

Reaktionen mit Aziridinen, 30<sup>1)</sup>

## 2-(Acylimino)pyrrolidine und *N*-acylierte $\gamma$ -Aminobutyronitrile durch Amidoethylierung von einfachen Nitrilen mit *N*-Acylaziridinen

Anton Woderer, Petros Assithianakis, Wolfgang Wiesert, Dieter Speth und Helmut Stamm\*

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

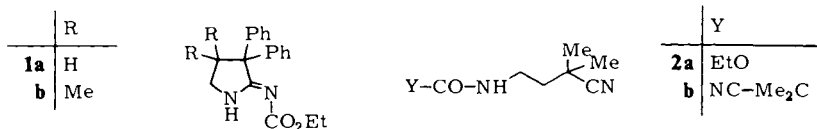
Eingegangen am 6. Dezember 1983

Mono- und Disubstituierte Acetonitrile **3a–j** werden nach Deprotonierung unter aprotischen Bedingungen durch die *N*-Acylaziridine **5a–d** am  $\alpha$ -C-Atom amidoethyliert. Die anionischen Primärprodukte **6** und **20e, i** können bei monosubstituierten Acetonitrilen (**3d–i**) einer zweiten Amidoethylierung unterliegen und können allgemein unter Cyclisierung und Acylwanderung weiterreagieren. Dementsprechend erhält man die *N*-acylierten  $\alpha$ -substituierten  $\gamma$ -Aminobutyronitrile **7b–g, i–o**, die *N,N'*-diacylierten 1,5-Diamino-3-cyanpentane **15d, f, g** und **22e, i**, die 2-(Acylimino)pyrrolidine **10a–c, e, f, h–j** und die in 3-Stellung amidoethylierten 2-(Acylimino)pyrrolidine **16e, f, h, i**. Einmal wurde **6** am Amidstickstoff ein zweites Mal unter Bildung von **13** amidoethyliert. In einem Falle wurde durch Amidoethylierung, Eliminierung von  $\text{Ph}_2\text{N}^\ominus$  und Cyclisierung des intermediär gebildeten Isocyanats das 3-Cyan-2-pyrrolidon **25** gebildet. Die Cyclisierung läßt sich verhindern mit Lithium als Gegenion oder durch Verwendung eines protischen Lösungsmittels. Basenkatalysierte Solvolyse eines (Acylimino)pyrrolidins entfernt den Acylrest, wenn dieser Ethoxycarbonyl ist, und spaltet die C=N-Doppelbindung, wenn der Acylrest Benzoyl ist.

### Reactions with Aziridines, 30<sup>1)</sup>. – Synthesis of 2-(Acylimino)pyrrolidines and *N*-Acylated $\gamma$ -Aminobutyronitriles by Amidoethylation of Simple Nitriles with *N*-Acylaziridines

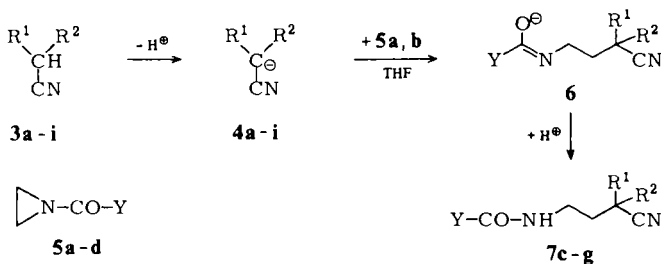
Mono- and disubstituted acetonitriles **3a–j** in their deprotonated form are amidoethylated at the  $\alpha$ -carbon with the *N*-acylaziridines **5a–d** under aprotic conditions. The anionic primary products **6** and **20e, i** may undergo a second amidoethylation if derived from a mono-substituted acetonitrile, and they may cyclize followed by migration of the acyl group. Thus, the *N*-acylated  $\alpha$ -substituted  $\gamma$ -aminobutyronitriles **7b–g, i–o**, the *N,N'*-diacylated 1,5-diamino-3-cyanopentanes **15d, f, g** and **22e, i**, the 2-(acylimino)pyrrolidines **10a–c, e, f, h–j**, and the 3-amidoethylated 2-(acylimino)pyrrolidines **16e, f, h, i** are obtained. Once, **6** was a second time amidoethylated at the amide nitrogen. In one case, the 3-cyano-2-pyrrolidone **25** was formed by amidoethylation, elimination of  $\text{Ph}_2\text{N}^\ominus$ , and cyclization of the intermediate isocyanate. The cyclization may be prevented by using lithium as gegenion or by using a protic solvent. Base catalyzed solvolysis of an (acylimino)pyrrolidine removes the acyl group if this is ethoxycarbonyl and cleaves the C=N double bond if the acyl group is benzoyl.

Die Reaktion von *N*-Acylaziridinen mit den Anionen aktivierter Nitrile (Malononitril, Cyanessigester) ist relativ gut untersucht<sup>2-7)</sup>, die mit den Anionen einfacher Nitrile, wobei **1a**<sup>8)</sup>, **1b**<sup>9)</sup> und **2a, b**<sup>10)</sup> erhalten wurden, weniger. Wir haben nun unter dem Aspekt der Folgacyclisierungen und als Weg zur Herstellung von 2-Aminopyrrolidinen<sup>11)</sup> und ihren *N*-Acylderivaten<sup>12)</sup> die Amidoethylierung von einfachen Nitrilen systematisch untersucht.

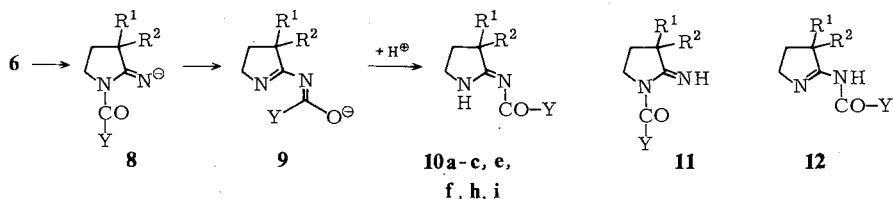


### A) Amidoethylierung der Natriumderivate einfacher Nitrile unter aprotischen Bedingungen. Folgereaktionen der Primärprodukte

Wir haben Lösungen der metallierten Nitrile in THF aus dem jeweiligen Nitril **3** mit Hilfe von Lösungen starker Basen hergestellt (vgl. Lit.<sup>13)</sup> und beachte Lit.<sup>14)</sup> und danach das Aziridin zugetropft.



3, 4	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	Ph	2-Pyridyl	<b>10a</b>	OEt	Ph
<b>b</b>	Ph	Ph	<b>7b, 10b</b>	Ph	Ph
<b>c</b>	Et	Ph	<b>7c, 10c</b>	Ph	Et
<b>d</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-(3)	<b>7d</b>	Ph	H
<b>e</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ph-(4)	<b>7e, 10e</b>	Ph	H
<b>f</b>	H	Ph	<b>7f, 10f</b>	Ph	H
<b>g</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OMe) <sub>3</sub> -(3, 4, 5)	<b>7g</b>	Ph	H
<b>h</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(3)	<b>10h</b>	Ph	H
<b>i</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -(3)	<b>7i, 10i</b>	Ph	H
<b>j</b>	Me	Me	<b>7j, 10j</b>	Ph	Me
<b>5a</b>	Y		<b>7k</b>	Ph	2-Pyridyl
<b>b</b>	OEt		<b>7l</b>	NPh <sub>2</sub>	Ph
<b>c</b>	Ph		<b>7m</b>	NPh <sub>2</sub>	Ph
<b>d</b>	NPh <sub>2</sub>		<b>7n</b>	NEt <sub>2</sub>	Ph
	NEt <sub>2</sub>		<b>7o</b>	NEt <sub>2</sub>	Ph



Tab. 1. Amidoethylierung der Natriumverbindungen einfacher Nitrile in THF

Nr.	3	mmol Base <sup>a)</sup>	5	ml THF	Zeit Temp. <sup>b)</sup>	Produkte
1	50 <b>3a</b>	50 BiphNa	50 <b>5a</b>	200	2 d RT 4 h S	37% (roh 58%) <b>10a</b>
2	19 <b>3b</b>	20 TrNa	19 <b>5b</b>	200	6 d RT	83% <b>10b</b>
3	18.3 <b>3b</b>	20 TrNa	18.3 <b>5b</b>	200	40 h S	93% <b>10b</b>
4	18 <b>3c</b>	20 TrNa	18 <b>5b</b>	200	6 d RT	71% <b>7c</b>
5	18 <b>3c</b>	20 TrNa	18 <b>5b</b>	200	22 h S	57% <b>7c</b> , 25% <b>10c</b> , 14% <b>13</b>
6	10 <b>3d</b>	10 TrNa	10 <b>5b</b>	250	1 d RT	54% <b>7d</b> , 19% <b>15d</b> , 9% <b>17<sup>17)</sup></b>
7	19 <b>3e</b>	20 TrNa	19 <b>5b</b>	200	6 d RT	53% <b>7e</b> , 12% <b>16e</b>
8	16.6 <b>3e</b>	20 TrNa	16.6 <b>5b</b>	200	46 h S	45% <b>10e</b> , 42% <b>16e</b>
9	18 <b>3f</b>	20 TrNa	18 <b>5b</b>	200	7 d RT	62% <b>7f</b> , 8% <b>10f</b> , 11% <b>15f</b> , 5% <b>16f</b>
10	18 <b>3f</b>	20 TrNa	18 <b>5b</b>	200	45 h S	43% <b>10f<sup>c)</sup></b> , 33% <b>16f</b> , 10% <b>18a<sup>c)</sup></b>
11	10 <b>3g</b>	10 TrNa	10 <b>5b</b>	200	6 d RT	37% <b>7g</b> , 29% <b>15g</b> , 18% <b>17<sup>17)</sup></b>
12	5 <b>3g</b>	5 TrNa	5 <b>5b</b>	94	6 d RT	67% <b>7g</b> , 17% <b>15g</b>
13	18.4 <b>3h</b>	20 TrNa	18.4 <b>5b</b>	200	6 d RT	39% <b>10h</b> , 29% <b>16h</b>
14	18.4 <b>3i</b>	20 TrNa	18.4 <b>5b</b>	200	6 d RT	14% <b>10i</b> , 53% <b>16i</b>
15	51 <b>3i</b>	60 TrNa	15 <b>5b</b>	400	6 d RT	15% <b>7i</b> , 29% <b>10i</b> , 25% <b>16i</b>
16	18 <b>3j</b>	20 NphNa	18 <b>5b</b>	200	4 d RT	42% <b>7j</b>
17	18 <b>3j</b>	20 NphNa	18 <b>5b</b>	200	45 h S	52% <b>7j</b>

