

## Zum thermischen Verhalten einiger 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)aziridine

Hans-Georg Zoch, Elke Kinzel und Günter Szeimies<sup>•</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 10. Juli 1980

Aus 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**) und den Lithium-azirididen **4** wurden die 1-(Tricyclohept-1-yl)aziridine **5a–d** erhalten, die bei der Thermolyse zum Carbonitril **10** und (stereospezifisch) zum entsprechenden Olefin **11** fragmentierten. Als Mechanismus wird eine Retrocarbenspaltung der Bicyclobutan-Einheit in **5** mit **13** als Zwischenstufe vorgeschlagen.

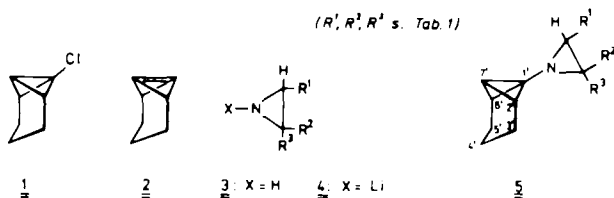
### On the Thermal Behavior of Some 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)aziridines

The reaction of 1-chlorotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane (**1**) and lithium aziridides **4** led to the formation of the 1-(tricyclohept-1-yl)aziridines **5a–d** which, on thermolysis, decomposed to the carbonitrile **10** and (stereospecifically) to the respective olefin **11**. A retro-carbene ringopening reaction of the bicyclobutane unit in **5** forming **13** as an intermediate is proposed as mechanistic pathway.

Die Fähigkeit des 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptans (**1**)<sup>1)</sup> und anderer 1-ständig chlorsubstituierter Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate<sup>2)</sup>, mit Organolithium-Verbindungen, Lithiumamiden und -sulfiden nucleophile Austauschreaktionen einzugehen (mit letzteren allerdings nur in Gegenwart von starken, sperrigen Amidbasen), hat sich als synthetisch wertvoll erwiesen<sup>3–5)</sup>. Diese Substitutionsprozesse erfolgen über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit dem Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1(7)-en (**2**) als reaktive Zwischenstufe, die sich auch mit cyclischen 1,3-Dienen in einer Diels-Alder-Reaktion abfangen ließ<sup>6–8)</sup>. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von **1** mit einigen Lithium-azirididen und über das thermische Verhalten der hierbei erhaltenen Produkte.

### A. Darstellung der Tricycloheptylaziridine

Ausgehend von den Aziridinen **3a–d**, die mit *n*-Butyllithium in die Lithiumaziridide **4a–d** übergeführt wurden, gelang die Synthese der 1-(Tricyclohept-1-yl)aziridine **5a–d** mit den in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten. Wegen der Empfindlichkeit von 1-Aminobicyclo[1.1.0]butan-Derivaten gegenüber protonenhaltigen Solvenzien<sup>4)</sup> erfolgte die Aufarbeitung ausschließlich durch Destillation.

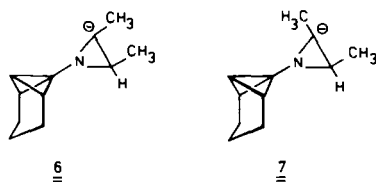


Chem. Ber. 114 (1981)

Tab. 1. Substituentenschlüssel für **3**, **4** und **5** und Ergebnisse der Reaktion von **1** mit **4**

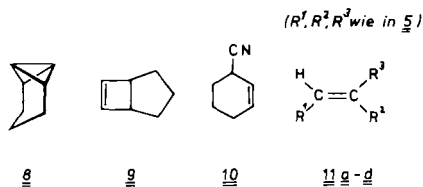
3,4,5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Produkt aus <b>1</b> + <b>4</b> (% Ausb.)
<b>a</b>	H	H	H	<b>5a</b> (52)
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>5b</b> (64)
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<b>5c</b> + <b>5d</b> (20) Verhältnis 78:22
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	<b>5c</b> + <b>5d</b> (32) Verhältnis 11:89

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, verläuft die Umsetzung von **4c** bzw. von **4d** mit **1** zwar stereoselektiv aber nicht stereospezifisch. Im ersten Fall isolierte man ein 78:22-Gemisch aus **5c** und **5d**, im zweiten ein solches aus den nämlichen Komponenten im Verhältnis 11:89. Über den Mechanismus, der zur Konfigurationsumkehr an einem der beiden Aziridin-Kohlenstoffatome führt, können wir nur spekulieren. Wir vermuten, daß Teile von **5c** bzw. **5d** durch die Base **4c** bzw. **4d** zum entsprechenden Anion **6** bzw. **7** deprotoniert werden. Inversion des anionischen Zentrums in diesen Verbindungen und Protonierung schließen den Prozeß der Isomerisierung ab.



