

148. Additionsreaktionen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin an Phenylisocyanat und Diphenylketen

von Gabriele Mukherjee-Müller, Heinz Heimgartner¹⁾ und Hans Schmid†

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. *Edgardo Giovannini* zum 70. Geburtstag gewidmet

(20.IV.79)

Addition Reaction of 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine with Phenylisocyanate and Diphenylketene

Summary

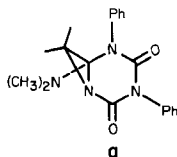
3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (**1a**) reacts with carbon disulfide and isothiocyanates with splitting of the azirine N(1),C(3)-double bond to give dipolar, five-membered heterocyclic 1:1 adducts. In some cases, these products can undergo secondary reactions to yield 1:2 and 1:3 adducts. In this paper it is shown that the reaction of **1a** with phenylisocyanate also takes place by cleavage of the N(1),C(3)-bond, whereas with diphenylketene N(1),C(2)-splitting is observed.

The reaction of **1a** and phenylisocyanate in hexane at room temperature yields the 1:3 adduct **2** in addition to the trimeric isocyanate **3** (*Scheme 1*). A mechanism for the formation of **2** is given in *Scheme 5*. Hydrolysis experiments with the 1:3 adduct **2**, yielding the hydantoins **4-6** and the ureas **7** and **8** (*Schemes 3* and *5*), show that the formation of this adduct *via* the intermediates **d**, **e** and **f** is a reversible reaction.

The aminoazirines **1a** and **1b** undergo an addition reaction with diphenylketene to give the 3-oxazolines **14** (*Scheme 8*), the structure of which has been established by spectral data and oxidative degradation of **14a** to the 3-oxazolin-2-one **15** ($R^1 = R^2 = CH_3$, *Scheme 9*).

Während über Umsetzungen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1a**) mit Isothiocyanaten ausführlich berichtet wurde [1-6], ist über entsprechende Reaktionen von **1a** mit Isocyanaten nur sehr wenig bekannt. Der Grund dafür liegt in dem im Vergleich mit den Isothiocyanaten unbefriedigenden Reaktionsverlauf (vgl. [1]). So wirkt das Aminoazirin **1a** bei der Umsetzung mit Isocyanaten als Katalysator für deren Trimerisierung zu Perhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trionen (Iso-

¹⁾ Korrespondenzautor.

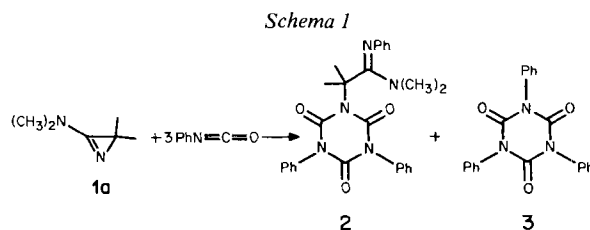


cyanursäureester). Addukte mit **1a** konnten nur im Falle von Phenylisocyanat und *p*-Toluolsulfonylisocyanat isoliert werden, wobei dem Produkt mit Phenylisocyanat die Struktur des 6-Dimethylamino-7,7-dimethyl-3,5-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo-[4.1.0]heptan-2,4-dions (**a**) zugeschrieben wurde [1].

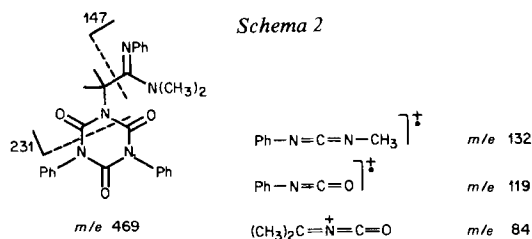
Vor kurzem wurde nun über erfolgreiche Umsetzungen von 2-Alkyl-3-dimethylamino-2-phenyl-2*H*-azirinen (**1b**) mit Isocyanaten berichtet [5]. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Isothiocyanaten, die im allgemeinen unter Spaltung der N(1),C(3)-Doppelbindung des Azirins verlaufen, wurden nur Produkte einer N(1),C(2)-Bindungsspaltung beobachtet. In der Arbeit [5] wird nochmals auf die Sonderstellung der schon früher beschriebenen [1] Reaktion von Phenylisocyanat und **1a**, die unter Erhalt des dreigliedrigen Ringes verlaufen soll, hingewiesen.

Im Rahmen der Untersuchungen von Reaktionen des Aminoazirins **1a** mit Heterokumulenen (vgl. [2] [3] [6] [7]) haben wir schon vor einiger Zeit **1a** auch mit Phenylisocyanat und Diphenylketen umgesetzt. In der vorliegenden Arbeit sollen nun unsere Ergebnisse dieser Reaktionen, die zum Teil von den in [1] publizierten abweichen, mitgeteilt werden.

1. Reaktion von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (1a**) mit Phenylisocyanat.** - Bei der Umsetzung des Aminoazirins **1a** mit Phenylisocyanat in Hexanlösung bei Raumtemperatur bildete sich unabhängig vom Mol-Verhältnis der beiden Reaktionspartner immer dasselbe Produkt **2** (Schema 1). Die besten Ausbeuten wurden erreicht, wenn **1a** und Phenylisocyanat im Mol-Verhältnis von 1:3 eingesetzt wurden. Durch fraktionierte Kristallisation liess sich aus dem Gemisch das als Nebenprodukt gebildete, schwerer lösliche 1,3,5-Triphenyl-perhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion («Triphenylisocyanursäure», **3** [8]) abtrennen. Das Addukt **2** aus **1** und Phenylisocyanat, das in 36% Ausbeute isoliert wurde, weist einen Zersetzungsschmelzpunkt von 122–128° auf und besitzt laut MS., Elementaranalyse und osmotrischer Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel C₂₇H₂₇N₅O₃²).



²) Vermutlich handelt es sich dabei um diejenige Verbindung, der von *Schaumann et al.* [1] die Formel **a** eines (1:2)-Adduktes zugeschrieben wurde. Bicyclische Produkte vom Typ **a** wurden bei der Umsetzung von Diphenylketen mit 3-Phenyl-2*H*-azirinen erhalten [9].



Im IR.-Spektrum weist **2** eine breite, intensive Bande bei 1710 cm^{-1} und eine weitere intensive Bande bei 1620 cm^{-1} auf³⁾. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum⁴⁾ zeigt neben dem Multipllett bei 7,5–6,65 ppm für 15 aromatische Protonen noch zwei Singulette bei 2,55 und 2,00 ppm, die der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - bzw. der $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe zugeordnet werden müssen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁵⁾ erscheinen bei tiefem Feld drei Signale, nämlich bei 166,3, 150,4 und 149,0 ppm. Diese chemischen Verschiebungen stimmen gut mit denjenigen für Amidine (vgl. z.B. [10] [11]) bzw. Harnstoff-Carbonylgruppen überein⁶⁾. Die Phenyl-C-Atome absorbieren im Bereich von 134–120 ppm; das Singulett bei 69,2 und die beiden Quadruplette bei 42,8 und 28,5 ppm sind typisch für $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ (vgl. z.B. [3] [7]).

