

129. Additionsreaktionen von 2-Amino-1-azetinen mit Cyclopropenonen; Bildung von Azepinderivaten durch Ringerweiterung

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Friedrich Stierli²⁾, Roland Prewo, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner³⁾

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

(13.IV.83)

Addition Reactions of 2-Amino-1-azetines with Cyclopropenones; Formation of Azepine Derivatives by Ring Expansion Reactions

Summary

The reaction of 2-amino-1-azetines of type **6** with 2,3-diphenylcyclopropenone (**1a**) in acetonitrile leads to azeto[1,2-*a*]pyrroles (cf. **7** and **9**, Schemes 3 and 4) in good yield. It is remarkable that in the reaction of **6a** with **1a** only *endo-7* is formed. With silicagel in ether *endo-7* isomerizes to the thermodynamically more stable *exo-7* (Schemes 3 and 6). The crystal structure of the latter compound has been established by X-ray crystallography. The reaction of **6a** and 2-isopropyl-3-phenylcyclopropenone (**1b**) yields only one product, which isomerizes with silicagel in ether to *exo-10* (Scheme 4). The structure of *exo-10* has been determined by NMR-spectroscopy. It seems reasonable that this structure results from a nucleophilic attack of the four-membered amidine to the phenyl-substituted C-atom of **1b**.

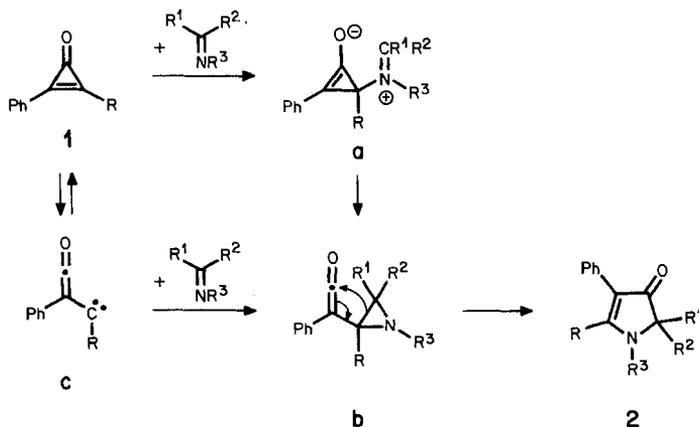
Seit dem Erscheinen zweier Übersichtsartikel über Synthese und Reaktionen von Cyclopropenonen [1] [2] sind mehrere Arbeiten über Umsetzungen mit Substraten, die C=N-Gruppierungen enthalten, publiziert worden [3–7] (vgl. dazu auch [8]). So reagieren z. B. *N*-Methyl- und *N*-Phenylketimine [5], sowie *N,N*-disubstituierte Benzamidine [3] mit Diphenylcyclopropenon (**1**, R = Ph) zu 2,3-Diphenyl-2-pyrrolin-4-onen **2** (R = Ph) und *N,N,N',N'*-Tetraalkylguanidine liefern mit **1** 2-Dialkylamino-4,5-diphenyl-3-azacyclopentadienone [3], deren Bildung durch Elimination einer Molekel Amin aus den primär entstandenen 2-Pyrrolin-4-onen vom Typ **2** erklärt wird. Für diese Reaktionen sind die beiden in Schema 1 skizzierten Reaktionsmechanismen diskutiert worden, welche die regioselektive Bildung der 2-Alkyl-3-phenyl-2-pyrrolin-4-one (**2**) bei der Umsetzung von Alkylphenylcyclopropenonen mit Iminen [5] erklären können.

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung mit vollständigem *Exper. Teil* ist in Vorbereitung.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von F. S.

³⁾ Korrespondenzautor.