<sup>a)</sup> Zur Deprotonierung des Nitrils **3** verwendete Base: BiphNa = Biphenylnatrium, TrNa = Tritylnatrium, NphNa = Naphthalinnatrium. – <sup>b)</sup> RT = Raumtemperatur, S = Sieden. – <sup>c)</sup> Eigentlich 53% Ausbeute an **10f**, wovon 10% während der Aufarbeitung in **17** übergingen.

Das Mono-2-pyridyl-Analogon **10a** von **1a** wurde auf gleiche Weise wie **1a** hergestellt (Tab. 1, Vers. 1). **10a** und alle anderen Cyclisierungsprodukte haben die Struktur eines 2-(Acylimino)pyrrolidins, und dies dürfte auch für andere am exocyclischen Stickstoff acylierte 2-Aminopyrroline<sup>15)</sup> gelten. Bei der erstmaligen Amidoethylierung eines Nitril-Anions wurde zwar die Cyclisierung des primär gebildeten Amidoethylierungsproduktes **6** erkannt<sup>8)</sup>, nicht aber die anschließende Acylwanderung vom Aziridinstickstoff zum Nitrilstickstoff<sup>9)</sup>, da der dominierende Gesichtspunkt die erstmalige Amidoethylierung eines Carbanions war und zudem spektroskopisches Vergleichsmaterial für Strukturen vom Typ **10**, **11** oder **12** nicht bekannt war. Die in Lit.<sup>8)</sup> als **11** formulierte Struktur ist falsch. Eine Acylwanderung zwischen den beiden Stickstoffatomen des Iminopyrrolidin-Anions **8**, wahrscheinlich über einen viergliedrigen Ring als Zwischenstufe, ist nachträglich aber direkt zu erwarten.

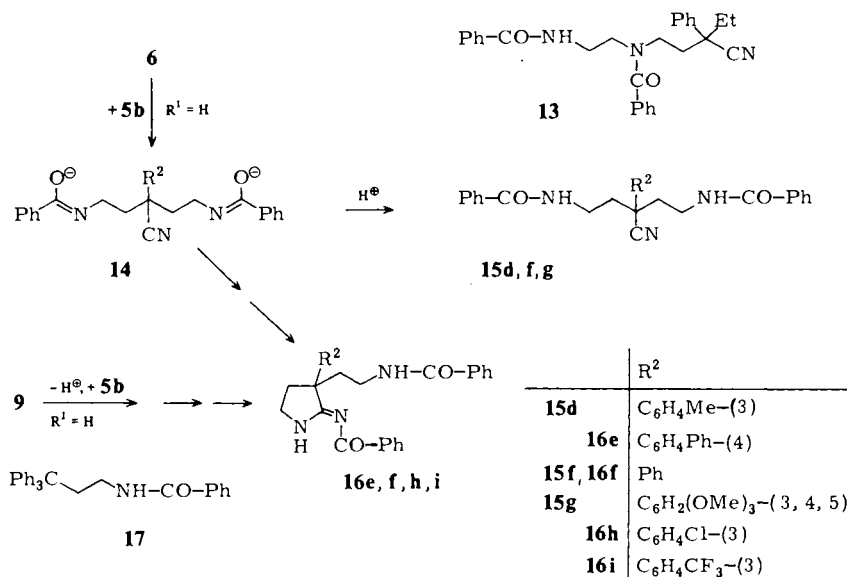
Die von Klötzer<sup>9)</sup> angegebene Struktur vom Typ **12** ist aus thermodynamischen Gründen und wegen der UV-Absorption (**10a**:  $\lambda_{\max}$  242 nm,  $\epsilon = 12900$ , Methanol) zu berichtigen (vgl. auch Lit.<sup>16)</sup>). Struktur **1a** und **10a** werden weiterhin gestützt durch das

Fehlen einer Amid-II-Infrarotbande bei ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$ , die bei **12** vorhanden sein müßte. Außerdem ist im Carbonylbereich des IR-Spektrums die höchste Absorptionswellenzahl (ca.  $1650$  bzw.  $1648\text{ cm}^{-1}$  für **1a** und **10a**) zu niedrig für eine Urethanstruktur **12** ( $Y = \text{OEt}$ ). Dieselbe Art von Argumenten spricht auch gegen Struktur **12** bei  $Y = \text{Ph}$  (**10b-f, h, i**).

Die Übereinstimmung der charakteristischen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tab. 5) innerhalb der Reihe **10a-f, h, i** weist diese als strukturell einheitlich aus. Darüber hinaus liegen die NH-Verschiebungswerte mit ca.  $10.5\text{ ppm}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) bei ungewöhnlich tiefem Feld und sind nur verständlich als Resultat einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. Diese ist aber nur bei Struktur **10** möglich. Bei Struktur **12** würde man außerdem das 5-Methylen-Multiplett bei tieferem Feld erwarten (Methylen am  $\text{sp}^2\text{-N}$ ; man vgl. Lit.<sup>16</sup>).

Abgesehen von Versuch 1 (**10a**) wurden alle Amidoethylierungen mit dem weniger zu Carbonylreaktionen neigenden Benzoylaziridin **5b** durchgeführt. Gleichzeitig sollte mit  $Y = \text{Ph}$  der Cyclisierungsschritt **6**  $\rightarrow$  **8** langsamer ablaufen (vgl. Lit.<sup>9</sup>) als mit  $Y = \text{OEt}$ .

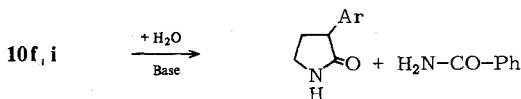
Analog zu **1a** wurde aus Diphenylacetonitril (**3b**) als einziges Produkt in sehr guten Ausbeuten das 2-(Benzoylimino)pyrrolidin **10b** erhalten (Versuche 2 und 3 in Tab. 1). Wurde dagegen im Nitril **3b** ein Phenylrest durch Ethyl ersetzt (**3c**), so lieferte die genau gleichartig bei Raumtemperatur durchgeführte Umsetzung als einziges isoliertes Produkt das nicht cyclisierte  $\gamma$ -Amidobutyronitril **7c** (Vers. 4). Wie aber Versuch 5 zeigt, ließ sich hier jedoch die Cyclisierung zum (Benzoylimino)pyrrolidin **10c** durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erreichen. Reaktionsdauer und/oder Reaktionstemperatur waren allerdings in diesem Versuch für eine quantitative Cyclisierung noch nicht ausreichend. Die hier ferner als Nebenreaktion beobachtete *N*-Amidoethylierung eines Carbonamid-Anions (**6** + **5b**  $\rightarrow$  **13**) ist bisher nur in zwei Fällen an einem vermutlich leichter alkylierbaren Pyrrolidonstickstoff beobachtet worden<sup>6,13</sup>, während eine analoge *N*-Amidoethylierung bei Reaktionen mit *N*-Sulfonylaziridinen eine



größere Rolle spielen kann<sup>1)</sup>. Es ist unklar, ob **13** in Versuch 5 bei dem hohen Gesamtumsatz (96 %) durch experimentelle Zufälligkeit entstanden ist, wie etwa durch eine ungenügende Menge an **4b**. Die Bildung einer gewissen Menge **13** auch in Versuch 4 kann auf der anderen Seite nicht ausgeschlossen werden, da die chromatographische Aufarbeitung in Versuch 4 nicht auf schwerer eluierbare Nebenprodukte Rücksicht genommen hat.