Aufgrund dieser spektralen Daten und der nachstehend beschriebenen Hydrolyseversuche schreiben wir der Verbindung vom Smp. 122–128° die Struktur des (1:3)-Adduktes **2** zu. Diese Struktur wird gestützt durch das Fragmentierungsverhalten der Verbindung im Massenspektrum. Die charakteristischen Fragment-Ionen sind in *Schema 2* wiedergegeben.

Chromatographie des Adduktes **2** an Kieselgel mit Essigester/Petroläther lieferte unter Abspaltung von Dimethylamin ein Hydrolyseprodukt $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ vom Smp. 141,5–142°, dem die Struktur des 1-(2',4'-Diphenylallophanoyl)-hydantoinderivates **4** zukommt (*Schema 3*).

Im IR.-Spektrum (KBr) von **4** treten im Carbonylbereich Banden bei 1797_w und 1730 cm^{-1} für das Hydantoin skelett (vgl. z.B. [12]) und bei 1710 cm^{-1} für die Harnstoffgruppierungen auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt den Verlust der Dimethylaminogruppe an; neben dem Multipllett für die 15 aromatischen Protonen tritt ein breites Singulett bei 6,76 (HN) und ein weiteres Singulett für die $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe bei 1,82 ppm auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist eine Amid-Carbonylgruppe bei 173,8 ppm und drei (N–CO–N)-Gruppierungen bei 152,1, 151,7 und 151,0 ppm zu erkennen⁷⁾. Die Signale für die $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe erscheinen bei 69,2 (Singulett) und 23,4 ppm (Quadruplett). Im Massenspektrum treten intensive Fragmentionen-Pike bei m/e 323 ($M^+ - \text{PhNCO}$), 204 ($M^+ - 2 (\text{PhNCO})$) und 176 ($204 - \text{CO}$) auf. Der Molekularionen-Pik wird nicht beobachtet; die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 430.

Überraschenderweise wird **2** mit 0,6–6N HCl in wässrigem Dioxan bei Raumtemperatur kaum verändert. Beim längeren Stehen in wässrigem Acetonitril hingegen bildete sich aus **2** ein Gemisch, das mittels Chromatographie an Kieselgel

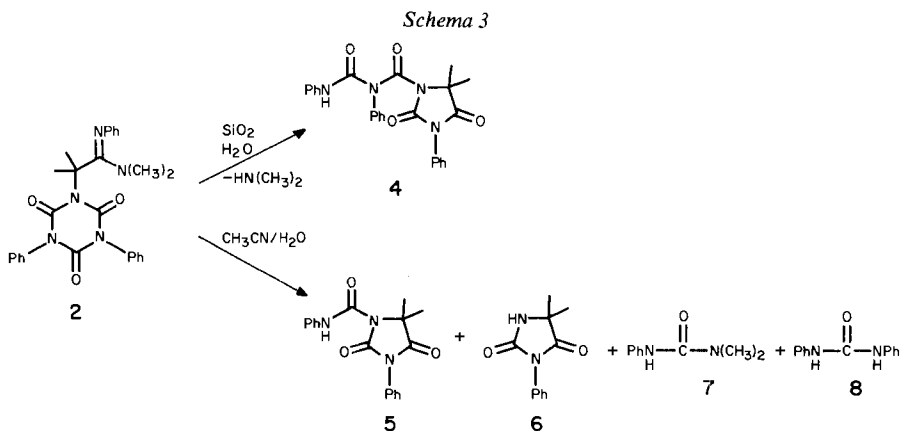
3) Im Perhydrotriazinon-Derivat **3** erscheint die Bande der Carbonylgruppe bei 1710 cm^{-1} (vgl. [8a]).

4) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrale in CDCl_3 ; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); s = Singulett und m = Multipllett.

5) $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrale in CDCl_3 ; Angabe der chemischen Verschiebungen der protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Angabe der Multiplizitäten der Signale im 'off-resonance'-Spektrum; s = Singulett und qa = Quadruplett.

6) In **3** absorbiert das C-Atom der (N–CO–N)-Gruppe bei 148,4 ppm.

7) 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (**6**) zeigt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die folgenden Signale: 176,2 (N–C=O), 155,6 (N–CO–N), 58,5 (C(5)) und 25,0 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(5)$).

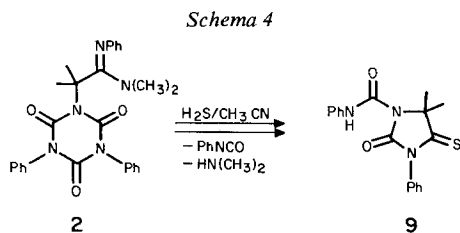


aufgetrennt wurde. Nach Umkristallisation fielen die Hydantoin-5 und 6 in Ausbeuten von 37 bzw. 22%, und die Harnstoffderivate 7 und 8 in Ausbeuten von 56 bzw. 10% an (Schema 3).

Das 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (6) wurde durch direkten Vergleich mit auf unabhängigem Wege synthetisiertem Material [12] identifiziert, die Strukturen der Harnstoff-Derivate 7 [13] [14] und 8 [13] folgen aus Elementaranalysen und spektralen Daten und im Falle von 8 aus dem direkten Vergleich mit authentischem Material. Das Hydantoin-Derivat 5 zeigt im IR.-Spektrum (KBr) NH-Banden bei 3295 und 3270 cm^{-1} und Carbonylbanden bei 1779_w und 1736 cm^{-1} (Hydantoin) sowie bei 1706 cm^{-1} (PhNHCO an N(1)). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die erwarteten Signale auf: 10,2 (HN), 7,7-7,0 ppm (10 arom. H), und bei 1,88 ppm ein Singulett für $(\text{CH}_3)_2\text{C}$. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt bei 174,0 ppm ein Signal für C(4) des Hydantoins, während die beiden (N-CO-N)-Gruppen bei 154,7 und 148,2 ppm erscheinen (vgl. dazu die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 4 und 6). Das quartäre Hydantoin-C(5) absorbiert bei 63,7 und die geminalen CH_3 -Gruppen an C(5) bei 23,3 ppm. Die Struktur 5 wird auch durch das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum gestützt. Charakteristisch sind neben dem Molekularionen-Pik bei m/e 323 die Fragmentionen-Pike bei m/e 204 ($M^+ - \text{PhNCO}$), 176 ($204 - \text{CO}$), 84 ($(\text{CH}_3)_2\text{CNCO}^+$) sowie der Basispek bei m/e 119 (PhNCO^+).

Das Hydantoin 5 und der Harnstoff 7 wurden auch bei der Umkristallisation von 2 aus nicht speziell getrocknetem Acetonitril sowie bei der Chromatographie an Aluminiumoxid mit Pentan/Aceton als Laufmittel gebildet.

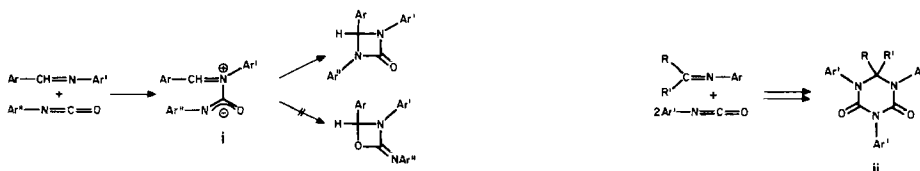
Nach dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung des (1:3)-Adduktes 2 in Acetonitril gefolgt von Chromatographie an Kieselgel mit Essigester/Petroläther wurde in 75% Ausbeute 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1-phenylcarbamoyl-4-thiohydantoin (9, Schema 4) vom Smp. $152,3\text{--}153,8^\circ$ erhalten. Die Konstitution von 9 folgt aus den Elementaranalysen und den spektralen Daten.



