

25. Photochemisch induzierte Reaktionen von 3-Amino-2*H*-azirinen

von Kurt Dietliker¹⁾ und Heinz Heimgartner²⁾

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

Herrn Professor Dr. Max Viscontini zum 70. Geburtstag gewidmet

(22. X. 82)

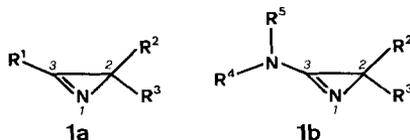
Photochemically Induced Reactions of 3-Amino-2*H*-azirines

Summary

Irradiation of 3-(*N*-methylanilino)-2*H*-azirines with a mercury low pressure lamp induces the cleavage of the C(2),C(3)-ring bond thus affording nitrilio-methanide dipoles, substituted by an amino group at C(1). Depending on the substitution pattern at C(3), these intermediates can be trapped by dipolarophiles to yield five-membered heterocycles with high regioselectivity, or they undergo a 1,4-H-shift forming 2-azabutadiene derivatives. Further, the dipole is protonated at C(1) even by weak CH-acids.

1. Einleitung. – Die Chemie der 2*H*-Azirine ist eingehend untersucht und in zahlreichen Arbeiten beschrieben worden (Übersichtsartikel [1–4]; für neuere Arbeiten siehe [5–12] und dort zit. Lit.). Die leichte Zugänglichkeit dieses gespannten Stickstoffdreiringes (vgl. z. B. [13–16]), sowie die Möglichkeit, unter geeigneten Reaktionsbedingungen jede der drei Ringbindungen selektiv zu spalten, machen 2*H*-Azirine zu wertvollen Synthesebausteinen für N-haltige Verbindungen. Theoretische Untersuchungen [17] sowie Röntgenkristallstrukturanalysen an freien Azirinen [18] oder an deren Übergangsmetallkomplexen [19] geben die Struktur dieser Verbindungen wieder und machen die verschiedenen aufgefundenen Reaktionsweisen verständlich.

Die 2*H*-Azirine vom Typ **1a**, mit einem Alkyl- oder Arylrest in 3-Stellung, besitzen ein Dreiring-Iminsystem als die die Reaktionsweise bestimmende Funktio-



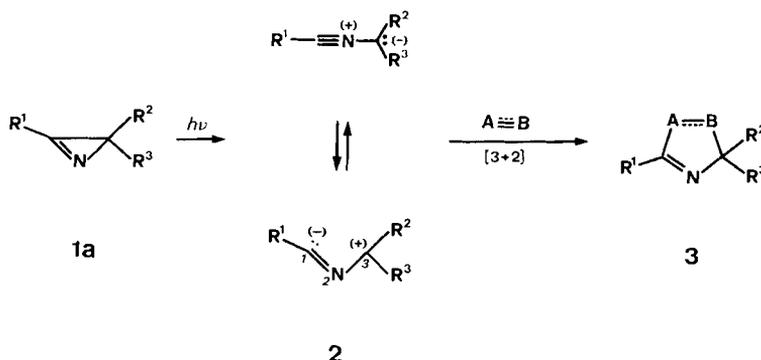
¹⁾ Aus der Dissertation von K.D., Universität Zürich 1980; neue Adresse: Ciba-Geigy AG, Division Kunststoffe und Additive, 4002 Basel.

²⁾ Korrespondenzautor.

nalität, die 3-Amino-2-*H*-azirine **1b** dagegen eine stärker basische Amidinfunktion mit endocyclischer C,N-Doppelbindung. Sowohl die Azirine **1a** (s. [1–2] [4–10]) als auch die Aminoazirine **1b** [3] [11–12] gehen eine Vielfalt von thermischen Reaktionen ein, die z. T. für Synthesen (s. z. B. [20]) eingesetzt worden sind.

Die 3-Aryl- und in einigen Fällen auch 3-Alkyl-2-*H*-azirine **1a** lassen sich aber auch photochemisch umsetzen [1] [5], wobei die Bestrahlung mit Hg-Hochdrucklampen unter Spaltung der C(2),C(3)-Bindung zu reaktiven dipolaren Zwischenprodukten, den Nitriliomethaniden oder Nitril-yliden **2** (Schema 1), führt (zur Struktur von Nitril-yliden s. Kap. 6). Mit Dipolarophilen reagiert **2** in regioselektiv verlaufenden 1,3-dipolaren Cycloadditionen³⁾ zu N-haltigen Heterocyclen **3**.

Schema 1



Im Rahmen der in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen über die Photochemie von 2-*H*-Azirinen haben wir nach Aminoazirinen vom Typ **1b** gesucht, die ebenfalls photo-induzierte Reaktionen eingehen können. Die photochemisch unter milden Bedingungen mögliche Spaltung der C(2),C(3)-Bindung (thermisch lässt sich diese Bindung bei Temperaturen > 340° spalten [22] [23]) sollte die Synthese von Fünfringheterocyclen des Typs **3** ermöglichen, die anstelle der Imin- eine Amidgruppe mit endocyclischer C,N-Doppelbindung besitzen. Das 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2-*H*-azirin [24], das in thermischen Reaktionen am häufigsten eingesetzte, einfachste Tetraalkylderivat eines Aminoazirins, geht aber unter verschiedenen Bedingungen keine Photoreaktionen ein, was darauf zurückzuführen ist, dass diese Verbindung oberhalb 230 nm keine UV-Absorption mehr zeigt. Deshalb wurden 3-Arylamino-2-*H*-azirine synthetisiert, da sie ein photochemisch leicht anregbares chromophores System besitzen, das seine Anregungsenergie auf den Dreiring übertragen und so die Spaltung der C(2),C(3)-Bindung auslösen kann.

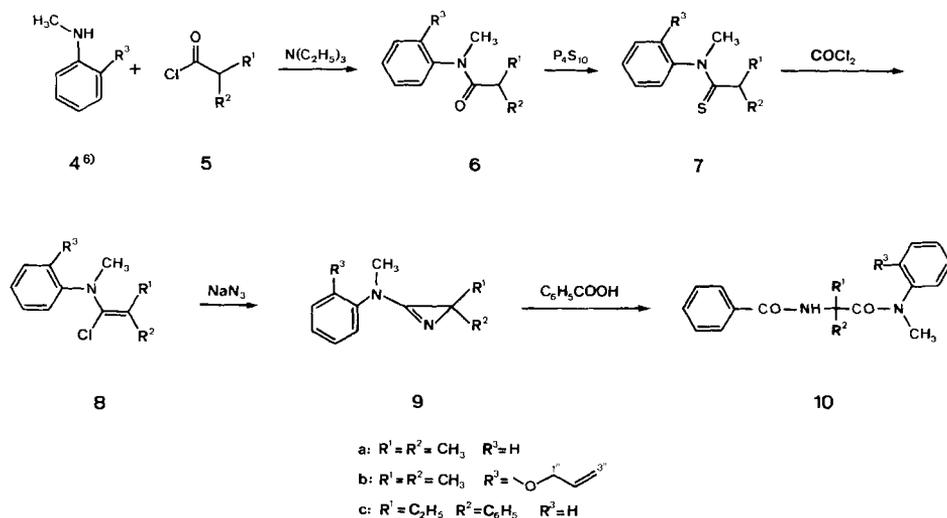
Über die Resultate dieser Untersuchungen, die zum Teil bereits in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben worden sind [25], wird im folgenden berichtet.

³⁾ Neben den zahlreichen Beispielen von thermisch erlaubten [3+2]-Cycloadditionen [1] wurde in einem Fall auch das Produkt einer ebenfalls symmetrieerlaubten [6+3]-Cycloaddition gefunden [21].

2. Synthese von photochemisch reaktiven 3-Arylamino-2-H-azirinen. – Die Synthese der 3-Arylamino-2-H-azirine erfolgte nach *Rens & Ghosez* [24] *via* das bei der Umsetzung eines α -Chlorenamins mit Natriumazid intermediär gebildete α -Aminovinylazid, das sich unter Abspaltung von Stickstoff spontan zum Dreiring cyclisierte. Während sich aber die bisher in diesem Verfahren eingesetzten *N,N*-Dialkyl- α -chlorenamine durch Reaktion des entsprechenden Amids mit Phosgen, gefolgt von HCl-Abspaltung, herstellen liessen, reagierten *N*-arylsubstituierte Amide selbst bei mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur nicht mit Phosgen⁴⁾5).

N-Aryl- α -chlorenamine **8** lassen sich jedoch leicht herstellen, wenn anstelle des Amides **6** das nucleophilere Thioamid **7** eingesetzt wird. Die Umsetzung von **7** mit Phosgen verläuft leicht, wobei das intermediär gebildete Chloriminiumsazid – im Gegensatz zu den entsprechenden *N,N*-Dialkylverbindungen – ohne Zugabe einer Base spontan zum Chlorenamin **8** deprotoniert wird (*Schema 2*)⁷⁾.

Schema 2



Die Verbindungen **8** sind wie andere β -disubstituierte [24] oder wenig basische α -Chlorenamine [14] thermisch stabil und können unter striktem Feuchtigkeitsausschluss destillativ gereinigt werden.

- 4) Das gewünschte Chloriminiumsazid wurde auch beim Erhitzen des Amids mit Oxalylchlorid nicht gebildet.
- 5) Die Reaktivität von Amiden gegenüber elektrophilen Reagenzien verläuft etwa parallel zur Basizität der entsprechenden Aminogruppen, aus denen sie sich formal herleiten lassen [26]. Die Nucleophilie der Amidfunktion in *N*-Arylamiden ist infolge konjugativer Wechselwirkung mit dem Arylrest so stark erniedrigt (der $\text{p}K_b$ -Wert von Alkylanilinen ist um *ca.* 5 Einheiten grösser als derjenige von Dialkylaminen [27]), dass diese mit Elektrophilen wie Phosgen nicht mehr reagieren.
- 6) Zur Synthese der Ausgangsverbindung **4b** siehe *Exper. Teil*.
- 7) *Ghosez et al.* berichteten kürzlich, dass sich in 2-Stellung monosubstituierte *N*-Methyl-*N*-phenyl- α -chlorenamine durch Umsetzung einer mit Salzsäure gesättigten Lösung der entsprechenden Amide in Methylenchlorid mit Phosgen herstellen lassen [14] (vgl. auch [26]).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren⁸⁾ von **8a** und **8b** zeigen zwei Signale für die beiden Methylgruppen am β -Kohlenstoffatom, während das Spektrum der Verbindung **8c** das Vorliegen eines (*E*)/(*Z*)-Isomeren-gemisches anzeigt. *N,N*-Dialkyl- α -chlorenamine weisen demgegenüber unter gleichen Bedingungen ein Signal für die beiden β -Methylgruppen auf, da ein rasches Gleichgewicht mit den entsprechenden Keteniminiumsalzen vorliegt, was zur Koaleszenz der Methylsignale führt [28]. Das Fehlen dieser Äquivalenz im Falle der *N*-Aryl- α -chlorenamine **8** zeigt, dass die geringere Basizität des Aminorestes in diesen Verbindungen die Einstellung des erwähnten Gleichgewichtes stark verlangsamt.

Die Umsetzung der α -Chlorenamine **8** mit Natriumazid erfolgte rasch und in guter Ausbeute. Die Strukturen der als Öle anfallenden Azirine **9** wurden aus ihren spektralen Daten hergeleitet. Zudem liessen sich diese Verbindungen mit Benzoesäure in einer für 3-Amino-2*H*-azirine charakteristischen und gut untersuchten Reaktion [29] in die kristallinen Diamide **10** überführen (*Schema 2*), die sich insbesondere massenspektrometrisch aufgrund ihrer typischen Fragmentierungen eindeutig identifizieren lassen (vgl. *Exper. Teil*).

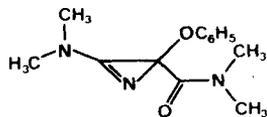
Die UV.-Spektren (Äthanol) der 3-Anilino-2*H*-azirine **9a** und **9c** sind bezüglich der Lage und Extinktion der Absorptionsmaxima sehr ähnlich den Spektren von *N,N*-Dialkylanilinen [30], das Spektrum von **9b** gleicht demjenigen eines *ortho*-substituierten Anilins [31]. Dies deutet daraufhin, dass die konjugative Wechselwirkung mit dem Amidin- π -System klein ist. Die gleiche Beobachtung wurde auch an anderen nichtcyclischen *N*-Aryl-amidinen gemacht [32], was mit einer Verdrillung des Arylamino-Restes aus der Ebene des π -Systems erklärt wird. Im IR.-Spektrum der Azirine **9** tritt jeweils eine intensive Bande für die (C=N)-Streckschwingung im Bereich von 1754–1762 cm^{-1} auf. Diese Banden liegen damit etwas langwelliger als diejenigen der 3-(*N,N*-Dialkylamino)-2*H*-azirine (ca. 1768 cm^{-1} [24]) und zwischen den für 3-Alkyl- (1770–1785 cm^{-1}) und 3-Aryl-2*H*-azirine (ca. 1740 cm^{-1}) typischen Bereichen [1b]. Die Verbreiterung des Signals für die *N*-Methylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **9c** sowie das Auftreten der Signale von zwei unterschiedlich bevölkerten Rotameren im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁹⁾ bei -20° zeigen, dass Substituenten mit grossem Raumbedarf an C(2) eine deutliche Behinderung der Rotation des Aminorestes um die exocyclische N,C-Bindung bewirken.

3. Bestrahlungen von 3-Amino-2*H*-azirinen in Gegenwart von Dipolarophilen. –

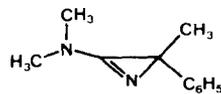
Um zu prüfen, ob sich eine photochemisch induzierte Ringöffnung von Aminoazirinen auch durch Einführung eines chromophoren Substituenten an C(2) erreichen lässt, wurden die zwei bereits bekannten 3-Dimethylamino-2*H*-azirine **11** und **12** in diese Untersuchung miteinbezogen. Die Bestrahlung von 3-Dimethylamino-2-dimethylcarbamoyl-2-phenoxy-2*H*-azirin (**11**) [33] und 3-Dimethylamino-2-methyl-2-phenyl-2*H*-azirin (**12**) [34] mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in Gegenwart eines ca. zwanzigfachen molaren Überschusses an Trifluoressigsäuremethylester – ein Dipolarophil, das sich zum Abfangen von Nitril-ylid-Dipolen bewährt hat [1b] [35] – ergab jedoch lediglich komplexe Produktgemische, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Hinweise auf das Vorliegen der gesuchten Cycloadditionsprodukte lieferten.

⁸⁾ $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 bei ca. 30° (falls nicht anders angegeben); Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (= 0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett, *sept.* = Septuplett und *m* = Multiplett; br. = breit.

⁹⁾ $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 bei 25,2 MHz; Angaben der chemischen Verschiebungen der Signale des protonen-entkoppelten Spektrums in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (= 0 ppm); Angabe der Multiplizität der Signale im 'off-resonance'-Spektrum; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett; Kopplungskonstanten *J* in Hz.



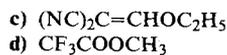
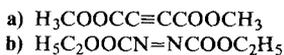
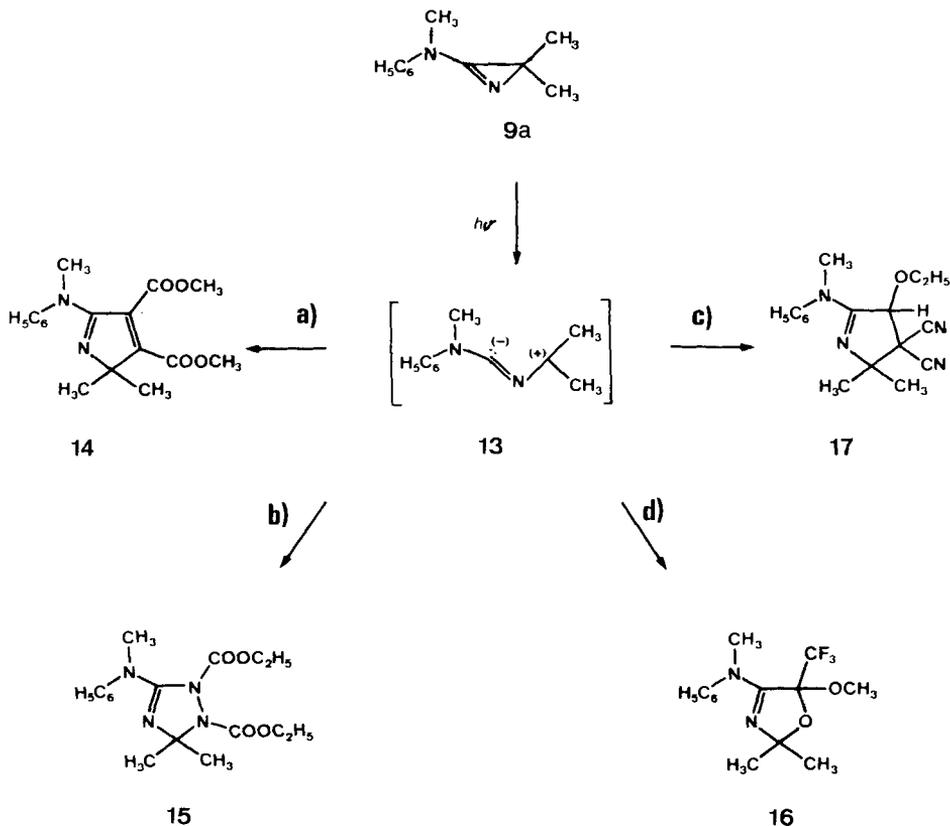
11



12

Von dem der Verbindung **11** nahe verwandten 3-Dimethylamino-2-dimethyl-carbamoyl-2*H*-azirin ist bekannt, dass es bei der Bestrahlung mit 254-nm-Licht eine Ringöffnung eingeht [25]. Allerdings lässt sich dabei der wahrscheinlich intermediär gebildete Nitril-ylid-Dipol durch externe Dipolarophile nicht abfangen, da er sehr rasch die für konjugierte Nitril-ylide gut bekannte 1,5-dipolare Elektrocyclisierung [36] zum entsprechenden Oxazol eingeht. Das über die gleiche Reaktionssequenz bei der Bestrahlung von **11** zu erwartende Oxazol konnte nicht

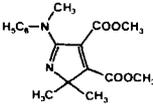
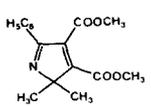
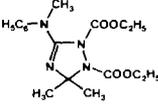
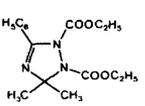
Schema 3



nachgewiesen werden¹⁰). Das Fehlen von Produkten, die sich von den aus **11** oder **12** entstehenden Nitril-yliden herleiten lassen, kann kaum auf eine photochemische Instabilität dieser Verbindungen zurückzuführen sein: Sowohl von Oxazolen [38] als auch von 5-Trifluormethyl-3-oxazolinen [37] (vgl. auch die im folgenden beschriebenen 3-Oxazoline) ist bekannt, dass sie auch bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht stabil sind. Demnach muss angenommen werden, dass die angeregten Zustände von **11** und **12** rascher andere Reaktionen als die Spaltung der C(2), C(3)-Bindung eingehen, oder dass der einmal gebildete Nitril-ylid-Dipol andere Reaktionswege gegenüber Cycloadditionen bevorzugt (vgl. dazu auch das unten beschriebene Verhalten des aus dem Aminoazirin **9c** gebildeten Nitril-ylids).

Das 3-(*N*-Methylanilino)-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**9a**) ergab bei Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in Gegenwart verschiedener dipolarophiler Reagenzien die Fünfring-Heterocyclus **14–17** in 40–60% Ausbeute (*Schema 3*). Alle diese Verbindungen stellen Produkte dar, die durch eine [3 + 2]-Cycloaddition der entsprechenden Dipolarophile an den Nitril-ylid-Dipol **13**¹¹), der bei einem photochemisch induzierten Bruch der C(2), C(3)-Bindung im Azirin **9a** entstehen muss, gebildet werden.

Tabelle 1. Vergleich der spektralen Daten der 2*H*-Pyrrole **14** und **18** bzw. der Δ^3 -1,2,4-Triazoline **15** und **19**

				
	14 ^{a)}	18 [41] ^{a)}	15	19 [42]
UV. (Äthanol)	323 (2690)		252 (8890)	237 (13180)
λ_{\max} (ϵ)	247 (15140)	231 (7400)		
IR. (CHCl ₃)				
C=O	1740	1750 ^{b)}	1740	1760
	1725	1730 ^{b)}	1722	1725
C=N	1635	1636 ^{b)}	1640	1645
¹ H-NMR. (CDCl ₃)				
Aromat	7,5–7,05 (<i>m</i>)	7,85–7,55 (<i>m</i> , 2 H) ^{b)} 7,5–7,15 (<i>m</i> , 3 H) ^{b)}	7,5–6,95 (<i>m</i>)	7,9–7,7 (<i>m</i> , 2 H) 7,5–7,2 (<i>m</i> , 3 H)
CH ₃ O bzw. CH ₃ CH ₂ O	3,75 (<i>s</i>) 3,39 (<i>s</i>)	3,78 (<i>s</i>) ^{b)}	4,26 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 7) 4,03 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 7)	4,20 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 7) 4,09 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 7)
CH ₃ N	3,19 (<i>s</i>)	–	3,50 (<i>s</i>)	–
(CH ₃) ₂ C(2) bzw. (CH ₃) ₂ C(5)	1,64 (<i>s</i>)	1,52 (<i>s</i>) ^{b)}	1,70 (<i>s</i>)	1,63 (<i>s</i>)
CH ₃ CH ₂ O			1,35 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7) 1,08 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7)	1,32 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7) 1,12 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7)

a) Für ¹³C-NMR.-Spektren siehe [10b]. b) In CCl₄ aufgenommen.