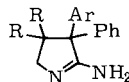
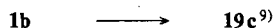
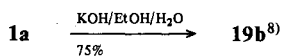
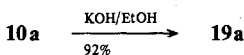
In der Reihe der Monoarylacetonitrile ( $R^1 = H$ ;  $R^2 = Ar$ ) **3d** – **i** zeigt sich dann ein deutlicher Einfluß elektronischer Faktoren. Dadurch und durch die Möglichkeit einer Zweit-Amidoethylierung am selben Kohlenstoffatom war das Reaktionsverhalten recht differenziert. *m*-Tolylacetonitril (**3d**) (Vers. 6) und (3,4,5-Trimethoxyphenyl)acetonitril (**3g**) (Vers. 11 und 12) lieferten bei Raumtemperatur-Umsetzung mono-amidoethylierte (**7d** und **g**, Hauptprodukte) und bis-amidoethylierte (**15d** und **g**) Nitrile. Cyclisierungsprodukte wurden dabei nicht isoliert. Das Auftreten des Tritylderivates **17** in Versuch 6 und 11 zeigt, daß ein eventuell vorhandener Überschuß an TrNa bevorzugt mit **5b** reagiert. TrNa ist für seine schnelle Reaktion mit **5b** bekannt<sup>17)</sup>.

4-Biphenylylacetonitril (**3e**) ergab bei Raumtemperatur-Umsetzung mono-amidoethyliertes Nitril **7e** und etwas Cyclisierungsprodukt **16e** der Bis-Amidoethylierung (Vers. 7). Phenylacetonitril (**3f**) (Vers. 9) lieferte unter vergleichbaren Bedingungen mono- (**7f**) und bis-amidoethyliertes (**15f**) Nitril sowie etwas einfaches (Benzoylimino)pyrrolidin **10f** und etwas *C*-amidoethyliertes 2-(Benzoylimino)pyrrolidin **16f** (zweifache Amidoethylierung). Stand in *m*-Position des Phenylacetonitrils ein Chloratom (**3h**) oder eine CF<sub>3</sub>-Gruppe (**3i**), so lieferte die Umsetzung bei Raumtemperatur ausschließlich die cyclisierten Produkte **10h, i** und **16h, i** (Vers. 13 und 14). Nur mit Überschuß an Nitrilnatriumverbindung wurde auch etwas mono-amidoethyliertes Nitril (Primärprodukt) **7i** isoliert (Vers. 15). Die cyclisierungshemmende Wirkung eines 4-Überschusses in diesem Versuch ist nicht leicht zu verstehen. Vielleicht bewirkt die höhere Konzentration an Natriumverbindungen ein Zurückdrängen der Ionenpaar-Dissoziation von **6-Na**<sup>+</sup> (vgl. Kapitel B).



**18a**<sup>13)</sup>: Ar = Ph

**b**: Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-(3)



	R	Ar
<b>19a</b>	H	2-Pyridyl
<b>b</b>	H	Ph
<b>c</b>	Me	Ph

Auf jeden Fall zeigen diese Resultate der Raumtemperatur-Umsetzungen mindestens als Trend ganz klar eine Beschleunigung des Cyclisierungsschrittes **6** → **8** durch Elektronensog von R<sup>2</sup> (und R<sup>1</sup> bei Vers. 2).

Die Cyclisierung der amidoethylierten Arylacetonitrile in Form ihrer Natriumverbindungen ließ sich gegebenenfalls durch Temperaturerhöhung erzwingen, und zwar bei genügend langem Sieden in THF quantitativ, zu **10e** und **16e** in Versuch 8 und zu **10f** und **16f** in Versuch 10. Ein Teil von **10f** war merkwürdigerweise beim Aufarbeiten zum entsprechenden Pyrrolidon **18a**<sup>13)</sup> hydrolysiert worden, merkwürdig, weil **10a** (Y = OEt) durch alkoholische Kalilauge zum 2-Aminopyrrolin **19a** gespalten wurde analog den früher<sup>8,9)</sup> beschriebenen Umwandlungen von **1a**, **b** in **19b**, **c**. Die früher angegebene Struktur eines 2-Iminopyrrolidins für **1a**<sup>8)</sup> ist zu korrigieren, wie sich aus dem Auftreten von NHD- und ND<sub>2</sub>-Banden im IR-Spektrum von partiell deuteriertem **1a** ergab. Die Bildung des Pyrrolidons **18a** aus **10f** geschieht sicherlich nicht stufenweise über **19a**. Bei einem analogen Hydrolyseversuch mit **10i** in [D<sub>3</sub>]Pyridin und einigen Tropfen Wasser ließen sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch das Verschwinden von **10i** an Hand des 3-H-Triplets bei 4.33 ppm und die Bildung von **18b** an Hand des 3-H-Triplets bei 3.83 ppm verfolgen. Die Aufarbeitung dieses Versuches ergab 80% **18b** und 85% Benzamid.

Schon ein unsubstituierter Phenylrest kann einen deutlich spürbaren Elektronensog über ein Benzylkohlenstoffatom hinweg ausüben<sup>18)</sup>. Fehlt daher jeglicher Arylsubstituent, ist die Cyclisierungsgeschwindigkeit **6** → **8** noch weiter verlangsamt als etwa bei **6** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph). Dementsprechend lieferte die Amidoethylierung von Isobutyronitril (**3j**) ausschließlich das nicht cyclisierte Primärprodukt **7j** (Vers. 16), sogar in siedendem THF (Vers. 17) bei einer Reaktionszeit, die sonst zur quantitativen Cyclisierung ausreichte. Die vergleichsweise nur mäßige Ausbeute dabei dürfte eine Folge unzureichender Metallierung von **3j** sein. Da, wo die Nitrilmethylierung problemlos war, wie bei R<sup>2</sup> = Aryl, liegt die Gesamtausbeute bei Umsetzung in siedendem THF über 85%.

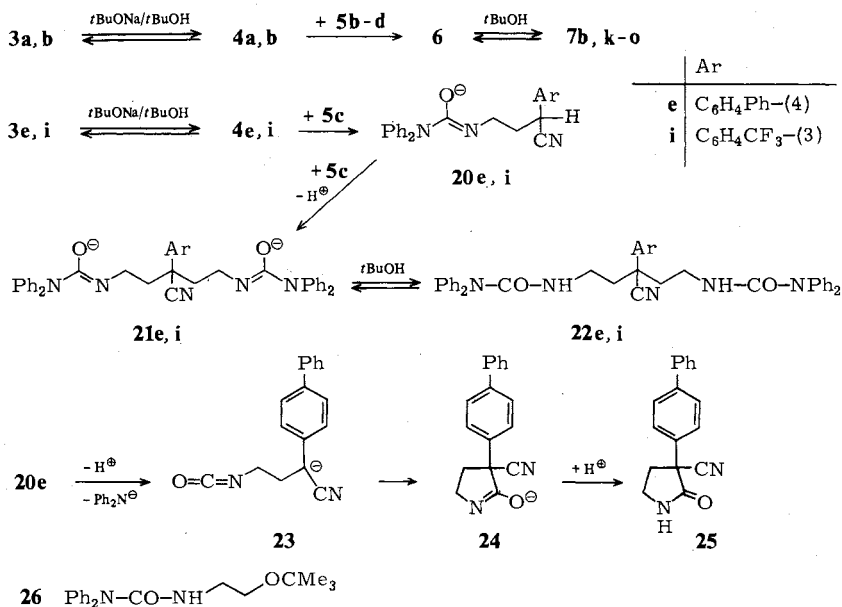
Das Ausmaß einer zweiten Amidoethylierung bei den Nitrilen **3d** – **i** zeigt als Trend ein Ansteigen mit der Acidität der Nitrile. Die Zunahme der Bis- auf Kosten der Mono-Amidoethylierung bei erhöhter Reaktionstemperatur (Vers. 8 und 10) steht in Einklang mit dem Bericht<sup>19)</sup>, daß bei –78 °C die glatte und ausschließliche Mono-Alkylierung von Crotonaldehyd-cyclohexylimin gelingt, während bei Raumtemperatur eine beträchtliche Di-Alkylierung die Ausbeute an Monoalkylierungsprodukt beeinträchtigt.

Voraussetzung der zweiten Amidoethylierung ist die CH-Deprotonierung von **6** (R<sup>1</sup> = H), welche intermolekular durch **4** oder intramolekular durch die Amid-Anion-Funktion von **6** erfolgen kann.

## B) Verlangsamung der Cyclisierungsreaktion

Für die Bildung der cyclisierten Produkte (**10**, **16**) ist sicher von entscheidender Bedeutung der intramolekulare Angriff der anionischen Amidfunktion auf den Nitrilkohlenstoff. Wenn es daher gelingt, die Anionen **6** bzw. **14** in situ unmittelbar nach ihrer Bildung weitgehend zu protonieren, sollte die Cyclisierung praktisch verhindert werden.

Wie die Versuche 18–24 der Tab. 2 zeigen, werden tatsächlich diese drei Nitrile in einer Lösung von Natrium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol durch die Acylaziridine **5b–d** glatt amidoethyliert unter Ausbleiben der in THF nachfolgenden Cyclisierung. Damit bewährt sich diese Variante zur Herstellung von  $\gamma$ -Amidobutyronitrilen gerade in den Fällen, in denen unter aprotischen Bedingungen solche Produkte wegen zu schneller Cyclisierung nicht isoliert werden konnten. Die Produkte wurden durch einfache Kristallisation aus Tetrachlormethan isoliert. Bei chromatographischer Aufarbeitung wäre also mit höheren Ausbeuten zu rechnen. Die schon in THF bei **3i** gefundene Bis-Amidoethylierung dominiert auch unter diesen Versuchsbedingungen. Es wurde kein Monosubstitutionsprodukt **7i** isoliert; doch läßt die Art der Aufarbeitung nicht eine verlässliche Aussage über eine ausschließliche Bis-Amidoethylierung zu.