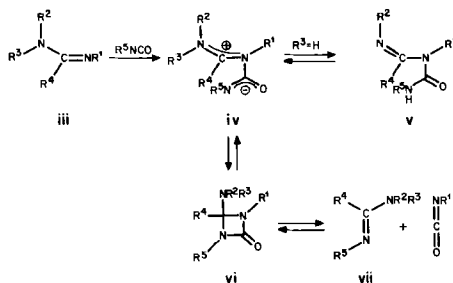
Im IR-Spektrum (KBr) treten im Carbonylbereich zwei Banden bei 1747 und 1713 cm^{-1} für die zwei (N-CO-N)-Gruppen auf. Die Bande bei 1747 cm^{-1} kann dabei der Harnstoffgruppe des fünfgliedrigen Ringes zugeordnet werden, die zweite für Hydantoine typische Bande bei etwa 1780 cm^{-1} (vgl. die Spektren der Hydantoine 4-6 sowie z.B. [12]) fehlt dagegen im Spektrum von **9**. Die bei 1320, 1300 und 1231 cm^{-1} auftretenden, intensiven Banden können der Gruppierung N-C=S zugeordnet werden (vgl. [3]). Das Massenspektrum von **9** zeigt den Molekularionen-Pik (m/e 339) als Basispek. Für die Strukturbestimmung besonders wichtig sind die Fragmentionen-Pike bei m/e 220 ($M^+ - \text{PhNCO}$), 192 ($M^+ - \text{PhNCO} - \text{CO}$), 187 ($M^+ - \text{PhNCO} - \text{SH}$), 135 (PhNCS^+), 119 (PhNCO^+) und 84 ($(\text{CH}_3)_2\text{CNCO}^+$), da sie die in **9** vorliegende Atomfolge bestätigen.

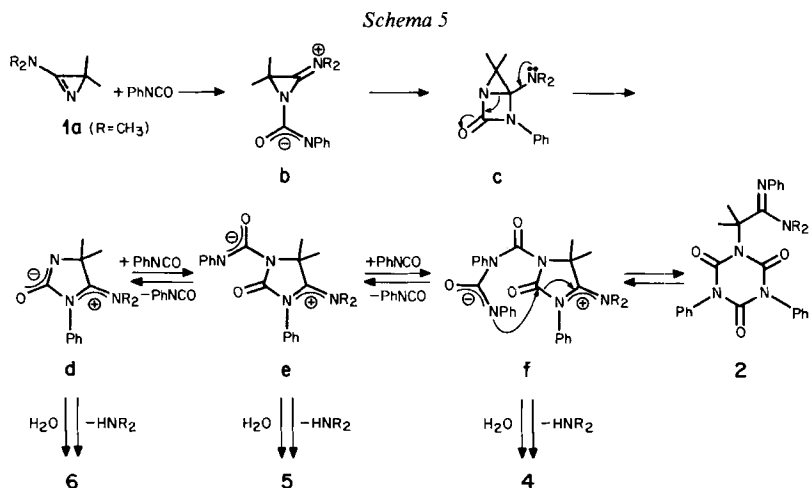
Die Bildung des (1:3)-Adduktes **2** kann wie in *Schema 5* angegeben formuliert werden (vgl. dazu die in [15] zit. Lit.): Das über einen nucleophilen Angriff des Aminoazirins **1a** am Phenylisocyanat gebildete Zwitterion **b** cyclisiert sich zum formalen (2+2)-Addukt **c**⁸, das in Analogie zur Umsetzung mit Phenylisothiocyanat [6] unter Spaltung der zentralen C,N-Bindung das fünfgliedrige Zwitterion

- ⁸) Bei der Umsetzung von elektronreichen Arylmethylenanilinen (Benzaldehyd-anilinen) mit Arylisocyanaten können die formalen (2+2)-Cycloaddukte an die (C=N)-Bindung der Isocyanate, nämlich 1,3-Diazetidinone, isoliert werden [16] (vgl. auch [17]). Die isomeren Oxazetidine, also (2+2)-Addukte an die (C=O)-Bindung der Isocyanate, werden nicht gebildet. Mit Diarylmethylenanilinen (Benzophenon-anilinen) reagieren Arylisocyanate jedoch zu (1:2)-Addukten vom Typ ii, deren Bildung ebenfalls über die dipolaren Primäraddukte vom Typ i, gefolgt von der Addition einer zweiten Molekel Isocyanat erklärt wird [16]. Analoge (1:2)-Addukte wurden z.B.



von *Richter* [18] auch bei der Umsetzung von *N*-substituierten Amidinen mit Arylisocyanaten erhalten (vgl. dazu auch [14] [19] und die in [20] zit. Lit.). Im Falle der Umsetzung von Guanidinen mit Isocyanaten konnten die formalen (2+2)-Addukte ebenfalls isoliert werden [21]; mit den Isothioharnstoffen **iii** ($\text{R}^4 = \text{SCH}_3$) bleibt die Reaktion dagegen auf der Stufe der dipolaren Primäraddukte **iv** stehen [22]. Die Bildung der entsprechenden Carbamoylamidine **v** ist schon früher von *Schwenger & Kolb* beobachtet worden [23]. Das Auftreten von sogenannten «Austauschprodukten» (**vii** und R^1NCO) bei der Umsetzung von Amidinen und Isothioharnstoffen mit Isocyanaten wird über die intermediär gebildeten Diazetidone **vi** erklärt [22] [23].

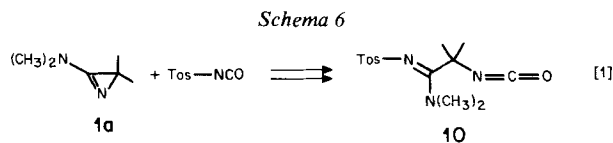




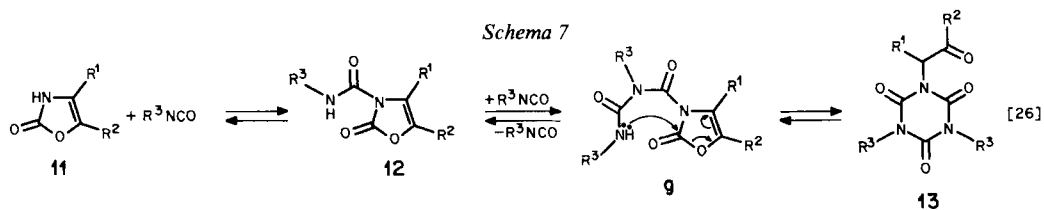
d liefert⁹⁾. Einen Hinweis für das Auftreten der postulierten Zwischenprodukte **b** und **c** liefert die von *Schaumann et al.* [1] beschriebene Umsetzung von **1a** mit Toluolsulfonylisocyanat, bei welcher das Isocyanat **10** (Schema 6), ein sogenanntes «Austauschprodukt» (vgl. Fussnote 8) erhalten wird.