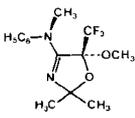
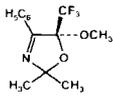
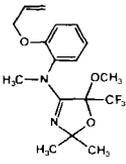
¹⁰) In der Reihe der 3-Alkyl-2*H*-azirine ist ein Derivat bekannt, das wie **12** in 2-Stellung einen Phenylrest trägt und bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht das entsprechende Nitril-ylid bildet, welches sich intra- oder intermolekular mit Dipolarophilen abfangen lässt [37].

¹¹) Die in *Schema 3* gewählte Formulierung **13** für das Nitril-ylid stellt nur eine der Möglichkeiten dar und legt nicht die effektiv vorliegende Geometrie und Elektronenkonfiguration des Dipols fest. Für eine Diskussion der Struktur des Nitril-ylid-Dipols siehe [39] [40] (vgl. auch *Kap.* 6).

Mit den gewählten symmetrischen Dipolarophilen, nämlich Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Azodicarbonsäure-diäthylester, wurden das 2*H*-Pyrrol **14** bzw. das Δ^3 -1,2,4-Triazolol **15** erhalten. Die Strukturen dieser Verbindungen liessen sich eindeutig aus ihren spektralen Daten ableiten. Diese sind auch in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für das bei der entsprechenden Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin erhaltene 5-Phenyl-2*H*-pyrrol **18** [10b] [41] bzw. 3-Phenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolol **19** [42] bestimmt wurden (siehe *Tab. 1*).

Interessanter ist die Bestrahlung von **9a** in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester bzw. dem 'push-pull'-Olefin Äthoxymethyliden-malonodinitril. Da es sich dabei um unsymmetrische Dipolarophile handelt, können *a priori* zwei durch regioisomere Cycloadditionen entstandene Produkte erwartet werden. In beiden Fällen liess sich jeweils nur der eine der beiden möglichen isomeren Fünfring-heterocyclen nachweisen, nämlich **16** bzw. **17**, deren Struktur aufgrund ihrer

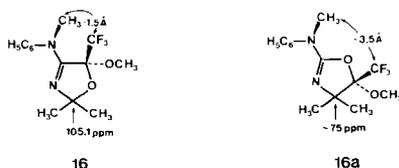
Tabelle 2. Vergleich der spektralen Daten der 3-Oxazoline **16** und **20** sowie **28**

			
	16	20 [35]	28
UV. (Äthanol)	237 (6860)	244 (14790)	274 (2900)
λ_{\max} (ϵ)			220 (Endabsorption)
IR. (CCl ₄)			
C=N	1636	1635	1635 ^{a)}
¹ H-NMR. (CDCl ₃)			
Aromat	7,45–7,05 (<i>m</i>)	8,05–7,8 (<i>m</i> , 2 H) 7,45–7,2 (<i>m</i> , 3 H)	7,4–7,05 (<i>m</i> , 2 H) 7,05–6,75 (<i>m</i> , 2 H)
CH ₂ =CH–CH ₂ O	–	–	5,88 (<i>d</i> × <i>d</i> × <i>t</i> , 1 H) 5,33 (<i>d</i> × <i>d</i> × <i>t</i> , 1 H) 5,18 (<i>d</i> × <i>d</i> × <i>t</i> , 1 H) 4,48 (<i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i> , 2 H)
CH ₃ O	3,35 (<i>s</i>)	3,19 (<i>s</i>)	3,33 (<i>s</i>)
CH ₃ N	3,32 (<i>s</i>)	–	3,26 (<i>s</i>)
(CH ₃) ₂ C(2)	1,54 (<i>s</i>) 1,50 (<i>s</i>)	1,56 (<i>s</i>) 1,55 (<i>s</i>)	1,48 (<i>s</i>) 1,41 (<i>s</i>)
¹³ C-NMR. (CDCl ₃)			
C(4)	153,5	159,4	153,3
arom. und olef. C	144,8–126,0	132,0–127,3	154,6–112,6
CF ₃	121,2 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 287)	121,6 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 288)	120,9 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 287)
C(5)	105,0 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 67)	109,5 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 34)	104,9 (<i>qa</i> , <i>J</i> = 65)
C(2)	105,1	109,3	104,8
CH ₂ =CH–CH ₂	–	–	68,6
CH ₃ O	50,9	51,3	50,9
CH ₃ N	39,7	–	39,5
(CH ₃) ₂ C(2)	28,5	27,3	28,6 28,5

^{a)} In KBr aufgenommen.

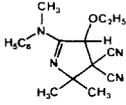
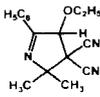
spektralen Daten und deren Vergleich mit denjenigen der entsprechenden 3-Phenyl-2*H*-azirin-Addukte **20** und **21** eindeutig bestimmt wurde (siehe *Tab. 2* und *3*).

Besonders aussagekräftig für die Unterscheidung zwischen der Struktur des 3-Oxazolins **16** und derjenigen des isomeren 2-Oxazolins **16a** ist das ¹³C-NMR.-Spektrum. Das Signal von C(2) des



isolierten Produktes erscheint als δ bei 105,1 ppm, was gut den chemischen Verschiebungen der C(2)-Atome in anderen 3-Oxazolinen entspricht [35] [43] [44]. In 2-Oxazolinen wie **16a** erscheint dagegen

Tabelle 3. Vergleich der spektralen Daten der Pyrroline **17** und **21**

	 17	 21 [48]
UV. (Äthanol)	250 (10580)	249 (14790)
λ_{\max} (ϵ)		
IR. (CCl ₄)		
C≡N	2250 ^{a)}	2250
C=N	1622 ^{a)}	1630
¹ H-NMR. (CDCl ₃)		
Aromat	7,6–7,05 (<i>m</i>)	7,85–7,6 (<i>m</i> , 2 H) 7,5–7,2 (<i>m</i> , 3 H)
H–C(3)	4,63 (<i>s</i>)	5,25 (<i>s</i>)
CH ₃ CH ₂ O	3,53 (<i>d</i> × <i>qa</i> , <i>J</i> = 9 und 7) 2,68 (<i>d</i> × <i>qa</i> , <i>J</i> = 9 und 7)	4,3–3,7 (<i>m</i>)
CH ₃ N	3,30 (<i>s</i>)	–
(CH ₃) ₂ C(5)	1,60 (<i>s</i>) 1,54 (<i>s</i>)	1,62 (<i>s</i>)
CH ₃ CH ₂ O	0,89 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7)	1,31 (<i>t</i> , <i>J</i> = 7)
¹³ C-NMR. (CDCl ₃)		
C(2)	159,8	165,2
arom. C	144,1–126,8	131,5–128,1
2 C≡N an C(4)	114,2 112,1	114,0 111,8
C(3)	88,0	91,5
C(5)	73,0	76,8
CH ₃ CH ₂ O	69,1	69,4
C(4)	48,5	48,3
CH ₃ N	40,3	–
(CH ₃) ₂ C(5)	28,9 27,7	27,8 26,3
CH ₃ CH ₂ O	14,7	15,2

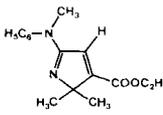
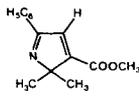
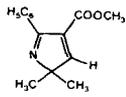
^{a)} In KBr aufgenommen.

das entsprechende C(4)-Atom bei deutlich höherem Feld (ca. 75 ppm, vgl. 17 und [45]). In einem hochaufgelösten, rauschentkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektrum lässt sich zudem die *N*-Methylgruppe als *qa* bei 39,7 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 2 Hz erkennen. Letztere ist auf eine Kopplung von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ mit den um fünf σ -Bindungen entfernten Fluoratomen der Trifluormethylgruppe zurückzuführen. Derartige weitreichende Kopplungen sind auch an anderen fluorierten Verbindungen gefunden worden [46]. Da messbare Kopplungen nicht über mehr als vier σ -Bindungen vermittelt werden, handelt es sich dabei um sogenannte Kopplungen «durch den Raum», die nur dann auftreten können, wenn der internukleare Abstand zwischen den beiden koppelnden Kernen klein ist. Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen zeigen, dass dies nur beim Isomeren 16 der Fall ist, wo der kleinstmögliche Kernabstand zu etwa 1,5 Å abgeschätzt werden kann, während er in 16a mindestens 3,5 Å beträgt.

Andererseits ist die gute Übereinstimmung der spektralen Daten von 17 mit denjenigen des entsprechenden 2-Phenyl-pyrrolins 21 [45] und vor allem das Auftreten eines *d* bei 88,0 ppm für C(3) im ^{13}C -NMR.-Spektrum – das Signal des entsprechenden C(4)-Atoms in isomeren 1-Pyrrolinen erscheint zwischen 72 und 78 ppm [45] – nur mit der Struktur 17 vereinbar (siehe Tab. 3, vgl. auch Kap. 4).

Von besonderem Interesse als Dipolarophil war Propiolsäure-äthylester, da diese Verbindung gegenüber den aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen photochemisch erzeugten Benzonitril-yliden eine geringere Regioselektivität zeigt als andere unsymmetrische Dipolarophile [44]. Bestrahlung von 9a in Gegenwart von Propiolsäure-äthylester ergab zwei Produkte im Verhältnis von 5 : 3, welches unabhängig vom Umsatz von 9a ist. Kontrollversuche zeigten auch, dass die beiden Produkte weder thermisch noch photochemisch ineinander übergeführt werden. Mikroanalysen und Massenspektren beweisen das Vorliegen von zwei (1:1)-Addukten aus 9a und Propiolsäure-äthylester. Die übrigen spektralen Daten zeigen jedoch, dass es sich bei den zwei Produkten nicht um isomere 2*H*-Pyrrole handelt.

Tabelle 4. Vergleich der spektralen Daten der 2*H*-Pyrrole 22–24

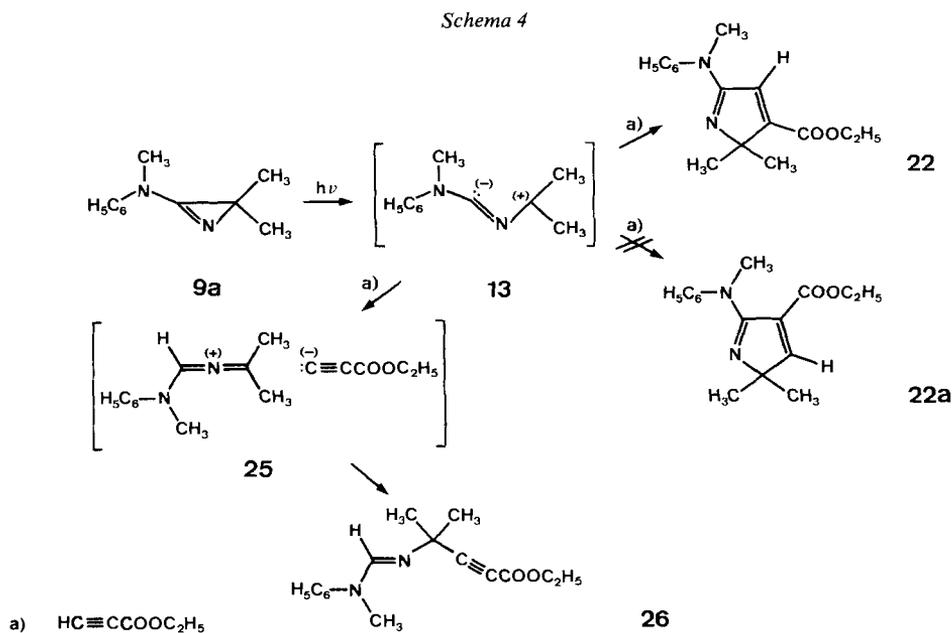
			
	22	23 [44]	24 [44]
UV. (Äthanol)	319 (2120)		
λ_{max} (ϵ)	249 (15050)		
IR. (CHCl_3)			
C=O	1714	1722 ^{a)}	1738 ^{a)}
C=N	1625	1618 ^{a)}	1621 ^{a)}
$^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3)			
Aromat	7,6–6,95 (<i>m</i>)	8,05–7,7 (<i>m</i> , 2 H) 7,5–7,15 (<i>m</i> , 3 H)	7,8–7,5 (<i>m</i> , 2 H) 7,5–7,15 (<i>m</i> , 3 H)
H–C(3)	–	–	7,90 (<i>s</i>)
H–C(4)	6,72 (<i>s</i>)	7,29 (<i>s</i>)	–
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	4,22 (<i>qa</i> , $J = 7$)	–	–
CH_3O	–	3,80 (<i>s</i>)	3,72 (<i>s</i>)
CH_3N	3,47 (<i>s</i>)	–	–
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$	1,53 (<i>s</i>)	1,32 (<i>s</i>)	1,40 (<i>s</i>)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	1,29 (<i>t</i> , $J = 7$)	–	–

^{a)} In CCl_4 aufgenommen.

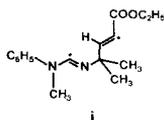
Das eine der beiden isolierten Produkte zeigt alle für eine 2*H*-Pyrrol-Struktur geforderten spektroskopischen Eigenschaften; der Vergleich mit den Daten der 5-Phenyl-2*H*-pyrrole **23** und **24** [44] (siehe *Tab. 4*), insbesondere die Lage von H-C(4) im ¹H-NMR.-Spektrum bei relativ hohem Feld (*s* bei 6,72 ppm), ergeben für diese Verbindung die Struktur des 2*H*-Pyrrol-3-carbonsäure-äthylesters **22** (*Schema 4*).

Die dazu isomere Verbindung weist im IR.-Spektrum eine intensive Bande für eine unsymmetrische, disubstituierte C,C-Dreifachbindung auf, die auch die für diesen Strukturtyp typische Aufspaltung infolge von *Fermi*-Resonanz zeigt (2225 cm⁻¹ mit Schulter bei 2240 cm⁻¹) [47]. Ein *s* bei 8,33 ppm im ¹H-NMR.-Spektrum und ein *d* bei 151,5 ppm im ¹³C-NMR.-Spektrum sowie eine intensive Bande bei 1640 cm⁻¹ im IR.-Spektrum zeigen eine Formamidin-Gruppe als weiteres Strukturelement an, so dass diesem Produkt in Übereinstimmung mit den übrigen spektralen Daten die Struktur **26** (*Schema 4*) zugeordnet wird.

Die Bildung dieses Derivatenspaars **22/26** lässt sich auf dem in *Schema 4* skizzierten Weg erklären¹²⁾: Das photochemisch erzeugte Nitril-ylid **13** reagiert



¹²⁾ Eine andere Erklärung für die Bildung von **26** ist von *Firestone* vorgeschlagen worden: Die photochemische Ringöffnung des Azirins **9a** führt zu einem 1,3-Biradikal, das mit dem Propylester zum biradikalischen Addukt **i** reagiert. Durch eine radikalische 1,4-H-Verschiebung in **i** wird dann **26** gebildet.



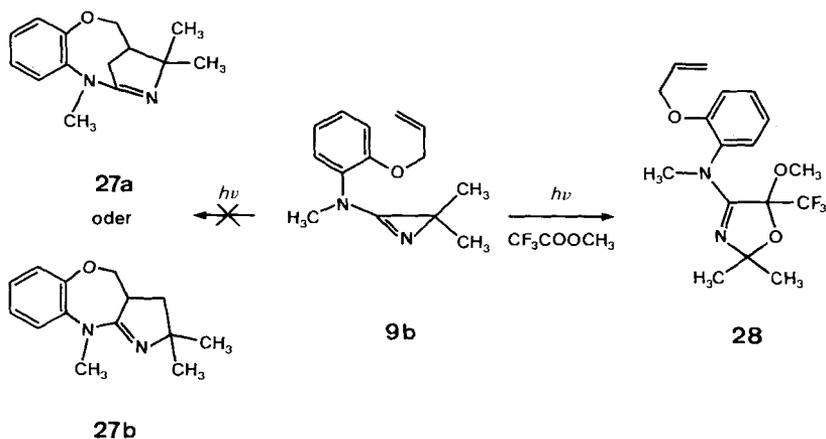
Wir danken Herrn Dr. R. A. *Firestone* für diese persönliche Mitteilung (vgl. dazu [48]).

einerseits mit dem Propiolsäure-äthylester als Dipolarophil und bildet in einer [3 + 2]-Cycloaddition mit hoher Regioselektivität den 2*H*-Pyrrol-3-carbonsäure-äthylester **22**; andererseits vermag das acetylenische Proton des Esters den Dipol **13** am Ort der höchsten Elektronendichte zu protonieren, und das so gebildete Ionenpaar **25** reagiert schliesslich durch einen nucleophilen Angriff des Alkynyl-Anions an C(3) des protonierten Nitril-ylids zum 1,3-Additionsprodukt **26**¹³⁾.

Die Protonierung von Dipolen – insbesondere von Nitril-yliden – mit nachfolgender Bildung eines 1,1- oder 1,3-Additionsproduktes durch Anlagerung der konjugierten Base ist bekannt. Die Regioselektivität dieser Reaktionen wird als experimentelle Evidenz für den Ort grösster Elektronendichte in Nitril-yliden betrachtet [35] [43] [49]. Die bisher eingesetzten CH-aciden Verbindungen [35] [43] sind jedoch allesamt stärkere Säuren als Propiolsäure-äthylester. Für letzteren lässt sich aus der chemischen Verschiebung des acetylenischen Protons im ¹H-NMR.-Spektrum ein p*K*_a-Wert abschätzen [50], der etwa um 0,5–1,0 p*K*_a-Einheiten unter demjenigen von Phenylacetylen liegt (MSAD-p*K*_a-Skala [51]: p*K*_a (Phenylacetylen) = 18,5). Es ist jedoch bekannt, dass Benzonnitril-ylide von Verbindungen mit vergleichbarer Acidität wie Phenylacetylen, z.B. Alkohole (p*K*_a (Äthanol) ≈ 18 [51]) oder Formamid (p*K*_a ≈ 17 [52]), protoniert werden¹⁴⁾ (für eine ausführliche Diskussion siehe [54]).

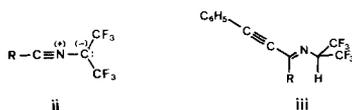
Während nicht-aktivierte Olefine keine intermolekulare Cycloadditionsreaktionen mit Benzonnitril-yliden eingehen, ist die intramolekulare Variante dieser Reaktion bekannt und zur Synthese bicyclischer Systeme verwendet worden [55]. Die infolge der weniger stark negativen Aktivierungsentropie der intramolekularen

Schema 5



¹³⁾ Die Struktur eines durch Angriff an C(1) des protonierten Dipols entstehenden 1,1-Adduktes kann für die Verbindung **26** aufgrund ihrer spektralen Daten ausgeschlossen werden.

¹⁴⁾ Burger *et al.* [53] haben gefunden, dass bei 140° erzeugte Nitrilio-hexafluor-2-propanide **ii** mit Phenylacetylen neben den zwei isomeren [2 + 3]-Cycloaddukten in vergleichbaren Ausbeuten *N*-Hexafluorisopropylimine (*N*-(2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)äthyl)imine) vom Typ **iii** liefern, deren Bildung ebenfalls *via* primäre Protonierung des 1,3-Dipols, gefolgt von nucleophiler Addition des Acetylid, erklärt werden kann (vgl. [54]).

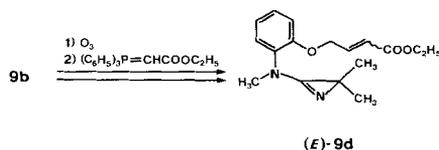


Reaktion kleinere freie Aktivierungsenthalpie ermöglicht die Umsetzung dieser reaktionsträgen Dipolarophile, falls die dabei gebildeten Produkte keine zu grossen sterischen Spannungen aufweisen. Ein Allyloxy-Rest in 2-Stellung des Phenylsubstituenten im Aminoazirin **9b** liess daher bei der Bestrahlung die Bildung intramolekularer Cycloadditionsprodukte **27** erwarten. Diese Tricyclen konnten jedoch im stark verharzten Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden¹⁵⁾. Bei der Bestrahlung von **9b** in Gegenwart eines Überschusses an Trifluoressigsäure-methylester konnte dagegen das kristalline, intermolekulare Cycloaddukt **28** in 50% Ausbeute isoliert werden (*Schema 5*). Die Struktur dieser Verbindung geht aus dem Vergleich der spektralen Daten mit denen des am Phenylrest unsubstituierten 3-Oxazolins **16** zweifelsfrei hervor (*Tab. 2*).

Die Bestrahlung des 2-Äthyl-2-phenyl-aminoazirins **9c** lieferte selbst bei Zugabe eines 10fachen Überschusses an Trifluoressigsäure-methylester kein Produkt einer dipolaren Cycloaddition. Weder die gas-chromatographische noch die ¹H-NMR.-spektroskopische Analyse der Produktgemische ergaben Hinweise auf das Vorliegen von **30**, dem **16** oder **28** entsprechenden 3-Oxazolin. Dagegen wurde in geringer Ausbeute (gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute *ca.* 30%) ein Produkt isoliert, dem die Struktur des 2-Aza-1,3-butadien-Derivates **31** zugeordnet werden muss (*Schema 6*). Diese Zuordnung beruht vor allem auf dem ¹H-NMR.-Spektrum, das ein *s* bei 7,86 ppm für das Formamidin-Proton sowie die Signale einer Äthyliden-Gruppe zeigt, und auf dem ¹³C-NMR.-Spektrum mit einem *d* bei 151,4 ppm für C(1). Einen chemischen Beweis für die Struktur **31** lieferte schliesslich die [4+2]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Dabei entsteht das Pyridin **32**, dessen Bildung über das Dihydropyridin-Derivat, gefolgt von Methylanilin-Abspaltung, für andere 2-Azabutadiene vom Typ **31** schon früher beschrieben worden ist [22] [57].