## B. Thermolyse der Tricycloheptylaziridine

Während sich unter strengem Ausschluß elektrophiler Katalysatoren das Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**8**) thermisch zum Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**9**) isomerisiert<sup>9-11</sup> und auch 1-ständig substituierte Vertreter meist diesen Reaktionsweg bevorzugen<sup>12</sup>, zerfielen die Aziridinderivate **5a-d** im Temperaturbereich von 140–160°C in das Carbonitril **10** und das entsprechende Olefin **11**. Die Verfolgung der Thermolyse durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie deutete auf einen glatten Ablauf dieser Reaktion hin; nennenswerte Mengen an Nebenprodukten wurden nicht beobachtet. Beide gespannten Teilsysteme, die Bicyclo[1.1.0]butan- und die Aziridin-Einheit des Ausgangsproduktes, werden im Zuge der Fragmentierung zerstört. Das Alken **11** stammt aus dem Aziridin-Teil von **5**.



Die quantitative Erfassung der Thermolyseprodukte der in ihrer Zusammensetzung recht unterschiedlichen Gemische aus **5c** und **d**, die aus den Umsetzungen von **1** mit **4c** und **d** angefallen waren, gestattete es, den sterischen Ablauf des olefinbildenden Prozesses zu erkennen. Nach vollzogener thermischer Zersetzung der Mischungen aus **5c** und **d** wurde das Verhältnis des entstandenen *cis*-2-Butens (**11c**):*trans*-2-Butens (**11d**) gaschromatographisch ermittelt. Aus den in Tab. 2 zusammengestellten Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß die Alkenbildung stereospezifisch „*cis*“ erfolgt.

Tab. 2. Verhältnis von **5c**:**d** vor und von **11c**:**d** nach der Thermolyse in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 160°C

<b>5c</b> : <b>d</b>	<b>11c</b> : <b>d</b>
(78:22) ± 3	(78:22) ± 1
(11:89) ± 2	(12:88) ± 1

Tab. 3. *RG*-Konstanten 1. Ordnung und Aktivierungsparameter für den thermischen Zerfall der Aziridine **5** in *o*-Dichlorbenzol

<b>5</b>	Temp. (°C)	10 <sup>4</sup> <i>k</i> <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	Δ <i>H</i> <sup>‡ a)</sup>	Δ <i>S</i> <sup>‡ b)</sup>
<b>a</b>	140.3	0.40	32.5 ± 1.0	0 ± 3
	160.7	2.7		
<b>b</b>	140.3	0.62	32.1 ± 1.0	0 ± 3
	160.7	4.1		
<b>c</b>	160.7	2.8		
<b>d</b>	160.7	4.0		

a) in kcal/mol. – b) in e. u.

Um herauszufinden, in welchem Umfang die Substituenten an den Aziridin-Kohlenstoffatomen in **5** die Geschwindigkeit der Fragmentierung beeinflussen, wurden für **5a** und **b** die Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls bestimmt und für **5c** und **d** angenäherte *RG*-Konstanten bei 160.7°C ermittelt. Die in Tab. 3 zusammengefaßten Resultate lassen erkennen, daß bei steigender Methylsubstitution des Ethylenimin-Systems in **5** die Thermolysekonstanten nur wenig signifikant verändert werden.