Im Gegensatz zum isolierbaren (1:1)-Addukt von **1a** und Phenylisothiocyanat [6] reagiert das Zwitterion **d** mit zwei weiteren Molekeln Phenylisocyanat *via e* zum dipolaren **f**, welches sich unter Ladungsausgleich in das Triazinderivat **2** umlagert. Die Umlagerung **f** → **2** ist dabei vergleichbar mit derjenigen der (1:3)-Addukte aus **1a** und Alkylisothiocyanaten [3–5] [25].

Von besonderem Interesse ist das Ergebnis der Hydrolysen des (1:3)-Adduktes **2** (Schemata 3 und 5). Bei den dabei isolierten Hydantoinderivaten **4–6** handelt es sich nämlich um die Hydrolyseprodukte der für die Bildung von **2** postulierten, dipolaren Zwischenprodukte **d–f**. Offensichtlich handelt es sich bei der in *Schema 5* formulierten Reaktionssequenz um eine reversible Reaktion. Für den reversiblen Umlagerungsschritt **f** ⇌ **2** sind Parallelen bekannt: So werden z.B. bei der Umsetzung von 4-Oxazolin-2-onen **11** mit Phenylisocyanat in Gegenwart von katalytischen Mengen Kaliumcyanat in Dimethylformamid bei 80° in guten Ausbeuten



⁹⁾ *Schaumann et al.* [24] schlagen für die Bildung des dipolaren (1:1)-Adduktes aus **1a** und Phenylisothiocyanat, das dem Zwischenprodukt **d** (Schema 5) entspricht, eine primäre Addition an die C,S-Bindung des Isothiocyanats vor. Das so gebildete dipolare Thiazolinderivat würde dann in einer vielstufigen Umlagerung das isolierte dipolare Imidazolinderivat liefern. Die entsprechende Umlagerung wurde im Falle des Additionsproduktes aus **1a** und Isopropylisothiocyanat nachgewiesen [24].



Perhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trione vom Typ **13** gebildet (*Schema 7*) [26]. Von den in *Schema 7* formulierten Zwischenprodukten kann das Addukt **12** - welches dem (1:2)-Addukt **e** in *Schema 5* entspricht - isoliert und mit einem zweiten mol Iso-cyanat umgesetzt werden. Das Zwischenprodukt **g** geht dann unter den Reaktionsbedingungen unter nucleophilem Angriff des endständigen N-Atoms an C(2) des Oxazolinons die Umlagerung zum Perhydrotriazin-trion **13** ein. Die Reaktion **11** + 2 R³NCO ⇌ **13** ist in Gegenwart von Kaliumcyanat bei Temperaturen von 200–230° reversibel: Im Falle von **13** (R¹ = R² = R³ = Ph) werden bei der Thermolyse **11** (R¹ = R² = Ph) und Phenylisocyanat in Ausbeuten von 80 bzw. 60% zurück-erhalten [26]¹⁰).

Die Entstehung der bei der Hydrolyse von **2** neben den Hydantoinen **4–6** erhaltenen Harnstoffe **7** und **8** ist aus dem in *Schema 5* formulierten Mechanismus ersichtlich. Beim Reaktionsschritt **f** → **e** abgespaltenes Phenylisocyanat reagiert mit Dimethylamin, das bei der hydrolytischen Spaltung der Iminiumgruppierung von **f**, **e** oder **d** gebildet wird, zu *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff (**7**), während die Bildung von *N,N'*-Diphenylharnstoff (**8**) auf die Reaktion von Anilin (aus der Hydrolyse von Phenylisocyanat) mit Phenylisocyanat zurückzuführen ist.

Die voranstehend beschriebenen Ergebnisse der Umsetzung von 3-Dimethyl-amino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1a**) mit Phenylisocyanat zum (1:3)-Addukt **2** zeigen, dass **1a** wie bei den Reaktionen mit Isothiocyanaten unter Spaltung der N(1), C(3)-Doppelbindung reagiert. Dabei erfolgt die formale (2+2)-Cycloaddition im ersten Schritt (*Schema 5*) erwartungsgemäss an die (C=N)-Bindung des Phenylisocyanats, analog wie im Falle der Reaktion von **1a** mit Phenylisothiocyanat (vgl. dazu Fussnote 9). Im Gegensatz dazu ergibt z. B. die Reaktion von 2-Äthyl-3-dimethylamino-2-phenyl-2*H*-azirin (**1b**) mit Isocyanaten (z. B. PhNCO) zwei Produkte, deren Bildung aus den Primäraddukten vom Typ **b** (*Schema 5*) via Spaltung der ursprünglichen N(1), C(2)-Einfachbindung des Azirins gefolgt vom Ringschluss über das N- bzw. O-Atom des Isocyanats erklärt werden muss [5]. Damit sind die Unterschiede der Reaktionen der Aminoazirine **1a** und **1b** mit Phenylisocyanat und mit Schwefelkohlenstoff [7] [28] völlig analog.

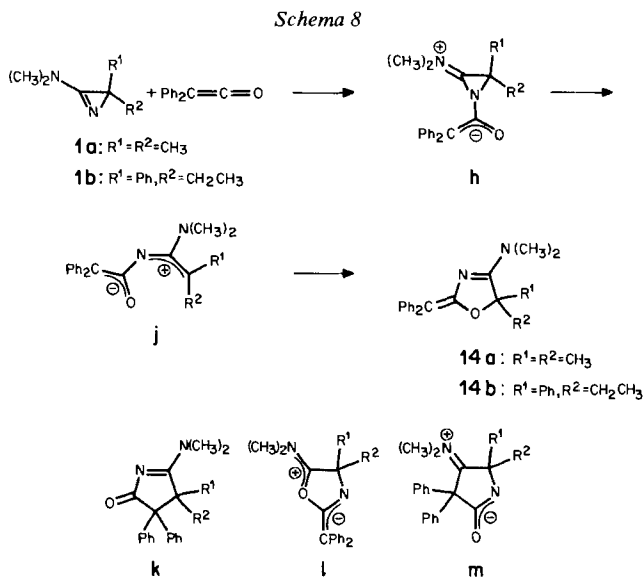
2. Reaktion der 3-Dimethylamino-2*H*-azirine **1a und **1b** mit Diphenylketen.** - Die Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1a**) mit Diphenylketen im Mol-Verhältnis von etwa 1:1 in absolutem Äther lieferte bei -70° und bei Raumtemperatur dasselbe (1:1)-Addukt der Summenformel C₂₀H₂₂N₂O als Hauptprodukt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril weisen die gelben Kristalle

¹⁰ Zur Umlagerung von 1,3,5-Tris(2'-hydroxyalkyl)-perhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trionen in Oxazolidin-2-one vgl. [27].