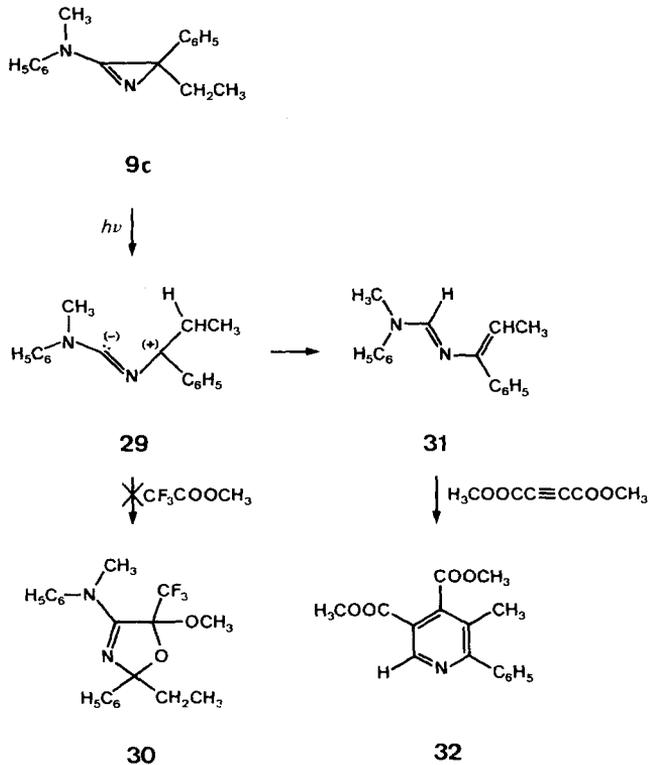
Bei der vom Azirin **9c** zum 2-Azabutadien **31** führenden Reaktion wird die C(2), C(3)-Bindung in **9c** gespalten. Aufgrund der bei der Photolyse der Aminoazirine **9a** und **9b** erhaltenen Resultate, die das intermediäre Auftreten von Nitril-ylid-Dipolen wahrscheinlich machen, muss auch bei der Bestrahlung von **9c** als erster Reaktionsschritt die photochemisch induzierte Ringöffnung unter Ausbildung des entsprechenden Nitril-ylids **29** angenommen werden. Anstatt wie das Nitril-

¹⁵⁾ Bestrahlungsversuche mit dem aus **9b** hergestellten Aminoazirin (*E*)-**9d**, welches in der Seitenkette eine aktivierte Doppelbindung aufweist, lieferten sehr geringe Mengen eines komplexen Produktgemisches neben viel verharztem Material. In diesem Falle konnte bei der Photolyse in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester auch kein intermolekular gebildetes Cycloaddukt isoliert werden.



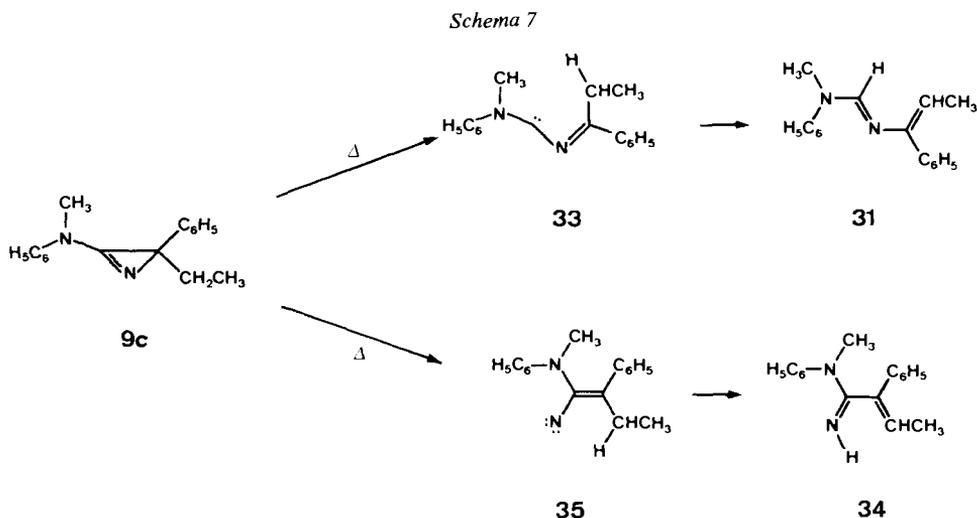
In diesem Zusammenhang sind Befunde von *Padwa & Kamigata* [56] von Interesse, die zeigen, dass das Absenken der LUMO-Energie des Dipolarophils in intramolekularen Reaktionen einen weit geringeren Effekt auf die Geschwindigkeit der Cycloadditionsreaktion ausübt als im vergleichbaren intermolekularen Fall.

Schema 6



ylid **13** durch eine Cycloaddition mit einem Dipolarophil zu reagieren, tritt im Dipol **29** unter den gleichen Bedingungen eine 1,4-H-Verschiebung zum 2-Azabutadien **31** ein¹⁶). Solche Umlagerungen – allerdings bei weit höheren Temperaturen ablaufend – sind auch zur Erklärung von Produkten angenommen worden, die bei der thermisch induzierten Spaltung der C(2),C(3)-Bindung in 3-Phenyl-2*H*-azirinen [58] und in 3-Alkylamino-2*H*-azirinen [23] gebildet werden. Da sich der Dipol **29** auch als mit Heteroatomen substituiertes Vinylcarben formulieren lässt (siehe **33** in *Schema 7*), entspricht diese Umlagerung der bei Vinylcarbenen [59] und Iminocarbenen [60] gut bekannten 1,4-H-Verschiebung. Zudem ist auch von einigen Substituenten mit nucleofugen Eigenschaften bekannt, dass sie in photochemisch erzeugten Nitril-yliden eine analoge Wanderung vom C(4)- an das C(1)-Atom des Dipols eingehen können [61] (vgl. auch [62]). Die Tatsache, dass diese H-Verschiebung trotz der Konkurrenz eines sehr guten Dipolarophils beim Nitril-ylid **29**, nicht aber beim Nitril-ylid **13**, beobachtet werden kann, muss mit den durch die Substitution am C(3)-Atom des Nitril-ylids bewirkten elektronischen und sterischen Verhältnissen in dieser Spezies zusammenhängen.

¹⁶) Die Bildung von **31** kann nach *Firestone* (vgl. Fussnote 12) ebenfalls über eine 1,4-H-Verschiebung im **29** entsprechenden Biradikal erklärt werden.



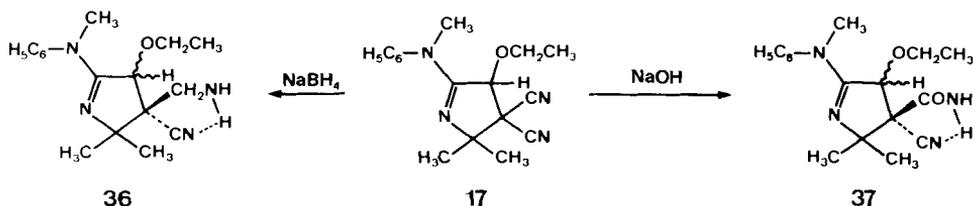
4. Thermische Isomerisierung des Aminoazirins 9c. – Bei der Destillation (ca. 113°/0,02 Torr) des aus der Synthese anfallenden, rohen 2-Äthyl-3-(*N*-methyl-anilino)-2-phenyl-2-*H*-azirins (**9c**) wurde ein Substanzgemisch erhalten, das neben **9c** zwei neue Produkte im Verhältnis von 6:1 enthielt. Nach chromatographischer Reinigung wurden ihre Strukturen – ohne Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindungen – anhand der spektroskopischen Daten als diejenigen von *N*¹-Methyl-2, *N*¹-diphenyl-2-butenamidin (**34**) und *N*¹-Methyl-2-(1-phenyl-1-propenyl)formamidin (**31**, Schema 7) hergeleitet. Das 2-Azabutadien-Derivat **31** erwies sich als identisch mit dem aus der Photolyse von **9c** erhaltenen Material (vgl. Schema 6); seine Entstehung kann durch 1,4-H-Wanderung im Dipol **29** (Schema 6), im entsprechenden Biradikal¹⁶) oder im Carben **33** (Schema 7) – d. h. in einem Zwischenprodukt, das aus **9c** durch Spaltung der C(2), C(3)-Bindung gebildet wird – erklärt werden. Zum isomeren Amidin **34** führt demgegenüber die Ringöffnung von **9c** zwischen N(1) und C(2). Als Zwischenprodukt ist – wie bei den meisten thermischen Ringöffnungen (vgl. dazu [63]) – ein Nitren wahrscheinlich¹⁷), nämlich **35** (Schema 7), das ebenfalls *via* 1,4-H-Verschiebung **34** liefert (für eine analoge Reaktionssequenz siehe [56]). Für die Struktur **34** charakteristisch sind insbesondere die IR.-Bande (KBr) bei 1576 cm⁻¹ für ein *N,N*-disubstituiertes Amidin, das breite, mit D₂O austauschbare Signal bei 5,7 ppm und die Signale für eine Äthylidengruppe im ¹H-NMR.-Spektrum sowie die chemische Verschiebung des *s* für das Amidin-C-Atom bei 165,0 ppm im ¹³C-NMR.-Spektrum.

Obwohl also die im Schema 7 skizzierten Spaltungen der N(1), C(2)- und der C(2), C(3)-Bindung in der «Azirin-Chemie» häufig beobachtet wurden, handelt es sich bei **9c** unseres Wissens um das erste Azirin, das gleichzeitig *via* beide Ringöffnungsmodi reagiert.

¹⁷) *Nishiwaki* gelang es in einem andern Beispiel, das aus einem Azirin intermediär gebildete Vinyl-nitren mit Triphenylphosphin abzufangen [64].

5. Chemische Umwandlungen des 1-Pyrrolins 17. – Mit dem Ziel, die in *Kapitel 3* beschriebenen, durch photoinduzierte Cycloadditionen erhaltenen Produkte in anders substituierte Heterocyclen zu überführen, wurde am Beispiel des Pyrrolins **17** versucht, die Amidingruppe unter milden Bedingungen zu reduzieren bzw. zu hydrolysieren. Als Reduktionsmittel wurde u. a. Natriumborhydrid verwendet, weil damit in andern cyclischen Amidinen mit exocyclischer Dimethylaminogruppe die Reduktion zum cyclischen Amin erfolgreich verlaufen war [65]. Das nach der Reduktion isolierte, kristalline Hauptprodukt erwies sich als 4-Aminomethyl-3-äthoxy-2-(*N*-methylanilino)-5,5-dimethyl-1-pyrrolin-4-carbonitril¹⁸⁾ (**36**, *Schema 8*).

Schema 8



Im IR-Spektrum (CHCl_3) von **36** tritt eine Bande bei 3405 sowie eine breite Absorption bei 3010–2820 cm^{-1} auf, die der freien bzw. Wasserstoffbrücken-gebundenen NH-Streckschwingung eines Amins zugeschrieben werden [66]. Die relativ langwellige Absorption der Nitrilgruppe bei 2235 cm^{-1} (üblicher Bereich für gesättigte Nitrile 2260–2240 cm^{-1} [47]) lässt sich mit einer H-Brücke zwischen Amino- und Nitrilgruppe erklären. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von **36** treten die meisten Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebungen auf wie bei **17**. Zusätzlich erscheinen zwei *d* ($J = 13 \text{ Hz}$) bei 3.19 und 2.45 ppm sowie ein breites Signal bei 1.45 ppm für die CH_2NH_2 -Gruppe. Beachtenswert ist die Differenz der chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta$) der geminalen Methylgruppen, die in **36** 0.21 ppm beträgt, während in **17** ein Wert von 0.06 ppm gefunden wird. Diese stärkere Differenzierung der Methylgruppen an C(5) von **36** kann mit der Ausbildung eines direkt benachbarten Chiralitätszentrums erklärt werden, was wiederum die Zuordnung der Struktur **17** für das aus der Photolyse (*Schema 3*) erhaltene Produkt stützt.

Es ist bemerkenswert, dass im 1-Pyrrolin **17** mit Natriumborhydrid in Äthanol eine – und nur eine – Nitrilgruppe reduziert wird, obwohl im allgemeinen Nitrile unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht angegriffen werden [67]. Ausnahmen scheint es bei perfluorierten Nitrilen zu geben, bei denen die Reduktion über einen Bor-Komplex ablaufen soll [67b].

Die Reduktion einer Nitrilgruppe in **17** könnte so interpretiert werden, dass als erster Schritt eine Komplexierung des Borhydrids durch das O-Atom der Äthoxygruppe an C(3) erfolgt. Die Übertragung des Hydrid-Ions könnte in der Folge intramolekular, über einen sechsgliedrigen Übergangszustand erfolgen. Dabei dürfte aber nur das Produkt mit *cis*-ständiger Methylamino- und Äthoxycarbonylgruppe entstehen¹⁸⁾. Ähnliche Beispiele für die Ausbildung von Komplexen zwischen polaren Gruppen und Metallhydriden mit nachfolgender intramolekularer Hydridübertragung sind bekannt (siehe [68]). Dabei werden z. T. ebenfalls Funktionen reduziert, die unter normalen Verhältnissen inert sind.

¹⁸⁾ Anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten konnte nicht entschieden werden, ob es sich bei **36** um das *cis*- oder *trans*-Isomere handelt. Bei einem zweiten, aus der NaBH_4 -Reduktion erhaltenen Produkt, das sich aber nicht in reiner Form isolieren liess, könnte es sich um die zu **36** diastereoisomere Verbindung handeln.

Auch Versuche, die Amidgruppierung in **17** durch säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse umzuwandeln (vgl. dazu [65]), verliefen nicht in der erhofften Weise. Statt dessen wurde mit 6N NaOH wiederum eine der beiden Nitrilgruppen an C(4) hydrolysiert und das kristalline 3-Äthoxy-4-cyano-2-(*N*-methylanilino)-5,5-dimethyl-1-pyrrolin-4-carboxamid (**37**, *Schema 8*) isoliert¹⁹⁾20).

Das IR.-Spektrum (CHCl₃) von **37** weist Banden für die NH-Streckschwingungen bei 3510 und 3400 cm⁻¹ auf, die Amidcarbonylbande erscheint bei 1698 cm⁻¹. Im ¹H-NMR.-Spektrum absorbiert das Proton an C(3) bei etwas tieferem Feld (4,92 ppm) als in **17** oder **36** (4,63 bzw. 4,58 ppm). Die beiden Methylgruppen an C(5) treten als zwei *s* bei 1,57 und 1,33 ppm auf, der $\Delta\delta$ -Wert von 0,24 ppm ist also hier noch grösser als in **36**. Schliesslich erscheinen bei 6,30 und 5,97 ppm zwei breite *s* für die Amidprotonen, die mit D₂O austauschbar sind.

6. Diskussion. – Die voranstehend beschriebenen Resultate der Bestrahlungen von Alkylaryl-amino-2-*H*-azirinen zeigen, dass die Photolyse dieser Verbindungen mit Licht der Wellenlänge 254 nm als einfacher Weg zur Ringöffnung zwischen C(2) und C(3) geeignet ist. In Analogie zum gut untersuchten photochemischen Verhalten von 3-Phenyl-2-*H*-azirinen [1] [54] [70] wird dabei das Auftreten eines Nitril-ylids als primäres Photoprodukt angenommen. Obwohl dieser Dipol bisher noch nicht direkt nachgewiesen werden konnte, dürfte die Entstehung seiner Abfangprodukte **14–17**, **22** und **28** als Beweis für dessen intermediäre Bildung betrachtet werden.

Die Cycloaddition des Dipols mit unsymmetrischen Dipolarophilen verläuft regioselektiv, und zwar mit der gleichen Orientierung, wie sie schon für die 3-Phenyl-2-*H*-azirine beobachtet worden ist. Diese Regioselektivität wird in einer stark vereinfachten Betrachtungsweise am besten dadurch erklärt, dass die dipolare Spezies durch die Struktur **13** (*Schema 3*) beschrieben wird. Allerdings muss es dann bei der dabei angenommenen Ladungsverteilung erstaunen, dass die Substitution eines Phenylrestes an C(1)²¹⁾ (in Benzonitril-yliden) durch eine Aminogruppe (im Ylid **13**) keine Änderung der Regioselektivität zur Folge hat, da das N-Atom die benachbarte negative Ladung destabilisieren sollte.

Von den bei der Photolyse von 3-Aryl-2,2-dimethyl-2-*H*-azirinen gebildeten 2-Benzonitrilio-2-propaniden ist bekannt, dass das Verhältnis der regioisomeren Cycloaddukte mit α -Methacrylsäure-methylester unabhängig vom *para*-Substituenten (OCH₃, H, F) innerhalb der Nachweisgenauigkeit immer gleich gross ist [44]. Andererseits wurde berichtet [49b] [53] [71], dass die stark elektronenziehenden Substituenten an C(3)²¹⁾ von 2-Benzonitrilio-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid im Vergleich zur nicht-fluorierten Verbindung eine Umkehrung der Regioselektivität der Cycloaddition an Acrylsäure-methylester bewirken. Nach diesen experimentellen Beobachtungen besitzen also die Substituenten an C(3) des Nitril-ylids einen stärkeren Einfluss auf die elektronische Struktur des Dipols als der Substituent an C(1). Damit ist auch die Tatsache verständlich, dass beim Übergang vom

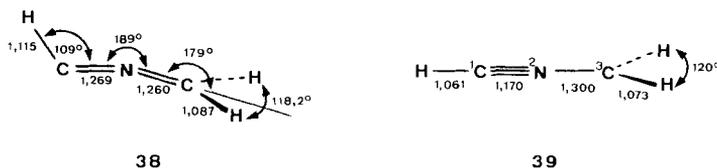
¹⁹⁾ Auch in diesem Falle konnte nicht entschieden werden, ob es sich um das *cis*- oder *trans*-Isomere handelt.

²⁰⁾ Pfoertner *et al.* [69] berichteten ebenfalls über Reaktionen, bei welchen sich Nucleophile nur an die eine von zwei geminalen Cyanogruppen addieren.

²¹⁾ Allgemein gültige Numerierung von Nitril-yliden des Typs **2** (s. *Schema 1*).

Benzonitril-ylid- zum 1-Amino-nitril-ylid-Dipol keine signifikante Änderung der Regioselektivität in der Reaktion mit Dipolarophilen eintritt.

In neuerer Zeit sind in Zusammenhang mit der Interpretation der Cycloadditionen dipolarer Spezies durch die Grenzorbital-Theorie [40b] [53] [72] auch verfeinerte Betrachtungen des Nitril-ylid-Dipols veröffentlicht worden. *Ab-initio*-Rechnungen [40] für das unsubstituierte Nitril-ylid-Grundsystem lassen eine gewinkelte Allenylanion-Geometrie **38** um *ca.* 46 kJ/mol stabiler erscheinen als die planare 2-Propinylianion-Geometrie **39**. Das die Regioselektivität der Cycloaddition bestimmende HOMO hat in der planaren Form **39** den grössten MO-Koeffizienten an C(3), während in der gewinkelten Spezies **38** der grösste Koeffizient an C(1) auftritt. Die Struktur **38** besitzt zudem ein energetisch tief liegendes, zweites unbesetztes Molekelorbital (SLUMO) mit einem grossen Koeffizienten an



C(1), so dass dieses C-Atom eine elektronische Struktur aufweist, die derjenigen eines Singulett-Carbens sehr ähnlich ist.

Weiter geht aus den Rechnungen von *Houk et al.* [40] hervor, dass die Einführung eines Substituenten am C(1)-Atom in jedem Fall zu einer Ausflachung der Grundstruktur **38** führt, gleichgültig ob es sich dabei um Elektronenakzeptoren (CHO, CN) oder Elektronendonatoren (CH₃, Phenyl) handelt; leider liegen jedoch noch keine Berechnungen für einen Aminosubstituenten vor. Akzeptor-Substituenten an C(3) führen ebenfalls zu einer stärker ausgeflachten Struktur; Donatoren dagegen haben in dieser Stellung einen gegenteiligen Einfluss und begünstigen die Allenylanion-Struktur.

Diese theoretischen Voraussagen sind in guter Übereinstimmung mit den oben erwähnten experimentellen Befunden. Aus der rechnerischen Analyse geht klar hervor, dass eine Änderung der Substitutionsart von Akzeptor- zu Donator-Substituenten am C(3)-Atom die elektronische Struktur des Dipols stärker verändert als eine entsprechende Änderung am C(1)-Atom. Die Indifferenz des Nitril-ylid-Systems gegenüber einer Substitution des Phenylrestes an C(1) durch eine Aminogruppe ist also auch nach dieser theoretischen Modellbetrachtung verständlich.

