

166. Die Struktur des Adduktes aus 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin und 3-Methyl-2,4-diphenyl-1,3-oxazolium-5-olat

Vorläufige Mitteilung¹⁾²⁾

von Josef Lukáč, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Zum Andenken an unseren verehrten Lehrer Prof. Dr. Dr. h.c. Hans Schmid

(4. V. 77)

Structure of the adduct from 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine and 3-methyl-2,4-diphenyl-1,3-oxazolium-5-olate

Summary

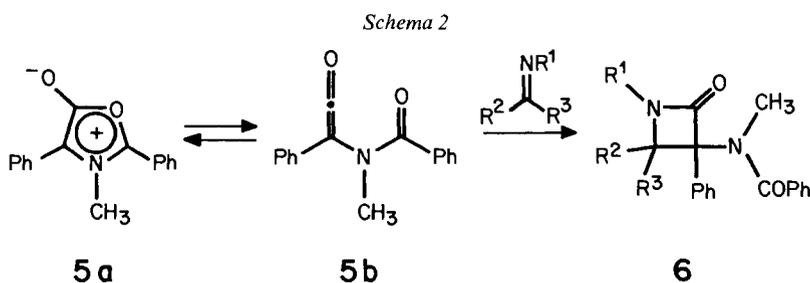
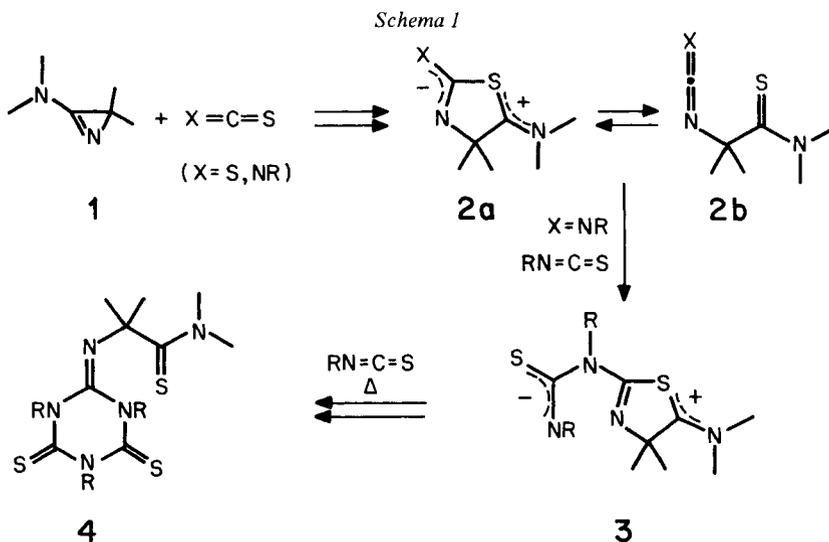
3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (**1**) reacts with 3-methyl-2,4-diphenyl-1,3-oxazolium-5-olate (**5a**) to give a 1:1 adduct (**7**) in a 88% yield. Its crystal structure has been determined by X-ray analysis (direct methods) and refined with 1056 structure amplitudes to $R=0,032$. The crystal system is monoclinic, space group $P2_1/c$, with unit cell dimensions $a=10,663$, $b=9,828$, $c=18,592$ Å, and $\beta=90,63^\circ$. It is obvious that 4-dimethylamino-5,5-dimethyl-2-[α -(*N*-methylbenzamido)benzyliden]- Δ^3 -1,3-oxazoline (**7**) arises from an addition of **1** to the valence-polaromeric ketene form **5b** of the mesoionic oxazolone **5a** (Scheme 3).

3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) [1] reagiert schon bei Raumtemperatur leicht mit Heterokumulenen. So werden mit Schwefelkohlenstoff [2], Tosyl- [3], Benzoyl- [3] [4] und sterisch gehinderten Alkylisothiocyanaten [3] (vgl. auch [5]) 1:1-Addukte gebildet, die als Valenzpolaromere (vgl. dazu [2]) in der dipolaren cyclischen (**2a**) oder der offenkettigen Heterokumulenenform (**2b**) vorliegen können (Schema 1). Die Reaktionen von **1** mit Methyl-, Äthyl- und Benzylisothiocyanat [3] [6] führen bei Raumtemperatur zu den dipolaren (1:2)-Addukten **3** und bei höherer Temperatur zu (1:3)-Addukten des Typs **4** (Schema 1).