Schema 1



Im Fall, der sogenannten ladungskontrollierten Reaktion ($1 \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow 2$) [5], würde primär ein nucleophiler Angriff des Imin- (bzw. Amidin- oder Guanidin-) N-Atoms an das alkylsubstituierte C-Atom des Cyclopropenons erfolgen, welches aufgrund von CNDO/2-MO-Berechnungen [9] elektrophiler ist als das phenylsubstituierte C-Atom. Das so gebildete Zwitterion **a** könnte dann eine Umlagerung zum Aziridinylketen (**b**⁴) eingehen, welches über eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung **2** bilden würde. Als alternativer Ketencarben-Mechanismus ($1 \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow 2$) wurde eine Reaktion des zu **1** valenztautomeren Ketencarbens **c** postuliert [5], welches dann mit der C,N-Doppelbindung des Imins zu **b** reagieren müsste. Die Regioselektivität der Additionsreaktion müsste hier durch die bevorzugte Bildung des durch Konjugation mit dem Phenylrest stabilisierten Ketencarbens, nämlich **c**, erklärt werden.

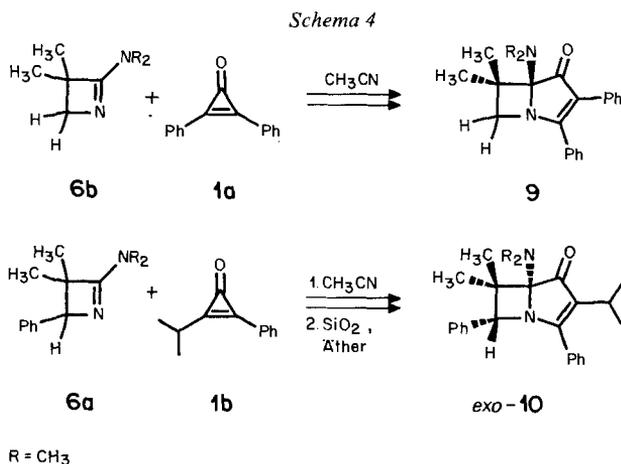
Überraschenderweise wurde bei der von uns untersuchten Reaktion von **1** ($\text{R} = \text{Alkyl}$) mit 3-Amino-2,2-dimethyl-2*H*-azirinen vom Typ **3**, d. h. mit cyclischen, dreigliedrigen Amidinen, unter allen Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt das 4(3*H*)-Pyridon **4** (Schema 2) gebildet, das offensichtlich durch einen nucleophilen Angriff des Azirins an das phenylsubstituierte C-Atom von **1** ($\text{R} = \text{Alkyl}$) gebildet wird [7] (vgl. auch [10]). Als Reaktionsmechanismus haben wir, in Analogie zu dem früher für die Reaktion von **1** mit 3-Phenyl-2*H*-azirinen vorgeschlagenen [11], die Bildung des Zwitterions **d**, gefolgt von Öffnung der beiden dreigliedrigen Ringe zum konjugierten Keten **e**, formuliert. Letzteres würde dann durch einen electrocyclischen Ringschluss **4** liefern. Dieser Mechanismus entspricht der eingangs erwähnten ladungskontrollierten Reaktion mit offenkettigen Iminen und Amidinen unter umgekehrter Regioselektivität.

Es stellte sich nun die Frage, ob die entgegengesetzte Regioselektivität der Additionsreaktion von **1** ($\text{R} = \text{Alkyl}$) mit cyclischen, dreigliedrigen Amidinen [7] im

⁴) Das Auftreten einer Ketenzwischenstufe ist von Eicher *et al.* [5] IR-spektroskopisch nachgewiesen worden.

Beim Versuch, das Primärprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Kieselgel 60, Merck; Äther) zu reinigen, isomerisierte sich *endo*-7 zu *exo*-7, welches ebenfalls in Form gelber Kristalle vom Zers.-Smp. 174–180° (Äther) anfiel (Tab.; Ausbeute bez. auf *endo*-7: 90%). Diese aus Äther erhaltenen Kristalle wurden für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse verwendet (s. unten), welche den endgültigen Beweis für die Struktur *exo*-7 lieferte. Neben *exo*-7 wurden immer auch geringe Mengen des Hydrolyseproduktes **8** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) gebildet (s. unten).

In analoger Weise setzte sich 2-(Dimethylamino)-3,3-dimethyl-1-azetin (**6b**) mit **1a** zum Azeto[1,2-*a*]pyrrol **9** um, welches nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Äther/Pentan 9:1) und Umkristallisation aus Äther (Smp. 173°) in einer Ausbeute von 77% erhalten wurde (Schema 4, Tabelle).



