.5 cm dick, 20 cm hoch) chromatographiert. Mit Benzol wurden zunächst die Kohlenwasserstoffe eluiert und dann eine Fraktion (110 mg), die hauptsächlich aus Fluorenon ($\leq 10\%$) bestand. Die weitere Elution mit Dichlormethan, Ethylacetat und schließlich Aceton lieferte 186 mg eines Gemisches, das durch präparative Schichtchromatographie (viermaliges Entwickeln mit Benzol/Dichlormethan 4 : 1) in 151 mg **11a**, 18 mg (2%) **3a** und 8 mg (1%) **4a** getrennt wurde. Ausbeute an **11a**: 498 mg + 151 mg = 649 mg (70%).

Umsetzung von Fluorenylnatrium (1) mit N-(Diphenylcarbamoyl)aziridin (2b)

Vers. 9, Tab. 1: Durch Kristallisation mit Benzol wurden 3.365 g (29%) **6** erhalten. Die Mutterlauge zeigte im DC eine Vielzahl von Flecken.

Umsetzungen von Fluorenylnatrium (1) mit N-(Diethylcarbamoyl)aziridin (2c)

a) Vers. 10, Tab. 1: 9,9-Bis[2-(3,3-diethylureido)ethyl]fluoren (**4c**) und 1,1-Diethyl-3-[2-(9-hydroxy-9-fluorenyl)ethyl]harnstoff (**11c**): Vers. 10 und 11 stammen aus einem gemeinsamen Ansatz, der nach 10stdg. Reaktion bei 20°C unter Luftzutritt in zwei gleiche Teile geteilt wurde. Je eine Hälfte ist Vers. 10 und Vers. 11.

Nach dreimaligem Auswaschen des Rückstandes von Vers. 10 mit Petrolether wurden durch Kristallisation mit Benzol 3.65 g (65%) **4c** erhalten. Die Mutterlauge (laut DC **11c** und wenig **4c**) wurde über eine Kieselgelsäule (2.5 cm dick, 20 cm hoch) mit Ether chromatographiert, wobei das vor **4c** eluierte **11c** nach Umkristallisieren aus Aceton 846 mg (11%) ausmachte. Die Petrolether-Waschflüssigkeiten enthielten laut DC noch geringe Mengen **4c** und **11c**.

b) Vers. 11, Tab. 1: **4c** und **11c**: Siehe Anfang von Vers. 10 betreffs gemeinsamem Ansatz und dessen Teilung. Nach zweimaligem Auswaschen mit Petrolether wurden durch Kristallisation mit Benzol 3.62 g (64%) **4c** erhalten. **11c** ließ sich in der Mutterlauge als zweite Hauptsubstanz nachweisen, **6** und **12** dagegen nicht.

c) Vers. 12, Tab. 1: 1,1-Diethyl-3-[2-(9-fluorenyl)ethyl]harnstoff (**3c**) und **4c**: Nach Waschen mit Petrolether wurden durch Kristallisation mit Benzol 4.93 g (44%) **4c** isoliert. Die Mutterlauge wurde eingedampft. Der Rückstand ergab durch fraktionierte Kristallisation mit Ethylacetat und Aceton 6.82 g (44%) **3c**. Die Mutterlauge war laut DC frei von **5**, **6**, **11** und **12**.

d) Vers. 13, Tab. 1: **3c** und **4c**: Nach Chromatographie über eine Kieselgelsäule (10 cm dick, 10 cm hoch) mit Benzol und dann mit Aceton wurde das Aceton-Eluat eingedampft. Kristallisation des Rückstandes mit Benzol ergab 213 mg (9%) **4c**. Nach Eindampfen wurde aus der Mutterlauge durch Kristallisation mit Ethylacetat 2.325 g (76%) **3c** isoliert. Die verbleibende Mutterlauge enthielt laut DC kein **5**, **6**, **11c** oder **12**.