Tab. 2. Amidoethylierung der Natriumverbindungen einfacher Nitrile in 200 ml *tert*-Butylalkohol bei Raumtemperatur

Nr.	3	mmol NaH	5	Zeit	Produkte
18	20 <b>3b</b>	20	20 <b>5b</b>	1 d	60% <b>7b</b>
19	20 <b>3a</b>	20	20 <b>5b</b>	1 d	51% <b>7k</b>
20	20 <b>3b</b>	20	20 <b>5c</b>	4 d	52% <b>7l</b>
21	20 <b>3a</b>	20	20 <b>5c</b>	1 d	68% <b>7m</b>
22	20 <b>3b</b>	20	20 <b>5d</b>	7 d	63% <b>7n</b>
23	20 <b>3a</b>	20	20 <b>5d</b>	4 d	74% <b>7o</b>
24	20 <b>3i</b>	20	20 <b>5c</b>	1 d	53% <b>22i</b>
25	20 <b>3e</b>	20	20 <b>5c</b>	11 d	10% <b>22e</b> , 22% <b>25</b> , 13% <b>26</b> <sup>20)</sup> , Ph <sub>2</sub> NH <sup>a)</sup>

a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopisch nachgewiesen.

Die Unterschiede in den Reaktionszeiten der Tab. 2 sind durch die unterschiedlich starke Aktivierung der Acylaziridine bedingt, die in der Reihenfolge **5b** > **5c** > **5d** abnimmt. Wie sich am Beispiel des Benzoylaziridins zeigen läßt, ist es nicht oder nicht nur ein schnellerer Abbruch der Umsetzung (Vers. 2 der Tab. 1: 6 Tage; Vers. 18 der Tab. 2: 1 Tag), der bei den Versuchen der Tab. 2 zur ausschließlichen Isolierung der nicht cyclisierten Amidoethyl-derivate führt. Bricht man eine Amidoethylierung von **4b-Na<sup>+</sup>** mit **5b** in THF schon nach einem Tag ab (Vers. 26, Tab. 3), so erhält man zwar 49% nicht cyclisiertes Amidoethyl-derivat **7b**. Gleichzeitig hat aber die Cyclisierung schon eingesetzt (16% **10b**), obwohl 20% des Benzoylaziridins **5b** noch gar nicht reagiert hatten. *tert*-Butylalkohol beschleunigt also die Amidoethylierung (elektrophile Unterstützung der Ringöffnung durch Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff oder Stickstoff von **5b**) und verlangsamt die Cyclisierung.

Mit 4-Biphenylacetoneitril (**3e**) ist die Grenze einer Amidoethylierung mit **5c** in *tert*-Butylalkohol erreicht (Tab. 2, Vers. 25), sei es wegen zu geringer Acidität von **3e**, sei es wegen der Schwerlöslichkeit von **3e** und seinem Natriumsalz in *tert*-Butylalkohol, die Anlaß zu einer längeren Reaktionsdauer war. Dabei entstand ein komplexes Produktgemisch. Durch Säulenchromatographie wurden **22e**, **25** und **26** isoliert. Die darüber hinaus noch entstandenen Produkte wurden nicht isoliert oder identifiziert. Die Bildung von **22e** ist wie erwartet, und die Bildung des Solvolyseproduktes **26**<sup>20</sup> ist nicht unverständlich bei der geringen Acidität von **3e** und der erwähnten Schwerlöslichkeit. Die Bildung des Cyanpyrrolidons **25** ist dagegen völlig unerwartet und ohne Vorläufer. Sie ist wohl nur auf dem Wege **20e** → **23** → **24** → **25** zu erklären, wobei es für die Eliminierung von Diphenylamin-Anion Präzedenzfälle gibt<sup>17,21,1)</sup>.

Tab. 3. Raumtemperatur-Umsetzungen von **3b** mit **5b** in THF. Abhängigkeit vom Kation

Nr.	<b>3b</b>	mmol Base		<b>5b</b>	ml Solvens	Zeit	Produkte
26	3.3	5	TrNa	3.3	70 THF	1 d	49% <b>7b</b> , 16% <b>10b</b> , 20% <b>5b</b> <sup>a)</sup>
27	5	5	BuLi	5	60 THF	0.9 d	86% <b>7b</b> , etwas <b>5b</b> <sup>b)</sup>
28	3.86	3.86	BuLi	3.86	60 THF	7 d	90% <b>7b</b> , etwas <b>5b</b> <sup>b)</sup>
29	5	5	BuLi	5	50 THF	5 d	
					10 HMPT	3 d	84% <b>7b</b>
30	5	5	BuLi	5	50 THF	3 d	
					10 TMED	3 d	93% <b>7b</b>

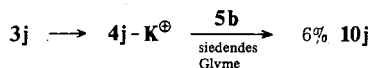
<sup>a)</sup> Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der von Kohlenwasserstoffen befreiten Produktmischung. – <sup>b)</sup> Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Produktmischung.

Die heute unter aprotischen Bedingungen im allgemeinen bevorzugten Deprotonierungsmittel für sehr schwache CH-Säuren sind Butyllithium und Lithium-diisopropylamid. Wir haben einmal Butyllithium als Base bei der Amidoethylierung von Diphenylacetoneitril (**3b**) in THF eingesetzt und erhielten dabei nur das Primärprodukt **7b** (Tab. 3, Ver. 27 und 28).

Mit Lithium als Gegenion existiert kein freies Anion **6**, weshalb der Cyclisierungsschritt **6** → **8** unterbleibt, selbst in Gegenwart von Hexamethylphosphortriamid (HMPT) oder Tetramethylethylen-diamin (TMED) (Vers. 29 und 30).



Umgekehrt ließ sich mit Kalium als Gegenion in siedendem Glycol-dimethylether selbst die Amidoethylierung von **3j** so gestalten, daß 6% **10j** und kein **7j** erhalten wurde.



Wir danken für die Förderung von Teilen dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und durch den *Fonds der Chemischen Industrie*. Der Fa. *Knoll AG*, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalien.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Gerät T 60 der Firma Varian und H-X 90 der Firma Bruker. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 257, 283 und 325. – Schmelzpunktmikroskop nach Kofler. – THF und Glyme wurden über Natrium und Kalium gekocht, bis zugesetztes Benzophenon anhaltende Blaufärbung ergab, und dann abdestilliert. Alle Umsetzungen in THF wurden unter feuchtigkeits- und sauerstoff-freiem Reinststickstoff ausgeführt. Alle Ansätze wurden bis zum Aufarbeiten gerührt, bei Zugabe des *N*-Acylaziridins schnell, sonst gemächlich. – Kieselgel Merck, „grob“ (0.2–0.5 mm) bzw. „fein“ (0.063–0.2 mm).

### *Amidoethylierung der Natriumverbindungen in THF*

*Allgemeine Methode:* 45- oder 50proz. Natrium-Hartparaffin-Dispersion (bei Vers. 1 und 12 Natriumstücke) und die äquivalente Menge Naphthalin (bei Vers. 1 Biphenyl) wurden mit (TrNa) oder ohne (BiphNa oder NphNa) eine äquivalente Menge Triphenylmethan in ca. 120 ml (bei Endvolumina von ca. 200 ml, Tab. 1 und 3; bei kleinerem oder größerem Endvolumen entsprechend angepaßt) THF bis zu 20 h gerührt. Danach wurde die Lösung des Nitrils in ca. 40 ml THF unter Eiskühlung zugetropft, und zwar vollständig bei Vers. 6, 11 und 12 bzw. bis zur Entfärbung der gefärbten (rot bei TrNa, blau bis grün bei BiphNa und NphNa) Basenlösung (Farbumschlag nach braun bis gelb). Unmittelbar danach wurde die Lösung des *N*-Acylaziridins in ca. 40 ml THF ebenfalls bei Eiskühlung zugetropft. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde im Rotationsverdampfer schonend eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser neutral gewaschen und wieder eingedampft. Die weitere Aufarbeitung ist im Einzelfall angegeben.

*Vers. 1 (Tab. 1): 2-[(Ethoxycarbonyl)imino]-3-phenyl-3-(2-pyridyl)pyrrolidin (10a):* Umkristallisieren aus Benzol lieferte 8.36 g (58%) fast reines **10a**. Nach einem zweiten Umkristallisieren verblieben 5.62 g **10a**, die zur Analyse über Kieselgel (grob, 3 cm × 60 cm) chromatographiert wurden. Mit Benzol, Dichlormethan und schließlich Ethylacetat wurden nach einer Vorfraktion 5.41 g (37%) **10a** eluiert. Schmp. 132°C.