Es war nun von Interesse, ob sich das Aminoazirin **1** als Abfänger für Heterokumulene eignet, die als valenzpolaromere Form im Gleichgewicht mit mesoionischen Verbindungen stehen. Als ersten Vertreter solcher mesoionischer Verbindungen vom Typ A (vgl. dazu [7]) wählten wir das 3-Methyl-2,4-diphenyl-1,3-oxazolium-5-olat (**5a**, ein «Münchnon»). Das zu **5a** valenzpolaromere offenkettige Keten **5b** konnte bisher spektroskopisch nicht nachgewiesen werden; es lässt sich jedoch z. B. mit Azomethinen und Carbodiimiden unter Bildung von (1:1)-

1) Eine vollständige Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

2) Teil der geplanten Dissertation von J. L.



Addukten des Typs **6** (Schema 2) abfangen [8]. Bei diesen Additionsreaktionen handelt es sich formal um regio-spezifische [2+2]-Cycloadditionen der (C=N)-Bindung an die (C=C)-Bindung des Ketens **5b**.

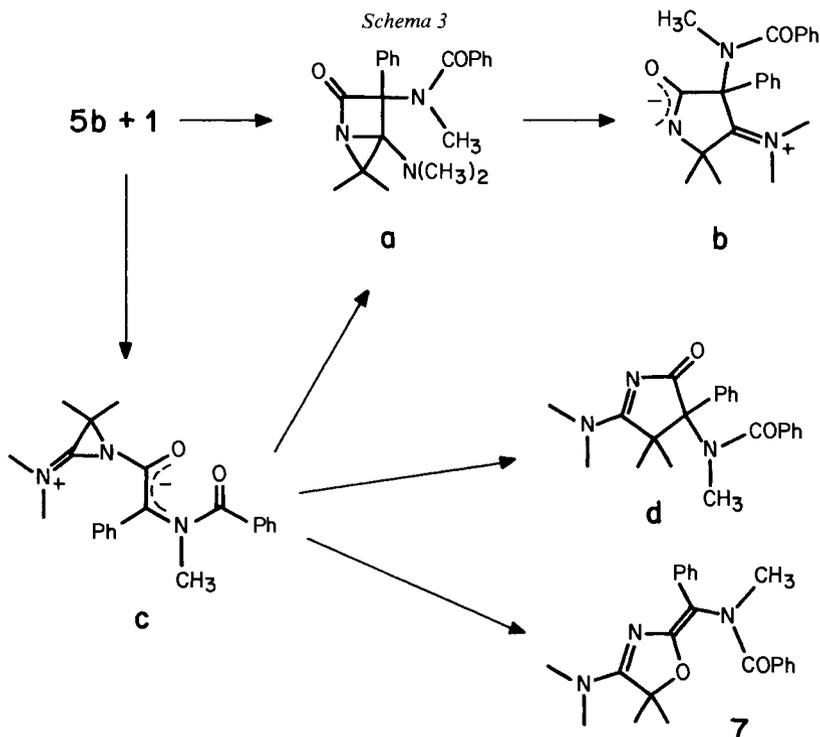
Bei der Umsetzung des Münchnons **5a** mit dem Aminoazirin **1** in Acetonitril bei Raumtemperatur wurden nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Acetonitril in 88% Ausbeute farblose Kristalle vom Smp. 208–210° erhalten. Im Massenspektrum³⁾ weist das Addukt den Molekularionepik (M^+)⁴⁾ bei m/e 363 ($C_{22}H_{25}N_3O_2$) auf; neben dem Basispek bei m/e 258 ($C_{15}H_{20}N_3O$) sind intensive Pike bei m/e 348 ($M^+ - CH_3$), 141 ($C_7H_{13}N_2O$), 118 (C_8H_8N) und 105 (C_7H_5O) zu erkennen. Das IR.-Spektrum ($CHCl_3$) zeigt intensive Banden bei 1628, 1604 und 1583 cm^{-1} . Das ¹H-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$)⁵⁾ weist neben den zwei m für die 10 aromatischen Protonen bei 7,95–7,65 (2H) und 7,65–6,9 ppm (8H) vier s bei 3,19 (CH_3N), 3,04 ($(CH_3)_2N$), 1,54 und 1,19 ppm ($(CH_3)_2C$) auf. In Hexadeuterio-

³⁾ Alle intensiven Pike wurden hochaufgelöst.