Umsetzung von Fluorenylnatrium (1) mit N-Benzoylaziridin (2d)

Vers. 14, Tab. 1: N-[2-(9-Fluorenyl)ethyl]benzamid (**3d**) und 9,9-Bis-(2-benzamidoethyl)fluoren (**4d**): Abweichend von der allgemeinen Methode wurden vor dem Eindampfen der Reaktionslösung 20 ml Ethanol zugesetzt, nach dem Eindampfen wurde der Rückstand viermal mit Petrolether gewaschen und dann erst in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser neutral gewaschen. Der beim Eindampfen der Dichlormethanolösung hinterbleibende Rückstand (15.30 g) lieferte durch Kristallisation mit Benzol 10.21 g (67%) **4d** · C₆H₆, das sich bei 100°C und 15 Torr in benzolfreies **4d** überführen ließ. Die eingedampfte Mutterlauge ergab durch Kristallisation mit Ethylacetat 3.82 g (22%) **3d**.

Umsetzung von 9-Methylfluorenylnatrium mit N-(Ethoxycarbonyl)aziridin (2a)

[2-(9-Methyl-9-fluorenyl)ethyl]carbaminsäure-ethylester (13): In eine aus 15.4 g (100 mmol) Biphenyl und 2.30 g (100 mmol) Natrium in 200 ml THF durch 10stdg. Rühren hergestellte Lösung von Biphenylnatrium ließ man unter Rühren rasch eine Lösung von 18.0 g (100 mmol) 9-Methylfluoren in 50 ml THF einfließen. Nach weiterem 4stdg. Rühren wurde unter Rühren eine Lösung von 11.5 g (100 mmol) **2a** in 20 ml THF zugetropft. Nach 2 h wurde im Rotationsverdampfer evaporiert. Der mit Petrolether gewaschene Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser neutral gewaschen und eingedampft. $\frac{1}{4}$ des Rückstandes wurde über eine Kieselgelsäule (4 cm dick, 80 cm hoch) chromatographiert. Zunächst wurde mit Benzol und dann mit Dichlormethan eluiert. Durch anschließendes Eluieren mit Ethylacetat wurden 526 mg (7%) **13** isoliert.

Unabhängige Synthese von 5 und N-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid

a) Gemäß Lit.⁷⁾ wurden 30.0 g 9,10-Phenanthrenchinon 1.5 h bei 80–85°C in 1000 ml 2 N NaOH gerührt. Durch genaues Neutralisieren mit konz. Salzsäure wurden harzige Verunreinigungen ausgefällt. Nach deren Entfernung durch Filtrieren wurden durch Ansäuern mit Salzsäure 20.02 g (nach Trocknen bei 105°C) 9-Hydroxy-9-fluorencarbonsäure gefällt. In eine Lösung der getrockneten Säure in 100 ml Dichlormethan wurden bei –20°C langsam zwei Äquivalente Phosphorpentachlorid eingetragen. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurden aus dem Rückstand durch Kristallisation mit Ether/Ligroin 10.1 g 9-Chlor-9-fluorencarbonylchlorid isoliert, die dann mit 20.2 g aktiviertem Zinkpulver gemischt und mit 25 ml Ether übergossen wurden. Die dabei sofort einsetzende stark exotherme Reaktion mußte durch sofortiges Kühlen gedämpft werden. Nach Einfließenlassen von weiteren 50 ml Ether wurde 1.25 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C wurde durch Zusatz von 200 ml Petrolether Zinkchlorid ausgefällt. Die Ether-Petrolether-Lösung ließ man dann während 10 min unter Rühren über eine Glasfritte in eine auf –10°C gehaltene Lösung von 1.0 g Aziridin in 150 ml Dichlormethan einfließen. Nach weiteren 15 min Rühren wurde die Lösung im Rotationsverdampfer bei 20°C evaporiert. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 30 cm hoch) mit Dichlormethan chromatographiert, wobei 2.98 g **5** erhalten wurden. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.76 (s, CH₂CH₂), 4.98 (s, 9-H), 7.16–7.90 (m, arom. H).