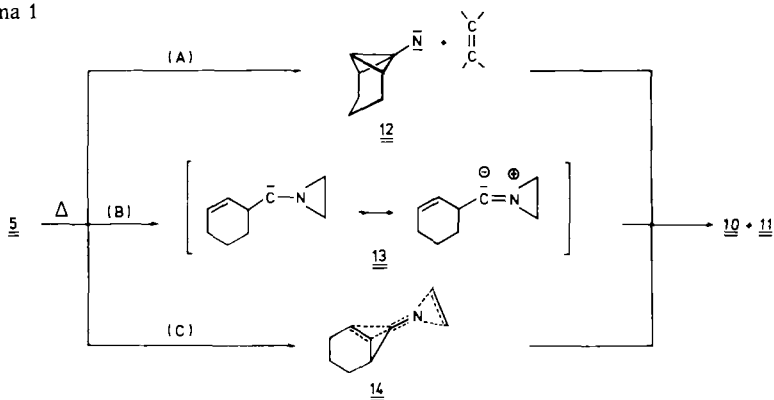
### C. Diskussion

Der Zerfall der Ethylenimine **5** in das Nitril **10** und das entsprechende Olefin **11** kann zu den Aziridin-Entaminierungsprozessen gerechnet werden, für die zahlreiche Beispiele bekannt geworden sind<sup>13a,b)</sup>. Die Alkenbildung erfolgte in der Mehrzahl der Fälle hochgradig stereoselektiv oder stereospezifisch. Dieses auch bei **5** zu beobachtende Ergebnis schränkt die mechanistischen Möglichkeiten der Thermolyse erheblich ein. Im Schema 1 sind drei Reaktionswege angegeben, die sich in der zeitlichen Abfolge der Bindungslösung im Bicyclo[1.1.0]butan- bzw. im Aziridin-Teil von **5** unterscheiden.

Bei (A) werden zuerst die C–N-Bindungen im Aziridin-Gerüst gebrochen, das Nitril **12** ist hier Zwischenstufe. Bei (B) wird hingegen gemäß einer Bicyclo[1.1.0]butan-Retrocarben-Spaltung unter Lösung der zentralen und einer Seitenbindung des Bicyclus

das nucleophile Carben **13** gebildet, das dann zu den Endprodukten fragmentiert. Gleichzeitiges Brechen der vier beteiligten Bindungen mit **14** als Übergangszustand ist Charakteristikum von (C).

Schema 1



Die thermischen Eigenschaften von Aziridinen mit elektronenliefernden Substituenten am Stickstoff machen (A) wenig wahrscheinlich. Thermische Fragmentierungen von *N*-Alkoxy- oder von *N*-Aminoaziridinen zu Nitren und Olefin sind unseres Wissens keine typischen Reaktionen dieser Substanzklasse.

Unser experimentelles Material zum Zerfall von **5** läßt sich sowohl mit dem Synchronprozeß (C) als auch mit dem Stufenmechanismus über **13** widerspruchlos deuten. Wenn wir dennoch (B) favorisieren, dann deshalb, weil sowohl für die thermische Retrocarben-Spaltung des Tricycloheptan-Gerüsts als auch für die Fragmentierung von (1-Aziridyl)carbenen zu Nitrilen und Olefinen Beispiele bekannt sind. So vollzieht sich die thermische Isomerisierung einiger [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane mit Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Skelett<sup>6,7)</sup> nach dem erstgenannten Prozeß. Durch die Insertion von C<sub>1</sub> in die N-H-Bindung von Ethylenimin im Lichtbogen wurden andererseits (1-Aziridyl)carbene erzeugt, die sich durch die Fragmentierung in Olefin und Blausäure zu erkennen gaben<sup>14)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

### 1. Ausgangsmaterialien

1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**)<sup>1)</sup>, *cis*- und *trans*-2,3-Dimethylaziridin<sup>15)</sup> wurden nach Literaturangaben bereitet. Ethylenimin, 2-Methylaziridin und *n*-Butyllithium wurden käuflich erworben.

### 2. Darstellung der 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)aziridine (**5**)

*Allgemeine Vorschrift:* Zu 160 ml einer Lösung aus 1.47 m *n*-Butyllithium (235 mmol) in Hexan tropfte man unter Stickstoff bei Eisbadkühlung und Rühren langsam 1.1 – 1.5 Moläquiv. (bez.

auf Butyllithium) Aziridin **3** und hielt die Lösung noch 30 min bei Raumtemp. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel aus einem 35°C-Bad im Vak. (starke Schaumbildung!). Das zurückbleibende gelbe, harzige Lithium-aziridid **4** wurde in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen, die Lösung im Aceton/Trockeneis-Bad auf -35°C abgekühlt und bei dieser Temp. langsam unter Rühren 0.22–0.36 Moläquiv. (bez. auf Butyllithium) **1** in 30 ml THF zugetropft. Nach weiteren 12 h bei Raumtemp. entfernte man aus einem 35°C-Bad das Solvens und das überschüssige Aziridin im Vak. Aus dem öligen Rückstand destillierte man bei 10<sup>-3</sup> Torr und einer Badtemp. bis 100°C alle flüchtigen Anteile in eine auf -78°C gekühlte Falle. Fraktionierende Destillation der aufgefangenen Flüssigkeit lieferte die entsprechenden Aziridine **5**.

