

## Zur Umsetzung *N*-formylierter Aminale mit Trichloracetylchlorid

Horst Böhme\* und Edgar Raude

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 21. Oktober 1981

*N*-Formylierte Aminale des Typs **1** reagieren mit Trichloracetylchlorid unter Bildung der Hydrochloride von Glycinamidderivaten **12** neben Glycyl(trichloroacetyl)amin-Abkömmlingen **13**. Präparativ kann die auf verwickeltem Weg über Dialkylmethaniminium-Salze **7** und Isonitril **5** ablaufende Umsetzung beispielsweise zur Gewinnung von *N',N'*-disubstituierten Glycin-*N*-methylamiden **10** dienen.

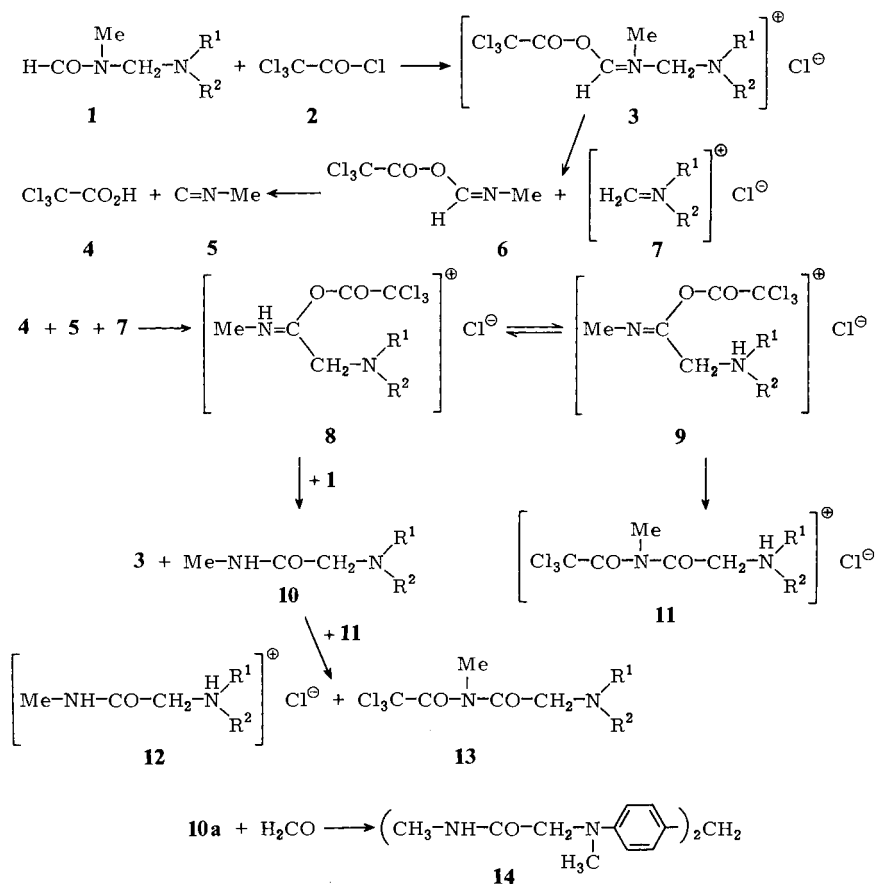
### Reactions of *N*-Formyl Substituted Aminals with Trichloroacetyl Chloride

*N*-Formyl substituted aminals of type **1** react with trichloroacetyl chloride to the glycinamide derived hydrochlorides **12** in addition to glycyl(trichloroacetyl)amines **13**. This complicated reaction in which dialkylmethaniminium salts **7** and isonitrile **5** are involved, is synthetically useful e. g. for preparation of *N',N'*-disubstituted glycine *N*-methylamides **10**.