Die Reaktion von **6a** mit Isopropyl-phenyl-cyclopropenon (**1b**) in Acetonitril unter Rückfluss lieferte laut DC und ¹H-NMR ein einziges (1:1)-Addukt, das sich bei der Chromatographie an Kieselgel (Äther) zu *exo*-10 (Schema 4, Tabelle) isomerisierte. Aufgrund der Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten mit denjenigen von *exo*-10 und in Analogie zur Reaktion von **6a** mit **1a** nehmen wir an, dass es sich beim primär gebildeten Produkt um das zu *exo*-10 isomere *endo*-10 handelte, welches sich aber aus dem Rohgemisch nicht kristallisieren liess. Aus diesem Grunde wurde das Rohprodukt in Äther gelöst und bei RT. mit Kieselgel behandelt. Auf diese Weise wurde *exo*-10 nach Umkristallisation aus Äther/Pentan (Smp. 102–103°) in 50% Ausbeute erhalten. Dass sich die Isopropylgruppe in **10** an C(2) und die Phenylgruppe an C(3) befindet, wurde wie in einem früher beschriebenen Falle [7] [10] durch Entkopplungsexperimente im ¹³C-NMR-Spektrum bestimmt⁶).

Selektive Entkopplung der aromatischen Protonen (Einstrahlung bei 7,3 ppm) in *exo*-10 lieferte für C(1) ein *d* bei 208,7 ppm (³J(1, CH(CH₃)₂) ≈ 3 Hz, ⁴J(1, CH₃) ≈ 0 Hz) und für C(3) ein *t* bei 175,2 ppm (³J(3, CH(CH₃)₂) ≈ ³J(3, CHPh) ≈ 2–3 Hz, ⁴J(3, CH₃) ≈ 0 Hz). Bei der alternativen 3-Isopropyl-2-phenyl-Struktur müsste C(1) als *s* (nur noch ⁴J-Kopplungen) und C(3) als komplexes *m* (²J(3, CH(CH₃)₂), ³J(3, CH(CH₃)₂) und ³J(3, CHPh) erscheinen.

⁶) Für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren sei Herrn Dr. R. W. Kunz gedankt.

Tabelle. Wichtige IR- und NMR-Daten der Azeto[1,2-a]pyrrole 7, 9 und 10^{a)}

		<i>endo-7</i>	<i>exo-7</i>	9	<i>exo-10</i>
IR (KBr):	$\nu(\text{C=O})$	1666s	1665s	1670s	1670s
	$\nu(\text{C=C})$	1598, 1578, 1550m	1597, 1579, 1553m	1600, 1572, 1560m	1602, 1583, 1564m
	¹ H-NMR (CDCl ₃):				
	arom. H	7,6–6,7 (m)	8,1–6,8 (m)	7,6–7,0 (m)	7,6–7,0 (m)
	H–C(5)	5,01 (s)	3,88 (s)	3,60/2,80 (2d)	3,70 (s)
	(CH ₃) ₂ N	2,52 (s)	2,53 (s)	2,47 (s)	2,45 (s)
	(CH ₃) ₂ C	1,51/1,20 (2s)	1,40/0,90 (2s)	1,43/1,22 (2s)	1,23/0,76 (2s)
	CH(CH ₃) ₂				2,83 (sept.)
	CH(CH ₃) ₂				1,40/1,17 (2d)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	C(1)	204,6 (s)	205,3 (s)	204,9 (s)	208,7 (s)
	C(2)	123,4 (s)	123,3 (s)	122,8 (s)	128,8 (s)
	C(3)	173,7 (s)	176,2 (s)	176,3 (s)	175,2 (s)
	C(5)	74,7 (d)	74,7 (d)	62,0 (t)	73,6 (d)
	C(6)	42,2 (s)	41,0 (s)	38,2 (s)	39,9 (s)
	C(6a)	90,6 (s)	91,3 (s)	92,8 (s)	88,9 (s)
	(CH ₃) ₂ N	38,1 (q)	37,9 (q)	38,0 (q)	37,8 (q)
	(CH ₃) ₂ C	25,3/23,0 (2q)	28,1/21,1 (2q)	26,2/23,9 (2q)	28,2/20,2 (2q)
	CH(CH ₃) ₂				25,5 (d)
	CH(CH ₃) ₂				21,1/21,0 (2q)

^{a)} Angabe der IR-Absorptionen in cm⁻¹, s = stark, m = mittel; chemische Verschiebungen in den NMR-Spektren in ppm, bezogen auf internes TMS (= 0 ppm), s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, sept. = Septuplett und m = Multiplett.