*1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)aziridin (5a)*<sup>16)</sup>: Aus 11.7 g (272 mmol) Ethylenimin, 152.5 ml n-Butyllithium 1.53 M (233 mmol) und 10.0 g (77.8 mmol) **1** erhielt man nach der oben angegebenen Arbeitsweise und nach destillativer Aufarbeitung 5.50 g (52%) **5a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70°C/13 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 und 1.58 (AA'BB'-System; 4H, Aziridin-H), 1.23 (s; 6H, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 1.40 (t, J = 3.3 Hz; 1H, 7'-H), 2.44 (enges m; 2H, 2'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.00 (d; C-7'), 20.90 (t; C-3', C-5'), 21.48 (t; C-4'), 25.62 (t; C-2, C-3), 40.41 (d; C-2', C-6'), 46.37 (s; C-1'). – MS (70 eV): m/e = 135 (47%, M<sup>+</sup>), 107 (34%), 106 (42), 93 (28), 92 (36), 91 (49), 80 (53), 79 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 79.38 H 9.77 N 9.99

*2-Methyl-1-(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)aziridin (5b)*: 20.1 g (352 mmol) 2-Methylaziridin, 160 ml n-Butyllithium 1.47 M in Hexan (235 mmol) und 10.0 g (77.8 mmol) **1** lieferten nach der allgemeinen Vorschrift 7.46 g (64%) **5b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 19°C/0.01 Torr.

IR (Film): 3000, 2941, 2857, 1443, 1395, 1280, 735 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.94 – 1.57 (breites m; 13H), 2.49 (enges m; 2H, 2'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.04 (d; C-7'), 18.42 (q; CH<sub>3</sub>), 20.80 (t; C-3', C-5'), 21.50 (t; C-4'), 32.76 (t; C-3), 33.34 (d; C-2), 40.25 und 40.70 (2 d; C-6' und C-2', oder umgekehrt), 45.96 (s; C-1'). – MS (70 eV): m/e = 149 (20%, M<sup>+</sup>), 134 (10%), 91 (20), 81 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N Ber. 149.1204 Gef. 149.1200 (MS)  
Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.66 H 10.22 N 9.56

*cis- und trans-2,3-Dimethyl-1-(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)aziridin (5c und d)*: 9.24 g (130 mmol) *cis*-2,3-Dimethylaziridin, 14.3 g (143 mmol) Diisopropylamin, 160 ml n-Butyllithium 1.47 M (235 mmol) in Hexan und 10.0 g (77.8 mmol) **1** wurden nach der oben angegebenen Arbeitsweise zur Reaktion gebracht und lieferten nach destillativer Aufarbeitung 2.50 g (20%) einer (78:22) ± 3-Mischung aus **5c** und **d** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 21°C/0.01 Torr.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N Ber. 163.1361 Gef. 163.1350 (MS)  
Ber. C 80.93 H 10.49 N 8.58 Gef. C 80.63 H 10.47 N 8.70

9.48 g (133 mmol) *trans*-2,3-Dimethylaziridin, 16.7 g (167 mmol) Diisopropylamin, 160 ml n-Butyllithium 1.47 M (235 mmol) in Hexan und 11.0 g (85.5 mmol) **1** ergaben in einem weiteren Experiment nach destillativer Aufarbeitung 4.43 g (32%) einer (89:11) ± 2-Mischung aus **5d** und **c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 20–21°C/0.01 Torr.

Gef. 163.1350 (MS) C 80.45 H 11.09 N 8.56

**5c**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.95 – 1.50 (m; 15H), 2.45 (enges m; 2H, 2'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.06 (d; C-7'), 13.06 (q; CH<sub>3</sub>), 20.89 (t; C-3', C-5'), 21.52 (t; C-4'), 36.99 (d; C-2, C-3), 40.50 (d; C-2', C-6'), 45.89 (s; C-1').

**5d**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.88 – 2.00 (m; 15H), 2.27 (m; 1H, 2'-H oder 6'-H), 2.75 (m; 1H, 6'-H oder 2'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.79 (d; C-7'), 14.19 (q; CH<sub>3</sub>), 18.33 (q; CH<sub>3</sub>), 20.47,

20.78, 21.03 (3 t; C-3', C-4', C-5'), 37.62 und 40.04 (2 d; C-2 und C-3), 39.63 (s; C-1'), 40.60 und 43.23 (2 d; C-2' und C-6').

Die Zusammensetzung der **5c/d**-Mischungen wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Integration der Signale für 2'-H und 6'-H ermittelt.

### 3. Thermolyse der Aziridine **5**

100-mg-Proben der Aziridine **5a, b** und der beiden Mischungen **5c/d** wurden mit einer definierten Menge Anisol und mit jeweils 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in ein dickwandiges NMR-Rohr eingeschmolzen und die Lösungen anschließend im 160.7 °C-Bad eines Ultrathermostaten thermolysiert. Der Ablauf des thermischen Zerfalls von **5a–d** wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die durch <sup>1</sup>H-NMR-Integration gegen den inneren Standard Anisol bestimmte Ausbeute an 2-Cyclohexen-1-carbonitril (**10**) betrug nach beendeter Thermolyse in allen Fällen 90–100%. Ethylen wurde durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei  $\delta = 5.22$  identifiziert. Propen, *cis*- und *trans*-2-Buten wurden gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischem Material erkannt.