Wird von der Regiospezifität der in *Kapitel 3* beschriebenen Cycloadditionen auf die Geometrie des Nitril-ylids **13** zurückgeschlossen, so muss diesem Zwischenprodukt eine zu **38** analoge Struktur mit einem grossen HOMO-Koeffizienten an C(1)²¹ zugeschrieben werden. Dafür spricht auch, dass die mit Propiolsäuremethylester erfolgende Protonierung des Dipols **13** an C(1) erfolgt. Die erhöhte Basizität des Nitril-ylids **13** im Vergleich zu Benzonitril-yliden lässt sich durch eine Erhöhung der HOMO-Energie erklären, wie dies bei der Einführung eines stärkeren Donorsubstituenten an einem Dipol zu erwarten ist.

Die Substitution der C(2)-Methylgruppen im Aminoazirin **9a** durch die stärker elektronenspendenden Phenyl- und Äthylreste in **9c** führt nach dem gleichen Modell dazu, dass der aus **9c** gebildete Dipol **29** eine stärker gewinkelte Struktur aufweisen sollte als das Nitril-ylid **13**. Der damit verbundene verstärkt carbenartige Charakter des C(1)-Atoms von **29** begünstigt eine 1,4-H-Wanderung; andererseits weicht die Struktur des HOMO von **29** stärker von derjenigen des Allylanion-Typs ab, was zusammen mit der grösseren sterischen Hinderung an C(3) bewirken könnte, dass dieses Nitril-ylid anstelle einer 1,3-dipolaren Cycloaddition bevorzugt die Wasserstoffumlagerung unter Ausbildung von **31** (*Schema 6*) eingeht. Ähnliche Gründe könnten auch erklären, warum bei der Bestrahlung des Aminoazirins **12** keine Cycloadditionsprodukte gefunden werden, sofern dabei überhaupt eine primäre Spaltung der C(2), C(3)-Bindung eintritt.

Interessant sind in diesem Zusammenhang zwei Beobachtungen anderer Autoren über den Einfluss von Substituenten an 3-Phenyl-2*H*-azirinen. So werden bei der Bestrahlung von 3-(*o*-Allyloxyphenyl)-2*H*-azirinen je nach Art der Substitution in 2-Stellung des Azirins die Produkte einer intramolekularen 1,3-Cycloaddition (falls $R^2 = R^3 = H$; siehe **1a** in *Schema 1*), einer intramolekularen 1,1-Addition an das C(1)-Atom des Dipols ($R^2 = R^3 = CH_3$), oder aber beider Additionsarten ($R^2 = CH_3$, $R^3 = H$) erhalten [55]. Für das Eintreten einer 1,1-Addition wird dabei auch ein erhöht carbenoider Charakter von C(1) des entsprechenden Dipols angenommen. In einem anderen Fall tritt eine intramolekulare Cycloaddition an ein 2-Benzonitriliomethamid leicht ein, während mit dem entsprechenden 2-Benzonitrilio-2-propanid kein intramolekulares Cycloaddukt gefunden wird, ein Effekt, der ebenfalls kaum nur mit sterischen Argumenten erklärt werden kann [55].

Das Nicht-Eintreten einer intramolekularen Cycloaddition bei Bestrahlung von **9b** könnte auf ähnliche Gründe wie die oben erwähnten zurückzuführen sein. Ebenso gut könnte aber die 1,3-dipolare Cycloaddition eines Dipols mit guten Elektronendonator-Eigenschaften – eine Voraussetzung, die bei den Nitril-yliden mit einem Aminosubstituenten am C(1)-Atom erfüllt ist – über einen Ladungsübertragungs-Komplex ablaufen, der die parallele Anordnung der Reaktionspartner erfordert. In diesem Fall würde die intramolekulare Reaktion nicht ablaufen, weil die sterischen Verhältnisse im Gegensatz zur intermolekularen Reaktion die Ausbildung dieses Komplexes verunmöglichen.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren und der analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–60°/12 Torr, Destillationen kleiner Substanzmengen im Kugelrohr bei den jeweils angegebenen Drucken und Luftbadtemperaturen. Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an Carlo-Erba-Geräten, Modell G1 (FID), unter Verwendung folgender Glaskapillarkolonnen nach Grob [73]: XE-60 (17 m × 0,34 mm), Silar (14 m × 0,32 mm), Emulphor (25 m × 0,39 mm), SE-52 (18 m × 0,28 mm); Trägergas Wasserstoff. Bei Gemischen sind die Komponenten nach zunehmender Retentionszeit (t_R) geordnet. Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte mit einem Infotronics-CRS-101-Gerät; die angegebenen Werte

stellen die Mittel aus mindestens drei Bestimmungen dar. Analytische Dünnschichtchromatographie (DC.) an Kieselgel-MN-Polygram-Sil-N-HR/UV₂₅₄-Fertigfolien (*Macherey-Nagel*); Sprühreagenzien: 1proz. Na₂CO₃-alkalische KMnO₄-Lösung oder Kaliumjodoplatinatlösung (*Schlittlers Reagens* [74]). Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an *Merck-PSC*-Fertigplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, oder Alox F₂₅₄, Schichtdicke 1,5 mm). Säulenchromatographie an Kieselgel 60, 0,06–0,2 mm (*Merck*); Angabe von Elutionsmittelgemischen in Volumenverhältnissen. Niederdruck-Säulenchromatographie an *Merck*-Fertigsäuren (*Lobar* Kieselgel 60); 0,2–0,3 atm Überdruck. Lösungsmittel: Pentan- und Hexan-Fractionen sowie Äther wurden über Calciumhydrid destilliert, 1,2-Dimethoxyäthan (DME) über Aluminiumoxid (basisch, *Woelm*, Aktivitätsstufe I) filtriert und über Lithiumaluminiumhydrid destilliert und Dimethylformamid (DMF) über Calciumhydrid destilliert und über Molekularsieb (Porenweite 4 Å) aufbewahrt. Smp. wurden auf einem *Mettler-FP-2*-Gerät bestimmt. – UV.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in 95proz. Äthanol auf einem *Beckmann-Acta-III*- oder *Perkin-Elmer-555*-Gerät; Angabe von λ_{\max} in nm (ϵ); S=Schulter. – IR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in CHCl₃ auf einem *Perkin-Elmer-21*- oder *Perkin-Elmer-297*-Gerät; Angaben in cm⁻¹. – ¹H-NMR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in CDCl₃ bei 90 oder 100 MHz auf *Varian-EM-390*- bzw. *-HA-100*-Geräten; s. Fussnote 8. – ¹³C-NMR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in CDCl₃ bei 25,2 MHz auf einem *Varian-XL-100*-Spektrometer; s. Fussnote 9. – Massenspektren (MS.) an einem *CEC*-Gerät des Typs *21-110B* oder an einem *Varian-MAT-711*-Gerät bei 70 eV (Direkteinlass); Angabe der Pike in *m/z* (rel.-%).

1. Synthese der Aminoazirine. – 1.1. *Synthese von 3-(N-Methyl-anilino)-2,2-dimethyl-2H-azirin (9a).* – 1.1.1. *N-Methylisobutyranilid (6a)* [75]. Zu einer Lösung von 160 g (1,5 mol) *N*-Methylanilin und 152 g (1,5 mol) Triäthylamin in 300 ml trockenem Äther wurden bei 0° langsam 160 g (1,5 mol) Isobutyrylchlorid in 200 ml Äther getropft. Dann wurde aufgewärmt und 5 Std. bei RT. weitergerührt. Das Gemisch wurde danach mit 200 ml Wasser versetzt, die org. Phase abgetrennt und die wässr. Lösung mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, i.R.V. eingedampft und der feste Rückstand aus Petroläther/CHCl₃ umkristallisiert: 234,1 g (88%) **6a**, farblose Kristalle, Smp. 78,7–79,2°. – IR. (KBr): 1652 (C=O). – ¹H-NMR.: 7,6–7,3 (*m*, 3 arom. H); 7,3–7,1 (*m*, 2 arom. H); 3,24 (*s*, CH₃N); 2,53 (*sept.*, *J*=7, H–C(2)); 1,05 (*d*, *J*=7, (CH₃)₂C(2)). – MS.: 177 (24, M⁺), 134 (5), 107 (100), 106 (28), 77 (13), 71 (8), 43 (35).

C₁₁H₁₅NO (177,24) Ber. C 74,54 H 8,53 N 7,90% Gef. C 74,81 H 8,26 N 8,15%

1.1.2. *N-Methylisobutyrythioanilid (7a)* [76] [77]. Ein Gemisch von 100 g (0,56 mol) **6a** und 100 g (0,22 mol) P₄S₁₀ wurde in 300 ml trockenem Pyridin unter kräftigem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Nach 16 Std. wurde mit 500 ml warmem Wasser versetzt und einige Std. stehen gelassen. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 76,3 g (70%) **7a**, farblose Kristalle, Smp. 78,9–80,0°. – IR. (KBr): 1450 (Thioamid B²²). – ¹H-NMR.: 7,7–7,1 (*m*, 5 arom. H); 3,76 (*s*, CH₃N); 2,92 (*sept.*, *J*=7, H–C(2)); 1,17 (*d*, *J*=7, (CH₃)₂C(2)). – MS.: 195/193 (3,5/71, M⁺), 192 (27), 160 (26), 150 (16), 145 (10), 135 (11), 119 (13), 109 (13), 107 (12), 106 (19), 105 (15), 104 (10), 91 (30), 87 (23), 85 (13), 84 (100), 77 (68), 74 (11), 71 (12), 69 (14), 59 (11), 53 (16), 51 (41), 45 (31), 43 (16), 42 (94).

C₁₁H₁₅NS Ber. C 68,34 H 7,82 N 7,24 S 16,58%
(193,31) Gef. „ 68,12 „ 7,82 „ 7,06 „ 16,80%

1.1.3. *1-Chlor-2, N-dimethyl-N-phenyl-1-propenylamin (8a)* [77]. Zu 20 g (0,10 mol) **7a** in 100 ml trockenem CH₂Cl₂ wurde unter Kühlen im Eisbad eine Lösung von 20 g (0,10 mol) Phosgen in 100 ml Benzol gegeben, danach auf RT. aufgewärmt und unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Die Reaktion wurde mittels GC.-Analyse von Aliquoten der Reaktionslösung, die mit 20proz. NaOH-Lösung hydrolysiert wurden, verfolgt (*Emulphor*/150°/0,4 atm H₂; t_R(**6a**)=101 s, t_R(**7a**)=245 s). Nach 72 Std. war **7a** vollständig umgesetzt. Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes über eine *Vigreux*-Kolonne (86°/0,003 Torr) ergaben 19,1 g (94%) **8a** als farbloses, viskoses Öl. –

²²) Nach *Jensen et al.* [78] werden die für Thioamide charakteristischen Absorptionsbanden mit A–G bezeichnet.

$^1\text{H-NMR.}$: 7,45–7,05 (*m*, 2 arom. H); 7,05–6,7 (*m*, 3 arom. H); 2,96 (*s*, CH_3N); 1,87 und 1,71 (2 *s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$).

1.1.4. 3-(*N*-Methylanilino)-2,2-dimethyl-2H-azirin (**9a**). Zu einer Suspension von 4,5 g (68 mmol) Natriumazid in 260 ml trockenem DMF wurden 13,4 g (68 mmol) **8a** gegeben und bei RT. unter Ar gerührt. Nach 72 Std. war die IR.-Bande des Zwischenproduktes (2110 cm^{-1} , Azid) verschwunden. Die anorg. Salze wurden abfiltriert, die Lösung eingedampft, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und die Lösung nochmals filtriert. Nach Eindampfen fiel ein gelbes Öl an, aus dem **9a** bei 99°/0,001 Torr als farblose Flüssigkeit abdestilliert wurde; 11,0 g (93%). – UV.: 286 *S* (1340), 279 *S* (2090), 252 (17340); min. 225 (3550). UV. (Hexan): 291 *S* (700), 283 *S* (1430), 274 *S* (2080), 254 (17450); min. 225 (3230). UV. (CH_2Cl_2): 290 *S* (990), 282 *S* (1840), 256 (16980); min. 230 (3540). – IR.: 1754 ($\text{C}=\text{N}$), 1607 und 1507 (Aromat). – $^1\text{H-NMR.}$: 7,5–6,95 (*m*, 5 arom. H); 3,37 (*s*, CH_3N); 1,43 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 167,1 (*s*, C(3)); 142,3 (*s*, 1 arom. C); 129,3, 122,8 und 115,8 (3 *d*, arom. C); 42,5 (*s*, C(2)); 34,4 (br. *qa*, CH_3N); 25,5 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – MS.: 175 (15, $M^+ + 1$), 174 (60, M^+), 173 (55), 160 (15), 159 (100), 158 (10), 144 (21), 133 (15), 132 (29), 130 (10), 118 (10), 117 (19), 107 (81), 106 (92), 105 (10), 104 (11), 91 (13), 79 (23), 77 (42), 68 (13), 51 (16).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (174,24) Ber. C 75,82 H 8,09 N 16,07% Gef. C 75,57 H 8,38 N 15,79%

1.2. Synthese von 2-Äthyl-3-(*N*-methylanilino)-2-phenyl-2H-azirin (**9c**). 1.2.1. *N*-Methyl-2-phenylbutyranilid (**6c**). In 350 ml trockenem Äther wurden 166 g (0,91 mol) 2-Phenylbutyrylchlorid und 97 g (0,91 mol) *N*-Methylanilin, wie unter 1.1.1 beschrieben, umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 219 g (95%) **6c** als zähflüssiges, gelbes Öl erhalten, das laut GC. eine Reinheit von 96% aufwies. Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Zur Charakterisierung von **6c** wurde ein kleiner Teil im Kugelrohr destilliert (100–110°/0,01 Torr). – UV.: 268 *S* (660), 256 *S* (1030). – IR.: 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1598 und 1496 (Aromat). – $^1\text{H-NMR.}$: 7,5–6,85 (*m*, 10 arom. H); 3,40 (*t*, $J=7$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 3,26 (*s*, CH_3N); 2,4–1,45 (sym. *m*, $J=7$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 0,80 (*t*, $J=7$, 3 $\text{H}-\text{C}(4)$). – MS.: 253 (16, M^+), 238 (2), 225 (10), 146 (6), 134 (45), 119 (25), 117 (11), 107 (100), 106 (32), 105 (7), 104 (9), 91 (99), 77 (33), 69 (12).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$ (253,34) Ber. C 80,59 H 7,55 N 5,52% Gef. C 80,83 H 7,66 N 5,75%

1.2.2. *N*-Methyl-2-phenylbutyrythioanilid (**7c**). In 500 ml trockenem Pyridin wurden 143 g (0,57 mol) **6c** und 143 g (0,31 mol) P_4S_{10} 8 Tage unter Rückfluss erhitzt, worauf laut GC. **7c** und **6c** im Verhältnis 99:1 vorlagen. Die Lösung wurde wie unter 1.1.2 beschrieben aufgearbeitet. Umkristallisation aus Pentan ergab 97,2 g (63%) **7c** als farblose Kristalle, Smp. 50,0–50,5°. – UV.: 280 (13710); min. 248 (3260). – IR. (KBr): 1450 (Thioamid B^{22}). – $^1\text{H-NMR.}$: 7,6–6,5 (br. *m* mit *s* bei 7,17, 10 arom. H); 3,72 (*t*, $J=7$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 3,67 (*s*, CH_3N); 2,5–1,6 (sym. *m*, $J=7$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 0,73 (*t*, $J=7$, 3 $\text{H}-\text{C}(4)$). $^1\text{H-NMR.}$ (60°): 7,65–6,6 (*m* mit *s* bei 7,19). $^1\text{H-NMR.}$ (–40°): 7,7–7,05 und 7,05–6,7 (2 *m*, *s* bei 7,21). Die übrigen Signale des Spektrums zeigen keine Temperaturabhängigkeit. – MS.: 271/269 (9/69, M^+), 268 (17), 254 (9), 240 (10), 236 (20), 207 (17), 195 (17), 167 (19), 165 (11), 161 (14), 160 (100), 150 (97), 136 (11), 135 (34), 134 (13), 132 (20), 121 (11), 119 (43), 118 (20), 109 (34), 106 (17), 91 (97), 77 (63), 65 (11), 51 (23), 43 (20).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}$ Ber. C 75,79 H 7,10 N 5,19 S 11,90%
(269,41) Gef. „ 75,82 „ 7,40 „ 5,44 „ 11,48%

1.2.3. (*E/Z*)-1-Chlor-*N*-methyl-2,*N*-diphenyl-1-butenylamin (**8c**). Wie unter 1.1.3 beschrieben wurden 21 g (0,077 mol) **7c** mit 12 g (0,121 mol) Phosgen in 200 ml CH_2Cl_2 /Benzol 1:1 48 Std. bei RT. stehen gelassen; sodann konnte kein **7c** mehr nachgewiesen werden (GC.). Nach Abdampfen des überschüssigen Phosgens und des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen (127–131°/0,01 Torr) wurden 19,6 g farbloses, viskoses Öl, das laut $^1\text{H-NMR.}$ neben (*E*)- und (*Z*)-**8c** (ber. Ausbeute: 84%) ca. 10% **6c** enthielt, erhalten. – $^1\text{H-NMR.}$: 7,4–7,0 (*m* mit *s* bei 7,13, 7 arom. H); 7,0–6,6 (*m*, 3 arom. H); 3,06 und 2,77 (2 *s*, CH_3N); 2,62 und 2,42 (2 *qa*, $J=8$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 1,01 und 0,81 (2 *t*, $J=8$, 3 $\text{H}-\text{C}(4)$). Das aus der NMR.-Analyse bestimmte Verhältnis der beiden Isomeren betrug 62:38; eine Zuordnung der Signale zum (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren wurde nicht getroffen.

1.2.4. 2-Äthyl-3-(*N*-methylanilino)-2-phenyl-2H-azirin (**9c**). Eine Lösung von 17,0 g (62 mmol) Isomerengemisch **8c** in 110 ml DMF wurde mit 6,6 g (100 mmol) Natriumazid 72 Std. stehen gelassen

und dann wie unter 1.1.4 beschrieben, aufgearbeitet. Das so erhaltene Öl (14,3 g) setzte sich laut $^1\text{H-NMR}$,²³⁾ aus 86% **9c** (ber. Ausbeute: 79%) und 14% **6c** zusammen.

Zur Reinigung wurde versucht, durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne zu fraktionieren (109–113°/0,02 Torr; Temp. der Destillationsblase 150–170°). Alle aufgefangenen Fraktionen wiesen jedoch weitgehend die gleiche Zusammensetzung auf, wobei mittels DC. (Hexan/Essigester 1:1 mit Zugabe von ca. 1% Triäthylamin) neben dem Gemisch **9c/6c** (Rf 0,40) zwei neu entstandene Produkte **31** (Rf 0,62) und **34** (Rf 0,27) nachgewiesen wurden. Zur Abtrennung von **31** und **34** wurde das Gemisch an Kieselgel (Hexan/Essigester 1:1 bis zur Eluierung von **9c**, danach Hexan/Essigester/Triäthylamin 10:10:1) chromatographiert. Die Auftrennung von 2 g Destillationsgemisch ergab 89 mg **31** (s. Kap. 3.1), 950 mg **9c** (verunreinigt durch **6c**) und 555 mg **34** (s. Kap. 3.2). Niederdruck-Säulenchromatographie des Gemisches **9c/6c** mit Hexan/Essigester 4:1 lieferte schliesslich reines **9c** als farbloses Öl. – UV.: 289 S (720), 281 S (2140), 277 S (3340), 254 (19390); min. 224 (9600). UV. (CH_2Cl_2): 291 S (810), 285 S (1920), 277 S (4890), 257,5 (21350). – IR.: 1760 (C=N), 1601 und 1498 (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$.: 7,7–6,7 (*m*, 10 arom. H); 3,43 (br. *s*, CH_3N); 2,33 und 2,25 (2 *qa*, $J=7$, CH_3CH_2); 0,87 (br. *t*, $J=7$, CH_3CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$. (25°): 159,4 (br. Signal, C(3)); 142,4 und 142,2 (1 arom. C); 129,4, 128,3, 126,6, 126,3, 123,2 und 116,1 (11 arom. C); 37,4 und 33,6 (br. Signale, CH_3N); 26,1 (CH_3CH_2); 9,9 (CH_3CH_2). Das Signal von C(2) ist nicht zu erkennen. $^{13}\text{C-NMR}$. (–20°): 159,6 und 158,6 (C(3)); 142,6 und 141,8 (1 arom. C); 129,1, 128,0, 126,5, 126,3, 126,0, 123,1, 122,8, 116,7 und 115,4 (11 arom. C); 51,5 und 43,1 (C(2)); 37,2 und 33,6 (CH_3N); 26,0 und 25,7 (CH_3CH_2); 10,1 und 9,8 (CH_3CH_2). – MS.: 251 (11), 250 (23, M^+), 249 (65), 235 (23), 222 (23), 221 (25), 218 (13), 206 (10), 203 (14), 162 (13), 147 (30), 145 (15), 144 (16), 143 (49), 142 (24), 133 (24), 125 (13), 119 (24), 118 (28), 117 (38), 116 (53), 115 (58), 109 (14), 107 (84), 106 (100), 105 (26), 104 (18), 97 (16), 91 (28), 89 (13), 83 (26), 79 (26), 77 (55), 65 (15), 63 (10), 55 (20), 51 (20).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250,34) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,19% Gef. C 81,32 H 7,37 N 11,37%

1.3. Synthese von 3-[N-(2-Allyloxyphenyl)-N-methylamino]-2,2-dimethyl-2H-azirin (**9b**). 1.3.1. 2-Methylaminophenol (**40**; vgl. [79]). Zu einer Suspension von 12 g (0,32 mol) LiAlH_4 in 300 ml Tetrahydrofuran wurden langsam 12 g (0,08 mol) 2-Benzoxazolthiol in 200 ml Tetrahydrofuran getropft. Dann wurde die Lösung 3 Std. unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt, unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser versetzt und mit 6N HCl neutralisiert. Die Lösung wurde im Perforator 36 Std. mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther abgedampft und der zurückbleibende braune Festkörper i.HV. getrocknet, was 7,3 g (74%) rohes **40** ergab, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde. Zur Charakterisierung von **40** wurde ein kleiner Anteil bei 35°/0,004 Torr sublimiert: Farblose Kristalle vom Smp. 87,4–89,5° (Zers.; [80a]: 93–95°; [80b]: 83–86°). – IR. (KBr): 3350 und 3610–2100 (NH und OH), 1600 (Aromat), 1209 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$.: 7,15–6,15 (*m*, 4 arom. H); 4,78 (br. *s*, austauschbar mit D_2O , HN und HO); 2,82 (br. *s*, CH_3N).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (123,15) Ber. C 68,26 H 7,36 N 11,37% Gef. C 67,99 H 7,49 N 11,11%

1.3.2. 2'-Hydroxy-N-methylisobutyranilid (**41**). Wie unter 1.1.1 beschrieben wurden 7,26 g (0,06 mol) rohes **40** mit 6,30 g (0,06 mol) Isobutyrylchlorid umgesetzt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergab 7,85 g (69%) **41**, farblose Kristalle, Smp. 140,0–142,2°. – UV.: 280 S (3020), 277 (3160); min. 251 (450). – IR. (KBr): 3600–2500 (OH), 1624 (C=O), 1216 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$.: 9,2–8,2 (br. *s*, HO, austauschbar mit D_2O); 7,35–6,65 (*m*, 4 arom. H); 3,23 (*s*, CH_3N); 2,55 (*sept.*, $J=7$, H–C(2)); 1,02 und 0,97 (2 *d*, $J=7$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – MS.: 193 (8, M^+), 175 (3), 150 (15), 144 (53), 124 (14), 123 (100), 122 (19), 108 (14), 93 (5), 77 (4).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (193,24) Ber. C 68,36 H 7,82 N 7,24% Gef. C 68,09 H 7,60 N 7,11%

Die direkte Umsetzung von 2-Benzoxazolthiol (10 g, 0,07 mol) mit LiAlH_4 (10 g, 0,26 mol) und Isobutyrylchlorid (7,03 g, 0,07 mol) nach der Vorschrift von Gaylord *et al.* [79] (ohne Isolierung von **74**) ergab nur 2,65 g (21%) **41** neben 1,3 g (16%) **40** und Harzen.