Damit ist bewiesen, dass die stark bevorzugte – wenn nicht ausschliessliche – Additionsrichtung bei der Reaktion des Azetins **6a** mit **1b** derjenigen entspricht, die mit Aminoazirinen beobachtet wurde (s. *Schema 2*).

Bei der Behandlung einer ätherischen Lösung von *endo-7* mit Kieselgel wurden, wie erwähnt, neben *exo-7* immer auch etwa 10% eines Hydrolyseproduktes vom Smp. 214° (Äther) gebildet; das Verhältnis der isolierten Produkte betrug etwa 9:1.

Charakteristisch für das Hydrolyseprodukt ist im IR-Spektrum (KBr) eine Carbonylbande bei 1713 cm⁻¹ und eine weitere intensive Bande bei ca. 1610 cm⁻¹, im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) das Auftreten von zwei Carbonylsignalen bei 210,3 und 193,9 ppm⁷⁾, sowie das Fehlen der Dimethylamino-gruppe (¹H- und ¹³C-NMR).

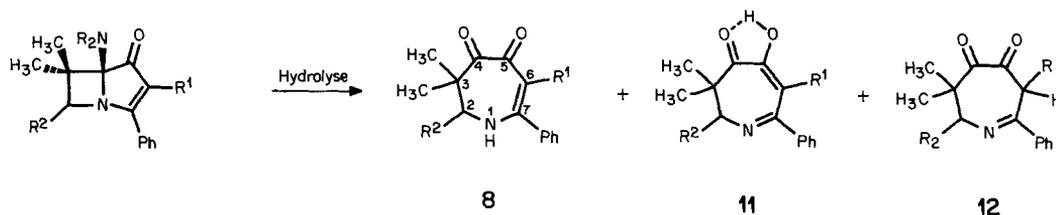
Aufgrund der vorliegenden Daten wurde dem Hydrolyseprodukt die Struktur des 3,3-Dimethyl-2,6,7-triphenyl-2,3,4,5-tetrahydroazepin-4,5-dions (**8**, R¹ = R² = Ph; *Schema 5*) zugeschrieben. Das Vorliegen einer monocyclischen Verbindung vom Typ **8** wird durch die H,H-Kopplung im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bewiesen: HN erscheint als *d* bei 6,00 und H–C(2) als *d* bei 5,14 ppm (*J* ≈ 6 Hz); beim Schütteln mit D₂O verschwindet die HN-Absorption und bei 5,1 ppm tritt ein verbreitertes *s* auf.

Die Verbindung **8** wurde auch bei der Hydrolyse von *exo-7* mit 2N HCl in EtOH bei RT. gebildet. Bei längerer Reaktionszeit (ca. 20 Std.) entstand jedoch

⁷⁾ Die übrigen Ring-C-Atome absorbieren bei 165,1 (s, C(7)); 111,8 (s, C(6)); 69,5 (d, C(2)) und 61,3 (s, C(3)); die beiden CH₃–C(3) bei 23,3 und 15,7 ppm.

sowohl aus *endo-7* als auch aus *exo-7* quantitativ ein anderes Hydrolyseprodukt (Smp. 152–153°; Äther/Pentan), für das die zu **8** tautomere Struktur des 5-Hydroxy-3,3-dimethyl-2,6,7-triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-azepin-4-ons (**11**, $R^1 = R^2 = \text{Ph}$; *Schema 5*) vorgeschlagen wird.