⁴⁾ Das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht ($CHCl_3$) beträgt 384.

⁵⁾ ¹H-NMR.-Spektrum bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); s = Singulett, m = Multipllett.

dimethylsulfoxid absorbieren alle drei *N*-Methylgruppen zusammen als *s* bei 3,07 während die *C*-Methylgruppen bei 1,55 bzw. 1,30 ppm erscheinen. Das UV.-Spektrum (CH₃CN) des (1:1)-Adduktes weist ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 333,5 nm ($\epsilon = 23\,900$) mit einer Schulter bei 310 nm (18200) und ein kurzwelliges bei 232 nm (21500) auf. Aufgrund dieser spektralen Daten konnte für das (1:1)-Addukt die zwitterionische Struktur **b** (Schema 3), deren Bildung in Analogie zu derjenigen der Addukte vom Typ **2a** (Schema 1) formuliert werden könnte (vgl. [2-6]), ausgeschlossen werden. Die spektroskopischen Eigenschaften liessen jedoch keinen eindeutigen Entscheid zwischen den Alternativformeln **d** und **7** zu. Die Struktur des 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-2-[*a*-(*N*-methylbenzamido)-benzyliden]- Δ^3 -1,3-oxazolins (**7**) wurde deshalb durch eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung gesichert⁶).



Kristalldaten. C₂₂H₂₅N₃O₂, Formelgewicht 363,46; Kristallsystem monoklin, Gittertyp primitiv, Raumgruppe *P*₂₁/*c*; Zellkonstanten (Å und Grad, Standardabweichungen in Klammer): *a* = 10,663 (0,003), *b* = 9,828 (0,004), *c* = 18,592 (0,003), β = 90,63 (0,02); berechnete Dichte: 1,24 g/cm³; die Elementarzelle von 1948,19 Å³ (1,01 Å³) enthält 4 Molekeln; Kristalle farblos.

Diffraktometerdaten. Die zur Strukturbestimmung notwendigen Beugungsintensitäten (1056) wurden mit einem *Syntex-P*₂₁-Vierkreisautodiffraktometer (ω -Scan) gemessen. Messbereich 0-35° (2 θ), 22°, Strahlung Molybdän *K_α*.

⁶) Diese Verbindung konnte in verdankenswerter Weise am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Würzburg (BRD) bei Prof. Dr. *M. Wieber* auf einem *Syntex-P*₂₁-Autodiffraktometer vermessen und die Resultate mit einem *Syntex-X*TL-Strukturrechner ausgewertet werden.

Bestimmung der Struktur. Anzahl gemessener Reflexe 1471, davon 17 Standard-Reflexe. Mit 1230 zur Raumgruppe gehörenden Reflexen wurde gerechnet; Anzahl als beobachtet angenommene Reflexe 1056 (85,9%). Ein Reflex wurde als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser war als das 1,96fache der Standardabweichung. Die Phasenbestimmung wurde mit Hilfe einer direkten Methode und Tangensformelverfeinerung durchgeführt. Es wurde das Computer-Programm MULTAN verwendet [9]. Der Satz mit der besten Wahrscheinlichkeit führte über eine *Fourier*-Berechnung zur Struktur. Die Optimierung der Atomparameter wurde mit «full matrix least squares» durchgeführt. Nach 7 Cyclen betrug der R-Wert 0,032.

Alle Atomparameter, mit Ausnahme derjenigen der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Die berechneten Parameter der Wasserstoffatome wurden in den letzten 4 Cyclen der «kleinste-Quadrat»-Verfeinerung als variable Grössen mitgeführt. Sie konnten in einer Differenz-*Fourier*-Berechnung ohne weiteres identifiziert werden.