Zur quantitativen Bestimmung des Verhältnisses von *cis*- und *trans*-2-Buten aus den beiden **5c/d**-Gemischen (78:22 und 11:89) wurden die Proben nach der Thermolyse im Eisbad abgekühlt, die abgeschmolzenen NMR-Röhrchen aufgeschnitten und ein kleiner Teil ihres Inhalts mittels vorgekühlter Spritze in den Gaschromatographen (Varian Aerograph Modell 1400, 66-m-Glaskapillare, 30% Silbernitrat in Glycerin, Säulentemp. 25 °C) injiziert. Photokopieren der Chromatogramme, Ausschneiden und Wägen der Signale lieferte ein **11c:d**-Verhältnis von (78:22)  $\pm 1$  bzw. (12:88)  $\pm 1$ .

Zur Reinisolierung von **10** wurden 0.500 g (3.35 mmol) **5b** in 5 ml Benzol im Bombenrohr für 24 h im 160.7 °C-Bad gehalten, die flüchtigen Anteile anschließend im Vak. abgezogen und der ölige Rückstand destilliert. Bei 85 °C (Bad)/13 Torr erhielt man 280 mg (78%) **10** als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 2230 cm<sup>-1</sup> (CN). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.95–1.90$  (m; 6H, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>), 2.50 (m; 1H, 1-H), 5.04–5.83 (m; 2H, 2-H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 19.96$  (t; C-5), 24.18 und 26.36 (2 t; C-4 bzw. C-6), 26.46 (d; C-1), 121.32 und 131.10 (2 d; C-3 bzw. C-2), 159.96 (s; CN). – MS (70 eV):  $m/e = 107$  (65%, M<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N (107.2) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.65 H 8.64 N 12.88

### 4. Bestimmung der Zerfallskonstanten

Je 100-mg-Proben der Aziridine **5a, b** und der beiden **5c/d**-Mischungen in 0.5 ml 1,2-Dichlorbenzol wurden mit einer definierten Menge Anisol in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen, im Ultrathermostaten bei 140.3 °C bzw. 160.7 °C thermolysiert und nach definierten Zeiten das Verhältnis Gesamtolefin zu Anisol durch <sup>1</sup>H-NMR-Integration bestimmt, wobei das Signal der Methoxy-Gruppe des Anisols als Standard diente. Aus der Auftragung von  $\ln(F_0/(F_0 - F_t))$  gegen die Zeit  $t$  ( $F_0 =$  Verhältnis der Flächen von Gesamtolefin zu Standard nach 10 Halbwertszeiten,  $F_t =$  das entsprechende Verhältnis nach der Zeit  $t$ ) erhielt man die in Tab. 3 angegebenen RG-Konstanten 1. Ordnung. Der Fehler für die  $k_1$ -Werte von **5a** und **b** beträgt etwa 7%, der für **5c** und **d** etwa 15%.

<sup>1</sup>) G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2135.

<sup>2</sup>) U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, *Angew. Chem.* **90**, 904 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 848 (1978).

<sup>3</sup>) G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5183 (1977).

<sup>4</sup>) J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3683.

<sup>5</sup>) G. Szeimies, J. Harnisch und K.-H. Stadler, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 243.

- 6) U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3966 (1978).
- 7) U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, *Nouv. J. Chimie* **3**, 357 (1979).
- 8) Dissertation U. Szeimies-Seebach, Univ. München 1980.
- 9) K. B. Wiberg und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235.
- 10) M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975).
- 11) L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G. R. Allen jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7761 (1972).
- 12) Diplomarbeit H.-G. Zoch, Univ. München 1979.
- 13) <sup>13a)</sup> O. C. Dermer und G. E. Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*, S. 293, Academic Press, New York, London 1969, und dort zit. Lit. – <sup>13b)</sup> W. L. F. Armarego, *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds*, Bd. I, S. 31, John Wiley, New York, London, Sydney, Toronto 1977, und dort angegebene Lit.
- 14) J. Villaume und P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3455 (1972).
- 15) A. Hassner, G. Matthews und F. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5046 (1969).
- 16) Vorläufige Mitteil. siehe Lit. <sup>4)</sup>.

[230/80]