Schema 5



			8	11	12
<i>endo-7</i>	$R^1 = R^2 = \text{Ph}$	$\text{SiO}_2/\text{Äther}/\text{H}_2\text{O}$	10%	-	-
		2 <i>N</i> HCl/EtOH (20 Std., RT.)	-	> 95%	-
<i>exo-7</i>	$R^1 = R^2 = \text{Ph}$	2 <i>N</i> HCl/EtOH (20 Std., RT.)	-	86%	-
9	$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$	$\text{SiO}_2/\text{Äther}/\text{H}_2\text{O}$	ca. 9%	-	-
		2 <i>N</i> HCl/EtOH (70 Std., RT.)	ca. 30%	ca. 7%	-
<i>exo-10</i>	$R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2,$ $R^2 = \text{Ph}$	2 <i>N</i> HCl/EtOH (70 Std., RT.)	-	-	> 95%

Im IR-Spektrum (KBr) treten intensive Banden bei 1746 (C=O) und 1602 cm^{-1} (C=N, C=C) auf und im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) erscheinen drei *s* bei tiefem Feld [205,2 (C(4)), 195,9 (C(7)) und 148,0 ppm (C(5))] ⁸. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein breites *s* bei 11,4 ppm, das der HO-Gruppe zugeschrieben werden kann, welche eine intramolekulare H-Brücke zur benachbarten Carbonylgruppe ausbildet, sowie ein *s* bei 4,81 ppm für H-C(2).

Unter den erwähnten Hydrolysebedingungen isomerisierte **8** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) langsam zu **11** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$); diese Isomerisierung erfolgte quantitativ beim Behandeln von **8** mit 2*N* äthanolischer NaOH bei RT.

Die saure Hydrolyse von *exo-10* (2*N* HCl/EtOH/RT.) verlief ebenfalls quantitativ. Beim isolierten Produkt vom Smp. 165–166° (Äther) handelte es sich aufgrund der spektralen Daten um 6-Isopropyl-3,3-dimethyl-2,7-diphenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-azepin-4,5-dion (**12**, $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R^2 = \text{Ph}$).

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt zwei intensive Carbonylbanden bei 1737 und 1672 cm^{-1} und keine HN- oder HO-Absorptionen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten wieder drei Signale bei tiefem Feld auf [206,6 und 196,4 (C(4), C(5)); 171,3 ppm (C(7))]; charakteristisch sind auch zwei *d* bei 80,3 (C(2)) und 52,7 ppm (C(6)) ⁹. Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) weist bei 5,01 ppm ein *s* für H-C(2), bei 4,68 ein *d* für H-C(6) und bei 2,85 ppm ein *m* für $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ auf. Durch Entkopplungsexperimente (Einstrahlung bei 2,8 → *s* bei 4,65 ppm bzw. bei 4,6 → *sept.* bei 2,85 ppm) wurde das Strukturelement $\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bewiesen.

⁸) Die chemischen Verschiebungen der übrigen Ring-C-Atome sind 107,9 (*s*, C(6)); 67,4 (*d*, C(2)) und 48,3 (*s*, C(3)), die beiden $\text{CH}_3-\text{C}(3)$ absorbieren bei 22,8 und 20,9 ppm.

⁹) Neben den Signalen der Phenylsubstituenten treten zusätzliche Signale bei 46,7 (*s*, C(3)); 29,9 (*d*, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) und 23,6, 21,8, 21,6 und 20,6 ppm (4 *q*, 4 CH_3) auf.

Auch bei der Hydrolyse von **9** wurden Azepinderivate gebildet, nämlich **8** und **11** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$; *Schema 5*). Das Verhältnis der beiden Produkte ist ebenfalls von der Reaktionszeit abhängig.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von *exo-7*. – *Kristalldaten*¹⁰). Gelbe Kristalle; Raumgruppe $C2/c$; Gitterkonstanten bei $ca. 20^\circ$ (in Å und Grad, bestimmt aus 72 automatisch zentrierten Reflexen einer Hemisphäre mit $38 < |2\theta| < 43^\circ$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$): $a = 16,059 (2)$, $b = 10,983 (1)$, $c = 26,547 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 101,16 (1)^\circ$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Molekel *exo-7*.