*Resultate*⁷⁾. Diese sind in den Tabellen 1-5 zusammengestellt. Die Struktur des Δ^3 -1,3-Oxazolins **7** ist durch die Koordinaten der Atome in *Tabelle 1* definiert und

Tabelle 1. *Koordinaten der Atome (Standardabweichungen $\times 10000$) und isotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen $\times 100$)*

Atom	X	Y	Z	B
O(1)	0,76790 (24)	0,19966 (27)	0,01431 (17)	a)
C(2)	0,69975 (54)	0,14974 (44)	0,07148 (33)	a)
N(3)	0,57292 (64)	0,16495 (35)	0,06028 (24)	a)
C(4)	0,55789 (54)	0,22430 (46)	-0,00187 (34)	a)
C(5)	0,68178 (45)	0,26211 (47)	-0,03640 (24)	a)
C(6)	0,75907 (48)	0,09350 (45)	0,12761 (34)	a)
N(7)	0,89309 (42)	0,07821 (41)	0,12187 (15)	a)
C(8)	0,93809 (60)	-0,05270 (59)	0,09525 (34)	a)
C(9)	0,97445 (55)	0,18391 (56)	0,11870 (20)	a)
O(10)	1,08133 (32)	0,17023 (29)	0,09622 (15)	a)
C(11)	0,69969 (59)	0,02788 (45)	0,18934 (31)	a)
C(12)	0,77203 (57)	-0,03766 (55)	0,24188 (35)	a)
C(13)	0,71939 (72)	-0,11061 (52)	0,29760 (31)	a)
C(14)	0,59260 (74)	-0,11756 (53)	0,30425 (32)	a)
C(15)	0,51927 (64)	-0,04910 (65)	0,25578 (36)	a)
C(16)	0,57060 (63)	0,02213 (49)	0,19908 (32)	a)
C(17)	0,93358 (40)	0,32134 (54)	0,14449 (32)	a)
C(18)	0,87351 (43)	0,34237 (63)	0,20919 (35)	a)
C(19)	0,85107 (43)	0,47316 (77)	0,23291 (31)	a)
C(20)	0,88452 (48)	0,58393 (66)	0,19207 (39)	a)
C(21)	0,94251 (49)	0,56248 (68)	0,12779 (38)	a)
C(22)	0,96807 (43)	0,43318 (71)	0,10425 (30)	a)
N(23)	0,44491 (51)	0,25184 (34)	-0,02950 (21)	a)
C(24)	0,42197 (71)	0,30929 (79)	-0,10039 (36)	a)
C(25)	0,33361 (60)	0,20348 (74)	0,00834 (37)	a)
C(26)	0,70573 (63)	0,41489 (58)	-0,03353 (42)	a)
C(27)	0,70614 (67)	0,19972 (87)	-0,10961 (30)	a)
H(1)-C(8)	1,02314 (454)	-0,07076 (475)	0,10399 (221)	6,97 (163)
H(2)-C(8)	0,92898 (409)	-0,05891 (472)	0,04049 (265)	8,74 (165)
H(3)-C(8)	0,89067 (377)	-0,12278 (434)	0,11585 (204)	5,15 (144)
H-C(12)	0,85623 (321)	-0,03374 (305)	0,23827 (156)	1,06 (104)
H-C(13)	0,77430 (334)	-0,15808 (337)	0,32852 (183)	2,66 (118)
H-C(14)	0,55500 (349)	-0,16958 (362)	0,34186 (199)	3,21 (128)
H-C(15)	0,43684 (345)	-0,04982 (331)	0,25775 (171)	1,59 (115)
H-C(16)	0,51788 (328)	0,06667 (337)	0,16472 (184)	2,49 (114)

⁷⁾ Weitergehende Angaben zur Kristallstruktur von **7** können bei *J. H. B.* eingeholt werden.