1.3.3. 2'-Hydroxy-N-methylisobutyrythioanilid (**42**). In Analogie zu 1.1.2 wurden 5,1 g (26 mmol) **41** und 5,2 g (12 mmol) P_4S_{10} in 20 ml Pyridin umgesetzt. Nach saurer Aufarbeitung wurde ein zähflüssiges rötliches Öl erhalten. Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigester 1:1) ergab 1,7 g **42**

²³⁾ Das Azirin **9c** konnte nicht im GC. analysiert werden, da unter den dabei notwendigen Temp. bereits teilweise Zersetzung eintrat.

als Festkörper, der aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert wurde: 1,5 g (27%) **42**, farblose Kristalle, Smp. 139,7–141,2°. – UV.: 278 (15270); min. 240 (2510). – IR. (KBr): 3600–2500 (OH), 1600 und 1512 (Aromat), 1455 (Thioamid B²²). – ¹H-NMR.: 7,5–6,95 (*m*, 4 arom. H und HO); 3,71 (*s*, CH_3N); 2,88 (*sept.*, *J* = 7, H–C(2)); 1,20 und 1,08 (2 *d*, *J* = 7, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – MS.: 211/209 (1,5/20, M^+), 192 (39), 177 (9), 176 (52), 165 (8), 122 (8), 108 (9), 107 (14), 94 (11), 87 (20), 84 (100), 77 (9), 65 (20), 59 (11), 53 (19), 43 (36), 42 (81).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NOS}$	Ber. C 63,12	H 7,22	N 6,69	S 15,31%
(209,31)	Gef. „ 63,40	„ 6,98	„ 6,66	„ 15,04%

1.3.4. *2'-Allyloxy-N-methylisobutyranilid* (**6b**, vgl. [81]). Eine Lösung von 7,14 g (59 mmol) frisch destilliertem Allylbromid und 5,70 g (30 mmol) **41** in 90 ml trockenem DMF wurde 24 Std. bei RT. mit 5,70 g (40 mmol) K_2CO_3 (aktiviert durch 2stündiges Erhitzen auf 130°) gerührt; danach wurden die anorg. Salze abfiltriert, mit Äther ausgewaschen, das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung nochmals filtriert. Die Ätherphase wurde danach mit 0,1N HCl, ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser ausgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Eindampfen und Trocknen i.HV. ergaben 6,41 g (93%) **6b** als schwach gelbes Öl (GC.-Reinheit 99%). Dieses Öl wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt; zur Charakterisierung der Substanz wurde ein kleiner Anteil im Kugelrohr destilliert (90–95°/0,01 Torr). – UV.: 280 (2260), 275 (2880); min. 279 (2650), 252 (850). – IR.: 1645 (C=O), 1598 und 1500 (Aromat), 1048 (C–O), 998 und 935 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – ¹H-NMR.: 7,45–6,8 (*m*, 4 arom. H); 6,2–6,75 (*m*, H–C(2'')); 5,5–5,1 (*m*, 2 H–C(3'')); 4,6–4,4 (*m*, 2 H–C(1'')); 3,16 (*s*, CH_3N); 2,39 (*sept.*, *J* = 7, H–C(2)); 0,96 (*d*, *J* = 7, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – MS.: 233 (22, M^+), 176 (30), 163 (12), 122 (100), 77 (5), 71 (7), 43 (27), 41 (13).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (233,31)	Ber. C 72,07	H 8,20	N 6,00%	Gef. C 71,85	H 8,46	N 6,28%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1.3.5. *2'-Allyloxy-N-methylisobutyrrthioanilid* (**7b**). 1.3.5.1. Aus **42**. In Analogie zu 1.3.4 wurden 1,2 g (5,7 mmol) **42**, 1,4 g (11,4 mmol) Allylbromid und 1,2 g (9 mmol) K_2CO_3 umgesetzt. Chromatographie des anfallenden Öles an Kieselgel (Hexan/Essigester 1:1) ergab 808 mg (57%) **7b** neben einer Mischfraktion, aus der mittels präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1) weitere 387 mg (27%) **7b** erhalten wurden.

1.3.5.2. Aus **6b**. Umsetzung von 6,04 g (26 mmol) **6b** und 6,04 g (14 mmol) P_4S_{10} in 30 ml Pyridin nach 1.1.2 ergab ein gelbliches Öl, aus dem durch Destillation im Kugelrohr (100–105°/0,01 Torr) 5,04 g (78%) **7b** als farbloses Öl erhalten wurden. – UV.: 281 S (16340), 277 (16900); min. 241 (3130). – IR.: 1600 und 1498 (Aromat), 1470 (Thioamid B²²), 938 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – ¹H-NMR.: 7,55–6,9 (*m*, 4 arom. H); 6,2–5,8 (*d* × *d* × *t*-artiges Signal, *J*(*trans*) = 17, *J*(*cis*) = 10,5, *J*(1'', 2'') = 4,5, H–C(2'')); 5,42 (*d* × *d* × *t*, *J*(*trans*) = 17, *J*(*gem*) = 1,5, *J*(1'', 3'') = 1,5, H_r–C(3'')); 5,30 (*d* × *d* × *t*, *J*(*cis*) = 10,5, *J*(*gem*) = 1,5, *J*(1'', 3'') = 1,5, H_c–C(3'')); 4,62 (*d* × *d*, *J*(1'', 2'') = 4,5, *J*(1'', 3'') = 1,5, 2 H–C(1'')); 3,70 (*s*, CH_3N); 2,85 (*sept.*, *J* = 7, H–C(2)); 1,14 (*d*, *J* = 7, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – MS.: 251/249 (1/7, M^+), 216 (2), 193 (15), 192 (100), 122 (15), 87 (17), 84 (55), 77 (7), 53 (10), 45 (11), 43 (10), 42 (28), 41 (25).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NOS}$	Ber. C 67,42	H 7,67	N 5,61	S 12,85%
(249,37)	Gef. „ 67,32	„ 7,63	„ 5,51	„ 12,99%

1.3.6. *N-(2'-Allyloxyphenyl)-1-chlor-2,N-dimethyl-1-propenyl-amin* (**8b**). Wie unter 1.1.3 beschrieben wurden 5 g (20 mmol) **7b** in 30 ml CH_2Cl_2 mit 4 g (40 mmol) Phosgen in 30 ml Benzol umgesetzt. Nach 48 Std. war kein **7b** mehr nachzuweisen (GC.). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 4,8 g (95%) fester Rückstand erhalten, der sich laut ¹H-NMR. aus 94% **8b** und ca. 6% **6b** zusammensetzte. Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. – ¹H-NMR.: 7,2–6,65 (*m*, 4 arom. H); 6,25–5,75 (*m*, H–C(2'')); 5,5–5,1 (*m*, 2 H–C(3'')); 4,55–4,4 (*m*, 2 H–C(1'')); 3,13 und 2,99 (2 *s*, CH_3N); 1,76 und 1,71 (2 *s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$).

1.3.7. *3-(N-(2'-Allyloxyphenyl)-N-methylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin* (**9b**). Das nach 1.3.6 erhaltene rohe **8b** wurde in 70 ml trockenem DMF aufgenommen und mit 1,35 g (21 mmol) Natriumazid versetzt, die Suspension 90 Std. bei RT. gerührt und dann wie unter 1.1.4 beschrieben aufgearbeitet. Das so erhaltene Öl (4,82 g) setzte sich laut GC. aus 81% **9b**, 10% **6b** und zwei nicht identifizierten Nebenprodukten zusammen; **9b** und **6b** liessen sich durch Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne (Kolonnenlänge: 15 cm; 78–83°/0,01 Torr) nicht trennen. Chromatographie an Alox (Hexan/Essigester 1:1) ergab schliesslich 2,99 g (65% bzgl. eingesetztem **7b**) **9b** als farbloses Öl. – UV.: 278

(3460), 244 (7810); min. 265 (2950), 233 (6920). – IR.: 1762 (C=N), 1600 und 1502 (Aromat), 997 und 935 (CH=CH₂). – ¹H-NMR.: 7,45–6,8 (*m*, 4 arom. H); 6,3–5,8 (*d* × *d* × *t*-artiges Signal, *J*(*trans*) = 17,5, *J*(*cis*) = 10,5, *J*(1'', 2'') = 5,5, H–C(2'')); 5,37 (*d* mit Feinstruktur, *J*(*trans*) = 17,5, H_γ–C(3'')); 5,26 (*d* mit Feinstruktur, *J*(*cis*) = 10,5, H_ε–C(3'')); 4,57 (*d* mit Feinstruktur, *J*(1'', 2'') = 5,5, 2 H–C(1'')); 3,38 (*s*, CH₃N); 1,31 (*s*, (CH₃)₂C(2)). – ¹³C-NMR.: 168,5 (*s*, C(3)); 153,2 (*s*, 1 arom. C); 132,6, 132,6, 127,7, 126,7, 121,0 und 113,5 (*s* und 5 *d*, 5 arom. C und C(2'')); 117,5 (*t*, C(3'')); 69,2 (*t*, C(1'')); 40,9 (*s*, C(2)); 36,8 (br. *qa*, CH₃N); 25,2 (*qa*, (CH₃)₂C(2)). – MS.: Kein M⁺, 215 (9), 199 (11), 189 (28), 174 (66), 173 (9), 159 (16), 134 (27), 133 (70), 122 (12), 120 (12), 107 (6), 106 (11), 105 (22), 104 (9), 98 (13), 97 (15), 94 (13), 92 (12), 82 (14), 79 (14), 78 (15), 77 (19), 65 (24), 64 (12), 57 (10), 56 (14), 52 (19), 50 (18), 38 (28), 36 (100), 35 (10), 34 (72).

C₁₄H₁₈N₂O (230,31) Ber. C 73,01 H 7,87 N 12,16% Gef. C 73,25 H 7,92 N 12,10%

1.4. *Synthese von 3-[N-(2'-(3''-Äthoxycarbonyl-allyloxy)phenyl)-N-methylamino]-2,2-dimethyl-2H-azirin (9d)*. 1.4.1. 3-[N-(2'-(Formylmethoxy)phenyl)-N-methylamino]-2,2-dimethyl-2H-azirin (43). Durch eine Lösung von 220 mg (0,96 mmol) **9b** in Methanol wurde bei –78° ein O₃-Strom geleitet, bis die hellblaue Farbe bestehen blieb. Danach wurde bis zur vollständigen Entfärbung N₂ durchgeblasen und dann mit 20 ml Dimethylsulfid tropfenweise zersetzt [82]. Die Lösung wurde unter N₂ langsam auf 0° aufgewärmt und danach 3 Std. bei 0° gerührt; dann war kein **9b** mehr vorhanden (GC.). Nach üblicher Aufarbeitung wurde ein gelbes Öl erhalten, das an Kieselgel mit Äther/2-Propanol 98:2 chromatographiert wurde. Eine der isolierten Fraktionen (48 mg) zeigte im IR. die für das gesuchte Produkt charakteristische Bande bei 1764 cm⁻¹ (C=N), ebenso war im ¹H-NMR. ein «Aldehydsignal» bei 9,79 ppm vorhanden. Auf Versuche zur Isolierung des instabilen Aldehydes wurde verzichtet und die Reaktionslösung direkt weiterverarbeitet (s. Kap. 1.4.2).

1.4.2. (*E/Z*)-3-[N-(2'-(3''-Äthoxycarbonyl-allyloxy)phenyl)-N-methylamino]-2,2-dimethyl-2H-azirin. Wie unter 1.4.1 beschrieben, wurden 1,0 g (4,35 mmol) **9b** in 150 ml Methanol ozonolysiert. Nach dem Rühren bei 0° wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylsulfid abgedampft und der Rückstand in 150 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Unter N₂ wurden danach 1,94 g (5,57 mmol) Äthoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran²⁴) zugegeben. Die Lösung wurde 24 Std. bei RT. gerührt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Essigester 1:1 mit Zugabe von ca. 5% Triäthylamin): 630 mg (48%) Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**9d** ((*E*)/(*Z*)-Verhältnis 1,8:1; ¹H-NMR.). Diese Isomeren wurden durch 3malige präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1 mit Zugabe von 10% Triäthylamin) getrennt: 302 mg (23%) reines (*E*)-**9d** und 197 mg (15%) reines (*Z*)-**9d**.

Daten von (E)-9d. Farbloses Öl, dest. bei 130–135°/0,01 Torr (Kugelrohr). – UV.: 278 (2540), 237 S (6470); min. 264 (2010). – IR.: 1760 (C=N), 1716 (C=O), 1667 (C=C), 1598 und 1500 (Aromat). – ¹H-NMR.: 7,35–6,85 (*m*, 4 arom. H und H–C(2'')); 6,08 (*d* × *t*, *J*(2'', 3'') = 16, *J*(1'', 3'') = 2, H–C(3'')); 4,71 (*d* × *d*, *J*(1'', 2'') = 4,5, *J*(1'', 3'') = 2, 2 H–C(1'')); 4,18 (*qa*, *J* = 7,5, CH₃CH₂O); 3,37 (*s*, CH₃N); 1,28 (*s*, (CH₃)₂C(2)); 1,24 (*t*, *J* = 7,5, CH₃CH₂O). – ¹³C-NMR.: 171,4 (*s*, COOEt); 165,5 (*s*, C(3)); 152,7 (*s*, 1 arom. H); 141,5 (*d*, C(2'')); 131,7 (*s*, 1 arom. C); 127,8, 126,9, 122,2, 121,7 und 113,5 (je *d*, 4 arom. C und C(3'')); 67,1 (*t*, C(1'')); 60,5 (*t*, CH₃CH₂O); 41,1 (*s*, C(2)); 37,1 (br. Signal mit Feinstruktur, CH₃N); 25,2 (*qa*, (CH₃)₂C(2)); 14,2 (*qa*, CH₃CH₂O). – MS.: 302 (4, M⁺), 287 (9), 257 (13), 247 (8), 246 (27), 232 (8), 229 (13), 218 (16), 217 (13), 200 (29), 199 (100), 190 (13), 189 (47), 175 (11), 174 (22), 173 (64), 172 (13), 162 (10), 160 (14), 159 (19), 149 (12), 148 (13), 134 (43), 133 (62), 132 (10), 131 (14), 123 (10), 122 (50), 120 (14), 106 (11), 105 (12), 99 (19), 97 (16), 94 (16), 85 (16), 82 (20), 77 (16), 68 (16), 41 (24), 28 (32).

C₁₇H₂₂N₂O₃ (302,37) Ber. C 67,52 H 7,33 N 9,26% Gef. C 67,57 H 7,16 N 9,33%

Daten von (Z)-9d. Farbloses Öl, dest. bei 130–135°/0,01 Torr (Kugelrohr). – UV.: 274 (10950), 253,5 (16720); min. 268 (10640), 235 (9050). – IR.: 1760 (C=N), 1712 (C=O), 1597 und 1500 (Aromat). – ¹H-NMR.: 7,35–6,8 (*m*, 4 arom. H); 6,43 (*d* × *t*, *J*(2'', 3'') = 12, *J*(2'', 1'') = 4,5, H–C(2'')); 5,87 (*d* × *t*, *J*(3'', 2'') = 12, *J*(3'', 1'') = 2, H–C(3'')); 5,14 (*d* × *d*, *J*(1'', 2'') = 4,5, *J*(1'', 3'') = 2, 2 H–C(1'')); 4,16 (*qa*, *J* = 7,5, CH₃CH₂O); 3,33 (*s*, CH₃N); 1,26 (*s* und *t*, *J* = 7,5, (CH₃)₂C(2) und CH₃CH₂O). – MS.: 302

²⁴) Äthoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran wurde nach der Vorschrift von Isler *et al.* [83] hergestellt.

(3, M^+), 287 (2), 257 (3), 247 (3), 246 (12), 229 (3), 218 (10), 217 (3), 200 (4), 199 (10), 190 (6), 189 (9), 175 (6), 174 (19), 173 (60), 172 (4), 162 (8), 160 (9), 159 (6), 149 (6), 148 (10), 134 (26), 133 (16), 132 (8), 131 (12), 123 (19), 122 (72), 121 (11), 120 (16), 113 (25), 106 (8), 105 (11), 99 (3), 97 (8), 95 (23), 94 (36), 93 (14), 91 (16), 85 (67), 83 (14), 82 (31), 79 (18), 78 (14), 77 (41), 71 (13), 69 (12), 68 (22), 67 (27), 66 (18), 65 (37), 64 (14), 63 (21), 58 (18), 57 (34), 56 (14), 55 (25), 53 (23), 52 (31), 50 (25), 49 (11), 43 (33), 42 (37), 41 (88), 40 (20), 39 (100).

$C_{17}H_{22}N_2O_3$ (302,37) Ber. C 67,52 H 7,33 N 9,26% Gef. C 67,25 H 7,61 N 9,21%

1.5. *Synthese von 3-Dimethylamino-2-dimethylcarbamoyl-2-phenoxy-2H-azirin (11)*. Das Azirin **11** wurde nach [33] [84] [85] hergestellt: Farblose Kristalle, Smp. 86,1–87,1°. – UV.: 275 (620), 269 (830), 263 S (730); min. 274 (610), 253 (550). – IR. (KBr): 1796 (C=N), 1644 (C=O), 1590 und 1490 (Aromat). – 1H -NMR.: 7,4–6,9 (*m*, 5 arom. H); 3,38 (br. *s*, CH_3N-CO); 3,05 (*s*, $(CH_3)_2N-C(3)$); 2,92 (br. *s*, CH_3N-CO). – ^{13}C -NMR.: 167,1 (*s*, C=O); 160,2 (*s*, C(3)); 155,2 (*s*, 1 arom. C); 129,3, 122,8 und 118,1 (*je d*, 5 arom. C); 76,4 (*s*, C(2)); 40,1 (br. *qa*, 1 $CH_3N-C(3)$); 37,0 (*qa*, 1 CH_3N-CO); 36,8 (br. *qa*, 1 $CH_3N-C(3)$); 35,3 (*qa*, 1 CH_3N-CO). – MS.: 247 (12, M^+), 232 (3), 176 (6), 175 (39), 155 (9), 154 (85), 126 (32), 109 (8), 105 (11), 97 (11), 94 (18), 85 (11), 83 (15), 81 (9), 77 (18), 72 (100), 56 (30), 44 (18).