$C_{18}H_{19}N_3O_2$  (309.4) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58 Gef. C 69.59 H 6.18 N 13.45

*Solvolyse von 10a: 3,4-Dihydro-4-phenyl-4-(2-pyridyl)-2H-pyrrol-5-amin (19a):* Die Lösung von 1.0 g (3.24 mmol) **10a** in 70 ml 50proz. ethanolischer Kalilauge wurde 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Das Washwasser wurde zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten Dichlormethanlösungen wurden eingedampft und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 0.71 g (92%), Schmp. 152°C (Zers.). – IR (KBr): 3470, 3330, 3260 (alle drei NH) und 1663  $cm^{-1}$  (C=N). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.20 - 2.60$  m (3-H

*trans* zu Pyridyl), 2.70–3.24 m (3-H *cis* zu Pyridyl), 3.41–3.72 m (CH<sub>2</sub>-2), 5.76 s (scharf, NH<sub>2</sub>), 7.00–7.88 m (Ph und 3-, 4- und 5-H von Pyridyl), 8.46–8.64 m (Pyridyl-6-H).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (237.3) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71 Gef. C 76.03 H 6.28 N 17.60

*Vers. 2 (Tab. 1): 2-(Benzoylimino)-3,3-diphenylpyrrolidin (10b)*: Nach mehrmaligem Ausschüteln des Rückstandes mit viel Petrolether hinterblieben 5.36 g (83 %) **10b**. Schmp. 169 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.22 Gef. C 81.11 H 5.99 N 8.20

*Vers. 3 (Tab. 1)*: Wie *Vers. 2*; Ausb. 5.78 g (93 %) **10b**.

*Vers. 4 (Tab. 1): 4-(Benzoylamino)-2-ethyl-2-phenylbutyronitril (7c)*: Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 80 cm). Eluieren mit Dichlormethan lieferte nach einer Vorfraktion (Kohlenwasserstoffe) 3.70 g (71 %) **7c** als hellgelbes Öl, das nach 10 Tagen völlig durchkristallisierte. Schmp. 85–86 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.89 N 9.58 Gef. C 78.33 H 6.83 N 9.27

*Vers. 5 (Tab. 1)*: Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 80 cm). Eluieren mit Dichlormethan lieferte nacheinander die Kohlenwasserstoffe, 1.30 g (25 %) **10c** und 2.95 g (57 %) **7c**, das erst über Nacht kristallisierte. Zum Schluß wurden mit Dichlormethan/Ethylacetat (5:1) 0.54 g (14 %) **13** eluiert.

*2-(Benzoylimino)-3-ethyl-3-phenylpyrrolidin (10c)*: Schmp. 102–103 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.89 N 9.58 Gef. C 78.16 H 6.82 N 9.35

*N-[2-(Benzoylamino)ethyl]-N-(3-cyan-3-phenylpentyl)benzamid (13)*: Schmp. 136–137 °C (aus CCl<sub>4</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83 t (*J* = 7 Hz, Me), 1.60–2.50 m (CH<sub>2</sub> von Et, N–C–CH<sub>2</sub>–C), 3.00–3.93 m (N–CH<sub>2</sub>–C–C), 3.66 mc (fast s) (N–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–N), 7.1–7.5 m mit Singulett bei 7.30 (Ph–C–CN, *m,p*-H der beiden Benzoylreste), 7.60–8.00 m (*o*-H der beiden Benzoylreste); das NH-Signal ist offenbar unter den Aromatensignalen versteckt.

C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (439.7) Ber. C 76.51 H 6.65 N 9.56 Gef. C 76.31 H 6.62 N 9.27

*Vers. 6 (Tab. 1)*: Chromatographie über Kieselgel (fein, 3 cm × 60 cm). Mit Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe und 0.35 g (9 %) **17**<sup>17</sup> eluiert, anschließend mit Dichlormethan/Ethylacetat (3:1) nacheinander 1.51 g (54 %) **7d** und 0.41 g (19 %) **15d**.

*4-(Benzoylamino)-2-(3-methylphenyl)butyronitril (7d)*: Öl.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (278.5) Ber. C 77.64 H 6.52 N 10.06 Gef. C 77.21 H 6.54 N 9.52

*N,N'-[3-Cyan-3-(3-methylphenyl)-1,5-pentandiy]bisbenzamid (15d)*: Schmp. 178 °C.

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (425.5) Ber. C 76.21 H 6.39 N 9.87 Gef. C 76.12 H 6.55 N 9.88

*Vers. 7 (Tab. 1)*: Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 70 cm). Mit Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe und 3.42 g (53 %) **7e** eluiert, dann mit Dichlormethan/Ethylacetat (4:1) 0.72 g hellbraunes Öl, das nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan 0.56 (12 %) **16e** ergab.

*4-(Benzoylamino)-2-(4-biphenyl)butyronitril (7e)*: Schmp. 150–151 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 80.87 H 5.89 N 7.97

*3-[2-(Benzoylamino)ethyl]-2-(benzoylimino)-3-biphenylpyrrolidin (16e)*: Schmp. 84–85 °C.

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (487.6) Ber. C 78.82 H 5.83 N 8.61 Gef. C 78.57 H 5.87 N 8.41

*Vers. 8 (Tab. 1)*: Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 70 cm). Eluieren mit sehr viel Dichlormethan lieferte nacheinander die Kohlenwasserstoffe, 2.54 g (45 %) **10e** und 1.70 g (42 %) **16e**.

2-(Benzoylimino)-3-(4-biphenyl)pyrrolidin (**10e**): Schmp. 146 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.22 Gef. C 80.95 H 5.78 N 8.01

Vers. 9 (Tab. 1): Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 80 cm). Mit sehr viel Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe, 0.39 g (8 %) **10f**, 2.95 g (62 %) **7f**, 0.19 g (5 %) **16f** und 0.40 g (11 %) **15f** eluiert. Die vier Produkte kristallisierten innerhalb eines Tages durch.

4-(Benzoylamino)-2-phenylbutyronitril (**7f**): Schmp. 64 – 65 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.12 N 10.60 Gef. C 76.95 H 6.03 N 10.32

2-(Benzoylamino)-3-phenylpyrrolidin (**10f**): Schmp. 120 – 121 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.12 N 10.60 Gef. C 77.05 H 6.02 N 10.57

N,N'-(3-Cyan-3-phenyl-1,5-pentadiyl)bisbenzamid (**15f**): Schmp. 174 °C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (411.5) Ber. C 75.89 H 6.12 N 10.21 Gef. C 75.96 H 6.13 N 10.26

3-[2-(Benzoylamino)ethyl]-2-(benzoylimino)-3-phenylpyrrolidin (**16f**): Schmp. 133 – 134 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (411.5) Ber. C 75.89 H 6.12 N 10.21 Gef. C 75.72 H 6.10 N 10.30

Vers. 10 (Tab. 1): Aufarbeitung wie in Vers. 9, doch wurden nach 1.88 g (43 %) **10f** und 1.20 g (33 %) **16f** mit Dichlormethan/Ethylacetat (1 : 1) zum Schluß noch 0.29 g (10 %) **18a**<sup>13</sup> eluiert.

Vers. 11 (Tab. 1): Der Rückstand wurde durch Schütteln mit Petrolether gewaschen und dann über Kieselgel (fein, 3 cm × 60 cm) chromatographiert. Mit Dichlormethan wurden nacheinander die restlichen Kohlenwasserstoffe und 0.68 g (18 %) **17**<sup>17</sup> eluiert, dann mit Dichlormethan/Ethylacetat (3 : 1) nacheinander 1.12 g (37 %) **7g** und 0.72 g (29 %) **15g**.

4-(Benzoylamino)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)butyronitril (**7g**): Schmp. 107 °C.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (354.4) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.90 Gef. C 67.82 H 6.00 N 7.94

N,N'-(3-Cyan-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,5-pentadiyl)bisbenzamid (**15g**): Schmp. 173 °C.

C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (501.6) Ber. C 69.44 H 6.22 N 8.37 Gef. C 69.16 H 6.12 N 8.49

Vers. 12 (Tab. 1): Chromatographie über Kieselgel (fein, 3 cm × 60 cm). Nach Eluieren der Kohlenwasserstoffe mit Dichlormethan wurden mit Dichlormethan/Ethylacetat (3 : 1) nacheinander 1.19 g (67 %) **7g** und 0.21 g (17 %) **15g** eluiert.

Vers. 13 (Tab. 1): Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 60 cm). Mit Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe und 2.12 g (39 %) **10h** eluiert, danach mit Dichlormethan/Ethylacetat (5 : 1) 1.17 g (29 %) **16h**.

2-(Benzoylimino)-3-(3-chlorphenyl)pyrrolidin (**10h**): Schmp. 110 – 111 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O (298.8) Ber. C 68.34 H 5.06 N 9.38 Gef. C 68.47 H 5.07 N 9.55

3-[2-(Benzoylamino)ethyl]-2-(benzoylimino)-3-(3-chlorphenyl)pyrrolidin (**16h**): Schmp. 151 bis 152 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (445.9) Ber. C 70.03 H 5.42 N 9.42 Gef. C 69.89 H 5.45 N 9.24

Vers. 14 (Tab. 1): Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 80 cm). Mit sehr viel Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe, 0.85 g (14 %) **10i** und 2.33 g (53 %) **16i** eluiert. **16i** kristallisierte sehr langsam.

2-(Benzoylimino)-3-[3-(trifluormethyl)phenyl]pyrrolidin (**10i**): Schmp. 105 °C (aus CCl<sub>4</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O (332.3) Ber. C 65.05 H 4.55 N 8.43 Gef. C 64.93 H 4.74 N 8.18

3-[2-(Benzoylamino)ethyl]-2-(benzoylimino)-3-[3-(trifluormethyl)phenyl]pyrrolidin (**16i**): Schmp. 95 – 97 °C.

