

140. Zum Mechanismus der Aziridinsynthese aus 2-Azidoalkoholen und Triphenylphosphin

von Peter Pöchlauer¹⁾ und Ernst Peter Müller*

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie

und Paul Peringer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

(4. V. 84)

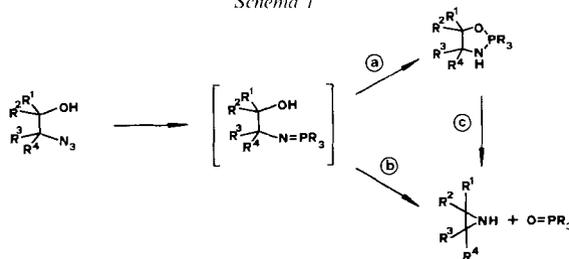
On the Mechanism of the Aziridine Synthesis from 2-Azido-alcohols and Triphenylphosphine

Summary

The reaction of selected 2-azido-alcohols, their pivalates, and methanesulfonates with triphenylphosphine was investigated. It is shown that the formation of aziridines from 2-azido-alcohols proceeds *via* 1,3,2λ⁵-oxazaphospholidines. Furthermore, the first synthesis of the unsubstituted acenaphthene-1,2-imine is described.

1. Einleitung. – In einer vorangegangenen Arbeit über die Umsetzung von 2-Azidoalkoholen mit Trialkylphosphiten berichteten wir auch über die weitere Reaktion der zunächst erhaltenen Imidophosphorsäureester bzw. 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine zu Aziridinen und Trialkylphosphaten [1]. Die angewendeten Reaktionsbedingungen und beobachteten Reaktivitäten führten zur Annahme, dass 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine bei der Bildung von Aziridinen Zwischenstufen darstellen, auch dann, wenn eine NMR-spektroskopische Erfassung dieser Verbindungen nicht gelingt. Um weitere Beweise für diese Hypothese zu bekommen, dehnten wir nun die Untersuchungen auf die Reaktion von 2-Azidoalkoholen mit Phosphinen aus.

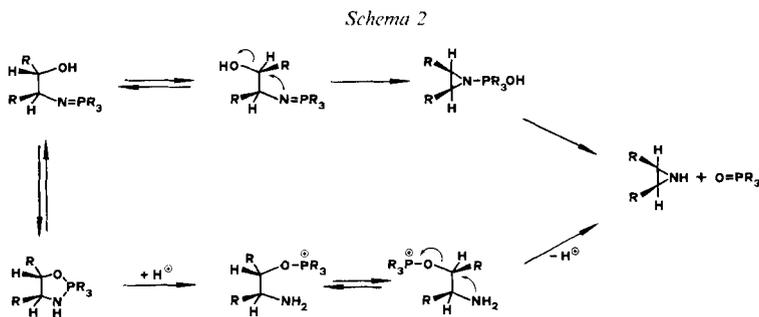
Schema 1



¹⁾ Teile dieser Arbeit sind der Diplomarbeit von P. P. entnommen.

Über solche Umsetzungen wurde schon vor einiger Zeit von zwei Arbeitsgruppen berichtet [2] [3]; in beiden Mitteilungen wurden im Sinne der *Staudinger-Reaktion* [4] gebildete (2-Hydroxyalkylimino)phosphorane als Zwischenverbindungen postuliert, deren weitere Reaktion jedoch unterschiedlich beschrieben wurde (*Schema 1*). *Cadogan et al.* [2] erhielten 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine als Produkte einer intramolekularen Addition der OH-Gruppe an die (P=N)-Bindung (*Weg a*), *Blum et al.* [3] isolierten Phosphinoxide und Aziridine, deren Bildung als Folge eines nucleophilen Angriffs des Phosphazenen-N-Atoms unter Austritt der OH-Gruppe formuliert wurde (*Weg b*); eine Beteiligung der 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine bei der Aziridinbildung (*Weg c*) wurde aufgrund eines Vergleichs der Konfiguration der Reaktanten und Produkte ausdrücklich ausgeschlossen.