$C_{13}H_{17}N_3O_2$ (247,29) Ber. C 63,13 H 6,92 N 16,99% Gef. C 63,12 H 7,00 N 16,71%

2. *Umsetzung der Azirine 9a–c mit Benzoesäure*. – 2.1. *2-Benzoylamino-N-methylisobutyranilid (10a)*. Zu einer Lösung von 271 mg (1,56 mmol) **9a** in 15 ml Hexan wurden 190 mg (1,56 mmol) Benzoesäure gegeben. Die entstehende Suspension wurde 3 Std. bei RT. gerührt, dann eingedampft und der kristalline Rückstand aus Äther/ CH_2Cl_2 umkristallisiert: 401 mg (87%) **10a**, farblose Nadeln, Smp. 169,0–169,2°. – IR. (KBr): 3345 (NH), 1654 und 1632 (Amid I), 1596 (Aromat), 1532 (Amid II), 1493 (Aromat), 1372 und 1364 ($(CH_3)_2C(2)$). – 1H -NMR.: 7,75–7,05 (*m*, mit *s* bei 7,25, 10 arom. H); 6,76 (br. *s*, HN); 3,32 (*s*, CH_3N); 1,65 (*s*, $(CH_3)_2C(2)$). – MS.: Kein M^+ , 191 (2), 190 (7), 163 (9), 162 (35), 134 (2), 108 (13), 107 (62), 106 (24), 105 (100), 77 (70), 51 (19).

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296,37) Ber. C 72,94 H 6,80 N 9,45% Gef. C 72,75 H 6,92 N 9,71%

2.2. *2-Benzoylamino-N-methyl-2-phenylbutyranilid (10c)*. Ein Gemisch von 58,2 mg (0,23 mmol) **9c** und 28,4 mg (0,23 mmol) Benzoesäure wurde in 3 ml Acetonitril über Nacht gerührt (gemäss DC. und GC. nur sehr geringer Umsatz); danach wurde die Reaktionslösung 36 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei sie sich stark braun färbte. Mittels DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1 mit 10% Triäthylamin) konnte danach kein Reaktant mehr nachgewiesen werden. Die Lösung wurde mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, die org. Phase über $MgSO_4$ getrocknet, eingedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Essigester 1:1): 27 mg bräunliches Öl, das beim Stehen kristallisierte. Umkristallisation aus Äther/ CH_2Cl_2 ergab 20 mg (23%) **10c**, farblose Nadeln, Smp. 168,5–168,7°. – UV.: 276 S (1060), 266 S (2150), 224 (20510); min. 219 (20290). – IR.: 3375 (NH), 1660 und 1632 (Amid I), 1596 und 1582 (Aromat), 1510 (S, Amid II). – 1H -NMR. (22°): 7,9–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–6,6 (*m*, 13 arom. H); 5,85 (br. *s*, HN); 3,24 (sehr br. *s*, CH_3N); 3,08 und 2,10 (br., unstrukturierte Signale, CH_3CH_2); 1,00 (br. *t*, $J=7$, CH_3CH_2). 1H -NMR. (–20°): 7,95–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,8–6,75 (*m*, 13 arom. H); 5,79 (br. Signal mit Feinstruktur, HN); 3,56 (sym. *m*, 0,25 H von CH_3CH_2); 3,32 (*s*, 2,35 H von CH_3N); 3,02 (sym. *m*, 0,75 H von CH_3CH_2); 2,98 (*s*, 0,65 H von CH_3N); 2,58 (sym. *m*, 0,25 H von CH_3CH_2); 2,07 (sym. *m*, 0,75 H von CH_3CH_2); 1,17 und 1,03 (2 *t*, $J=7$, CH_3CH_2). – MS.: kein M^+ , 267 (2), 266 (4), 239 (8), 238 (38), 108 (9), 107 (32), 106 (13), 105 (100), 91 (8), 77 (28), 51 (5).

$C_{24}H_{24}N_2O_2$ (372,46) Ber. C 77,39 H 6,49 N 7,52% Gef. C 77,03 H 6,24 N 7,38%

2.3. *2'-Allyloxy-2-benzoylamino-N-methylisobutyranilid (10b)*. Wie unter 2.1 beschrieben, wurden 103 mg (0,45 mmol) **9b** und 57 mg (0,47 mmol) Benzoesäure in 5 ml Hexan umgesetzt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergab 131 mg (83%) **10b**, farblose Kristalle, Smp. 110,4–111,7°. – UV.: 273 (3690); min. 267 (3570). – IR. (KBr): 3320 (NH), 1652 und 1636 (Amid I), 1599 (Aromat), 1535 (Amid II), 1500 (Aromat), 995 und 918 ($CH=CH_2$). – 1H -NMR.: 7,9–7,2 (*m*, mit br. *s* bei 7,63, 7 arom. H und HN); 7,05–6,8 (*m*, 2 arom. H); 6,3–5,75 ($d \times d \times t$ -artiges Signal, $J(trans)=17$, $J(cis)=10$, $J(1'',2'')=5$, $H-C(2'')$); 5,41 (*d* mit Feinstruktur, $J(trans)=17$, $H_f-C(3'')$); 5,27 (*d* mit Feinstruktur, $J(cis)=10$,

H_c-C(3''); 4,51 (*d* mit Feinstruktur, $J(1'',2'')=5$, 2 H-C(1'')); 3,26 (*s*, CH₃N); 1,59 (*br. s.*, (CH₃)₂C(2)). – MS.: kein M⁺, 191 (4), 190 (2), 163 (18), 162 (40), 133 (2), 122 (22), 106 (8), 105 (100), 104 (32), 77 (24), 51 (6), 43 (14), 41 (16).

C₂₁H₂₄NO₃ (352,43) Ber. C 71,56 H 6,86 N 7,94% Gef. C 71,61 H 6,63 N 8,22%

3. Produkte der thermischen Ringöffnung des Azirins 9c. – 3.1. N¹-Methyl-N¹-phenyl-N²-(1'-phenyl-1'-propenyl)formamidin (31). Zur Isolierung von 31 s. 1.2.4. Destillation im Kugelrohr (105–110°/0,01 Torr) ergab ein farbloses Öl²⁵⁾. – UV.: 261 (9010); min. 231 (4730). – IR.: 1633 (C=N), 1593 und 1496 (Aromat). – ¹H-NMR.: 7,86 (*s*, H-C(1)); 7,55–6,85 (*m*, 10 arom. H); 5,39 (*qa*, $J=7$, H-C(2'')); 3,47 (*s*, CH₃N); 1,80 (*d*, $J=7$, 3 H-C(3')). – ¹³C-NMR.: 151,4 (*d*, C(1)); 140,3 (*s*, 1 arom. C); 129,2, 127,9, 126,8 und 126,3 (2 *s* und 2 *d*, 5 arom. C und C(1')); 123,4, 119,3, 111,9 und 109,4 (4 *d*, 6 arom. C und C(2'')); 33,6 (*qa*, CH₃N); 12,9 (*qa*, C(3')). – MS.: 250 (21, M⁺), 249 (8), 235 (3), 147 (30), 146 (10), 144 (12), 133 (11), 132 (14), 118 (11), 117 (19), 116 (10), 115 (36), 107 (100), 106 (69), 105 (13), 104 (15), 91 (26), 79 (14), 78 (16), 77 (63), 65 (14), 63 (15), 51 (58).

C₁₇H₁₈N₂ (250,34) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,19% Gef. C 81,80 H 7,26 N 11,16%

3.2. N¹-Methyl-2,N¹-diphenyl-2-butenamidin (34). Die Isolierung von 34 ist unter 1.2.4 beschrieben²⁶⁾. Durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan wurde 34, farblose Kristalle, Smp. 65,0–65,9°, erhalten. – UV.: 292 S (1260), 283,5 S (2560), 248 (14430); min. 231 (12440). – IR. (KBr): 3395 (NH), 1595 (Aromat), 1576 (C=N), 1492 (Aromat). – ¹H-NMR.: 7,3–6,7 (*m*, mit *s* bei 7,13, 10 arom. H); 5,74 (*qa*, $J=7$, darunter *br. s.* H-C(3) und HN, austauschbar mit D₂O); 3,31 (*s*, CH₃N); 1,88 (*d*, $J=7$, 3 H-C(4)). – ¹³C-NMR.: 165,0 (*s*, C(1)); 145,0 (*s*, 1 arom. C); 140,8 und 137,6 (2 *s*, C(2) und 1 arom. C); 128,0–124,5 (10 arom. C und C(3)); 38,0 (*qa*, CH₃N), 15,8 (*qa*, C(4)). Im unentkoppelten ¹³C-NMR. tritt das Signal bei 165,0 als *d* mit Feinstruktur auf ($J(\text{H-C}(3), \text{C}(1))=10,5$). – MS.: 250 (31, M⁺), 249 (100), 144 (8), 143 (38), 142 (18), 117 (22), 116 (34), 115 (44), 107 (62), 106 (73), 104 (6), 91 (9), 79 (13), 77 (26), 50 (18).

C₁₇H₁₈N₂ (250,34) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,19% Gef. C 81,64 H 7,30 N 11,41%

3.3 Umsetzung von 31 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Zu einer auf –15° gekühlten Lösung von 206 mg (1,45 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml Acetonitril wurden unter Ar langsam 77 mg (0,31 mmol) 31 in 2 ml Acetonitril getropft. Danach wurde 90 Min. bei –15° und weitere 12 Std. bei RT. gerührt (gemäss DC. praktisch kein Umsatz). Danach wurde die Lösung 6 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei sie sich langsam bräunlich färbte und sich laut DC. fünf Produkte bildeten. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der überschüssige Ester i.HV. abdestilliert und das verbleibende gelbe Öl an Kieselgel chromatographiert (präp. DC., Hexan/Essigester 1:1). Die drei isolierten Fraktionen erwiesen sich laut ¹H-NMR. als Gemische; die mittlere Fraktion, welche die für das gesuchte Produkt charakteristischen Signale zeigte, wurde nochmals an Alox (Hexan/Essigester 8:2) chromatographiert. Von den drei neuen Fraktionen ergab die mittlere nach Kugelrohrdestillation (110–120°/0,01 Torr) 19 mg (21%) 5-Methyl-6-phenylpyridin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (32). Nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte 32; Umkristallisation (Äther/Hexan) ergab farblose Kristalle, Smp. 71,8–73,1°. – UV.: 289 (10630), 254,5 (9570); min. 270,5 (7620), 240 (8130). – IR.: 1736 und 1728 (CO, Ester), 1602, 1571 und 1545 (Pyridin). – ¹H-NMR.: 7,6–7,35 (*m*, mit *s* bei 7,23, 5 arom. H und H-C(2)); 3,98 und 3,93 (2 *s*, 2 COOCH₃); 2,30 (*s*, CH₃C(5)). – MS.: 286 (11), 285 (51, M⁺), 284 (100), 271 (11), 270 (63), 255 (9), 254 (43), 253 (40), 252 (26), 238 (10), 226 (9),

²⁵⁾ Bei der Destillation des Produktes scheint eine teilweise Isomerisierung der Doppelbindung einzutreten. Im ¹H-NMR. des destillierten Produktes sind als neue Signale zwei *s* bei 7,80 und 3,40 sowie ein *d* ($J=7$) bei 1,63 zu erkennen; das aus den Integralen abgeschätzte Isomerenverhältnis beträgt 85:15. Das in kleinerer Mengen anfallende Isomere lässt sich mittels präp. DC. abtrennen; es wurde nicht weiter charakterisiert.

²⁶⁾ Die GC.-Analyse der 34 enthaltenden Fraktion der Chromatographie zeigt das Vorliegen einer weiteren Substanz mit sehr ähnlicher Retentionszeit (relativer Anteil 5%), die in der Mutterlauge des umkristallisierten Produktes angereichert wird (relativer Anteil ca. 25%). Dabei könnte es sich um das (*E/Z*)-Isomere von 34 handeln.

210 (7), 205 (20), 195 (13), 194 (16), 190 (23), 189 (11), 168 (13), 167 (49), 166 (26), 158 (14), 139 (11), 131 (11), 115 (11), 85 (17), 77 (17), 63 (11), 59 (11), 57 (10).

$C_{16}H_{15}NO_4$ (285,29) Ber. C 67,35 H 5,29 N 4,90% Gef. C 67,51 H 5,50 N 4,65%

4. Bestrahlungsversuche mit Aminoazirinen. – *Allgemeine Bemerkungen.* Die präparativen, im folgenden beschriebenen Bestrahlungen wurden in halbzyllindrischen Quarzgefäßen [86] oder in zylindrischen Gefäßen mit Magnetrührer und eintauchender Lampe (Quarzfinger) durchgeführt. Wenn nichts anderes erwähnt wird, wurde eine Hg-Niederdrucklampe (TNN-15/32, Quarzlampengesellschaft m. b. H., Hanau) verwendet. Als Lösungsmittel wurden 1,2-Dimethoxyäthan (DME, Fluka purum, gereinigt durch Destillation über Lithiumaluminiumhydrid) oder Uvasol-Lösungsmittel (Merck) verwendet, die jeweils vor Gebrauch über Alox neutral (Woelm, Aktivitätsstufe I) filtriert wurden. Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung im Bestrahlungsgefäß mindestens 20 Min. durch Spülen mit Ar von Luft befreit. Während der Bestrahlung wurde mit Ar (ca. 2 Blasen pro Sek.) oder magnetisch gerührt. Analytische Vorversuche wurden in zylindrischen Quarzküvetten von 20 ml Inhalt oder in UV.-Küvetten ausgeführt.

4.1. Bestrahlungen von 9a. **4.1.1. Bestrahlung in Gegenwart von Acetylcendicarbonsäure-dimethylester.** Eine Lösung von 232 mg (1,33 mmol) **9a** ($c = 1,66 \times 10^{-2}$ mol/l) und 268 mg (1,89 mmol) Acetylcendicarbonsäure-dimethylester wurde in 80 ml DME 90 Min. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und 2maliger präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1, danach Chromatographie der eluierten Hauptfraktion an Alox, Hexan/Essigester 1:1) fielen 210 mg Öl an, das beim Stehen erstarrte. Umkristallisation aus Heptan ergab 180 mg (43%) 2,2-Dimethyl-5-(N-methylanilino)-2H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**14**) als farblose Kristalle vom Smp. 83,1–83,5°. – UV.: 323 (2690), 247 (15140); min. 291 (1850), 224 (11800). – IR.: 1740 und 1725 (je C=O), 1635 (C=N), 1603 (Aromat), 1558, 1498 (Aromat). – 1H -NMR.: 7,5–7,05 (*m*, 5 arom. H); 3,75 und 3,39 (2 *s*, 2 CH_3O); 3,19 (*s*, CH_3N); 1,64 (*s*, $(CH_3)_2C(2)$). – MS.: 316 (28, M^+), 315 (100), 301 (4), 285 (4), 269 (9), 257 (14), 256 (30), 239 (5), 237 (13), 226 (11), 225 (51), 224 (4), 210 (9), 209 (10), 198 (5), 197 (10), 106 (4), 91 (7), 77 (11), 51 (4).

$C_{17}H_{20}N_2O_4$ (316,35) Ber. C 64,54 H 6,37 N 8,85% Gef. C 64,32 H 6,44 N 8,89%

4.1.2. Bestrahlung in Gegenwart von Azodicarbonsäure-diäthylester. Eine Lösung von 222 mg (1,28 mmol) **9a** ($c = 1,59 \times 10^{-2}$ mol/l) und 242 mg (1,39 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 80 ml DME wurde 150 Min. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Alox chromatographiert (präp. DC., Hexan/Essigester 4:1). Die Hauptfraktion ergab 298 mg Öl, das sich laut 1H -NMR. aus 77% 5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino)- A^3 -1,2,4-triazolin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (**15**) und einer nicht identifizierten Verunreinigung zusammensetzte. Diese Fraktion wurde nochmals an Kieselgel chromatographiert (präp. DC., zuerst Hexan/Essigester 4:1, dann Äther/Methanol 98:2) und das Hauptprodukt im Kugelrohr destilliert (75–85°/0,01 Torr): 182 mg (41%) **15**, zähflüssiges, farbloses Öl. – UV.: 252 (8890); min. 227,5 (5160). – IR.: 1740 und 1722 (C=O), 1640 (C=N), 1599 und 1499 (Aromat). – 1H -NMR.: 7,5–6,95 (*m*, 5 arom. H); 4,26 und 4,03 (2 *qa*, $J = 7$, 2 CH_3CH_2O); 3,50 (*s*, CH_3N); 1,70 (*s*, $(CH_3)_2C(5)$); 1,35 und 1,08 (2 *t*, $J = 7$, 2 CH_3CH_2O). – MS.: 348 (13, M^+), 333 (26), 304 (6), 289 (35), 277 (13), 276 (10), 275 (10), 262 (20), 261 (71), 245 (16), 234 (10), 233 (42), 217 (58), 203 (23), 189 (100), 174 (23), 173 (23), 171 (13), 161 (32), 159 (35), 147 (19), 143 (19), 133 (39), 118 (32), 115 (35), 107 (55), 106 (42), 97 (94), 89 (52), 81 (52), 77 (45), 71 (44), 59 (81).

$C_{17}H_{24}N_4O_4$ (348,40) Ber. C 58,60 H 6,94 N 16,08% Gef. C 58,51 H 6,83 N 15,79%

4.1.3. Bestrahlung in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester. **4.1.3.1. In 1,2-Dimethoxyäthan** (präp. Bestrahlung). Ein Gemisch von 212 mg (1,22 mmol) **9a** ($c = 1,52 \times 10^{-2}$ mol/l) und 1,92 g (15 mmol) Trifluoressigsäure-methylester wurde 105 Min. bestrahlt. Danach konnte kein **9a** mehr nachgewiesen werden (GC.), jedoch ein neues Hauptprodukt (relativer Anteil 92%) und drei Nebenprodukte (je < 5%). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Esters wurde das anfallende Öl durch präp. DC. (Kieselgel, Äther/Methanol 98:2) gereinigt. Die Hauptfraktion ergab nach Destillation im Kugelrohr (60–65°/0,001 Torr) 213 mg (60%) 5-Methoxy-2,2-dimethyl-4-(N-methylanilino)-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**16**) als farbloses Öl. – UV.: 237 (6860); min. 233 (6720). – IR. (CCl₄): 1636 (C=N), 1600 und 1500 (Aromat), 1383 und 1368 ($(CH_3)_2C$), 1196 und 1186 (CF), 1124 und 1086 (C–O). – 1H -NMR.: 7,45–7,05 (*m*, 5 arom. H); 3,35 und 3,32 (2 *s*, CH_3O und CH_3N);

1,54 und 1,50 (2 s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – ^{13}C -NMR.: 153,5 (s, C(4)); 144,8 (s, 1 arom. C); 128,8, 126,4 und 126,0 (3 d, 5 arom. C); 121,1 (qa, $J(\text{C},\text{F})=287$, $\text{CF}_3\text{C}(5)$); 105,1 (s, C(2)); 105,0 (qa, $J(\text{C},\text{F})=67$, C(5)); 50,9 (qa, CH_3O); 39,7 (qa \times qa, $J(\text{CH}_3\text{N},\text{F})=2$, CH_3N); 28,5 (qa, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(2)$). – MS.: 302 (22, M^+), 301 (24), 288 (14), 287 (88), 283 (1), 271 (10), 243 (12), 233 (6), 213 (26), 174 (34), 173 (30), 159 (38), 133 (32), 132 (22), 113 (26), 112 (8), 107 (24), 106 (100), 104 (12), 91 (13), 77 (38), 69 (33), 59 (29), 51 (17), 43 (25).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. C 55,62	H 5,66	N 9,26	F 18,85%
(302,29)	Gef. „ 55,64	„ 5,72	„ 9,19	„ 18,56%

4.1.3.2. *In Cyclohexan* (präp. Bestrahlung). Eine Lösung von 221 mg (1,27 mmol) **9a** ($c=1,59 \times 10^{-2}$ mol/l) und 1,76 g (14 mmol) Trifluoressigsäure-methylester in 80 ml Cyclohexan wurde 120 Min. bestrahlt (gegen Ende der Bestrahlung durch ausfallende Harze starke Trübung). Aufarbeitung wie unter 4.1.3.1 beschrieben (präp. DC. an Kieselgel mit Hexan/Äther 4:1) ergab 201 mg (52%) **16**.

4.1.3.3. *In Acetonitril* (präp. Bestrahlung). Eine Lösung von 212 mg (1,22 mmol) **9a** ($c=1,52 \times 10^{-2}$ mol/l) und 1,54 g (12 mmol) Trifluoressigsäure-methylester in 80 ml Acetonitril wurde 180 Min. bestrahlt. Aufarbeitung nach 4.1.3.1 ergab 199 mg (54%) **16**.

4.1.3.4. *Bei tiefer Temperatur*. Eine ca. 5×10^{-5} M Lösung von **9a** in einem 2-Methylpentan-Glas oder in einem Äther/Pentan/Äthanol(5:5:2)-Glas(EPA-Glas) wurde bei -196° monochromatisch bei 260 nm (Bandbreite 10 nm) bestrahlt (vgl. dazu [44]²⁷). Während der Bestrahlung in beiden Gläsern wurde eine Abnahme des UV.-Maximums von **9a** bei 253 nm unter gleichzeitiger starker Bandenverbreiterung (strukturlose Absorption bis ca. 400 nm) beobachtet, ein neues Absorptionsmaximum wurde dagegen nicht gefunden.

Eine Probe von **9a** wurde in Gegenwart eines Überschusses von Trifluoressigsäure-methylester in einem 2-Methylpentan-Glas 12 Min. bei -196° bestrahlt. Nach dem Auftauen wurden im GC. auf zwei verschiedenen Säulen (XE-60 und SE-52) das Abfangprodukt **16** neben fünf weiteren, nicht identifizierten Produkten (relativer Anteil im Gemisch: 17%) nachgewiesen.