Datensammlung und Strukturaufklärung. Bei $ca. 20^\circ$ wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer bis $2\theta(\text{max}) = 55^\circ$ 5285 symmetrieunabhängige Reflexe im ‘ ω -scan’-Modus mit MoK_α -Strahlung gemessen. Sie wurden den üblichen Korrekturen (ohne Absorptionskorrektur) unterworfen und die Struktur mit direkten Methoden gelöst. Jene Reflexe, deren Intensität I kleiner als die Hälfte ihrer Standardabweichung $\sigma(I)$ war, wurden auf $I = 0,25 \sigma(I)$ gesetzt. Zur Strukturlösung und zur Verfeinerung wurde das Programmsystem SHELXTL [13] verwendet. Alle H-Atome wurden mit einer Differenzelektronendichteberechnung lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Schliesslich wurden unter Einschluss aller Reflexe, die nach der Formel $(\sigma^2(F) + 0,0007F^2)^{-1}$ gewichtet wurden, 392 Parameter mit einer geblockten Kaskadenverfeinerung ($ca. 100$ Variablen/Block) zur vollständigen Konvergenz gebracht ($R = 0,074$, $R_w = 0,062$).

Eine Projektion der Molekelstruktur ist in *Figur 1* wiedergegeben. Die zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, die Bindungslängen, Bindungswinkel und intraannularen Torsionswinkel sind in *Figur 2* angegeben.

Die beiden kondensierten Ringe sind nur wenig gefaltet, die maximale Abweichung der Ringatome von einer durch sie gelegten Ebene kleinster Quadrate beträgt für den 5gliedrigen Ring $0,047 \text{ \AA}$, für den 4gliedrigen $0,019 \text{ \AA}$. Der Winkel

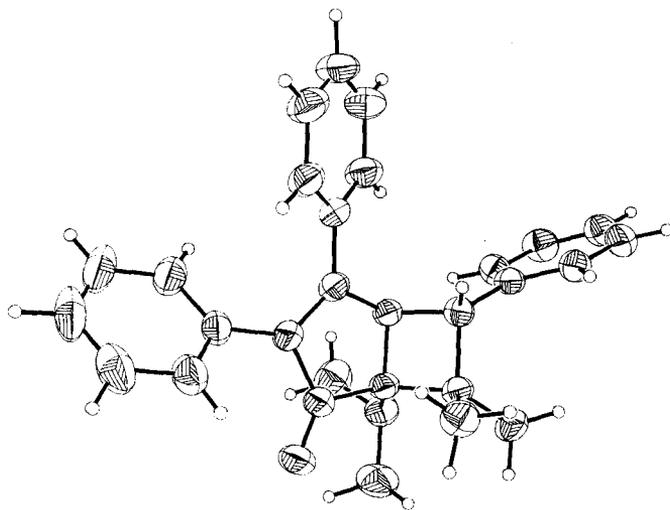


Fig. 1. Molekelstruktur von *exo-7*. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

¹⁰) Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können bei *J.H.B.* angefordert werden. Die Ortskoordinaten der Atome wurden an das *Cambridge Crystallographic Data Centre* gesandt.

zwischen diesen beiden Ringebenen ist 121° . Wie aus den in *Figur 2* angegebenen intraannularen Torsionswinkeln hervorgeht, liegt der 5gliedrige Ring in einer *Twist*-Konformation mit C(3)-*endo* und C(2)-*exo* vor. Die Ebenen der beiden Phenylringe an C(2) und C(3) sind deutlich aus der Ebene des Pyrrolin-Ringes herausgedreht; die Winkel zwischen den Ebenen betragen $140,1$ bzw. $30,9^\circ$. Obwohl N(4), wie auch N(27), tetraedrische Konfiguration aufweisen, so lassen die kurzen Bindungen C(1)–C(2) und C(3)–N(4) auf eine gewisse Delokalisierung des freien Elektronenpaares von N(4) über die C(2),C(3)- und die C(1),O(1)-Doppelbindung schliessen.