Dabei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass diese Schlussfolgerung nur für den Fall gültig ist, dass die Aziridinbildung durch Abspaltung von Phosphinoxid (Ph₃PO) aus den 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidinen *ohne* Inversion an einem C-Atom erfolgt. Wie in *Schema 2* angegeben ist, können Aziridine aber aus 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidinen auch so entstehen, dass die nach Lösung der (P–N)-Bindung des Heterocyclus auftretende Zwischenstufe unter Inversion am C-Atom zum Dreiring cyclisiert; diese Aziridine besitzen die gleiche Konfiguration wie die auf *Weg b* gebildeten. Eine Unterscheidung zwischen *Weg b* und *Weg c* aufgrund eines Konfigurationsvergleichs der Reaktanten und Produkte ist also nur zulässig, wenn aus den (2-Hydroxyalkylimino)phosphoranen keine 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine gebildet werden können.

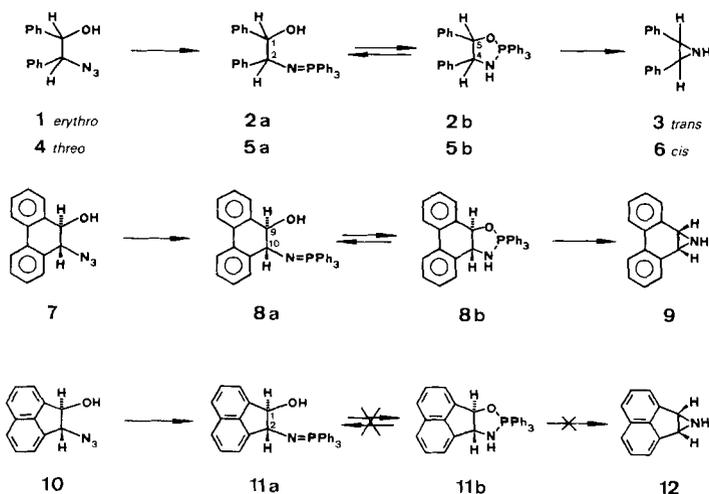


Um Einblick in den Mechanismus der Aziridinbildung zu erhalten und um weitere Informationen über die Umsetzung von 2-Azidoalkoholen mit Phosphinen zu bekommen, wurde daher das folgende Vorgehen geplant: einerseits sollten repräsentative 2-Azidoalkohole mit Triphenylphosphin (Ph₃P) unter gleichzeitiger Verfolgung der Reaktion mit ³¹P-NMR-Spektroskopie umgesetzt werden, um dabei mögliche, nicht isolierbare Zwischenverbindungen und deren gegebenenfalls vorhandene Valenztautomere²⁾ nachzuweisen; andererseits wurde daran gedacht, Derivate von 2-Azidoalkoholen, die nicht zur 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidin-Bildung befähigt sind, mit Ph₃P umzusetzen und die so erhaltenen Verbindungen dann auf ihre Fähigkeit zur Aziridinbildung zu untersuchen.

²⁾ *Stegmann et al.* [5] erhielten durch Umsetzung von Dibromphosphoranen mit *o*-Aminophenolen Verbindungen, die in Lösung sowohl als Iminophosphorane wie auch als Benzoxazaphospholine vorliegen.

2. Ergebnisse und Strukturbelege. – 2.1. *Umsetzungen der 2-Azidoalkohole (Schema 3).* Wurden unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit äquimolare Mengen *erythro*-konfigurierter 2-Azidoalkohol **1** [3] und Ph_3P in MeCN umgesetzt, so war eine sofort einsetzende, lebhafte N_2 -Entwicklung zu beobachten, die nach etwa 1 Stunde beendet war. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein intensives Signal bei $-58,0$ ppm und ein schwaches bei $8,9$ ppm; beim Kühlen auf -20° schied sich eine farblose kristalline Substanz ab. Wie sich aus den spektroskopischen Daten (s. *Exper. Teil*) ergab, liegt diese Substanz in Lösung in Form zweier Valzentautomerer vor, wobei die 1,3,2 λ^3 -Oxazaphospholidin-Struktur **2b** bei Raumtemperatur gegenüber der (2-Hydroxyalkylimino)phosphoran-Struktur **2a** (^{31}P -NMR-Signal bei $8,9$ ppm) überwiegt.