*N*-Formylierte Aminale des Typs **1** mit voluminösen aliphatischen Substituenten am Aminstickstoff werden durch Benzoylchlorid selektiv in Dialkylmethaniminiumchloride und *N*-Benzoyl-*N*-formylmethylamine gespalten<sup>1)</sup>. Versucht man auf diesem Wege *N*-formylierte Aminale mit einem Phenylsubstituenten am Aminstickstoff zu spalten, so wird zwar *N*-Benzoyl-*N*-formylmethylamin in 40proz. Ausbeute gebildet, das korrespondierende Spaltprodukt, das *N*-Alkyl-*N*-arylmethaniminiumsalz, unterliegt jedoch einer Polymerisation zu einem in aprotischen Medien unlöslichen Feststoff. Vermutlich verläuft die Acylspaltung mit Benzoylchlorid so langsam, daß das gebildete Iminiumsalz sofort durch Angriff am Aminstickstoff oder am Kern noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung weiterreagiert. Der Versuch, die Geschwindigkeit der Acylspaltung durch Verwendung des reaktiveren Trichloracetylchlorids zu erhöhen, führte jedoch zu einem überraschenden Reaktionsablauf.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung dienten uns die aus *N*-(Chlormethyl)-*N*-methylformamid und sekundären Aminen nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> analysenrein und in guten Ausbeuten zugänglichen *N*-formylierten Aminale **1a–d** mit Phenylsubstituenten am Aminstickstoff. Bei Raumtemperatur vereinigten wir äquimolare Mengen **1a** und **2** in Dichlormethanolösung. Daraus schied sich nach mehrstündigem Stehenlassen eine Substanz kristallin aus, die durch Zugabe von Ether vollständig ausgefällt und abgetrennt wurde. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der in Chloroform und Acetonitril wenig löslichen Kristalle wies auf das Hydrochlorid **12a** des Gly-

cinamids **10a** hin. Das Filtrat hinterließ nach dem Einengen ein gelbes, nicht unzersetztes destillierbares Öl, das in Ether gelöst mit Tetrafluoroborsäure ein aus Acetonitril umkristallisierbares Salz lieferte, nach Analyse und spektroskopischen Befunden das Tetrafluoroborat des Glycyl(trichloracetyl)amins **13a**. Mit Triethylamin ließ sich dieses Salz quantitativ in die hellgelbe, freie Base **13a** umwandeln, die durch Hydrolyse in das Glycinamid **10a** überging.



	a	b	c	d	e	f
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	

**12a** und **13a** waren die Hauptprodukte der Umsetzung von **1a** und **2**. Analog reagierten die übrigen *N*-formylierten Aminale mit Trichloracetylchlorid sowie die zu Vergleichszwecken eingesetzten Derivate **1e** und **f** ohne aromatische Substituenten am Aminstickstoff. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Glycinamide **12** (CH<sub>2</sub>-Protonen bei

$\delta = 4.6-4.8$ ) und die Glycyl(trichloracetyl)amine **13** ( $\text{CH}_2$ -Protonen bei  $\delta = 4.0-4.5$ , amidständige Methylprotonen  $\delta = 3.5-3.6$ ) leicht zu erkennen. Nach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden wurde bei der Acylspaltung von **1e** überwiegend **13e**, von **1d** überwiegend **12d** gebildet; **1a-c** und **f** ergaben **12** und **13** in etwa gleichen Mengen.

Beabsichtigt man die präparative Gewinnung *N,N,N'*-trisubstituierter Glycinamide **10**, so ist das Reaktionsgemisch zur Hydrolyse des Glycyl(trichloracetyl)amins **13** mit Salzsäure/Methanol zu behandeln. Man stellt dann alkalisch und extrahiert mit Dichlormethan die freien Basen, die in Ausbeuten von 51–82% erhalten werden. Bei der Synthese von **10a** wurde aus dem Destillationsrückstand das aus **10a** und Formaldehyd entstandene Kondensationsprodukt **14** zu 11% erhalten.

Der Ablauf der Umsetzung wird durch die hohe Elektrophilie des Trichloracetylchlorids bestimmt, das im ersten Schritt an der Carboxamidgruppe von **1** angreift. Das entstehende Addukt **3** zerfällt in Formimidsäureanhydrid **6** und Methaniminiumsalz **7**. Unter  $\alpha$ -Eliminierung von Trichloressigsäure geht **6** in Methylisonitril (**5**) über. Das aus diesem und dem Iminiumsalz **7** gebildete Imidoylchlorid<sup>2)</sup> reagiert mit Trichloressigsäure (**4**) zum Hydrochlorid **8** bzw. **9** des Imidsäureanhydrids weiter, das durch Acylwanderung in **11** übergehen kann. **8** bzw. **9** vermögen als potentielle Acylierungsmittel mit nicht umgesetztem Ausgangsmaterial **1** unter Bildung von **3** und **10** zu reagieren. Während **3** erneut in den Reaktionscyclus eingeht, übernimmt **10** das Proton von **11**. Endprodukte der Umsetzung sind damit das Hydrochlorid **12** und die Base **13**.