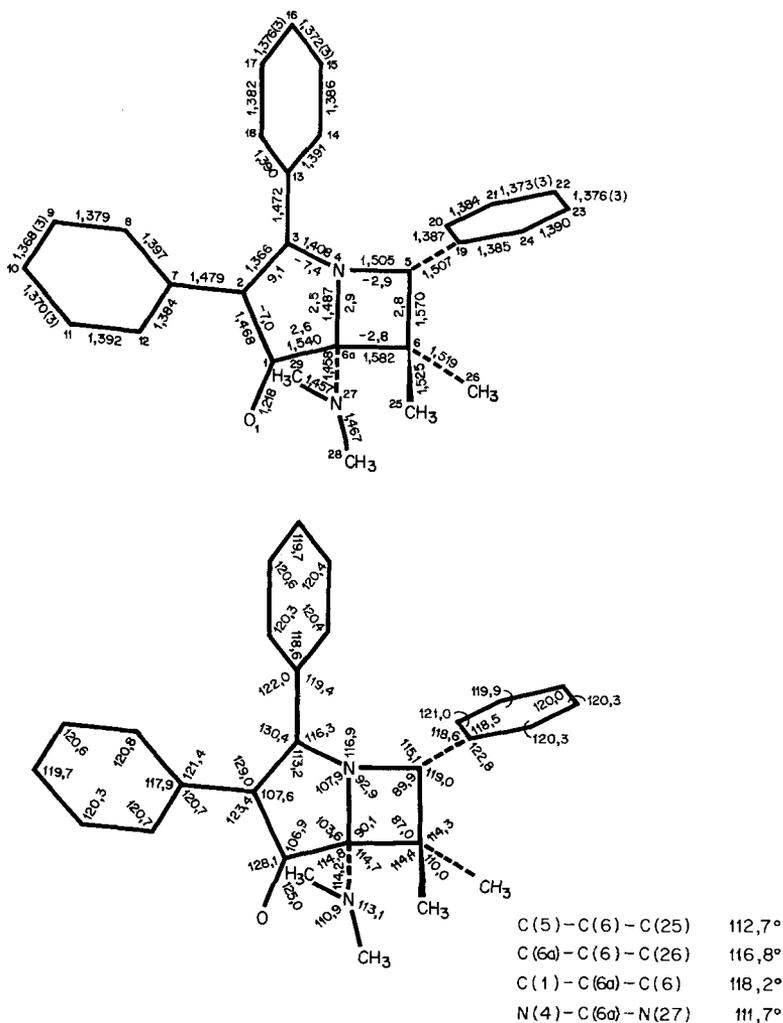
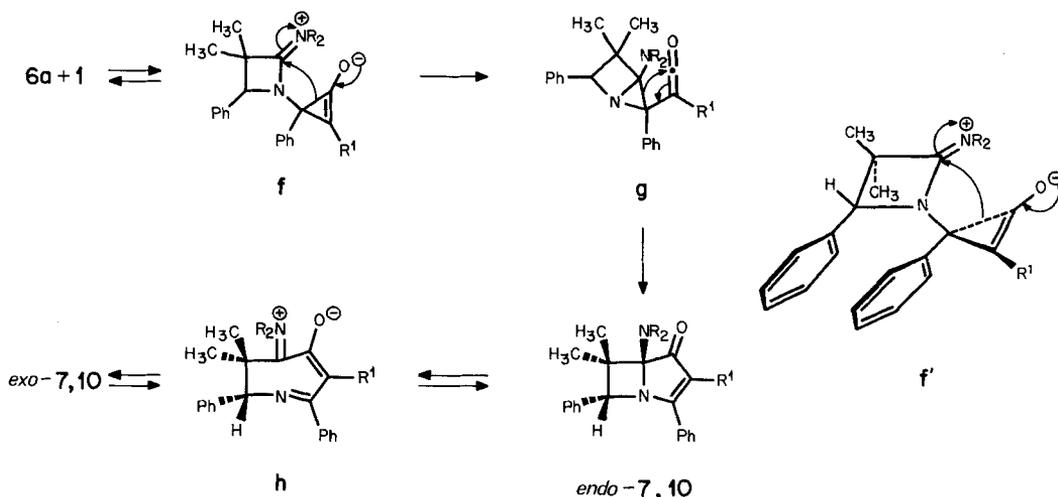


Fig. 2. Zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen in Å (Standardabweichungen 0,002, wenn nicht anders angegeben), Bindungswinkel und intraannuläre Torsionswinkel in Grad (Standardabweichungen 0,1–0,2) von *exo-7*