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	B
H-C(18)	0,85365 (324)	0,26627 (405)	0,23943 (186)	3,55 (123)
H-C(19)	0,81087 (281)	0,48469 (307)	0,27969 (184)	2,04 (109)
H-C(20)	0,87059 (327)	0,67360 (417)	0,21162 (197)	3,84 (125)
H-C(21)	0,96814 (314)	0,63350 (395)	0,09798 (186)	3,11 (117)
H-C(22)	1,01183 (277)	0,41346 (321)	0,05904 (175)	1,85 (99)
H(1)-C(24)	0,49450 (445)	0,35834 (448)	-0,12047 (229)	7,14 (175)
H(2)-C(24)	0,35681 (411)	0,36271 (428)	-0,09946 (222)	5,18 (158)
H(3)-C(24)	0,39634 (452)	0,24937 (481)	-0,12493 (264)	7,44 (187)
H(1)-C(25)	0,26845 (538)	0,25648 (588)	0,00099 (289)	9,96 (240)
H(2)-C(25)	0,35015 (473)	0,18472 (503)	0,05620 (302)	8,36 (196)
H(3)-C(25)	0,30421 (543)	0,11515 (636)	-0,01226 (304)	12,85 (241)
H(1)-C(26)	0,79200 (459)	0,43764 (469)	-0,04885 (215)	7,60 (154)
H(2)-C(26)	0,65196 (420)	0,46615 (461)	-0,06213 (231)	6,62 (159)
H(3)-C(26)	0,70031 (455)	0,44355 (541)	0,01632 (284)	8,97 (213)
H(1)-C(27)	0,79034 (392)	0,20912 (391)	-0,11864 (192)	4,35 (132)
H(2)-C(27)	0,66416 (423)	0,24708 (465)	-0,14780 (247)	7,55 (171)
H(3)-C(27)	0,68199 (476)	0,10258 (548)	-0,11225 (265)	9,03 (214)

a) Anisotrope Temperaturfaktoren (Tab. 2).

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen $\times 100$)
 $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
O(1)	2,10 (15)	3,65 (15)	2,62 (15)	0,24 (13)	-0,11 (16)	0,83 (12)
C(2)	1,91 (37)	2,19 (23)	2,31 (33)	0,18 (22)	-0,08 (31)	0,25 (21)
N(3)	2,13 (29)	3,05 (19)	2,22 (24)	0,30 (16)	-0,71 (18)	0,50 (16)
C(4)	1,86 (38)	2,45 (24)	2,98 (32)	0,61 (23)	-1,01 (30)	-0,56 (22)
C(5)	2,27 (28)	3,38 (27)	2,50 (27)	0,14 (22)	-0,06 (23)	0,55 (21)
C(6)	1,42 (36)	2,10 (22)	2,40 (30)	-0,08 (23)	-0,07 (31)	0,21 (21)
N(7)	1,81 (25)	1,86 (24)	3,24 (19)	-0,19 (21)	-0,04 (15)	0,03 (15)
C(8)	2,99 (32)	2,50 (33)	5,20 (36)	0,49 (27)	0,37 (26)	-0,69 (22)
C(9)	2,67 (31)	2,90 (33)	2,41 (22)	-0,17 (32)	0,14 (20)	-0,01 (22)
O(10)	2,26 (16)	4,66 (18)	6,12 (18)	-0,64 (15)	1,71 (14)	-1,32 (14)
C(11)	1,60 (37)	2,13 (22)	2,69 (34)	-0,05 (25)	-0,47 (34)	0,03 (24)
C(12)	2,00 (39)	3,46 (27)	3,36 (34)	-0,20 (29)	0,34 (36)	0,03 (24)
C(13)	3,32 (44)	3,79 (29)	2,95 (34)	0,48 (30)	-0,34 (34)	0,70 (26)
C(14)	3,54 (44)	3,69 (28)	3,12 (34)	-0,57 (30)	0,66 (37)	0,77 (25)
C(15)	1,77 (39)	6,05 (33)	3,85 (36)	-0,24 (33)	-0,19 (38)	0,86 (28)
C(16)	2,54 (46)	4,29 (28)	3,05 (36)	0,08 (26)	-0,29 (33)	1,32 (26)
C(17)	1,81 (22)	2,73 (37)	2,68 (30)	-0,58 (25)	-0,12 (21)	-0,03 (31)
C(18)	3,01 (25)	2,53 (38)	3,53 (35)	-0,25 (24)	0,28 (24)	-0,01 (33)
C(19)	3,20 (26)	4,24 (43)	3,26 (37)	-0,06 (26)	0,50 (24)	-0,49 (36)
C(20)	3,74 (28)	3,07 (42)	4,89 (40)	0,33 (28)	-0,21 (26)	-0,73 (39)
C(21)	4,49 (29)	2,95 (44)	5,10 (41)	-0,62 (28)	0,34 (28)	1,18 (38)
C(22)	3,67 (26)	3,30 (39)	3,41 (33)	-0,43 (26)	0,80 (24)	-0,28 (36)
N(23)	2,81 (27)	3,77 (20)	2,31 (24)	0,23 (19)	-0,43 (24)	0,56 (17)
C(24)	3,93 (39)	6,15 (38)	3,79 (40)	1,37 (36)	-0,98 (32)	0,21 (34)
C(25)	2,26 (32)	5,53 (37)	4,88 (36)	-0,54 (30)	-0,17 (30)	0,42 (29)
C(26)	4,38 (36)	3,90 (38)	6,69 (45)	-0,43 (27)	-0,64 (32)	2,25 (31)
C(27)	3,85 (36)	8,75 (53)	2,80 (34)	1,13 (36)	0,48 (27)	-0,51 (32)