$C_{27}H_{24}F_3N_3O_2$  (479.5) Ber. C 67.63 H 5.04 N 8.76 Gef. C 67.36 H 5.27 N 8.88

*Vers. 15 (Tab. 1):* Chromatographie über Kieselgel (grob, 4 cm × 30 cm). Mit Dichlormethan wurden die Kohlenwasserstoffe eluiert und danach mit Methanol alle Produkte ohne Fraktionierung. Die Methanol-Fraktion wurde eingedampft und erneut über Kieselgel (fein, 4 cm × 70 cm) chromatographiert. Mit viel Dichlormethan wurden nacheinander 1.45 g (29%) **10i** und 0.90 g eines braunen Öls eluiert, danach mit Dichlormethan/Ethylacetat (5:1) 0.91 g (25%) **16i**. Das braune Öl wurde auf vier präparativen Schichtchromatographieplatten mit Benzol/Ethylacetat (5:2) zweimal entwickelt. Die ausgekratzten Substanzzonen wurden mit Aceton im Soxhlet-Apparat extrahiert. Eindampfen des Extraktes lieferte 0.74 g (15%) **7i**.

4-(Benzoylamino)-2-[3-(trifluormethyl)phenyl]butyronitril (**7i**): Öl.

$C_{18}H_{15}F_3N_2O$  (332.3) Ber. C 65.05 H 4.55 N 8.43 Gef. C 64.83 H 4.61 N 8.23

*Hydrolyse von 10i:* Die Lösung von 200 mg (0.60 mmol) **10i** in 3 ml  $[D_5]$ Pyridin wurde mit 3 Tropfen Wasser versetzt. Nach 8 Tagen bei 60 °C wurde eingedampft und der Rückstand über Kieselgel (fein, 1 cm × 6 cm) chromatographiert. Mit Dichlormethan wurden nacheinander 59 mg (85%) Benzamid und 150 mg (80%) **18b** eluiert.

3-[3-(Trifluormethyl)phenyl]-2-pyrrolidinon (**18b**): Schmp. 64 – 65 °C. – IR (KBr): 3220 (NH) und 1690  $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.00 – 2.90 m ( $CH_2$ -4), 3.30 – 3.63 m (fast dd, „J“ = 8 und 5.6 Hz;  $NCH_2$ ), 3.72 t ( $J$  = 7.4 Hz; 3-H), 7.20 s breit (NH), 7.53 mc (Aryl).

$C_{11}H_{10}F_3NO$  (229.2) Ber. C 57.64 H 4.40 N 6.11 Gef. C 57.58 H 4.28 N 6.21

*Vers. 16 (Tab. 1):* Chromatographie über Kieselgel (fein, 4 cm × 70 cm). Mit viel Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe und 1.62 g (42%) **7j** eluiert, das über Nacht kristallisierte, Schmp. 61 – 62 °C.

4-(Benzoylamino)-2,2-dimethylbutyronitril (**7j**)

$C_{13}H_{16}N_2O$  (216.3) Ber. C 72.19 H 7.48 N 12.95 Gef. C 72.15 H 7.46 N 12.80

*Vers. 17 (Tab. 1):* Analog *Vers. 16*. Ausb. 2.04 g (52%) **7j**.

*Amidoethylierung der Natriumverbindungen in tert-Butylalkohol*

*Allgemeine Methode:* In *tert*-Butylalkohol wurden nacheinander die Natriumhydrid-Dispersion (50proz. in Weißöl), das Nitril **3** und das *N*-Acylaziridin **5** gelöst. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde im Rotationsverdampfer bei 50 °C Badtemp. ohne Kühlung eingedampft. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser neutral gewaschen und wieder eingedampft. Die weitere Aufarbeitung ist im Einzelfall angegeben.

*Vers. 18 (Tab. 2):* 4-(Benzoylamino)-2,2-diphenylbutyronitril (**7b**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 4.08 g (60%) **7b**, Schmp. 105 – 106 °C.

$C_{23}H_{20}N_2O$  (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.22 Gef. C 80.97 H 5.81 N 8.13

*Vers. 19 (Tab. 2):* 4-(Benzoylamino)-2-phenyl-2-(2-pyridyl)butyronitril (**7k**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 3.45 g (51%), Schmp. 118 °C.

$C_{22}H_{19}N_3O$  (341.4) Ber. C 77.39 H 5.61 N 12.31 Gef. C 77.31 H 5.67 N 12.27

*Vers. 20 (Tab. 2):* 4-(3,3-Diphenylureido)-2,2-diphenylbutyronitril (**7l**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 4.47 g (52%), Schmp. 215 °C.

$C_{29}H_{25}N_3O$  (431.5) Ber. C 80.72 H 5.84 N 9.74 Gef. C 80.48 H 5.63 N 10.02

Vers. 21 (Tab. 2): 4-(3,3-Diphenylureido)-2-phenyl-2-(2-pyridyl)butyronitril (**7m**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 5.92 g (68%), Schmp. 223°C.

$C_{28}H_{25}N_4O$  (433.5) Ber. C 77.58 H 5.81 N 12.92 Gef. C 77.76 H 5.59 N 13.09

Vers. 22 (Tab. 2): 4-(3,3-Diethylureido)-2,2-diphenylbutyronitril (**7n**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 4.20 g (63%), Schmp. 117°C.

$C_{21}H_{25}N_3O$  (335.5) Ber. C 75.19 H 7.51 N 12.56 Gef. C 75.49 H 7.47 N 12.36

Vers. 23 (Tab. 2): 4-(3,3-Diethylureido)-2-phenyl-2-(2-pyridyl)butyronitril (**7o**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 4.97 g (74%), Schmp. 112°C.

$C_{20}H_{24}N_4O$  (336.4) Ber. C 71.40 H 7.19 N 16.65 Gef. C 71.27 H 7.22 N 16.35

Vers. 24 (Tab. 2): *N,N'*-[3-Cyan-3-[3-(trifluormethyl)phenyl]-1,5-pentandiy]bis(*N,N'*-diphenylharnstoff) (**22i**): Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan Ausb. 3.51 g (53%), Schmp. 221°C.

$C_{39}H_{34}F_3N_5O_2$  (661.7) Ber. C 70.79 H 5.18 N 10.58 Gef. C 70.57 H 5.14 N 10.36

Vers. 25 (Tab. 2): Das Nitril und sein Natriumsalz lösten sich nur zu einem kleinen Teil in der angegebenen Menge *tert*-Butylalkohol; die Reaktionsmischung blieb bis zum Schluß stark gerührt. – Nach der allgemeinen Aufarbeitung wurde der Rückstand über Kieselgel (fein, 4 cm × 60 cm) chromatographiert. Mit sehr viel Dichlormethan wurden nacheinander die Kohlenwasserstoffe mit etwas Diphenylamin (identifiziert durch Dünnschichtchromatographie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum), 0.76 g (13%) **26<sup>20</sup>**, 0.65 g (10%) **22e** und 1.14 g (22%) **25** eluiert.

*N,N'*-[3-(4-Biphenyl)-3-cyan-1,5-pentandiy]bis(*N,N'*-diphenylharnstoff) (**22e**): Schmp. 186 bis 187°C (aus CCl<sub>4</sub>).

$C_{44}H_{39}N_5O_2$  (669.8) Ber. C 78.89 H 5.87 N 10.45 Gef. C 78.67 H 5.61 N 10.24

3-(4-Biphenyl)-2-oxo-3-pyrrolidincarbonitril (**25**): Schmp. 213°C (aus Dichlormethan). – IR (KBr): 3200 (NH), 2245 (CN) und 1702 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.53–3.35 m (CH<sub>2</sub>-4), 3.36–3.80 m (NCH<sub>2</sub>), 6.52 s breit (NH), 7.30–7.74 m (Aryl).

$C_{17}H_{14}N_2O$  (262.3) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68 Gef. C 77.59 H 5.34 N 10.45

#### Einfluß des Kations auf die Cyclisierungsreaktion

Vers. 26 (Tab. 3): Umsetzung und Aufarbeitung entsprechend der „Allgemeinen Methode“ bei der „Amidoethylierung der Natriumverbindungen in THF“. Im Rückstand wurde **5b** mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und DC nachgewiesen. Die quantitative Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ergab dabei 110–120 mg (ca. 20%) **5b**. Zur weiteren Aufarbeitung wurde der Rückstand mit Petrolether ausgewaschen und dann aus Tetrachlormethan umkristallisiert. Das Kristallisat (Schmp. 97–99°C; 0.79 g entsprechend 65%) bestand laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse aus 0.60 g (49%) **7b** und 0.19 g (16%) **10b**.

Vers. 27 (Tab. 3): Eine Lösung von **3b** in 60 ml THF wurde bei –78°C mit 3.9 ml (5 mmol) Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) versetzt. Nach 20 min ließ man auf Raumtemp. aufwärmen und tropfte die Lösung von **5b** in 10 ml THF unter Rühren hinzu. Zur Aufarbeitung wurde eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und dann über Kieselgel (fein, 3 cm × 20 cm) chromatographiert. Mit Dichlormethan wurden nach einer geringen Vorfraktion 1.47 g (86%) **7b** eluiert. Schmp. 106°C.