Diskussion. – Wie erwähnt, reagieren 2-Amino-1-azetidine vom Typ **6** mit Cycloproponen (**1**) zu bicyclischen 2-Pyrrolin-4-onen. Der in *Schema 6* für diese Reaktion formulierte Mechanismus *via* das Zwitterion **f** und das Keten **g** entspricht – abgesehen von der Regiochemie – dem für die Umsetzung mit Iminen angegebenen Mechanismus [5] (s. *Schema 1*). Bemerkenswert ist dabei, dass bei der Umsetzung des 4-Phenylazetins **6a** im Reaktionsgemisch jeweils nur das *endo*-Isomere (*endo*-7 bzw. *endo*-10) vorliegt, welches sich jedoch sehr leicht in die entsprechende *exo*-Verbindung umlagert. Diese Isomerisierung, die offenbar säurekatalysiert ist, lässt sich problemlos über das monocyclische Zwischenprodukt **h** erklären, welches beim erneuten Ringschluss bevorzugt das thermodynamisch stabilere *exo*-Isomere bildet. Die unter den Reaktionsbedingungen bevorzugte Bildung des jeweiligen *endo*-Isomeren könnte auf der hydrophoben, stabilisierenden Wechselwirkung der zwei Phenylsubstituenten im zu **f'** (*Schema 6*) führenden Übergangszustand beruhen.

Schema 6



Bezüglich der Regioselektivität der Reaktion von **6a** mit Isopropyl-phenylcycloproponen (**1b**) gilt dasselbe, wie für die entsprechende Reaktion mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**3**, *Schema 2*), d.h., der nucleophile Angriff des Amidin-N-Atoms erfolgt – zumindest stark bevorzugt – an das phenylsubstituierte C-Atom von **1b**. Wieweit dieser Befund, der im krassen Widerspruch zu den Reaktionen mit Ketiminen (vgl. [5]) steht, für Amidine allgemein gilt, müssen weitere Versuche klären.

Die Hydrolysen der Azeto[1,2-*a*]pyrrol-Derivate verlaufen wahrscheinlich ebenfalls *via* säurekatalysierte Ringöffnung zu **h** (*Schema 6*). Insgesamt handelt es sich bei der Reaktion der Azetidine **6** zu den Azepinderivaten **8**, **11** und **12** um eine Ringerweiterung um drei C-Atome. Formal können die Hydrolyseprodukte als ringerweiterte β -Lactame betrachtet werden, wobei die drei Cycloproponatome in die Lactambindung, d.h., zwischen Carbonylgruppe und N-Atom eingeschoben

sind. Welches Tautomere (**8**, **11** oder **12**) des Azepin-4,5-dionsystems bevorzugt gebildet wird, hängt offenbar sowohl von den vorhandenen Substituenten als auch von den Hydrolysebedingungen ab.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Elementaranalysen und Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, unterstützt. *F.S.* dankt der Prof. *Hans-E.-Schmid*-Stiftung und dem *Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie* für Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für die Gewährung von Stipendien.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. T. Potts & J. S. Baum*, Chem. Rev. 74, 189 (1974).
- [2] *Th. Eicher & J. L. Weber*, Topics Curr. Chem. 57, 1 (1975).
- [3] *Th. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke & J. L. Weber*, Tetrahedron Lett. 1975, 3915.
- [4] *Th. Eicher, G. Franke & F. Abdesaken*, Tetrahedron Lett. 1977, 4067.
- [5] *Th. Eicher, J. L. Weber & G. Chatila*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1203.
- [6] *Th. Eicher & D. Krause*, Tetrahedron Lett. 1979, 1213.
- [7] *S. Chaloupka & H. Heimgartner*, Chimia 32, 468 (1978); *J. H. Bieri, R. Prewo & H. Heimgartner*, ibid. 36, 7 (1982).
- [8] *Th. Eicher, J. L. Weber & J. Kopf*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1222; *S. Chaloupka & H. Heimgartner*, Helv. Chim. Acta 62, 86 (1979).
- [9] *H. L. Ammon*, J. Am. Chem. Soc. 95, 7093 (1973).
- [10] *H. Heimgartner*, «3-Amino-2H-azirine, neue Synthone für heterocyclische Verbindungen», Habilitationsschrift Universität Zürich 1979.
- [11] *A. Hassner & A. Kascheres*, J. Org. Chem. 37, 2328 (1972).
- [12] *J. Marchand-Brynaert, M. E. Moya-Portuguez, D. Lesuisse & L. Ghosez*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 173; *M. E. Moya-Portuguez*, Dissertation Université Catholique de Louvain-la-Neuve 1981.
- [13] *G. M. Sheldrick*, SHELXTL, Revision 3.0 (1981).