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) (Standardabweichungen $\times 1000$)

Atome	Länge	Atome	Länge	Atome	Länge
O(1)-C(2)	1,384 (7)	C(6)-C(11)	1,446 (8)	C(15)-C(16)	1,383 (9)
O(1)-C(5)	1,446 (5)	N(7)-C(8)	1,461 (7)	C(17)-C(18)	1,385 (8)
C(2)-N(3)	1,374 (7)	N(7)-C(9)	1,335 (7)	C(17)-C(22)	1,382 (8)
C(2)-C(6)	1,334 (8)	C(9)-O(10)	1,226 (7)	C(18)-C(19)	1,381 (10)
N(3)-C(4)	1,303 (7)	C(9)-C(17)	1,500 (8)	C(19)-C(20)	1,377 (10)
C(4)-C(5)	1,521 (8)	C(11)-C(12)	1,395 (8)	C(20)-C(21)	1,368 (10)
C(4)-N(23)	1,332 (8)	C(11)-C(16)	1,391 (9)	C(21)-C(22)	1,372 (9)
C(5)-C(26)	1,524 (7)	C(12)-C(13)	1,384 (9)	C(21)-C(24)	1,452 (8)
C(5)-C(27)	1,518 (8)	C(13)-C(14)	1,361 (11)	N(23)-C(25)	1,466 (8)
C(6)-N(7)	1,442 (7)	C(14)-C(15)	1,364 (9)		

Tabelle 4. Bindungswinkel (Grad) (Standardabweichungen $\times 100$)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)-O(1)-C(5)	108,44 (34)	N(7)-C(9)-C(17)	119,22 (44)
O(1)-C(2)-N(3)	111,66 (43)	O(10)-C(9)-C(17)	118,84 (45)
O(1)-C(2)-C(6)	119,94 (47)	C(6)-C(11)-C(12)	120,72 (50)
N(3)-C(2)-C(6)	128,39 (50)	C(6)-C(11)-C(16)	123,78 (51)
C(2)-N(3)-C(4)	107,12 (44)	C(12)-C(11)-C(16)	115,47 (52)
N(3)-C(4)-C(5)	112,64 (46)	C(11)-C(12)-C(13)	122,52 (56)
N(3)-C(4)-N(23)	122,34 (50)	C(12)-C(13)-C(14)	120,37 (59)
C(5)-C(4)-N(23)	124,98 (48)	C(13)-C(14)-C(15)	118,57 (61)
O(1)-C(5)-C(4)	99,75 (36)	C(14)-C(15)-C(16)	121,62 (61)
O(1)-C(5)-C(26)	106,88 (40)	C(11)-C(16)-C(15)	121,33 (55)
O(1)-C(5)-C(27)	107,43 (41)	C(9)-C(17)-C(18)	123,44 (48)
C(4)-C(5)-C(26)	111,83 (44)	C(9)-C(17)-C(22)	117,60 (47)
C(4)-C(5)-C(27)	115,97 (45)	C(18)-C(17)-C(22)	118,70 (50)
C(26)-C(5)-C(27)	113,53 (47)	C(17)-C(18)-C(19)	119,99 (53)
C(2)-C(6)-N(7)	116,55 (47)	C(18)-C(19)-C(20)	120,88 (57)
C(2)-C(6)-C(11)	126,11 (50)	C(19)-C(20)-C(21)	118,84 (59)
N(7)-C(6)-C(11)	116,67 (44)	C(20)-C(21)-C(22)	120,97 (59)
C(6)-N(7)-C(8)	116,50 (41)	C(17)-C(22)-C(21)	120,59 (54)
C(6)-N(7)-C(9)	123,97 (41)	C(4)-N(23)-C(24)	124,86 (49)
C(8)-N(7)-C(9)	116,58 (42)	C(4)-N(23)-C(25)	118,85 (47)
N(7)-C(9)-O(10)	121,93 (45)	C(24)-N(23)-C(25)	115,64 (49)