Schema 3



Hervorzuheben wegen ihrer besonderen Aussagekraft für die Struktur **2b** sind das ^{31}P -NMR-Signal bei $-58,0$ ppm, die durch $\text{MS}(\text{CI})$ bestätigte Molmasse, die (N–H)-Strettschwingung bei 3440 cm^{-1} , ferner chemische Verschiebung und ^1H , ^{31}P -Kopplungskonstanten von H–C(4) und H–C(5) im ^1H -NMR- sowie Lage und ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstanten von C(4) und C(5) im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Durch Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren von **2** in Toluol bei verschiedenen Mess-temperaturen wurde eine Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur festgestellt. Während bei 40°C *ca.* 10% **2a** vorliegen, steigt sein Anteil bei 80°C auf *ca.* 25% und sinkt bei Abkühlen wieder auf den ursprünglichen Wert ab; das Erwärmen bewirkte allerdings auch Zersetzung (Auftreten der Signale von Ph_3PO und anderen, nicht identifizierten Verbindungen).

Die Verbindung **2** ist in Lösung nur kurze Zeit stabil und reagiert stereospezifisch zu Ph_3PO und *trans*-1,2-Diphenylaziridin (**3**) [6] weiter. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch katalytische Mengen AcOH sehr stark erhöht: so ist 10 Minuten nach Zugabe im ^{31}P -NMR-Spektrum nur mehr Ph_3PO feststellbar.

Die *threo*-Verbindung **4** [3] ergab bei analoger Umsetzung eine kristalline Substanz, die in Lösung als Gemisch der Valenztautomeren **5a** und **5b** vorliegt (spektroskopische Daten s. *Exper. Teil*). Der Anteil von **5a** beträgt in MeCN bei 25°C nach ^{31}P -NMR-Spektrum *ca.* 5%. Die Verbindung **5** wurde in Lösung langsam, auf Zugabe katalytischer Mengen AcOH rasch, stereospezifisch in *cis*-1,2-Diphenylaziridin (**6**) [7] und Ph_3PO übergeführt.

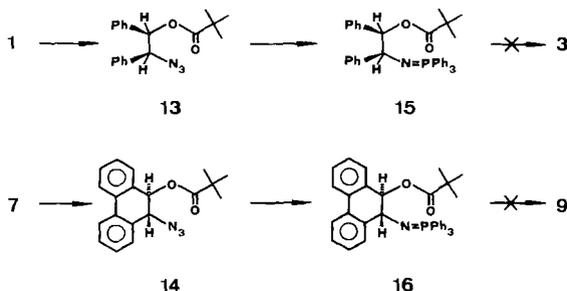
Umsetzung von **7** mit Ph_3P in abs. MeCN lieferte eine kristalline Verbindung **8**, die in Lösung ausserordentlich instabil ist und in 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-imin (**9**) [3] und Ph_3PO zerfällt. Nach ^{31}P -NMR-Spektrum liegt **8** als Gemisch der Valenztautomeren **8a** und **8b** vor (Signale bei 11,5 und $-52,4$ ppm), in CH_2Cl_2 beträgt der Anteil des Iminophosphorans **8a** bei 0°C 90%.

Die Strukturen der Valenztautomeren werden durch die bei 0°C aufgenommenen NMR-Spektren eindeutig belegt: als charakteristisch für das überwiegend vorliegende (2-Hydroxyalkylimino)phosphoran **8a** sind das ^{31}P -NMR-Signal bei 11,5 ppm, die am H–C(10) gemessene ^1H , ^{31}P -Kopplungskonstante sowie die Lage der C(9) und C(10)-Atome und der Betrag der jeweiligen ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstante anzuführen; die Phosphoranstruktur von **8b** ist durch das Hochfeldsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum gesichert.