Daß bei der Spaltung von **1** mit der äquimolaren Menge Trichloracetylchlorid stets Anteile des Säurechlorids nicht verbraucht werden, ist auf die acylierende Wirkung des Intermediärproduktes **8** bzw. **9** zurückzuführen. Man kann die Menge von **2** auf die Hälfte vermindern, ohne andere Ergebnisse zu erhalten. Erniedrigt man auf nur 25% der äquimolaren Menge von **2**, so sind neben unverändertem Ausgangsmaterial **1** als Hauptprodukt der Umsetzung die freie Base **10** neben wenig **11** und **12** nachzuweisen. Bei so geringer Trichloracetylchlorid-Konzentration gewinnt somit **8** bzw. **9** als intermediäres Acylierungsmittel gegenüber der anscheinend langsamer verlaufenden Acylwanderung von **9** zu **11** die Oberhand. Daß bei der Spaltung des Diphenylaminderivates **1d** fast ausschließlich **10d** als Spaltprodukt entsteht – selbst dann, wenn man die Trichloracetylchlorid-Konzentration auf ein Achtel der ursprünglichen Menge reduziert – dürfte damit zusammenhängen, daß durch den Einfluß der beiden Phenylgruppen die Basizität des Aminstickstoffes soweit herabgesetzt wird, daß fast ausschließlich die protonierte Verbindung **8d** vorliegt und dadurch die Acylwanderung zu **11d** blockiert wird. Umgekehrt findet man bei der Acylspaltung von **1f** ganz überwiegend **13f** als Endprodukt; die höhere Basizität des Aminstickstoffes im Vergleich zu **1a-d** begünstigt anscheinend die Entstehung der protonierten Verbindung **9f** und damit die Acylwanderung zu **11f**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden bei Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. – IR: Gerät Perkin-Elmer 257. – <sup>1</sup>H-NMR: Gerät Varian T 60, A 60 A, XL 100 und Jeol JNM-FX 100, 37 °C, TMS intern. – <sup>13</sup>C-NMR: Geräte Varian XL 100 und Jeol JNM-FX 100, 20 °C. – MS: Gerät Varian MAT 111 (80 eV).

Die der Untersuchung dienenden *N*-[(Dialkylamino)-, *N*-[(Alkylaryl)amino]- und *N*-[(Diaryl)amino)methyl]-*N*-methylformamide **1** wurden aus *N*-(Chlormethyl)-*N*-methylformamid und den entsprechenden sekundären Aminen nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup> dargestellt. Ausbeuten, analytische und physikalische Daten vgl. Tab. 1 und 2.

**Umsetzung von *N*-Methyl-*N*-[(methylphenylamino)methyl]formamid (**1a**) mit Trichloracetylchlorid (**2**):** Zur Lösung von 1.78 g (10 mmol) **1a** in 30 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 2 min unter Rühren 1.81 g (10 mmol) **2**. Nach 20 h fügt man dem erstarrten Gemisch 100 ml Ether zu, schüttelt kurz, beläßt 6 h bei 0 °C, trennt die Kristalle über eine Umkehrfritte ab und trocknet sie nach Waschen mit Ether 6 h bei 10<sup>-2</sup> Torr. Ausb. 0.80 g (37 %) *N*-Methyl-2-(methylphenylamino)acetamid-hydrochlorid (**12a**). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.75 (d, CH<sub>3</sub>), 3.24 (s, CH<sub>3</sub>), 4.18 (s, CH<sub>2</sub>), 7.4–7.5 (m, Aromaten-H), 8.3–8.4 (bs, NH).

Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen, bei –10 °C bis zur vollständigen Klärung belassen und filtriert. Zum Filtrat tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 2.0 g 54proz. Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Lösung und beläßt 30 min bei –10 °C. Das ausgefallene *N*-Methyl-2-(methylphenylamino)-*N*-(trichloracetyl)acetamid-tetrafluorborat (**13a** · HBF<sub>4</sub>) wird abfiltriert und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Schmp. 155 °C, Ausb. 0.41 g (10 %). – IR (KBr): 1700, 1730 (CO), 3400 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.34 (s, CH<sub>3</sub>), 3.46 (s, CH<sub>3</sub>), 5.04 (s, CH<sub>2</sub>), 6.6–7.1 (bs, NH), 7.4–7.7 (m, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 35.61 (CH<sub>3</sub>), 48.47 (CH<sub>3</sub>), 66.07 (CH<sub>2</sub>), 92.92 (CCl<sub>3</sub>), 118.36–142.58 (Aromaten-C), 163.00 (CO), 170.22 (CO).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>BCl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (411.4) Ber. C 35.03 H 3.43 N 6.81 Gef. C 35.25 H 3.79 N 6.78