Die Synthese von **5** über die Umwandlung von 9-Fluorencarbonsäure mit Thionylchlorid zum Fluorencarbonylchlorid und dessen Umsetzung mit Aziridin in Gegenwart von Triethylamin war aus verschiedenen Gründen weniger geeignet. U. a. entsteht als Begleitprodukt 9,9'-Bis-(1-aziridinylnonyl)-9,9'-bifluoren.

b) Eine Lösung von 235 mg (1 mmol) **5** in 100 ml Dichlormethan wurde 10 min mit 100 ml verd. Salzsäure geschüttelt. Die Dichlormethanlösung hinterließ beim Eindampfen 244 mg Rückstand, der mit Dichlormethan über eine Kieselgelsäule (2.5 cm dick, 15 cm hoch) chromatographiert wurde, wobei zuerst das nicht umgesetzte **5** und dann 166 mg (61%) N-(2-Chlorethyl)-9-fluorencarboxamid eluiert wurden. Schmp. 143°C (aus Benzol). – IR (KBr): 3250(NH), 3070(NH), 1671 sh, 1654 (Amid I), 1560 cm⁻¹ (Amid II). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.34–3.67 (m, CH₂CH₂), 4.83 (s, 9-H), 5.64 (s, breit, NH), 7.27–7.98 (m, arom. H).

C₁₆H₁₄ClNO (271.8) Ber. C 70.72 H 5.19 N 5.15 Gef. C 70.66 H 5.18 N 5.13

Umwandlung von 3a in 6: Zu einer Lösung von 2 mmol Biphenylnatrium in 200 ml THF wurde bei –20°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 562 mg (2 mmol) **3a** in 20 ml THF getropft. Nach 2stdg. Sieden wurde evaporiert. Der Rückstand lieferte nach Waschen seiner Lösung in Dichlormethan mit Wasser durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Benzol 217 mg (46%)

⁷⁾ J. Schmidt und K. Bauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3757 (1905).

6. Die eingedampfte Mutterlauge ergab nach Waschen mit Petrolether 290 mg (52%) **3a**, das laut DC noch geringfügige Mengen **6** enthielt.

Umwandlung von 5 in 6

a) Zu einer Lösung von 2 mmol Biphenylnatrium in 50 ml THF wurde bei -20°C unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 470 mg (2 mmol) **5** in 20 ml THF getropft, wonach die blaue Farbe in braun umgeschlagen war. Innerhalb von 0.5 h wurde auf Raumtemp. erwärmt, dann 2 h zum Sieden erhitzt und anschließend evaporiert. Der Rückstand lieferte nach Waschen seiner Lösung in Dichlormethan mit Wasser durch Kristallisation aus heißem Benzol 11.3 mg (2.4%) **6**.

b) Wie unter a) wurde 1 mmol **5** mit einer Suspension von Natriumhydrid in THF umgesetzt und aufgearbeitet, wobei 6.2 mg (2.6%) **6** erhalten wurden.

c) Wie unter a) wurden 2.2 mmol Biphenylnatrium mit 1 mmol **5** umgesetzt und aufgearbeitet, wobei vor dem Kristallisieren aus Benzol mit Petrolether gewaschen wurde. Ausb. 11.8 mg (5%) **6**.

d) Zu 100 ml siedendem THF wurden nacheinander 235 mg (1 mmol) **5** und 100 mg (2 mmol) Natriumhydrid-Suspension (50proz. in Benzol) gegeben. Nach 24 stdg. Sieden wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 47 mg (20%) **6**.

Umwandlung von 11a in 12: Zu einer Lösung von 1.1 mmol Biphenylnatrium in 40 ml THF wurde während 15 min eine Lösung von 297 mg (1 mmol) **11a** in 10 ml THF getropft. Nach 4 stdg. Sieden wurde die Reaktionslösung eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Der nach Eindampfen der Dichlormethanlösung hinterbleibende Rückstand ergab durch Umkristallisieren aus wenig Dichlormethan/Benzol 239 mg (95%) **12**. Die Mutterlauge war laut DC frei von **11a**.

Gleichgewicht zwischen 11a und 12 in alkoholischer Lösung

a) 141 mg (0.48 mmol) **11a** wurden in einer Lösung von 500 mg Natrium in 100 ml Ethanol 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Die über Nacht fast ganz eingedunstete Dichlormethanlösung hatte 46 mg (39%) **12** abgesetzt. Aus der vollständig eingedunsteten Mutterlauge wurden durch Kristallisation mit Benzol 82 mg (58%) **11a** erhalten.

b) Wie unter a) wurden 126 mg (0.50 mmol) **12** umgesetzt. Durch gleichartige Aufarbeitung wie unter a) wurden 85 mg (57%) **11a** und 41 mg (33%) **12** isoliert.

[386/77]