Tabelle 5. Atomabstände von Ebenen^{a)} (Å)

Ebene 1 durch O(1), C(2), N(3) und C(6): O(1) 0,002, C(2) - 0,006, N(3) 0,002, C(6) 0,002.
 Übrige Atome: C(4) - 0,001, C(5) - 0,095, N(7) 0,133, C(8) 1,486, C(9) - 0,802, O(10) - 0,537, C(11) 0,092, C(12) 0,206, C(15) - 0,095, C(16) 0,112, C(17) - 2,208, N(23) 0,029, C(24) 0,119, C(25) 0,184, C(26) - 1,472, C(27) 1,049.
 Übrige Atome: C(6) 2,159, N(7) 1,061, C(8) 1,086.

Ebene 2 durch C(9), O(10), C(17), C(18), C(19), C(20), C(21) und C(22): C(9) 0,263, O(10) - 0,429, C(17) 0,203, C(18) 0,045, C(19) - 0,148, C(20) - 0,147, C(21) 0,026, C(22) 0,187.

Ebene 1 zu Ebene 2: 67,65°

^{a)} Es werden nur diejenigen Atome aufgeführt, welche für die Diskussion der Molekelstruktur von Interesse sind.

durch die *Fig. 1-3* wiedergegeben. *Fig. 1* enthält die für den Heterocyclus übliche, für den Rest der Atome willkürlich gewählte Numerierung der Atome. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den *Tabellen 3* bzw. *4* zusammengestellt. Die räumliche Gestalt der Molekel ist aus den Projektionen in *Fig. 2* und *3* ersichtlich. Der Δ^3 -1,3-Oxazolinring ist erwartungsgemäss nahezu planar, wie die Berechnung einer besten Ebene zeigt (*Tabelle 5*, Ebene 1). Die Atome der Dimethylamino-Gruppe an C(4) weichen nur wenig von dieser Ebene ab; die C(4),N(23)-Bindung (1,332 Å) weist erheblichen Doppelbindungscharakter auf. Auch die Bindungen C(2),N(3) und C(6),C(11) sind bedeutend kürzer als normale Einfachbindungen, was für eine starke Delokalisierung der π -Elektronen der Amidingruppierung, der exocyclischen C,C-Doppelbindung und des Benzolrings an C(6) spricht. Wie aus *Fig. 2* erkennbar ist, liegt dieser Benzolring tatsächlich recht gut in der durch den Oxazolinring definierten Ebene (vgl. *Tabelle 5*, Ebene 1). Eine berechnete beste Ebene durch die Benzoylgruppe (*Tabelle 5*, Ebene 2) bildet mit Ebene 1 einen

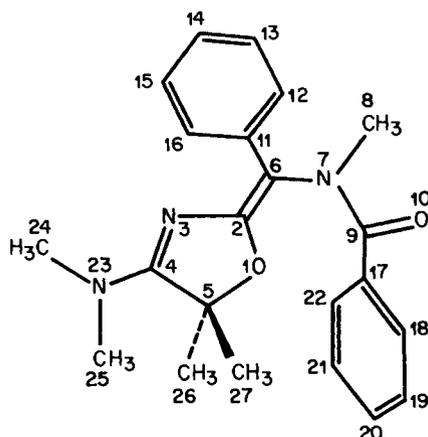


Fig. 1. Struktur von 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-2-[a-(N-methylbenzamido)benzyliden]- Δ^3 -1,3-oxazolin (7) mit Numerierung der Atome