Zur Überführung in die freie Base gibt man zu 0.41 g (1.0 mmol) **13a** · HBF<sub>4</sub> in 10 ml CCl<sub>4</sub> 0.1 g Triethylamin, rührt 30 min und filtriert Triethylammoniumtetrafluorborat ab. Das Filtrat liefert nach Einengen 0.31 g (96 %) **13a** als hellgelbes, zähflüssiges Öl. – IR (Film): 1670, 1700 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.00 (s, CH<sub>3</sub>), 3.43 (s, CH<sub>3</sub>), 4.50 (s, CH<sub>2</sub>), 6.5–7.5 (m, Aromaten-H).

***N*,*N*'-Disubstituierte *N*-Methyl-2-aminoacetamide (**10**):** Zur Lösung von 10 mmol **1** in 30 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 10 mmol **2**. Man beläßt noch 30 min bei Raumtemp. und engt sodann i. Vak. ein. Der Rückstand wird nach Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure 5 min gerührt, sodann werden 40 ml Methanol zugefügt, und 30 min wird bei 50 °C gerührt. Nach Einengen i. Vak. wird zum Rückstand 10proz. Natriumhydroxidlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet über Natriumsulfat, engt ein und reinigt den Rückstand durch Destillation oder Umkristallisieren. Die aliphatisch substituierten Derivate **10e** und **f** werden vor der Destillation in 40 ml Ether aufgenommen und die Lösungen dreimal mit je 15 ml konz. Salzsäure extrahiert. Die vereinigten salzsauren Auszüge werden dann mit 10proz. Natriumhydroxidlösung alkalisiert, die Basen mit Dichlormethan ausgeschüttelt und nach Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Ausbeuten, physikalische und analytische Daten vgl. Tab. 1.

Aus dem Destillationsrückstand von **10a** ist das daraus mit Formaldehyd im sauren Medium entstandene Kondensationsprodukt *N*,*N*'-Dimethyl-2,2'-(methylenbis[4,1-phenylenbis(methylimino)acetamid]) (**14**) zu isolieren. Ausb. 0.20 g (11 %), farblose Kristalle vom Schmp. 160 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 1650 (CO), 3280, 3440 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ =

Tab. 1. *N*-Formylierte Amine (1) und *N,N'*-disubstituierte *N*-Methyl-2-aminoacetamide (10). Ausbeuten, Siede- bzw. Schmelzpunkte, analytische Daten

Nr.	Verbindung	Ausb. %	Sdp. °C/Torr Schmp. °C (aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
1a	<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -[(methylphenylamino)-methyl]formamid	90	nicht unzersetzt destillierbar	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (178.2)	Ber. 67.39 7.92 15.72 Gef. 66.89 8.10 15.75
1b	<i>N'</i> -[(Ethylphenylamino)methyl]- <i>N</i> -methylformamid	83	100/0.01	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (192.3)	Ber. 68.72 8.39 14.57 Gef. 68.64 8.58 14.52
1c	<i>N'</i> -[(Cyclohexylphenylamino)methyl]- <i>N</i> -methylformamid	86	135 – 140/0.01	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (246.3)	Ber. 73.13 9.00 11.37 Gef. 73.22 9.00 11.20
1d	<i>N'</i> -[(Diphenylamino)methyl]- <i>N</i> -methylformamid	88	155 – 160/0.01	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (240.3)	Ber. 74.97 6.71 11.66 Gef. 75.05 6.80 11.57
1f	<i>N'</i> -[(Hexahydroazepinomethyl)- <i>N</i> -methylformamid	69	78 – 80/0.01	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (170.3)	Ber. 63.49 10.66 16.45 Gef. 63.19 10.66 16.37
10a	<i>N</i> -Methyl-2-(methylphenylamino)-acetamid	51 <sup>a)</sup>	125 – 130/0.05	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (178.2)	Ber. 67.39 7.92 15.72 Gef. 67.33 7.91 15.97
10b	2-(Ethylphenylamino)- <i>N</i> -methylacetamid	78	71 (CHCl <sub>3</sub> /Pentan)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (192.3)	Ber. 68.72 8.39 14.57 Gef. 68.67 8.48 14.57
10c	2-(Cyclohexylphenylamino)- <i>N</i> -methylacetamid	82	127 (CHCl <sub>3</sub> /Pentan)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (246.3)	Ber. 73.13 9.00 11.37 Gef. 72.89 9.12 11.57
10d	2-(Diphenylamino)- <i>N</i> -methylacetamid	72	143 (Ethanol, – 10 °C)	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (240.3)	Ber. 74.97 6.71 11.66 Gef. 75.35 6.75 11.58
10e	2-(Diisobutylamino)- <i>N</i> -methylacetamid	75	82/0.05	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (200.3)	Ber. 65.95 12.08 13.98 Gef. 65.90 12.00 13.97
10f	2-(Hexahydroazepino)- <i>N</i> -methylacetamid	65	90/0.01	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (170.3)	Ber. 63.49 10.66 16.45 Gef. 63.27 10.66 15.96