4.1.4. *Bestrahlung in Gegenwart von Äthoxymethyliden-malonodinitril*. Eine Lösung von 288 mg (1,66 mmol) **9a** ($c=1,3 \times 10^{-2}$ mol/l) und 241 mg (1,98 mmol) Äthoxymethyliden-malonodinitril in 130 ml DME wurde 90 Min. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der stark gelbe Rückstand mittels präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1) gereinigt. Die Hauptfraktion ergab 342 mg kristallines Rohprodukt, das aus Äthanol umkristallisiert wurde: 302 mg (61%) 3-Äthoxy-5,5-dimethyl-2-(N-methylanilino)-1-pyrrolin-4,4-dicarbonitril (**17**), farblose Kristalle, Smp. 103,7–103,8°. – UV.: 300 S (920), 249,5 (10580); min. 229,5 (7000). – IR. (KBr): 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1622 ($\text{C}=\text{N}$), 1600 und 1500 (Aromat), 1390 und 1375 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – ^1H -NMR.: 7,6–7,05 (m, 5 arom. H); 4,63 (s, H–C(3)); 3,53 und 2,68 (je $d \times$ qa, $J(\text{gem})=9$, $J(2',3')=7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,30 (s, CH_3N); 1,60 und 1,54 (2 s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(5)$); 0,89 (t, $J=7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). – ^{13}C -NMR.: 159,8 (s, C(2)); 144,1 (s, 1 arom. C); 129,4, 127,2 und 126,8 (3 d, 5 arom. C); 114,2 und 112,1 (2 s, 2 $\text{C}\equiv\text{N}$); 88,0 (d, C(3)); 73,0 (s, C(5)); 69,1 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 48,5 (s, C(4)); 40,3 (qa, CH_3N); 28,9 und 27,7 (2 qa, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(5)$); 14,7 (qa, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). – MS.: 296 (38, M^+), 295 (32), 251 (23), 205 (11), 194 (11), 175 (11), 174 (57), 173 (37), 159 (100), 144 (11), 133 (52), 132 (22), 119 (18), 118 (79), 117 (10), 107 (29), 106 (35), 105 (11), 104 (12), 97 (24), 95 (10), 93 (13), 92 (16), 91 (22), 77 (62).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ (296,37)	Ber. C 68,89	H 6,80	N 18,90%	Gef. C 68,66	H 7,03	N 18,99%
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

4.1.5. *Bestrahlung in Gegenwart von Propiolsäure-äthylester*. Eine Lösung von 225 mg (1,29 mmol) **9a** ($c=1,62 \times 10^{-2}$ mol/l) und 226 mg (2,31 mmol) Propiolsäure-äthylester in 80 ml DME wurde 75 Min. bestrahlt (GC.-Kontrolle, Silar-Säule; Betriebstemp. 140° ; Trägergasdruck 0,4 atm.). Neben der Abnahme der Reaktantkonzentration wurde das gleichzeitige Entstehen von zwei Hauptprodukten **22** und **26** (t_R 237 bzw. 314 s; t_R (**9a**) 52 s) beobachtet. Nach 60 Min. Bestrahlung betragen die relativen Anteile 2% **9a**, 50% **22** und 21% **26**; längerer Bestrahlung führte zum vollständigen Umsatz von **9a**, aber die Anteile von **22** und **26** nahmen ebenfalls ab. Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an Alox (präp. DC., Benzol/Essigester 8:1) ergaben 61 mg verunreinigtes **26** und 141 mg einer **22** enthaltenden Fraktion, die laut ^1H -NMR. ebenfalls nicht rein war. Zweimalige präp. DC. (Kieselgel,

²⁷) Die hier beschriebenen Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Herrn P. Latal am physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt.

Hexan/Essigester 4:1 und Äther/Methanol 98:2) lieferte schliesslich 55 mg (16%) reines **22** und 17 mg (5%) reines **26**.

Bei Bestrahlung von $ca. 10^{-2}M$ Lösungen von **22** oder **26** in DME, unter Zugabe einer äquimolaren Menge Octadecan als internem GC.-Standard, konnte eine langsame Abnahme der Konzentration von **22** bzw. **26** beobachtet werden. Eine gegenseitige Umwandlung der beiden isomeren Verbindungen liess sich jedoch in keinem der beiden Ansätze nachweisen.

Daten von 2,2-Dimethyl-5-(N-methylanilino)-2H-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester (22). Destilliert bei 100–110°/0,01 Torr (Kugelrohr); farbloses Öl. – UV.: 319 (2120), 248,5 (15050), 218 S (12910); min. 288 (1480), 229 (11480). – IR.: 1714 (C=O), 1625 (C=N), 1600, 1549, 1500 (Aromat). – 1H -NMR.: 7,6–6,95 (*m*, 5 arom. H); 6,72 (*s*, H–C(4)); 4,22 (*qa*, $J=7$, CH_3CH_2O); 3,47 (*s*, CH_3N); 1,53 (*s*, $(CH_3)_2C(2)$); 1,29 (*t*, $J=7$, CH_3CH_2O). – MS.: 272 (26, M^+), 271 (100), 257 (16), 243 (14), 229 (10), 225 (11), 199 (13), 183 (11), 174 (2), 159 (3), 144 (4), 133 (4), 129 (5), 106 (7), 97 (4), 96 (7), 91 (12), 77 (12), 73 (4), 57 (8), 51 (4), 43 (7).

$C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272,34) Ber. C 70,56 H 7,40 N 10,28% Gef. C 70,29 H 7,51 N 10,53%

Daten von 4,4-Dimethyl-7-phenyl-5,7-diazoct-5-en-2-insäure-äthylester (26). Destilliert bei 95–105°/0,01 Torr (Kugelrohr); farbloses Öl. – UV.: 260 (18750); min. 224 (4440). – IR.: 2240 und 2225 (C≡C), 1705 (C=O), 1640 (C=N), 1599 und 1500 (Aromat). – 1H -NMR.: 8,33 (*s*, H–C(6)); 7,5–6,8 (*m*, 5 arom. H); 4,22 (*qa*, $J=7$, CH_3CH_2O); 3,33 (*s*, CH_3N); 1,53 (*s*, $(CH_3)_2C(4)$); 1,30 (*t*, $J=7$, CH_3CH_2O). – ^{13}C -NMR. (50,3 MHz): 155,2 (*s*, C(1)); 151,5 (*d*, C(6)); 147,1 (*s*, 1 arom. C); 130,8, 124,6 und 120,5 (3 *d*, 5 arom. C); 98,4 (*s*, C(3)); 93,2 (*s*, C(2)); 63,4 (*t*, CH_3CH_2O); 55,2 (*s*, C(4)); 35,0 (*qa*, CH_3N); 33,5 (*qa*, $(CH_3)_2C(4)$); 15,5 (*qa*, CH_3CH_2O). – MS.: 272 (32, M^+), 271 (76), 258 (18), 257 (76), 229 (26), 227 (21), 205 (21), 201 (12), 200 (24), 199 (12), 186 (18), 185 (24), 175 (15), 174 (21), 160 (12), 159 (15), 145 (12), 134 (15), 133 (59), 132 (21), 120 (15), 119 (12), 118 (18), 108 (18), 107 (100), 106 (88), 105 (15), 104 (18), 97 (12), 96 (12), 95 (18), 93 (15), 92 (12), 91 (18), 85 (12), 83 (15), 81 (12), 79 (18), 78 (12), 77 (41), 71 (12), 69 (15), 67 (24), 57 (21), 55 (15), 51 (15), 43 (15), 42 (12), 41 (18).

$C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272,34) Ber. C 70,56 H 7,40 N 10,28% Gef. C 70,32 H 7,25 N 10,32%

4.2. *Bestrahlungen von 9b.* – 4.2.1. *Analytische Bestrahlungen.* Für die im folgenden beschriebenen Bestrahlungsversuche wurden $ca. 10^{-2}M$ Lösungen von **9b** verwendet, denen eine äquimolare Menge Octadecan als interner GC.-Standard beigegeben wurde. Für Bestrahlungen in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester wurde ein 10facher Überschuss des Esters verwendet. Die Reaktionen wurden im GC. verfolgt (Kolonnen: SE-52, Betriebstemp. 150°; Wasserstoffdruck 0,5 atm).

Die Resultate der Bestrahlungen sind in *Tabelle 5* zusammengefasst. Die GC.-Analyse des Reaktionsgemisches in Abwesenheit eines externen Dipolarophils zeigte neben **9b** (t_R 155 s) und ver-

Tabelle 5. *Analytische Bestrahlungen von 9b mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe mit und ohne Zugabe eines externen Dipolarophils*

Lösungsmittel	Dipolarophil	Bestrahlungsdauer [Min.]	Zusammensetzung des Produktgemisches (GC.) ^{a)}	
			A	28
DME	–	45	21%	–
DME	CF ₃ COOCH ₃	60	5%	33%
Acetonitril	–	20	22%	–
Acetonitril	CF ₃ COOCH ₃	20	2%	42%
Cyclohexan	–	35	25%	–
Cyclohexan	–	10 ^{b)}	17%	–
Cyclohexan	CF ₃ COOCH ₃	20	1%	35%
Benzol	–	60	29%	–
Benzol	–	10 ^{b)}	18%	–

^{a)} Prozentangaben bezogen auf vor der Bestrahlung zugesetztes Octadecan. ^{b)} Hg-Hochdrucklampe hinter Vycor.

schiedenen Produkten mit weniger als 5% Anteil ein Hauptprodukt **A** (t_R 183 s), dessen Anteil im Laufe der Bestrahlung ein Maximum (25–30%) durchläuft. Beim Stehen der Reaktionslösung bei RT. unter Lichtausschluss konnte ebenfalls eine Abnahme des Produktes **A** beobachtet werden. Bestrahlungen von **9b** in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester lieferten ein neues Hauptprodukt (t_R 201 s), das durch Beimischung von 4-[N-(2'-Allyloxyphenyl)-N-methylamino]-5-methoxy-2,2-dimethyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**28**, s. unter 4.2.2.2) als **28** identifiziert wurde. Auch in diesem Fall wurde bei langen Bestrahlungszeiten eine Abnahme des Anteils von **28** beobachtet; beim Stehen im Dunkeln erwies sich **28** dagegen als stabil.

4.2.2. *Präparative Bestrahlungen.* 4.2.2.1. *Bestrahlung in Abwesenheit von Dipolarophilen.* Eine Lösung von 100 mg (0,43 mmol) **9b** in 130 ml Benzol ($c = 2,8 \times 10^{-3}$ mol/l) wurde 120 Min. bestrahlt. Die GC.-Analyse zeigte die Bildung von Produkt **A** an, die DC.-Analyse zeigte jedoch, dass der grösste Teil des Ansatzes verharzt war. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde mittels präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 4:1, dann 1:1) eine Fraktion (19 mg) gewonnen, die sich im GC. als nicht identisch mit **A** erwies. Im $^1\text{H-NMR.}$ dieser noch verunreinigten Fraktion traten bei 6,5–4,4 ppm alle Signale eines Allyläthers auf, während Signale für C-Methylgruppen fehlten. Alle Versuche zur Isolierung und Charakterisierung von **A** sind bis jetzt misslungen.

4.2.2.2. *Bestrahlung in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester.* Eine Lösung von 120 mg (0,53 mmol) **9b** ($c = 4,01 \times 10^{-3}$ mol/l) und 2,05 g (16 mmol) Trifluoressigsäure-methylester in 130 ml Acetonitril wurde 30 Min. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1) wurden 127 mg kristallines Produkt erhalten. Umkristallisation aus Äther/Hexan ergab 93 mg (50%) 4-[N-(2'-Allyloxyphenyl)-N-methylamino]-5-methoxy-2,2-dimethyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**28**) als farblose Nadeln vom Smp. 73,2–74,0°. – UV.: 278 S (2740), 274 (2900), 236 S (7370), 220 (19100); min. 262 (2320). – IR. (KBr): 1635 (C=N und C=C), 1599 und 1502 (Aromat), 1416 und 1412 (CH=CH₂), 1192 und 1169 (CF), 998 und 923 (CH=CH₂). – $^1\text{H-NMR.}$: 7,4–7,05 (*m*, 2 arom. H); 7,05–6,75 (*m*, 2 arom. H); 5,88 (*d* × *d* × *t*, *J*(*trans*) = 17,5, *J*(*cis*) = 10,5, *J*(2'',1'') = 5,5 H–C(2'')); 5,33 (*d* × *d* × *t*, *J*(*trans*) = 17,5, *J*(*gem*) = 2,5, *J*(3'',1'') = 2,5, H_c–C(3'')); 5,18 (*d* × *d* × *t*, *J*(*cis*) = 10,5, *J*(*gem*) = 2,5, *J*(3'',1'') = 2,5, H_c–C(3'')); 4,48 (*d* × *d* × *d*, *J*(1'',2'') = 5,5, *J*(1'',3'') = 2,5, *J*(1'',3'') = 2,5, 2 H–C(1'')); 3,33 (*s*, CH₃O); 3,26 (*s*, CH₃N); 1,48 und 1,41 (2 *s*, (CH₃)₂C(2)). – $^{13}\text{C-NMR.}$ (rauschentkoppeltes Spektrum): 154,6 und 153,3 (1 arom. C und C(4)); 132,9 und 132,7 (1 arom. C und C(2'')); 129,4 und 128,8 (2 arom. C); 120,9 (*qa*, *J*(C,F) = 287, CF₃C(5)); 120,6 (1 arom. C); 117,1 (C(3'')); 112,6 (1 arom. C); 104,9 (*qa*, *J*(C,F) = 65, C(5)); 104,8 (C(2)); 68,6 (C(1'')); 50,9 (CH₃O); 39,5 (CH₃N); 28,6 und 28,5 ((CH₃)₂C(2)). – MS.: 358 (9, M⁺), 343 (21), 327 (5), 302 (15), 301 (83), 287 (6), 245 (16), 244 (15), 243 (100), 189 (24), 175 (9), 174 (23), 173 (8), 146 (14), 134 (17), 133 (23), 122 (13), 120 (11), 105 (8), 104 (7), 77 (10), 69 (12), 41 (19), 28 (62).

C ₁₇ H ₂₁ F ₃ N ₂ O ₂	Ber. C 56,97	H 5,90	N 7,81	F 15,90%
(358,36)	Gef. „ 57,26	„ 6,19	„ 8,07	„ 16,05%

4.3. *Bestrahlungen von (E)-9d.* Eine Lösung von 46 mg (0,15 mmol) (*E*)-**9d** in 130 ml DME ($c = 1,17 \times 10^{-3}$ mol/l) wurde 30 Min. mit der Hg-Hochdrucklampe hinter *Vycor* bestrahlt. Gemäss DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1) war nach dieser Zeit kein (*E*)-**9d** mehr vorhanden, es traten nur sehr polare Zersetzungsprodukte auf. Nach Abdampfen der Lösungsmittels wurde ein braunschwarzes Öl erhalten, aus welchem sich kein einheitliches Produkt isolieren liess.

Bestrahlung von (*E*)-**9d** mit der Hg-Niederdrucklampe hinter Quarz ergab ein ähnliches Produktgemisch, das sich chromatographisch nicht auftrennen liess.

Bestrahlung von 35 mg (0,12 mmol) (*E*)-**9d** und 1,80 g Trifluoressigsäure-methylester in 130 ml DME ($c = 8,91 \times 10^{-4}$ mol/l) mit der Hg-Hochdrucklampe hinter *Vycor* ergab gegenüber dem Versuch in Abwesenheit des Dipolarophils kein neues Produkt (DC.-, GC.-Evidenz). Das gleiche Resultat wurde auch bei Bestrahlung mit der Niederdrucklampe hinter Quarz erhalten; in beiden Fällen traten nur Zersetzungsprodukte auf, die nicht charakterisiert wurden.

4.4. *Bestrahlung von 9c.* 4.4.1. *Bestrahlung in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester.* Eine Lösung von 241 mg (0,96 mmol) **9c** in 130 ml DME ($c = 7,42 \times 10^{-3}$ mol/l) wurde in Gegenwart von 1,45 g (11,3 mmol) Trifluoressigsäure-methylester 60 Min. bestrahlt. GC.-Analyse des Gemisches zeigte, dass eine Vielzahl von Produkten entstanden war. Das Hauptprodukt konnte durch Beimischen der reinen Substanz (s. 3.1) als N¹-Methyl-N¹-phenyl-N²-(1'-phenyl-1'-propenyl)formamidin (**31**) identifiziert werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde **31** im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum des Produkt-

gemisches anhand der Signale bei 7,85 (s, H-C(1)) und 5,41 (qa, $J = 7$, H-C(2')) nachgewiesen. Präp. DC. des braunen Öls an Kieselgel (Hexan/Essigester 1:1, danach Äther/2-Propanol 92:8) ergab 8 Fraktionen, wobei sich jede als Gemisch von 2 oder mehr Produkten erwies (GC.). $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse der einzelnen Fraktionen zeigte, dass in keinem Fall das Cycloaddukt mit Trifluoressigsäure-methylester als Hauptprodukt vorhanden sein konnte. Die 2 Fraktionen, die **31** enthielten, wurden nochmals chromatographiert (Hexan/Äther 8:1); schliesslich wurden 22 mg (9%) reines **31** isoliert, das gemäss IR. und $^1\text{H-NMR.}$ identisch mit dem unter 3.1 beschriebenen Produkt war.

4.4.2. *Bestrahlung ohne Zugabe eines externen Dipolarophils.* Bei der Bestrahlung von 327 mg (1,31 mmol) **9c** in 130 ml DME ($c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/l) während 60 Min. entstand wiederum **31** als Hauptprodukt (GC.). Im $^1\text{H-NMR.}$ des Gemisches wurde der Anteil von **31** aus dem Verhältnis der Integrale der arom. Protonen und von H-C(2') von **31** zu 30% abgeschätzt. Nach 2maliger präp. DC. (Hexan/Äther 8:1, dann Hexan/Essigester 1:1) fielen 33 mg (10%) reines **31** an, das laut GC., IR. und $^1\text{H-NMR.}$ identisch mit der unter 3.1 beschriebenen Substanz war. Die übrigen Fraktionen erwiesen sich als Gemische mehrerer Substanzen (GC.) und wurden nicht weiter untersucht.

4.5. *Bestrahlung von 11.* Eine Lösung von 100 mg (0,41 mmol) **11** und 2,4 g (20 mmol) Trifluoressigsäure-methylester in 80 ml DME ($c = 5,05 \times 10^{-3}$ mol/l) wurde 180 Min. bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel abgedampft und der braune Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Äther/2-Propanol 92:8). Neben **11** (40 mg, 40%) und polymerem Material wurden zwei Fraktionen (15 mg und 16 mg) isoliert, die sich laut GC. und $^1\text{H-NMR.}$ als Gemische mehrerer Produkte erwiesen. Das Fehlen von Signalen im aromatischen Bereich des NMR. zeigte, dass das gesuchte Abfangprodukt in diesen Fraktionen nicht enthalten war.

In einem Kontrollversuch wurden 100 mg **11** in 80 ml DME ohne Zugabe eines Dipolarophils bestrahlt. Neben 32% zurückisoliertem **11** und Harzen konnten auch in diesem Versuch nur 2 Fraktionen (14 mg und 9 mg) isoliert werden, die im $^1\text{H-NMR.}$ keine Signale im aromatischen Bereich aufwiesen²⁸).

4.6. *Bestrahlungen von 3-Dimethylamino-2-methyl-2-phenyl-2H-azirin (12).* Analytische Bestrahlungen von **12** in DME ($c = 10^{-2}$ mol/l; Zusatz von ca. äquimolaren Mengen Icosan als interner GC.-Standard) ergaben gemäss DC. (Kieselgel, Pentan/Äther 4:1) und GC. (Silar; Betriebstemp. 120°; Wasserstoffdruck 0,4 atm) mit und ohne 20fachen Überschuss an Trifluoressigsäure-methylester das gleiche Produktgemisch. Laut DC. hatten sich überwiegend Harze gebildet; in GC. konnten 9 Produkte in Ausbeuten < 5% nachgewiesen werden.

5. *Chemische Umwandlungen von 3-Äthoxy-2-(N-methylanilino)-5,5-dimethyl-1-pyrrolin-4,4-dicarbonitril (17).* – 5.1. *Reduktion.* Eine Lösung von 53 mg (0,18 mmol) **17** in 5 ml Äthanol wurde mit 20 mg (0,52 mmol) NaBH_4 versetzt und bei RT. gerührt. Mittels GC. wurde die Bildung von 2 Hauptprodukten mit grösseren t_R als **17** beobachtet. Nach 4 Tagen war **17** vollständig umgesetzt; die Lösung wurde mit wenig Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Mittels präp. DC. an Kieselgel (Äther/2-Propanol 92:8) wurden 2 Fraktionen isoliert. Die eine (Rf 0,34; 19 mg) wurde als gelbes Öl (unreine Substanz) erhalten. – IR.: 3350 (NH), 2240 (C=N), 1645, 1630, 1595 und 1496 (Aromat). – $^1\text{H-NMR.}$: arom. H; 3,35 (1 s, CH_3N); 3,40 (m), 2,60 (m) und 0,88 t; Signale von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$; 1,58 und 1,31 (2 s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(5)$). Bei den Versuchen, das Produkt weiter zu reinigen, zersetzte sich dieses weitgehend.