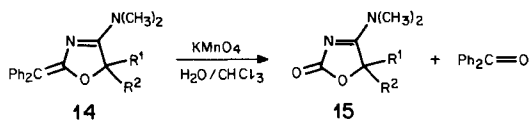
einen Smp. von 215,5–216° auf. Aufgrund der spektralen Daten handelt es sich dabei um das schon früher beschriebene [1] [29] 4-Dimethylamino-2-diphenylmethyliden-5,5-dimethyl-3-oxazolin (**14a**, *Schema 8*). Die alternativen dipolaren Strukturen **l** und **m**, deren Bildung aus dem Primäraddukt **h** *via* Ringöffnung zwischen N(1) und C(3) (von **1a**) erfolgen könnte – in Analogie zu den Reaktionen von **1a** mit Schwefelkohlenstoff, Isothiocyanaten und Phenylisocyanat (vgl. Kap. 1) – sind aufgrund des chemischen Verhaltens des (1:1)-Adduktes auszuschliessen. Die Struktur **k**, die wie **14a** *via* Spaltung der N(1), C(2)-Azirin-Bindung gebildet werden könnte, ist unwahrscheinlich, da im IR.-Spektrum im Bereich der (C=O)- und (C=N)-Schwingungen nur wenig intensive Banden bei 1642 und 1608 cm^{-1} auftreten. Die Carbonylgruppe in mit **k** vergleichbaren 5gliedrigen Acylamidinen absorbieren aber bei etwa 1700 cm^{-1} [30]. Im weitern spricht auch die Übereinstimmung der spektralen Daten mit denjenigen eines durch Röntgen-Kristallstruktur-analyse gesicherten (**1a**/Keten)-Adduktes [31] für die angegebene Struktur.

Das UV.-Spektrum von **14a** weist Absorptionsmaxima bei 332 ($\log \epsilon = 4,39$) und 230 nm (4,17) auf; im Massenspektrum erscheint bei m/e 306 der Molekularionen-Pik als Basispik und intensive, für Diphenylketen charakteristische Fragmentionen-Pike bei m/e 194 (Ph_2CCO^+), 166 und 165. ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren zeigen das Vorliegen von je zwei äquivalenten *N*-Methyl- und *C*-Methylgruppen an, während die beiden Phenylgruppen im ^{13}C -NMR.-Spektrum verschieden sind. Die Absorptionen der C-Atome des 3-Oxazolinringes liegen bei 171,9 (C(4)), 159,1 (C(2)) und 83,6 ppm (C(5)), das Methyliden-C-Atom erscheint bei 98,4 ppm [11]. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe des nicht entkoppelten Spektrums.

Die Verbindung **14a** erwies sich im Gegensatz zu den in [1] gemachten Angaben als recht stabil. Die dort beschriebene milde Hydrolyse konnte von uns nicht reproduziert werden. Unter energischen Hydrolysebedingungen erfolgte ein Abbau des Adduktes zu Diphenylelessigsäure. Als Strukturbeweis geeignet war die



Schema 9



oxydative Spaltung der exocyclischen Doppelbindung von **14a** mit Kaliumpermanganat im Zweiphasensystem [11], wobei neben 72% Benzophenon das 3-Oxazolin-2-on **15** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) in 58% Ausbeute erhalten wurde (Schema 9)¹¹⁾.

Analog zur Reaktion von Diphenylketen mit **1a** verlief die Umsetzung mit 2-Äthyl-3-dimethylamino-2-phenyl-2*H*-azirin (**1b**, Schema 8). Die Ausbeute an **14b**, das in gelben Kristallen vom Smp. 193–194° erhalten wurde, betrug 39%¹¹⁾.

3. Zusammenfassung. – Die in Kap. 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass sich 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1a**) mit Phenylisocyanat unter Spaltung der N(1), C(3)-Azirinbindung (C, N-Doppelbindung) umsetzt. Damit ist die Ringöffnung von **1a** in dieser Reaktion analog wie bei den Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff und Isothiocyanaten. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Umsetzung von Diphenylketen und den valenzpolaromeren Ketenen mesoionischer Heterocyclen [11] mit **1a** die Spaltung des Azirinringes zwischen N(1) und C(2) (C, N-Einfachbindung). Diese beiden Typen der Azirin-Ringöffnung können aufgrund der verschiedenen Nucleophilie der Heteroatome im Iminioaziridin vom Typ **b** (Schema 5) bzw. **h** (Schema 8) erklärt werden (vgl. dazu [11]). Beim Vorliegen von Heteroatomen mit guten nucleophilen Eigenschaften (S, N) erfolgt der Ringschluss zu bicyclischen Verbindungen vom Typ **c** (Schema 5), die unter Abbau der Ringspannung eine Ringöffnung zu dipolaren Heterocyclen des Typs **d** eingehen. Beim Primärprodukt **h** aus **1a** und Diphenylketen (Schema 8) läuft dagegen die Ringöffnung zum 1-Aza-allylkation **j** dem intramolekularen nucleophilen Angriff des O- oder Ph_2C -Atoms den Rang ab. In Übereinstimmung mit diesem Konzept steht auch der Befund, wonach **1a** mit 1,3-Di(*t*-butyl)allen-1,3-dicarbonitril *via* Öffnung der N(1), C(2)-Bindung zu einem 1-Aza-allylkation gefolgt von Ringschluss zwei isomere 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-5-methyliden-1-pyrroline liefert [32]. Eine Ausnahme bildet jedoch *t*-Butylcyanketen, das mit **1a** zu 5-Cyan-*N,N*-2,2,6,6-hexamethyl-3-azahepta-3,4-dienamid reagiert [1]. Als Reaktionsmechanismus für die Entstehung dieses «Austauschproduktes» ist eine formale (2+2)-Cycloaddition an die Keten-Carbonylgruppe zum Zwischenprodukt vom Typ **c** (Schema 5) gefolgt von Cycloreversion unter Spaltung der ursprünglichen Azirin-N(1), C(3)-Bindung (vgl. Fussnote 8) anzunehmen [1].

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Elementaranalysen und Spektren sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. Schaumann, Universität Hamburg, danken wir für die Übersendung von Vorabdrucken der Mitteilungen [24] und [32].

¹¹⁾ Herrn S. Chaloupka sei für die Durchführung dieser Experimente gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [7] [33]. Bestimmung der Smp. auf einem Mettler-FP/5-Gerät; UV.-Spektren in Acetonitril; IR.-Spektren in KBr; ^{13}C -NMR.-Spektren in CDCl_3 ; MS.: hochaufgelöste Pike sind mit * bezeichnet.

1. Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1a) mit Phenylisocyanat. - 1.1. *1-[2'-Dimethylamino-1',1'-dimethyl-2'-phenylimino-äthyl]-3,5-diphenyl-perhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion (2).* Zu 1,12 g (10 mmol) **1a** in 4,5 ml getrocknetem Hexan wurde eine Lösung von 3,57 g (30 mmol) Phenylisocyanat in Hexan getropft und 48 Std. bei RT. gerührt¹²⁾. Danach wurde der ausgefallene Festkörper (3,27 g) abgenutscht und mit Hexan gewaschen. Laut ^1H -NMR. handelt es sich dabei um ein (3:1)-Gemisch von **2** und *1,3,5-Triphenyl-perhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion* (Triphenylisocyanursäure, **3**). Durch fraktionierte Kristallisation aus abs. Acetonitril/Äther wurden die beiden Produkte getrennt und in Ausbeuten von 36% (1,70 g **2**) und 18% (0,64 g **3**) erhalten.