$C_{23}H_{20}N_2O$  (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.22 Gef. C 80.81 H 6.06 N 8.04

Vers. 28 (Tab. 3): Umsetzung und Aufarbeitung analog Vers. 27. Chromatographie über Kieselgel (fein, 3 cm × 20 cm). Mit Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) wurden nach einer geringen Vorfraktion 1.21 g (90%) **7b** eluiert.

Vers. 29 (Tab. 3): Umsetzung analog Vers. 27. Nach 5 d wurde der Reaktionslösung 10 ml HMPT zugesetzt, und nach weiteren 3 d wurde aufgearbeitet durch Verdampfen des THF, Aufnehmen in Dichlormethan und etwa zehnmalsiges Auswaschen der Dichlormethanolösung mit Wasser (zur Entfernung von HMPT). Eindampfen der Dichlormethanolösung und Umkristallisieren aus Tetrachlormethan ergab 1.43 g (84%) **7b**.

Vers. 30 (Tab. 3): Umsetzung und Aufarbeitung analog Vers. 29.

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (δ, 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, J in Hz) der γ-Amidobutyronitrile **7b–o**, **15d, f, g** und **22e, i**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —NH <sup>a)</sup> CO—Y			
<b>7b</b>	7.20–7.53 m <sup>b)</sup>	7.20–7.53 m <sup>b)</sup>	2.51–2.90 m (t)	3.40–3.88 m (q)	6.50 t J ≈ 6	7.20–7.53 m <sup>b)</sup> 7.57–7.80 m (o-H)
<b>7c</b>	1.80–2.50 m <sup>c)</sup> 0.90 t J = 7.0	7.23–7.50 m <sup>b)</sup>	1.80–2.50 m <sup>c)</sup>	3.26–3.70 m (q)	6.42 s	7.23–7.50 m <sup>b)</sup> 7.50–7.76 m (o-H)
<b>7d</b>	3.88 t J = 7.5	2.32 s (Me) 7.13 s	2.00–2.42 m (q)	3.40–3.75 m (q)	6.87 t J ≈ 6	7.32–7.50 m 7.63–7.87 m (o-H)
<b>7e</b>	3.96 t J = 7.4	7.23–7.70 m <sup>b)</sup>	2.03–2.46 m (q)	3.37–3.80 m (q)	6.73 t J ≈ 6	7.23–7.70 m <sup>b)</sup> 7.70–7.86 m (o-H)
<b>7f</b>	3.90 t J = 7.4	7.32 s	2.00–2.42 m (q)	3.37–3.73 m (q)	7.15 s	7.18–7.52 m 7.61–7.88 m (o-H)
<b>7g</b>	ca. 3.91	3.83 s (OMe) 6.58 s	1.96–2.46 m (q)	3.36–3.8 m (q)	6.88 t J ≈ 6	7.32–7.53 m 7.63–7.88 m (o-H)
<b>7i</b>	4.02 t J = 7.8	7.27–7.66 m <sup>b)</sup>	2.00–2.43 m (q)	3.37–3.83 m (q)	7.20 t J ≈ 6	7.27–7.66 m <sup>b)</sup> 7.66–7.93 m (o-H)
<b>7j</b>	1.33 s	1.33 s	1.66–2.05 m	3.38–3.81 m	7.25 s	7.28–7.52 m 7.68–7.91 m (o-H)
<b>7k</b>	7.10–7.87 m <sup>b)</sup>	7.10–7.87 m <sup>b)</sup> 8.57–8.77 m (6-H)	2.70–3.13 m	3.47–3.90 m (q)	6.72 t J ≈ 6	7.10–7.87 m <sup>b)</sup>
<b>7l</b>	7.13–7.60 m	7.13–7.60 m	2.51–2.90 m	3.17–3.63 m	4.75 t J ≈ 7	7.32 s
<b>7m</b>	7.05–7.72 m	7.05–7.72 m 8.50–8.67 m <sup>d)</sup>	2.65–3.05 m	3.22–3.65 m (q)	4.87 t J ≈ 7	7.30 s
<b>7n</b>	7.23–7.60 m	7.23–7.60 m	2.53–2.87 m	≈ 3.2–3.63 m (q)	4.62 t J ≈ 6	1.08 t 3.18 q J = 7.0
<b>7o</b>	7.07–7.77 m	7.07–7.77 m 8.57–8.77 m <sup>d)</sup>	2.67–3.07 m	≈ 3.2–3.65 m (q)	4.67 t J ≈ 7	1.08 t 3.17 q J = 7.0
<b>15d</b>		2.30 s (Me) 7.30–7.84 m <sup>b)</sup>	2.22–2.55 m (t)	3.26–3.74 m (q)	6.33 t J = 6	7.30–7.84 m <sup>b)</sup>
<b>15f<sup>e)</sup></b>		7.32–7.76 m <sup>b)</sup>	2.27–2.55 m (t)	3.34–3.67 m (q)	6.14 t J = 6	7.32–7.76 m <sup>b)</sup>
<b>15g</b>		3.80 s (4-OMe) 3.87 s (3,5-OMe) 6.73 s	2.13–2.57 m (t)	3.33–3.73 m (q)	6.47 t J = 6	7.20–7.53 m 7.53–7.8 m (o-H)
<b>22e</b>		7.15–7.75 m	2.08–2.47 m (t)	3.05–3.48 m (q)	4.58 t J = 6	7.28 s
<b>22i</b>		7.47–7.80 m	2.07–2.47 m (t)	2.97–3.43 m (q)	4.63 t J = 6	7.30 s

<sup>a)</sup> Alle NH-Signale sind breit. — <sup>b)</sup> Aryl- und Benzoylmultiplett fallen zusammen. — <sup>c)</sup> Multipletts von (Me)CH<sub>2</sub> und N–C–CH<sub>2</sub> überlappen. — <sup>d)</sup> 6-H von Pyridyl. — <sup>e)</sup> 90 MHz.

Tab. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ , 60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $J$  in Hz) der (Acylimino)pyrrolidine **10** und **16**<sup>a)</sup>

	Y	NH <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>
<b>10a</b>	1.33 t 4.17 q $J = 7.2$	9.86 s	3.33 – 3.81 m <sup>e)</sup>	2.10 – 2.72 m (1H) 3.33 – 3.81 m (1H) <sup>e)</sup> 2.57 – 2.93 m (t)	7.31 mc (4-H) 7.50 mc (3,5-H) 8.57 mc (2-H)	7.33 s breit	
<b>10b</b>	7.13 – 7.60 m 8.10 – 8.37 m (o-H)	10.63 s	3.43 – 3.78 m (t)	2.57 – 2.93 m (t)	7.13 – 7.60 m	7.13 – 7.60	
<b>10c</b>	7.06 – 7.67 m <sup>d)</sup> 8.20 – 8.47 m (o-H)	10.40 s	3.30 – 3.62 m	1.80 – 2.60 m <sup>e)</sup>	7.06 – 7.67 m <sup>d)</sup>	0.85 t, $J = 7.0$ 1.80 – 2.60 m <sup>e)</sup>	
<b>10e</b>	7.23 – 7.77 m <sup>d)</sup> 8.10 – 8.37 m (o-H)	10.36 s	3.50 – 3.38 m (dd) ${}^{\text{m}}J^{\text{c}} = 6.6/7.4$	1.83 – 2.77 m	7.23 – 7.77 m <sup>d)</sup>	4.12 dd $J = 7.4/8.8$	
<b>10f</b>	7.18 – 7.48 m 8.05 – 8.33 m (o-H)	10.28 s	3.42 – 3.75 m (dd) ${}^{\text{m}}J^{\text{c}} = 6.4/7.2$	1.75 – 2.68 m	7.32 s	4.03 dd $J = 7.3/9.0$	
<b>10h</b>	7.10 – 7.50 m <sup>d)</sup> 8.02 – 8.27 m (o-H)	9.93 s	3.57 – 3.88 m (dd) ${}^{\text{m}}J^{\text{c}} = 6.0/7.6$	1.85 – 2.87 m	7.10 – 7.50 m <sup>d)</sup>	4.08 t $J = 8.2$	
<b>10i</b>	7.20 – 7.73 m <sup>d)</sup> 8.00 – 8.27 m (o-H)	10.47 s	3.62 – 3.92 m (dd) ${}^{\text{m}}J^{\text{c}} = 6.0/7.6$	1.77 – 2.83 m	7.20 – 7.73 m <sup>d)</sup>	4.17 t $J = 8.6$	
<b>10j</b>	7.15 – 7.49 m 8.11 – 8.31 m (o-H)	10.1 s <sup>d)</sup>	3.56 mc (t)	1.19 mc (t)	1.17 s	1.17 s	
<b>16e<sup>g)</sup></b>	6.94 – 7.83 m <sup>d,h)</sup> 8.15 – 8.33 m (o-H)	10.63 s	3.37 – 3.85 m <sup>h)</sup>	2.31 – 2.68 m <sup>h)</sup>	6.94 – 7.83 m <sup>d)</sup>	2.31 – 2.68 m <sup>h)</sup> ; 3.37 – 3.85 m <sup>h)</sup> 5.89 s <sup>b)</sup> (NH); 6.94 – 7.83 m <sup>d,h)</sup>	
<b>16f<sup>g)</sup></b>	6.96 – 7.59 m <sup>d,h)</sup> 8.11 – 8.30 m (o-H)	10.61 s	3.30 – 3.87 m <sup>h)</sup>	2.28 – 2.65 m <sup>h)</sup>	6.96 – 7.59 m <sup>h)</sup>	2.28 – 2.65 m <sup>h)</sup> ; 3.30 – 3.87 m <sup>h)</sup> 6.31 s <sup>b)</sup> (NH); 6.96 – 7.59 m <sup>d,h)</sup> 7.72 – 7.91 m (o-H)	
<b>16h<sup>g)</sup></b>	6.92 – 7.75 m <sup>d,h)</sup> 8.04 – 8.25 m (o-H)	10.50 s	3.28 – 3.83 m <sup>h)</sup>	2.25 – 2.58 m <sup>h)</sup>	6.92, 7.75 m <sup>h)</sup>	2.25 – 2.58 m <sup>h)</sup> ; 3.28 – 3.83 m <sup>h)</sup> 4.82 s <sup>b)</sup> (NH); 6.92 – 7.75 m <sup>h)</sup>	
<b>16i</b>	7.06 – 8.03 m <sup>d,h)</sup> 8.10 – 8.37 m (o-H)	10.57 s	3.23 – 3.73 m <sup>h)</sup>	2.17 – 2.67 m <sup>h)</sup>	7.06 – 8.03 m <sup>h)</sup>	2.17 – 2.67 m <sup>h)</sup> ; 3.23 – 3.73 m <sup>h)</sup> 6.53 s <sup>b)</sup> (NH); 7.06 – 8.03 m <sup>h)</sup>	