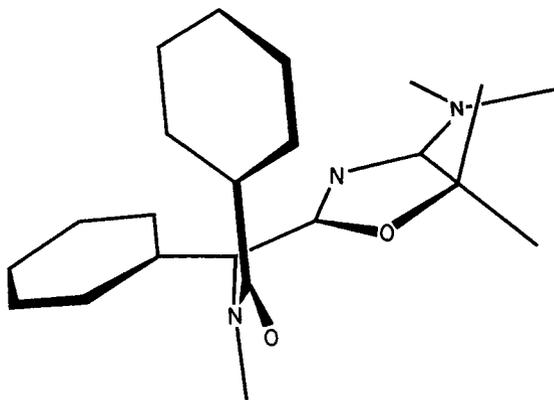


Fig. 2. Projektion der Molekelstruktur von 7

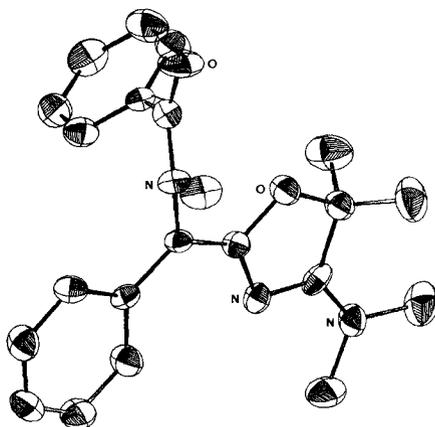


Fig. 3. ORTEP-Darstellung von 7

Winkel von $67,6^\circ$. Die *N*-Methylbenzamidogruppierung ist um die C(6),N(7)-Einfachbindung (1,442 Å) aus der Ebene des Oxazolinrings gedreht (Fig. 2). Damit kommt eine der Methylgruppen an C(5), nämlich H₃C(26), in den abschirmenden Bereich des Benzolringes an C(9) zu liegen, was die Differenz in den chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta = 0,35$ ppm) der beiden H₃C-C(5) im ¹H-NMR.-Spektrum (CDCl₃) zu erklären vermag. Dass die *N*-Methylbenzamidogruppierung nicht ganz planar, sondern sowohl um die C(9),C(17)- als auch um die N(7),C(9)-Bindung verdrillt ist, kommt in der Projektion in Fig. 3 deutlich zum Ausdruck.

Zusammenfassend ergibt sich, dass 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (1) ein sehr guter Abfänger für die in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegende valenzpolaromere Ketenform 5b des «Münchnons» 5a ist. Die Addition erfolgt dabei im gleichen Sinne wie diejenige von 1 an Diphenylketen [5] [10] (vgl. auch [11]).

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Elementaranalysen und Spektren, Herrn H. Rippstein, Scintag Wetzikon (CH), für seine Hilfe an J. H. B. bei der Ermittlung der Röntgen-Kristallstruktur und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.706-0.76) für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Rens & L. Ghosez, *Tetrahedron Letters* 1970, 3765.
- [2] S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer & K. Bernauer, *Helv.* 59, 2566 (1976).
- [3] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, *Chem. Ber.* 110, 820 (1977).
- [4] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link & K. Bernauer, *Helv.* 58, 2222 (1975).
- [5] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3574 (1974).
- [6] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid & W. E. Oberhansli, *Helv.* 59, 2768 (1976).
- [7] W. D. Ollis & C. A. Ramsden, *Adv. in heterocycl. Chemistry* 19, 1 (1976).
- [8] R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer & R. Knorr, *Angew. Chem.* 79, 321 (1967); E. Funke & R. Huisgen, *Chem. Ber.* 104, 3222 (1971).
- [9] G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson, *Acta crystallogr.* A 27, 368 (1971).
- [10] M. Rens, Dissertation Universität Catholique de Louvain 1973.
- [11] U. Schmid, G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner & H. Schmid, in Vorbereitung.