2: Farblose Kristalle vom Smp. 122–128° (Zers.)¹³⁾. - UV.: 260 (sehr br., 3,94). - IR.: 1710 (N–CO–N), 1620, 1592 (Amidin, Phenyl), 1491 (Phenyl), 1423, 1402 (C–N). - IR. (CHCl_3): 1700, 1620, 1594, 1488, 1425, 1410. - ^1H -NMR.: 7,5–6,65 (*m*, 15 arom. H); 2,55 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2,00 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - ^{13}C -NMR.: 166,3 (*s*, N–C=N); 150,4 und 149,0 (2*s*, N–CO–N); 134,0–120,9 (arom. C); 69,2 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 42,8 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 28,5 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - MS.: 469 (M^+ , < 1), 231 ($M^+ - 2(\text{PhNCO})$, 9), 188 (5), 147* ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2$, 45), 132* ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$, 13), 119 (PhNCO^+ , 100), 91 (51), 84 ($(\text{CH}_3)_2\text{CNCO}^+$, 7), 77 (7). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (CHCl_3): Gef. 463.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_3$ (469,54) Ber. C 69,06 H 5,79 N 14,91% Gef. C 69,27 H 5,57 N 15,08%

3: Farblose Kristalle vom Smp. 280° ([8a]: 280°). - IR. (vgl. [8a]): 1710 (N–CO–N), 1596 und 1491 (Phenyl), 1413 (C–N). - ^1H -NMR.: 7,42 (br. *s*, arom. H). - ^{13}C -NMR.: 148,4 (*s*, (N–CO–N)); 133,5 (*s*, quart. arom. C); 129,1 und 128,2 (Intensitätsverhältnis ca. 3:2, 2*d*, arom. C). - MS.: 357 (M^+ , 14), 238 ($M^+ - \text{PhNCO}$, 9), 119 (PhNCO^+ , 100), 91 (35), 77 (10).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (357,36) Ber. C 70,57 H 4,23 N 11,75% Gef. C 70,28 H 4,23 N 11,91%

1.2. *Hydrolyse von 2 zu 1-(2',4'-Diphenylallophanoyl)-5,5-dimethyl-3-phenylhydantoin (4).* Nach präp. DC. von 126,6 mg (0,27 mmol) **2** an Kieselgel mit Essigester/Petroläther 2:1 als Laufmittel wurden 119,4 mg rohes **4** (ca. 100%) isoliert. Nach Umkristallisation aus Acetonitril fielen 68,2 mg (57%) **4** als farblose Nadeln vom Smp. 141,5–142° (Zers.) an¹⁴⁾. - UV.: 244 (4,29), 228 (4,34); min. 238 (4,33). - IR.: 3370, 3340 und 3310 (NH), 1797*w* und 1730 (Hydantoin), 1710 (N–CO–N), 1601 und 1503 (Phenyl), 1539, 1446, 1409, 1340, 1228. - IR. (CHCl_3): 3425 (NH), 1797 und 1734 (Hydantoin), 1710 (N–CO–N), 1601, 1526, 1503, 1446, 1404, 1338. - ^1H -NMR.: 7,6–6,9 (*m*, 15 arom. H); 6,76 (br. *s*, HN, mit D_2O austauschbar); 1,82 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - ^{13}C -NMR.: 173,8 (*s*, C(4)); 152,1, 151,7 und 151,0 (3*s*, 3 N–CO–N); 137,5, 136,8 und 130,7 (3*s*, 3 quart. arom. C); 129,9–120,3 (arom. C); 69,2 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 23,4 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - MS.: 323 ($M^+ - \text{PhNCO}$, 30), 204 ($M^+ - 2(\text{PhNCO})$, 40), 189 (5), 176 (19), 120 (13), 119 (PhNCO^+ , 100), 93 (20), 91 (23), 84 ($(\text{CH}_3)_2\text{CNCO}^+$, 10), 77 (9). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (CHCl_3): Gef. 430.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ (442,47) Ber. C 67,86 H 5,01 N 12,66% Gef. C 67,72 H 5,17 N 12,91%

1.3. *Hydrolyse von 2 zu 1-Phenylcarbamoyl-5,5-dimethyl-3-phenylhydantoin (5) und 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (6).* Eine Lösung von 409 mg (0,88 mmol) **2** in 5 ml Acetonitril/Wasser 4:1 wurde 20 Std. bei RT. gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel mit Essigester/Petroläther 2:1 chromatographiert, wobei vier Produkte anfielen. Umkristallisation

¹²⁾ Bei der Umsetzung von **1a** und Phenylisocyanat im Mol-Verhältnis 1:1 oder 1:2 wurden ebenfalls nur die Produkte **2** und **3** gebildet.

¹³⁾ *Schaumann et al.* [1] erhielten aus **1a** und Phenylisocyanat ein Produkt vom Zers.-Smp. 134–136°. Die in [1] angegebenen Werte für die Elementaranalysen (C,H,N) stimmen gut mit einem (1:3)-Addukt überein.

¹⁴⁾ Die Hydantoine **4–6** sind in wässrigem Acetonitril bei RT. stabil.

aus Acetonitril ergab 105,0 mg (37%) **5**, 38,8 mg (22%) **6**, 80,2 mg (56%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff (**7**) und 18,7 mg (10%) *N,N'*-Diphenylharnstoff (**8**).

5: Farblose Kristalle vom Smp. 144–145°. – UV.: 244,5 (4,28). – IR.: 3295 und 3270 (NH), 1779_w und 1736 (Hydantoin), 1706 (N–CO–N), 1600 und 1504/1498 (Phenyl), 1554, 1449, 1412, 1331, 1239. – IR. (CHCl₃): 3300 und 3270 (NH), 1786 und 1730 (Hydantoin), 1705 (N–CO–N), 1601, 1554, 1504, 1452, 1408, 1326. – ¹H-NMR.: 10,2 (br. s, HN, mit D₂O austauschbar); 7,7–7,0 (*m*, 10 arom. H); 1,88 (*s*, (CH₃)₂C). – ¹³C-NMR.: 174,0 (*s*, C(4)); 154,7 und 148,2 (2*s*, 2 N–CO–N); 136,9 und 130,3 (2*s*, 2 quart. arom. C); 129,2–120,0 (arom. C); 63,7 (*s*, (CH₃)₂C); 23,3 (*qa*, (CH₃)₂C). – MS.: 323 (*M*⁺, 36), 204 (*M*⁺ – PhNCO, 34), 189 (5), 176 (204 – CO, 18), 119 (PhNCO⁺, 100), 93 (23), 91 (23), 84 ((CH₃)₂CNCO⁺, 16), 77 (11). – Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (CHCl₃): Gef. 340.

C₁₈H₁₇N₃O₃ (323,35) Ber. C 66,86 H 5,29 N 12,99% Gef. C 66,83 H 5,01 N 12,73%

6: Farblose Kristalle vom Smp. 168–170° ([12]: 163–165° (Methanol/Wasser)). Die Verbindung wurde durch direkten Vergleich (Misch-Smp., IR., ¹H-NMR. und MS.) mit dem unter 1.5 beschriebenen Material identifiziert.