a) 10a Reaktionszeit 6 h.

Tab. 2. *N*-Formylierte Amine (I) und *N,N'*-disubstituierte *N*-Methyl-2-aminoacetamide (10), spektroskopische Daten

Nr.	IR cm <sup>-1</sup>	MS (80 eV) <i>m/e</i> -Werte	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ-Werte	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ-Werte
<b>1a</b>	1675 (CO)	178 (M <sup>+</sup> , 10%), 28 (100%)	2.75 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.83, 2.97 (2s, CH <sub>3</sub> ); 4.71, 4.95 (2s, CH <sub>2</sub> ), 6.6–7.5 (m, Aromaten-H), 8.04, 8.17 (2s, CH)	28.21, 32.55 (CH <sub>3</sub> ); 35.72, 37.67 (CH <sub>2</sub> ); 60.13, 66.76 (CH <sub>2</sub> ); 112.33–147.76 (Aromaten-C); 161.70, 162.43 (CO)
<b>1b</b>	1675 (CO)	192 (M <sup>+</sup> , 10%), 106 (100%)	1.11, 1.15 (2t, CH <sub>3</sub> ); 2.77 (s, CH <sub>3</sub> ); 3.29, 3.39 (2q, CH <sub>2</sub> ); 4.68, 4.90 (2s, CH <sub>2</sub> ); 6.5–7.4 (m, Aromaten-H); 8.03, 8.14 (2s, CH)	11.80, 12.06 (CH <sub>3</sub> ); 28.12, 32.45 (CH <sub>2</sub> ); 42.48, 44.28 (CH <sub>2</sub> ); 58.56, 64.97 (CH <sub>2</sub> ); 112.75–146.73 (Aromaten-C); 161.71, 162.62 (CO)
<b>1c</b>	1680 (CO)	246 (M <sup>+</sup> , 10%), 132 (100%)	0.7–2.2 (m, 5 CH <sub>2</sub> ); 2.80, 2.83 (2s, CH <sub>3</sub> ); 3.0–3.8 (m, CH); 4.69, 4.92 (2s, CH <sub>2</sub> ); 6.6–7.5 (m, Aromaten-H); 8.05, 8.13 (2s, CH)	25.39–31.94 (5 CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 53.98, 58.95 (CH); 59.15, 62.08 (CH <sub>2</sub> ); 115.59–147.42 (Aromaten-C); 161.80, 162.60 (CO)
<b>1d</b>	1680 (CO)	240 (M <sup>+</sup> , 1%), 169 (100%)	2.83, 2.90 (2s, CH <sub>3</sub> ); 5.10, 5.30 (2s, CH <sub>2</sub> ); 6.7–7.5 (m, Aromaten-H); 7.97, 8.00 (2s, CH)	28.44, 32.96 (CH <sub>3</sub> ); 60.34, 65.70 (CH <sub>2</sub> ); 120.98–146.57 (Aromaten-C); 162.07, 162.51 (CO)
<b>1f</b>	1680 (CO)	170 (M <sup>+</sup> , < 1%), 30 (100%)	1.3–1.9 (breites s, 4 CH <sub>2</sub> ); 2.4–2.9 (m, 2 CH <sub>2</sub> ); 2.88, 2.95 (2s, CH <sub>3</sub> ); 4.01, 4.16 (2s, CH <sub>2</sub> ); 8.05, 8.10 (2s, CH)	26.35, 28.17 (CH <sub>2</sub> ); 28.51, 33.30 (CH <sub>3</sub> ); 51.38, 52.41 (CH <sub>2</sub> ); 64.82, 71.42 (CH <sub>2</sub> ); 161.73, 162.45 (CO)
<b>10a</b>	1650 (CO) 3290, 3390 (NH)	178 (M <sup>+</sup> , 10%) 120 (100%)	2.80 (d, CH <sub>3</sub> ); 2.98 (s, CH <sub>3</sub> ); 3.80 (s, CH <sub>2</sub> ); 6.3–7.5 (m, Aromaten-H, NH)	25.73 (CH <sub>3</sub> ); 39.52 (CH <sub>3</sub> ); 58.43 (CH <sub>2</sub> ); 112.67–148.98 (Aromaten-C); 170.72 (CO)