a) Zuordnung von **16e**, **f**, **h**, **i** mittels allgemeiner Formel **10**,  $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOPh}$ . – b) Alle NH-Signale sind verbreitert. – c) Ein 4-H-Multiplett (cis zum Pyridylrest) und das  $\text{CH}_2$ -5-Multiplett fallen zusammen. – d) *m,p*-Benzoyl-Multiplett und  $\text{R}^2$ -Multiplett fallen zusammen. – e) Diastereotopes  $\text{CH}_2$ -Multiplett von Et und  $\text{CH}_2$ -4 fallen zusammen. – f) Sehr breit. – g) 90 MHz. – h) Paarweises Zusammenfallen der Multipletts von C –  $\text{CH}_2$  – C,  $\text{NCH}_2$ , COPh von Seitenkette und von (Benzoylimino)pyrrolidin-Ring. Die *o*-Benzoylsignale ( $\delta > 8$ ) der Benzoyliminogruppe sind davon ausgenommen. Die *o*-Benzoylsignale der Seitenkette sind nur bei **10f** deutlich abgesetzt zu erkennen.

Tab. 6. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) der  $\gamma$ -Amidobutyronitrile **7**, **13**, **15** und **22**<sup>a)</sup>

	NH <sup>b)</sup>	CN	Amid I	Amid II
<b>7b</b>	3320	2240	1640	1545
<b>7c</b>	3340	2240	1640	1535
<b>7d</b>	3335	2245	1640	1530
<b>7e</b>	3260	2242	1632	1545
<b>7f</b>	3340	2240	1630	1545
<b>7g</b>	3330	2240	1638	1540
<b>7i</b>	3330	2242	1640	1538
<b>7j</b>	3310	2240	1635	1540
<b>7k</b>	3240	2240	1630	1550
<b>7l</b>	3340	2245	1660	1512
<b>7m</b>	3330	2242	1659	1510
<b>7n</b>	3315	2240	1620	1540
<b>7o</b>	3320	2240	1620	1545
<b>13</b>	3370, 3290	2240	1655 sh, 1620	1545
<b>15d</b>	3300	2240	1635	1545
<b>15f</b>	3300	2240	1635	1540
<b>15g</b>	3290	2245	1630	1548
<b>22e</b>	3440, 3320	2240	1655	1508
<b>22i</b>	3440 sh, 3320	2240	1655	1512

<sup>a)</sup> sh = Schulter. – <sup>b)</sup> Die Bande bei  $3070 \text{ cm}^{-1}$  liegt bei allen Verbindungen gleich und ist deshalb fortgelassen worden.

Tab. 7. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) der Acyliminopyrrolidine **10** und **16**<sup>a)</sup>

	NH <sup>b)</sup>	Amid I	=N–C=O	Amidin I	Amidin II	Amid II
<b>10a</b>	3360		1648, 1621 <sup>w</sup>	1595		
<b>10b</b>	3330, 3280 sh		1622	1591	1571	
<b>10c</b>	3360, 3320 sh		1619	1588	1560	
<b>10e</b>	3315		1611	1586	1560	
<b>10f</b>	3290		1608	1581	1561 <sup>c)</sup>	
<b>10h</b>	3290		1610	1587	1561	
<b>10i</b>	3290		1611	1585	1560	
<b>10j</b>	3200		1612	1587	1564	
<b>16e</b>	3280 <sup>d)</sup>	1635	1612	1582	1560	1540
<b>16f</b>	3320, 3255 sh	1635	1611	1585	1560	1540
<b>16h</b>	3320 <sup>d)</sup>	1632	1614	1580	1563	1540 sh
<b>16i</b>	3380 sh, 3280 3180 sh	1640	1612	1580	1555	1540 sh

<sup>a)</sup> w = schwach, sh = Schulter. – <sup>b)</sup> Die Bande bei  $3070 \text{ cm}^{-1}$  liegt bei allen Verbindungen gleich und ist deshalb fortgelassen worden. – <sup>c)</sup> Bande nimmt bei partieller Deuterierung mit  $\text{D}_2\text{O}$  ab. – <sup>d)</sup> Breit.

*Herstellung von 10j:* 2.56 g (20 mmol) Naphthalin und 0.78 g (20 mmol) Kalium wurden in 100 ml über Kalium und Natrium getrocknetem Glyme unter sauerstoff-freiem und feuchtigkeits-freiem Stickstoff über Nacht gerührt. Dann wurden nacheinander die Lösungen von **3j** und **5b** in jeweils 50 ml Glyme hinzugegossen. Nach 48 h Sieden unter Rückfluß wurde unter Stickstoff-



begasung abgekühlt und mit Eisessig neutralisiert. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde über Kieselgel (fein, 4 cm × 50 cm) chromatographiert. Mit Toluol und dann mit Dichlormethan wurden einige Vorfraktionen eluiert und dann mit Ethylacetat eine Fraktion, die **10j** enthielt. Diese Fraktion wurde erneut über Kieselgel (fein, 3 cm × 40 cm) chromatographiert. Mit Dichlormethan/Ethylacetat (5:1) wurden als erste Fraktion 122 mg (6%) **10j** eluiert. Schmp. 73–79°C (aus Benzol/Cyclohexan).

$C_{13}H_{16}N_2O$  (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.01 H 7.43 N 12.92

- 1) 29. Mitteil.: *H. Stamm, G. Gerster und T. Baumann*, Chem. Ber. **116**, 2936 (1983).
- 2) *H. Stamm und G. Führling*, Tetrahedron Lett. **1970**, 1937.
- 3) *J. Budny und H. Stamm*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **314**, 779 (1981).
- 4) *H. Stamm, L. Schneider und J. Budny*, Chem. Ber. **109**, 2005 (1976).
- 5) *H. Stamm und J. Budny*, J. Chem. Res. (S) **1979**, 368, (M) **1979**, 4501.
- 6) *H. Stamm und V. Gailius*, Chem. Ber. **114**, 3599 (1981).
- 7) *H. Stamm, P. Assithianakis, B. Buchholz und R. Weiß*, Tetrahedron Lett. **48**, 5021 (1982).
- 8) *H. Stamm*, Angew. Chem. **77**, 546 (1965).
- 9) *W. Klötzer*, Monatsh. Chem. **101**, 1841 (1970).
- 10) *H. Stamm*, Tetrahedron Lett. **1971**, 1205.
- 11) Man vgl. *W. Klötzer, R. Franzmair und H. Bretschneider*, Monatsh. Chem. **101**, 1263 (1970), sowie *H. Bretschneider, H. Deutscher, W. Klötzer und M. Sander*, ebenda **89**, 303 (1958), und die in beiden Arbeiten zitierte Literatur, ferner *W. Klötzer und B. Schmidt*, ebenda **102**, 180 (1971).
- 12) *W. Klötzer, B. Schmidt, R. Franzmair und G. Bader*, Monatsh. Chem. **102**, 627 (1971).
- 13) *H. Stamm, A. Woderer und W. Wiesert*, Chem. Ber. **114**, 32 (1981).
- 14) Radikalanionen können durch Elektron-Transfer Arylacetonitrile in Cyanid-Ion und benzylartige Radikale spalten: *S. Bank und P. Thomas*, Tetrahedron Lett. **1973**, 305.
- 15) Man vgl. etwa Lit.<sup>12)</sup>
- 16) *L. M. Jackman und T. Jen*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1811 (1975).
- 17) *H. Stamm und W. Wiesert*, Chem. Ber. **111**, 502 (1978).
- 18) Man vgl. z.B. *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische Chemie, S. 616, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- 19) *G. R. Kieczkowski, R. H. Schlessinger und R. B. Sulsky*, Tetrahedron Lett. **1976**, 597.
- 20) *H. Stamm und L. Schneider*, Chem. Ber. **107**, 2870 (1974).
- 21) *H. Stamm und W. Wiesert*, Chem. Ber. **111**, 2665 (1978).

[392/83]