C₁₁H₁₂N₂O₂ (204,22) Ber. C 64,69 H 5,92 N 13,71% Gef. C 64,66 H 5,72 N 13,82%

7: Farblose Kristalle vom Smp. 128–130° ([13]: 129–130,5°). – IR.: 3350 (NH), 1650 (N–CO–N), 1598 und 1504/1487 (Phenyl), 1531, 1440, 1374, 1309, 1243, 1185. – ¹H-NMR.: 7,5–6,75 (*m*, 5 arom. H); 6,37 (br. s, HN, mit D₂O austauschbar); 2,98 (*s*, (CH₃)₂N). – MS.: 164 (*M*⁺, 35), 119 (7), 77 (6), 72 ((CH₃)₂NCO⁺, 100).

C₉H₁₂N₂O (164,20) Ber. C 65,83 H 7,36 N 17,06% Gef. C 66,06 H 7,23 N 16,86%

8: Farblose Kristalle vom Smp. 240° ([13]: 240–241,5°). Die Verbindung wurde durch direkten Vergleich (Misch-Smp., IR.) mit authentischem Material (*Fluka AG*) identifiziert.

Eine Lösung von 356,7 mg (0,76 mmol) **2** in 5 ml Acetonitril/Wasser 99:1 wurde 9 Tage bei RT. stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels, präp. DC. an Kieselgel mit Essigester/Petroläther 2:1 und Umkristallisation aus Acetonitril wurden 117,9 mg (48%) **5** und 59,7 mg (48%) **7** erhalten.

Präp. DC. von 153,8 mg **2** an Aluminiumoxid mit Pentan/Aceton 2:1 lieferte 132,3 mg eines (85:15)-Gemisches (¹H-NMR.) von **5** und **7**.

Wurde zur fraktionierten Kristallisation von 3,52 g eines ca. (5:3)-Gemisches von **2** und **3** nicht getrocknetes Acetonitril verwendet, fielen 814 mg **3** und 2,00 g eines (2:1)-Gemisches (¹H-NMR.) von **5** und **7** an.

1.4. *Umsetzung von 2 mit Schwefelwasserstoff zu 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1-phenylcarbamoyl-4-thiohydantoin (9)*. In eine Lösung von 114,0 mg **2** in 10 ml abs. Acetonitril wurde bei RT. 1 Std. Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Lösung 16 Std. bei RT. stehengelassen. Nach präp. DC. an Kieselgel mit Essigester/Petroläther 2:1 und Umkristallisation aus Acetonitril fielen 62,1 mg (75%) **9** vom Smp. 152,3–153,8° an. – IR.: 3300 und 3258 (NH), 1747 und 1713 (N–CO–N), 1604 und 1496 (Phenyl), 1551, 1450, 1408, 1320, 1300 und/oder 1231 (C=S). – IR. (CHCl₃): 3315 und 3270 (NH), 1747 und 1711 (N–CO–N), 1605 und 1504 (Phenyl), 1555, 1452, 1400, 1323 und/oder 1298 (C=S). – ¹H-NMR.: 10,2 (br. s, HN); 7,6–6,8 (*m*, 10 arom. H); 1,97 (*s*, (CH₃)₂C). – MS.: 339 (*M*⁺, 100), 220 (*M*⁺ – PhNCO, 56), 219 (17), 205 (25), 192 (20), 188 (11), 187 (83), 180 (13), 160 (23), 137 (12), 136 (PhNHCS⁺, 31), 135 (PhNCS⁺, 13), 128 (23), 119 (PhNCO⁺, 20), 104 (13), 91 (10), 84 ((CH₃)₂CNCO⁺, 18), 77 (21).

C₁₈H₁₇N₃O₂S (339,42) Ber. C 63,70 H 5,05 N 12,38 S 9,44%
Gef. „, 64,05 „, 5,38 „, 12,65 „, 9,80%

1.5. *Synthese von 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (6)*. Eine Lösung von 3,09 g (30 mmol) 2-Amino-2-methylpropionsäure in 30 ml 1*N* NaOH wurde bei ca. –15° tropfenweise mit 3,57 g (30 mmol) Phenylisocyanat versetzt, 24 Std. bei RT. gerührt und mit 15 ml Wasser versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Diphenylharnstoffs (**8**) wurde das Filtrat mit konz. HCl-Lösung angesäuert, die ausgefallene 2-Methyl-2-(*N'*-phenylureido)propionsäure abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die Säure wurde in 90 ml 1*N* HCl 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, das Produkt mit Chloroform extrahiert,

die Chloroformphasen mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Umkristallisation aus Chloroform/Äther lieferte 4,85 g (78,5%) **6** vom Smp. 169° ([12]: $163\text{--}165^\circ$). - UV.: 260 S (2,35), 224 S (3,73). - IR.: 3230 br. (NH), 1778_w und 1730 (Hydantoin), 1598 und 1493 (Phenyl), 1430, 1417, 1300, 1214, 1150. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,3 (*m*, 5 arom. H); 6,66 (br. *s*, HN, mit D_2O austauschbar); 1,50 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 176,2 (C(4)); 155,6 (C(2)); 131,5 (quart. arom. C); 128,8, 128,0 und 126,0 (arom. C); 58,5 (C(5)); 25,0 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - MS.: 204 (M^+ , 70), 189 (8), 119 (PhNCO^+ , 100), 91 (11), 84 ($(\text{CH}_3)_2\text{CNCO}^+$, 10), 77 (8).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (204,22) Ber. C 64,69 H 5,92 N 13,71% Gef. C 64,46 H 6,04 N 13,88%

2. Umsetzung von 3-Dimethylamino-2H-azirinen 1 mit Diphenylketen. - 2.1. *Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1a) zu 4-Dimethylamino-2-diphenylmethyliden-5,5-dimethyl-3-oxazolin (14a).* Zu 435 mg (2,24 mmol) Diphenylketen in abs. Äther wurde bei -70° eine Lösung von 300 mg (2,7 mmol) **1a** in 2 ml abs. Äther getropft, wobei sich die gelbe Diphenylketen-Lösung weitgehend entfärbte. Nach langsamem Erwärmen auf RT. wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mittels präp. DC. an Kieselgel gereinigt und das Hauptprodukt aus Äther/Methylenchlorid umkristallisiert: 409 mg (60%, bezogen auf Diphenylketen) **14a** vom Smp. $215\text{--}216^\circ$ ([1]: $213\text{--}216^\circ$). - UV.: 332 (4,39), 230 (4,17); min. 253 (3,55). - IR.: 1642 (C=C), 1608 und 1493 (Phenyl), 1582 und 1567 (Amidin). - IR. (CHCl_3): 1645, 1605, 1573. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,6-6,8 (*m*, 10 arom. H); 3,10 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,61 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 171,9 (C(4)); 159,1 (C(2)); 141,4 und 140,9 (2 quart. arom. C); 130,3-123,9 (arom. C); 98,4 (Ph_2C); 83,6 (C(5)); 38,8 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 25,0 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$). - MS.: 306 (M^+ , 100), 291 (5), 206 (9), 194 (Ph_2CCO^+ , 12), 166 ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$, 34), 165 ($\text{C}_{13}\text{H}_9^+$, 50), 139 (5), 98 (5), 97 (9).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (306,40) Ber. C 78,39 H 7,23 N 9,14% Gef. C 78,65 H 7,51 N 9,25%

In einem zweiten Versuch wurde zu 1,40 g (12,5 mmol) **1a** in 50 ml abs. Äther eine Lösung von 2,42 g (12,5 mmol) Diphenylketen in 40 ml Äther bei RT. getropft. Nach 39stdg. Rühren bei RT. und üblicher Aufarbeitung wurden 840 mg (22%) **14a** als gelbe Kristalle vom Smp. $215,5\text{--}216^\circ$ erhalten.