Die zweite Fraktion (Rf 0,12; 32 mg) erstarrte beim Stehen in der Kälte und wurde aus Hexan umkristallisiert; es wurden 25,1 mg (46%) 4-Aminomethyl-3-äthoxy-5,5-dimethyl-2-(N-methylanilino)-1-pyrrolin-4-carbonitril (**36**) als farblose Kristalle vom Smp. 100,4–100,5° erhalten. – UV.: 252 (9240); min. 235 (6660). – IR.: 3405 (schwach, NH), 3010–2820 (br. und wenig strukturiert, aliph. und arom. CH und H-Brücken-gebundene NH), 2235 (C=N), 1620 (C=N), 1593 und 1494 (Aromat). – $^1\text{H-NMR.}$ (200 MHz): 7,7–7,35 (m, 5 arom. H); 4,58 (s, H-C(3)); 3,52 ($d \times qa$, $J(\text{gem}) = 7$, $J(\text{vic}) = 7$, 1 H von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3,32 (s, CH_3N); 3,19 (d, $J = 13$, 1 H von NH_2CH_2); 2,58 ($d \times qa$, $J(\text{gem}) = 7$, $J(\text{vic}) = 7$, 1 H von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,45 (d, $J = 13$, 1 H von NH_2CH_2); 1,51 (s, 1 $\text{CH}_3\text{C}(5)$); 1,45 (br. s, NH_2CH_2 , austauschbar mit D_2O); 1,30 (s, 1 $\text{CH}_3\text{C}(5)$); 0,94 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). – MS.: 300 (55, M^+), 299 (64), 285 (3), 284 (14), 270 (12), 256 (47), 255 (100), 227 (16), 226 (36), 224 (39), 198 (13), 175 (14), 174 (74), 173 (37), 169 (13), 160 (11), 159 (86), 133 (55), 132 (17), 118 (86), 108 (18), 107 (38), 106 (44), 104 (15), 98 (13), 97 (34),

²⁸) Bei diesen Versuchen konnte kein Hinweis auf das Entstehen des zu **11** isomeren 2,5-Bis(dimethylamino)-4-phenoxyoxazols gefunden werden. Bestrahlung von 3-Dimethylamino-2-dimethylcarbamoyl-2H-azirin ergibt dagegen – auch in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester – 2,5-Bis(dimethylamino)oxazol als einziges Produkt (vgl. [25]).

93 (17), 92 (23), 91 (43), 82 (12), 79 (11), 78 (11), 77 (76), 69 (47), 66 (13), 65 (13), 58 (33), 57 (11), 56 (20), 51 (22), 43 (24), 42 (54), 41 (36).

$C_{17}H_{24}N_4O$ (300,40) Ber. C 67,97 H 8,05 N 18,65% Gef. C 67,76 H 8,18 N 18,62%

5.2. *Hydrolyse*. Eine Lösung von 10 mg (0,03 mmol) **17** in 2 ml 6N NaOH/Dioxan 1:1 wurde 24 Std. bei RT. gerührt. Laut DC. war in geringer Menge ein neues Produkt entstanden (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1, Rf 0,16, Rf (**17**) 0,51). Die Lösung wurde danach 6 Std. auf 80° erhitzt, wobei **17** vollständig umgesetzt wurde. Übliche Aufarbeitung ergab 6 mg Festkörper; durch Umkristallisation aus Äthanol wurden 4 mg (38%) 3-Äthoxy-4-cyano-5,5-dimethyl-2-(N-methylanilino)-1-pyrrolin-4-carboxamid (**37**) als farblose Nadeln vom Smp. 189,1–189,7° erhalten. – UV.: 254 (11040), 216 S (9140); min. 233 (5950). – IR.: 3510 und 3400 (NH), 2235 (C≡N), 1698 (C=O), 1622 (C=N), 1593 und 1496 (Aromat), 1396 und 1386 ((CH₃)₂C). – ¹H-NMR.: 7,5–7,1 (*m*, 5 arom. H); 6,30 und 5,97 (2 br. *s*, CONH₂, austauschbar mit D₂O); 4,92 (*s*, H–C(3)); 3,30 (*s*, CH₃N); 3,29 und 2,57 (je *d x qa*, *J(gem)* = 9, *J(vic)* = 7, CH₃CH₂O); 1,57 und 1,33 (2 *s*, (CH₃)₂C(5)); 0,76 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O). – MS.: 314 (23, M⁺), 313 (26), 299 (5), 270 (7), 269 (22), 226 (28), 224 (10), 174 (41), 173 (22), 159 (77), 144 (6), 133 (38), 132 (17), 119 (18), 118 (67), 117 (9), 107 (23), 106 (34), 105 (7), 104 (15), 97 (21), 93 (13), 92 (21), 91 (25), 79 (16), 78 (17), 77 (100), 76 (12), 69 (16), 68 (12), 66 (14), 65 (22), 63 (15), 56 (23), 55 (11), 53 (12), 52 (19), 51 (64), 50 (31), 49 (10), 44 (20).

$C_{17}H_{22}N_4O_2$ (314,38) Ber. C 64,94 H 7,05 N 17,82% Gef. C 65,15 H 7,05 N 17,59%

Behandlung von **17** mit 3N HCl bei RT. ergab laut GC. **37** in geringer Ausbeute; ein grosser Anteil **17** wurde zurückisoliert. Erhitzen von **17** in 3N HCl führte zur Zersetzung von **17**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H. J. Hansen & H. Schmid, Pure Appl. Chem. 33, 339 (1973); A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. J. Weimore, jr., *ibid* 33, 269 (1973); A. Padwa, Acc. Chem. Res. 9, 371 (1976); *idem*, Chem. Rev. 77, 37 (1977); b) P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H. J. Hansen, Heterocycles 6, 143 (1977); vgl. auch E. C. Taylor & I. J. Turchi, Chem. Rev. 79, 181 (1979).
- [2] F. W. Fowler, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 45 (1971); D. J. Anderson & A. Hassner, Synthesis 1975, 483; H. Taniguchi, K. Isomura & T. Tanaka, Heterocycles 6, 1563 (1977); V. Nair & K. H. Kim, *ibid*. 7, 353 (1977); A. Hassner, *ibid*. 14, 1517 (1980).
- [3] L. Ghosez, in 'Medicinal Chemistry', Vol. V, Herausgeber J. Mathieu, Elsevier Scientific Publ. Company, Amsterdam 1977, S.363; H. Heimgartner, Chimia 33, 111 (1979); H. Heimgartner, «3-Amino-2H-azirine, neue Synthone für heterocyclische Verbindungen», Habilitationsschrift, Universität Zürich 1979; *idem*, Israel J. Chem. 21, 151 (1981).
- [4] H. Alper, Israel J. Chem. 21, 203 (1981).
- [5] L. Aeppli, K. Bernauer, F. Schneider, K. Strub, W. E. Oberhänsli & K.-H. Pfoertner, Helv. Chim. Acta 63, 630 (1980); K.-H. Pfoertner & R. Zell, *ibid*. 63, 645 (1980); D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri & H. Heimgartner, *ibid*. 65, 1825 (1982).
- [6] H. Bader & H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta 61, 286 (1978); G. Alvernhe, S. Lacombe & A. Laurent, Tetrahedron Lett. 21, 1437 (1980); G. Alvernhe, S. Lacombe, A. Laurent & B. Marquet, J. Chem. Res. 1980, 858; T. N. Wade & R. Khéribet, J. Org. Chem. 45, 5333 (1980); T. C. Gallagher & R. C. Storr, Tetrahedron Lett. 22, 2905 (1981).
- [7] A. Laurent, P. Mison, A. Nafii & N. Pellissier, Tetrahedron Lett. 1978, 4511; *idem*, *ibid*. 1979, 3955; *idem*, Tetrahedron 35, 2285 (1979); A. Padwa & Y. Kulkarni, Tetrahedron Lett. 1979, 107; A. V. Ereemev, R. S. El'kinson & V. Imuns, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1979, 988 (Chem. Abstr. 91, 157 689 (1979)); A. V. Ereemev, R. S. El'kinson, M. Magi & E. Liepins, *ibid*. 1979, 1352 (Chem. Abstr. 92, 94346 (1980)); B. Blagoev & S. Novkova, Tetrahedron 38, 1609 (1982).
- [8] O. Tsuge, H. Watanabe & Y. Kiryu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 3387, 3654 (1979); O. Tsuge, T. Ohnishi & H. Watanabe, Heterocycles 16, 2085 (1981).

- [9] K. Isomura, S. Noguchi, M. Saruwatari, S. Hatano & H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* 21, 3879 (1980); K. Isomura, T. Komura, H. Yamanouchi, M. Saruwatari, M. Sakurai, N. Okada, S. Hobayashi & H. Taniguchi, *Heterocycles* 19, 160 (1982).
- [10] a) H. Alper & F.R. Aluned, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1289 (1981); S. Hatano, M. Saruwatari, K. Isomura & H. Taniguchi, *Heterocycles* 15, 747 (1981); b) A. Inada & Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 65, 1489 (1982).
- [11] S. Chaloupka & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 62, 86 (1979); G. Mukherjee-Müller, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, P. Schönholzer & J.J. Daly, *ibid.* 62, 768 (1979); J. Lukáč & H. Heimgartner, *ibid.* 62, 1236 (1979); G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner & H. Schmid, *ibid.* 62, 1429 (1979); H. Link, K. Bernauer, J.J. Daly, S. Chaloupka & H. Heimgartner, *ibid.* 64, 49 (1981); M. Dähler, R. Prewo, J.H. Bieri & H. Heimgartner, *ibid.* 65, 2302 (1982); B.P. Chandrasekhar, J.H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain & J.-P. Declercq, *Heterocycles* 19, 2079 (1982).
- [12] E. Schaumann & S. Grabley, *Chem. Ber.* 113, 934 (1980); E. Schaumann, S. Grabley, M. Henriet, L. Ghosez, R. Touillaux, J.-P. Declercq, G. Germain & M. Van Meerssche, *J. Org. Chem.* 45, 2951 (1980); E. Schaumann, S. Grabley & G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 264; E. Schaumann, S. Grabley, F.-F. Grabley, E. Kausch & G. Adiwidjaja, *ibid.* 1981, 277; E. Schaumann & S. Grabley, *ibid.* 1981, 290; Ch. Bernard-Henriet, P. Hoet, L. Ghosez & R. Touillaux, *Tetrahedron Lett.* 22, 4717 (1981); E. Schaumann, H. Nimmessgern, G. Adiwidjaja & L. Carlsen, *Chem. Ber.* 115, 2516 (1982).
- [13] A. Hassner & V. Alexanian, *J. Org. Chem.* 44, 3861 (1979).
- [14] M. Henriet, M. Houtekie, B. Techy, R. Touillaux & L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* 21, 223 (1980).
- [15] Ch. Bernard & L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 940.
- [16] J.A. Hyatt, *J. Org. Chem.* 46, 3953 (1981).
- [17] A.C. Hopkinson, M.H. Lien, K. Yates & I.G. Csizmadia, *Int. J. Quantum Chem.* 12, 355 (1977); B. Bigot, A. Sevin & A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6924 (1978).
- [18] J. Galloy, J.-P. Putzeys, G. Germain, J.-P. Declercq & M. Van Meerssche, *Acta Crystallogr. B* 30, 2462 (1974); N. Kanehisa, N. Yasuoka, N. Kasai, K. Isomura & H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 98.
- [19] A. Hassner, C.A. Bunnell & K. Haltiwanger, *J. Org. Chem.* 43, 57 (1978); J.H. Bieri, J.J. Stezowski & H. Heimgartner, in *Vorbereitung*.
- [20] H. Heimgartner, *Chimia* 34, 333 (1980).
- [21] A. Padwa & F. Nobs, *Tetrahedron Lett.* 1978, 93.
- [22] A. Demoulin, H. Gorissen, A.-M. Hesbain-Frisque & L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4409 (1975).
- [23] L. Ghosez, A. Demoulin, M. Henriet, E. Sonveaux, M. Van Meerssche, G. Germain & J.-P. Declercq, *Heterocycles* 7, 895 (1977).
- [24] M. Rens & L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3765.
- [25] K. Dietliker, W. Stegmann & H. Heimgartner, *Heterocycles* 14, 929 (1980).
- [26] L. Ghosez & J. Marchand-Brynaert, 'Iminium Salts in Organic Chemistry', Herausgeber H. Böhme & H.G. Viehe, Vol. 9, Teil I in der Reihe 'Advances in Organic Chemistry', Herausgeber E.C. Taylor, Wiley-Interscience, New York 1976, S.421.
- [27] 'Handbook of Chemistry and Physics', 55th Edition, The Chemical Rubber Company, Cleveland 1974, S. D-126.
- [28] Lit. [26], S.467.
- [29] P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet & L. Ghosez, *Tetrahedron* 30, 3737 (1974).
- [30] J.P. Phillips, D. Bates, H. Fener & B.S. Thyagarajan, 'Organic Electronic Spectral Data', Vol. 14, J. Wiley & Sons, New York 1972, S.101.
- [31] H.B. Klevens & J.R. Platt, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1714 (1949).
- [32] J.C. Gage, *J. Chem. Soc.* 1949, 221; G. Häfelinger, in 'The Chemistry of Amidines and Imidates', in S. Patai 'The Chemistry of Functional Groups', J. Wiley & Sons, London 1975, S.1.
- [33] G.J. de Voghel, T.L. Eggerichs, B. Clamot & H.G. Viehe, *Chimia* 30, 191 (1976).
- [34] U. Widmer, unveröffentlichte Resultate, Universität Zürich.
- [35] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W.E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* 58, 1739 (1975).
- [36] E.C. Taylor & I.J. Turchi, *Chem. Rev.* 79, 181 (1979); R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92, 979 (1980).
- [37] A. Padwa & P.H.J. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2006 (1976).

- [38] K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 59, 2074 (1976).
- [39] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3486 (1974).
- [40] a) P. Caramella & K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6397 (1976); P. Caramella, R.W. Gandour, J.A. Hall, C.G. Deville & K.N. Houk, *ibid.* 99, 385 (1977); b) K.N. Houk, *Topics Current Chem.* 79, 1 (1979).
- [41] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W.E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* 59, 2149 (1976).
- [42] P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 57, 1382 (1974).
- [43] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 57, 2173 (1974).
- [44] U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* 60, 687 (1977).
- [45] W. Stegmann, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 59, 1018 (1976).
- [46] J.B. Stothers, 'Carbon-13 NMR Spectroscopy', Vol. 24 von 'Organic Chemistry', Academic Press, New York 1972, S. 366 ff; J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith & J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7107 (1970).
- [47] H.J. Hediger, 'Infrarotspektroskopie', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1971.
- [48] R.A. Firestone, *Tetrahedron* 33, 3009 (1977); *idem*, *Lectures in Heterocycl. Chem.* 5, S-89 (1980); R.D. Harcourt, *Tetrahedron* 34, 3125 (1978).
- [49] a) A. Padwa & J. Smolanoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 342; A. Padwa, J. Smolanoff & A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4682 (1975); A. Padwa, J.K. Rasmussen & A. Tremper, *ibid.* 98, 2605 (1976); b) K. Burger, W. Thenn & E. Müller, *Angew. Chem.* 85, 149 (1973); K. Burger, J. Albanbauer & F. Manz, *Chem. Ber.* 107, 1823 (1974).
- [50] J. Kramis & H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 60, 1478 (1977).
- [51] H.F. Ebel, «Die Acidität der CH-Säuren», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1969; D.J. Cram, in 'Organic Chemistry', Herausgeber A.T. Blomquist, Vol. 4, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, New York 1965; J. March, 'Advanced Organic Chemistry', 2nd Edition, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo 1977, S. 227.
- [52] R.B. Homer & C.D. Johnson, in 'The Chemistry of Amides', Herausgeber J. Zabicky, in S. Patai 'The Chemistry of Functional Groups', Interscience Publ., London 1970, S. 187 ff.
- [53] K. Burger, W.-D. Roth & K. Neumayr, *Chem. Ber.* 109, 1984 (1976).
- [54] H.-J. Hansen & H. Heimgartner, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Herausgeber A. Padwa (General Heterocyclic Chemistry, E.C. Taylor & A. Weissberger), Wiley-Interscience, im Druck.
- [55] A. Padwa, *Angew. Chem.* 88, 131 (1976); A. Padwa, H. Ku & A. Mazzu, *J. Org. Chem.* 43, 381 (1978); A. Padwa & P.H.J. Carlsen, *ibid.* 43, 3757 (1978); A. Padwa, P.H.J. Carlsen & A. Ku, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2798 (1977); *idem*, *ibid.* 100, 3494 (1978); A. Padwa & A. Ku, *ibid.* 100, 2181 (1978).
- [56] A. Padwa & N. Kamigata, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1871 (1977).
- [57] S.D. Worley, K.G. Taylor, B. Venugopalan & M.S. Clark, jr., *Tetrahedron* 34, 833 (1978).
- [58] L.A. Wendling & R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 308 (1974); L.A. Wendling & R.G. Bergman, *J. Org. Chem.* 41, 831 (1976).
- [59] R.D. Streeper & P.D. Gardner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 767; E.J. York, W. Dittmar, J.R. Stevenson & R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5680 (1973); J.A. Pincock, R. Morchat & D.R. Arnold, *ibid.* 95, 7536 (1973).
- [60] T.L. Gilchrist, G.E. Gymer & C.W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1975, 1.
- [61] A. Padwa, P.H.J. Carlsen & A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4481 (1978).
- [62] K. Burger, H. Goth & E. Burgis, *Z. Naturforsch.* 36b, 353 (1981).
- [63] H. Taniguchi, K. Isomura & T. Tanaka, *Heterocycles* 6, 1563 (1977); H. Hemetsberger, I. Spira & W. Schönfelder, *J. Chem. Res.* 1977, 247; A. Padwa & P.H.J. Carlsen, *J. Org. Chem.* 41, 180 (1976); *idem*, *ibid.* 43, 2029 (1978); *idem*, *Tetrahedron Lett.* 1978, 433; K. Isomura, S. Noguchi, M. Saruwatari, S. Hatano & H. Taniguchi, *ibid.* 21, 3879 (1980); vgl. auch V. Nair & K.H. Kim, *Heterocycles* 7, 353 (1977); A. Hassner, *ibid.* 14, 1517 (1980).
- [64] T. Nishiwaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 565.
- [65] S. Chaloupka & H. Heimgartner, *Chimia* 32, 468 (1978).
- [66] I. Fleming & D.H. Williams, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

- [67] a) *M.N. Rerick*, in 'Reduction-Techniques and Applications in Organic Synthesis', Herausgeber R.L. Augustine, M. Dekker Inc., New York 1968, S. 71; b) *S.E. Ellzey, jr., J.S. Wittman III & W.J. Connick, jr.*, *J. Org. Chem.* 30, 3945 (1965).
- [68] *H.O. House*, 'Modern Synthetic Reactions', W.A. Benjamin Inc., London 1972, S. 58, 88 und 90.
- [69] *K.-H. Pfoertner, W. Meister, W.E. Oberhänkli, P. Schönholzer & W. Vetter*, *Helv. Chim. Acta* 58, 846 (1975).
- [70] *W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 56, 1679 (1973); *A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann*, *ibid.* 57, 2626 (1974); *idem*, *ibid.* 58, 2662 (1975); *O.L. Chapman & J.-P. LeRoux*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 282 (1978).
- [71] *K. Burger & F. Fehn*, *Chem. Ber.* 105, 3814 (1972); *K. Burger & K. Einhellig*, *ibid.* 106, 3421 (1973); *K. Burger, W.-D. Roth, K. Einhellig & L. Hatzelmann*, *ibid.* 108, 2737 (1975); *K. Burger, H. Goth & E. Daltrozzo*, *Z. Naturforsch.* 37b, 473 (1982).
- [72] *K.N. Houk*, in 'Pericyclic Reactions', Herausgeber A.P. Marchand & R.E. Lehr, Vol. 35/II von 'Organic Chemistry', Herausgeber A.T. Blomquist & H.H. Wasserman, Academic Press, New York 1977, S. 181.
- [73] *K. Grob*, *Helv. Chim. Acta* 48, 1362 (1965); *idem*, *ibid.* 51, 718 (1968).
- [74] *E. Schlittler & J. Hohl*, *Helv. Chim. Acta* 35, 29 (1952); *R.B. King & J.C. Cloyde, jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 53 (1975).
- [75] *P. Finocchiaro, A. Recca, P. Maravigna & G. Montaudo*, *Tetrahedron* 30, 4159 (1974).
- [76] *J. Voss & W. Walter*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 716, 209 (1968).
- [77] *Ch. Zamar-Wiaux*, Dissertation Université Catholique de Louvain 1975.
- [78] *K.A. Jensen & P.H. Nielsen*, *Acta Chem. Scand.* 20, 597 (1966).
- [79] *N.G. Gaylord & D.J. Kay*, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2167 (1956).
- [80] a) *A.M. Stock, W.E. Donahue & E.D. Amstutz*, *J. Org. Chem.* 23, 1840 (1958); b) *H. Zinner, H. Hübsch & D. Burmeister*, *Chem. Ber.* 90, 2246 (1957).
- [81] *D.A. White*, *Synth. Commun.* 7, 559 (1977).
- [82] *J.J. Pappas, W.P. Keaveney, E. Gancher & M. Berger*, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4273.
- [83] *O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller*, *Helv. Chim. Acta* 40, 1242 (1957).
- [84] *G.J. de Voghel, T.L. Eggerichs, Z. Janousek & H.G. Viehe*, *J. Org. Chem.* 39, 1233 (1974).
- [85] *J. Lehureau & A. Bernard*, *Franz. Pat.* 1426086, *Chem. Abstr.* 65, 13618h (1966).
- [86] *P. Cerutti & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 45, 1992 (1962).