<b>10b</b>	1640 (CO) 3320, 3460 (NH)	192 (M <sup>+</sup> , 10%) 134 (100%)	1.18 (t, CH <sub>3</sub> ); 2.80 (d, CH <sub>3</sub> ); 3.43 (q, CH <sub>2</sub> ); 3.81 (s, CH <sub>2</sub> ); 6.1–7.5 (m, Aromaten-H, NH)	11.25 (CH <sub>3</sub> ); 25.73 (CH <sub>3</sub> ); 45.76 (CH <sub>2</sub> ); 55.31 (CH <sub>2</sub> ); 112.71–147.36 (Aromaten-C); 170.80 (CO)
<b>10c</b>	1640 (CO) 3320, 3420 (NH)	246 (M <sup>+</sup> , 10%) 106 (100%)	0.9–2.1 (m, 5 CH <sub>2</sub> ); 2.78 (d, CH <sub>3</sub> ); 3.2–3.8 (m, CH); 3.76 (s, CH <sub>2</sub> ); 6.3–7.5 (m, Aromaten-H, NH)	25.43 (CH <sub>3</sub> ); 25.69, 29.62 (5 CH <sub>2</sub> ); 50.50 (CH <sub>2</sub> ); 57.08 (CH); 113.58–148.11 (Aromaten-C); 171.62 (CO)
<b>10d</b>	1640 (CO) 3260, 3420 (NH)	240 (M <sup>+</sup> , 10%) 182 (100%)	2.80 (d, CH <sub>3</sub> ); 4.28 (s, CH <sub>2</sub> ); 6.2–7.6 (m, Aromaten-H, NH)	26.03 (CH <sub>3</sub> ); 57.39 (CH <sub>2</sub> ); 120.43–147.34 (Aromaten-C); 170.50 (CO)
<b>10e</b>	1660 (CO) 3320, 3380 (NH)	200 (M <sup>+</sup> , < 1%) 142 (100%)	0.89 (d, CH <sub>3</sub> ); 1.4–2.2 (m, CH); 2.17 (d, CH <sub>2</sub> ); 2.83 (d, CH <sub>3</sub> ); 3.00 (s, CH <sub>2</sub> ), 6.8–7.5 (bs, NH)	20.56, 25.19, 25.87 (CH <sub>3</sub> , CH); 59.50 (CH <sub>2</sub> ); 63.94 (CH <sub>2</sub> ); 171.89 (CO)
<b>10f</b>	1650 (CO) 3300, 3450 (NH)	170 (M <sup>+</sup> , < 1%) 112 (100%)	1.66 (breites s, 4 CH <sub>2</sub> ); 2.3–2.9 (m, 2 CH <sub>2</sub> ); 2.85 (d, CH <sub>3</sub> ); 3.13 (s, CH <sub>2</sub> ); 6.8–7.7 (bs, NH)	25.34, 26.51, 28.02 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 56.24 (CH <sub>2</sub> ); 61.50 (CH <sub>2</sub> ); 171.60 (CO)

2.83 (d, CH<sub>3</sub>), 2.97 (s, CH<sub>3</sub>), 3.80 (s, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), 6.3–7.3 (m, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.80 (CH<sub>3</sub>), 39.74 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 58.76 (CH<sub>2</sub>), 113.02–131.60 (Aromaten-C), 170.85 (CO). – MS: *m/e* = 368 (15%, M<sup>+</sup>), 310 (100).

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (368.5) Ber. C 68.45 H 7.66 N 15.20 Gef. C 68.47 H 7.64 N 15.19

<sup>1)</sup> H. Böhme und E. Raude, Chem. Ber. **114**, 3421 (1981).

<sup>2)</sup> Vgl. G. Gokel, G. Lüdke und I. Ugi in I. Ugi, Isonitril Chemistry, S. 148, Academic Press, New York and London, 1971.

[367/81]