2.2. *Hydrolyse von 14a zu Diphenyllessigsäure.* Eine Lösung von 282,3 mg (0,92 mmol) **14a** in 50 ml 15proz. wässriger Schwefelsäure wurde 20 Std. unter Rückfluss erhitzt¹⁵). Nach Extraktion mit Methylenchlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt. Nach präp. DC. an Kieselgel mit Pentan/Äther 85:15 und Destillation bei $120/5 \cdot 10^{-3}$ Torr wurden 150,1 mg (72%) Diphenyllessigsäure-methylester erhalten (GC., IR., $^1\text{H-NMR.}$).

2.3. *Oxydative Spaltung von 14a zu 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-oxazolin-2-on (15).* Zu einer Lösung von 200 mg (1,78 mmol) **14a** in 10 ml Chloroform wurden 10 ml Wasser und 300 mg KMnO_4 gegeben und bei RT. 48 Std. gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Extrakte wurden eingedampft. Präp. DC. an Kieselgel mit Essigester ergab 87,0 mg (72%) Benzophenon (GC., IR., $^1\text{H-NMR.}$) und 60,6 mg (58%) **15** vom Smp. $156,4\text{--}157,3^\circ$ (Äther/Methylenchlorid), das durch Vergleich mit authentischem Material [11] identifiziert wurde (Misch-Smp., IR.).

2.4. *Umsetzung von 2-Äthyl-3-dimethylamino-2-phenyl-2H-azirin (1b) zu 5-Äthyl-4-dimethylamino-2-diphenylmethyliden-5-phenyl-3-oxazolin (14b).* In Analogie zu 2.1 wurden 400 mg (2,06 mmol) Diphenylketen in 10 ml abs. Äther bei -70° mit 400 mg (2,14 mmol) **1b** in 5 ml Äther versetzt. Nach Aufarbeitung wie unter 2.1 wurden 270 mg (39%) **14b** als gelbe Kristalle vom Smp. $193\text{--}194^\circ$ (Äther/Methylenchlorid) erhalten. - UV.: 332,5 (4,26), 228 (4,10); min. 256 (3,56). - IR.: 1646 (C=C), 1608 und 1490 (Phenyl), 1578 und 1562 (Amidin). - $^1\text{H-NMR.}$: 7,65-6,8 (*m*, 15 arom. H); 2,88 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2,7-2,1 (*m*, CH_2CH_2); 1,03 (*t*, $J=7$, CH_3CH_2). - MS.: 382 (M^+ , 100), 353 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 4), 325 (4), 255 (6), 194 (Ph_2CCO^+ , 35), 166 ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$, 43), 165 ($\text{C}_{13}\text{H}_9^+$, 63), 118 (6), 117 (10), 116 (6), 115 (12), 105 (22), 91 (11), 77 (22).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (382,50) Ber. C 81,64 H 6,85 N 7,32% Gef. C 81,39 H 7,03 N 7,06%

¹⁵) Das Oxazolin **14a** wurde beim Stehen an der Luft oder in wässrigen Lösungsmitteln (RT.) nicht verändert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, Chem. Ber. 107, 3574 (1974).
[2] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link & K. Bernauer, Helv. 58, 2222 (1975).
[3] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid & W. E. Oberhänsli, Helv. 59, 2768 (1976).
[4] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, Chem. Ber. 110, 820 (1977).
[5] E. Schaumann & S. Grabley, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1568.
[6] U. Schmid, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 62, 160 (1979).
[7] S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer & K. Bernauer, Helv. 59, 2566 (1976).
[8] a) I. C. Kogon, J. Amer. chem. Soc. 78, 4911 (1956); b) W. A. Schroeder, P. E. Wilcox, K. N. Trueblood & A. O. Dekker, Liebigs Ann. Chem. 23, 1740 (1951).
[9] F. P. Woerner, H. Reimlinger & R. Merényi, Chem. Ber. 104, 2786 (1971); A. Hassner, A. S. Miller & M. J. Haddadin, Tetrahedron Letters 1972, 1353; A. Hassner, M. J. Haddadin & A. B. Levy, *ibid.* 1973, 1015.
[10] N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin & J. Pomet, Org. magn. Res. 7, 326 (1975).
[11] J. Lukáč & H. Heimgartner, Helv. 62, 1236 (1979).
[12] A. F. McKay, C. Podesva & M.-E. Kreling, J. org. Chemistry 27, 2884 (1962).
[13] W. J. M. van Tilborg, H. Steinberg & Th. J. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 93, 290 (1974).
[14] H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber & A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 33, 3928 (1968).
[15] H. Heimgartner, Chimia 33, 111 (1979).
[16] R. Richter, Chem. Ber. 102, 938 (1969).
[17] B. A. Arbusov & N. N. Zobova, Synthesis 1974, 461.
[18] R. Richter, Chem. Ber. 101, 3002 (1968); R. Richter & W.-P. Trautwein, *ibid.* 102, 931 (1969).
[19] H. Ulrich, 'Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes', Academic Press, New York 1967.
[20] U. Schmid, Dissertation, Universität Zürich 1977.
[21] H. Ulrich, B. Tucker & A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 80, 281 (1968).
[22] E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert & G. Adiwidjaja, Chem. Ber. 111, 1475 (1978); E. Schaumann, E. Kausch & E. Rossmann, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1543.
[23] G. Schwenker & R. Kolb, Chem. Ber. 108, 1142 (1975); *idem*, Tetrahedron 25, 5437, 5549 (1969).
[24] E. Schaumann, H. Behr & G. Adiwidjaja, *im Druck*.
[25] E. Schaumann, E. Kausch, K.-H. Klaska, R. Klaska & O. Jarchow, J. heterocycl. Chemistry 14, 857 (1977).
[26] B. Krieg & H. Lautenschläger, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1465.
[27] M. E. Dyen & D. Swern, Chem. Rev. 67, 197 (1967); vgl. auch A. Huth & F. Neubauer, Liebigs Ann. Chem. 1979, 56 und dort zit. Lit.
[28] E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley & H. Behr, Chem. Ber. 111, 1486 (1978); E. Schaumann, S. Grabley, K.-D. Seidel & E. Kausch, Tetrahedron Letters 1977, 1351.
[29] M. Rens, Dissertation, Université Catholique de Louvain 1973.
[30] U. Widmer, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 61, 815 (1978).
[31] J. Lukáč, J.-H. Bieri & H. Heimgartner, Helv. 60, 1657 (1977).
[32] E. Schaumann & H. Mrotzek, *im Druck*.
[33] N. S. Narasimhan, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 1351 (1973).