Bei der Umsetzung von **10** mit Ph_3P in abs. MeCN fiel eine kristalline Substanz **11** aus, die im Gegensatz zu den aus den konformativ beweglicheren 2-Azidoalkoholen **1**, **4** und **9** erhaltenen Produkten stabil ist und auch durch Zugabe von AcOH nicht in Ph_3PO und Acenaphthen-1,2-imin (**12**) übergeführt werden konnte; **11** lag nach 12 Stunden unverändert vor. In den NMR-Spektren können keinerlei Hinweise auf das Vorliegen des spannungsreichen Valenztautomeren **11b** gefunden werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei 8,8 ppm, auch im ^1H -NMR- und im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die für ein (2-Hydroxyalkylimino)phosphoran der Struktur **11a** zu erwartenden Signale vorhanden (s. *Exper. Teil*).

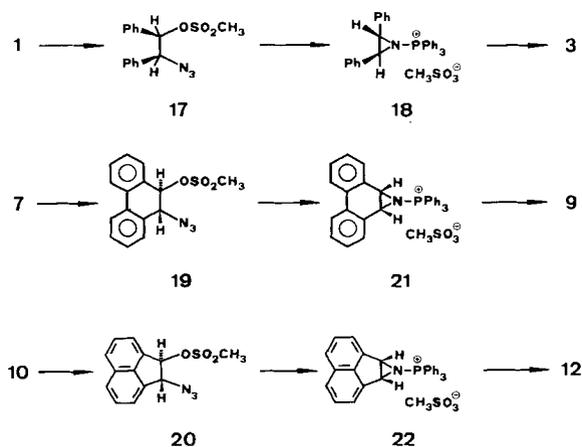
2.2. *Umsetzungen der pivaloylierten 2-Azidoalkohole (Schema 4)*. Aus den 2-Azidoalkoholen **1** und **7** wurden durch Acylierung mit Pivaloylchlorid in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin die Verbindungen **13** und **14** hergestellt, deren Umsetzung mit Ph_3P in abs. MeCN die Iminophosphorane **15** und **16** ergab (spektroskopische Daten s. *Exper. Teil*). Eine Überführung in die Aziridine **3** bzw. **9** gelang nicht, **15** und **16** blieben in Lösung auch nach Zugabe von AcOH während mindestens 12 Stunden unverändert (^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren).

Schema 4



2.3. *Umsetzungen der mesylierten 2-Azidoalkohole (Schema 5)*. Der 2-Azidoalkohol **1** konnte im System Mesylchlorid/ Et_3N quantitativ in **17** übergeführt werden. Reaktion von **17** in abs. Et_2O mit 1 Äquiv. Ph_3P ergab unter lebhafter N_2 -Entwicklung eine farblose kristalline Substanz. Von den spektroskopischen Daten, die die Struktur der Verbindung **18** eindeutig belegen, seien das ^{31}P -NMR-Signal bei 39,6 ppm, das d von $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(3)$ (4,76 ppm, $J = 13,2$ Hz) im ^1H -NMR- sowie das dd von $\text{C}(2)$ und $\text{C}(3)$ (48,95 ppm, $J_d = 9$ Hz) im ^{13}C -NMR-Spektrum erwähnt.

Schema 5



Unter gleichen Bedingungen wurde **7** in **19** und **10** in **20** übergeführt. Aufgrund der geringen Stabilität der beiden Verbindungen wurden sie als Rohprodukte (spektroskopische Daten s. *Exper. Teil*) sofort mit Ph_3P umgesetzt. Die dadurch erhaltenen Aziridinylphosphonium-methansulfonate **21** bzw. **22** sind in Lösung äusserst unbeständig, die Struktur konnte dennoch durch die erhaltenen spektroskopischen Daten gesichert werden (s. *Exper. Teil*).

2.4. *Umsetzungen der Aziridinylphosphonium-methansulfonate (Schema 5)*. Durch Zugabe von 2N NaOH zur wässrigen Lösung von **18** wurden in einheitlicher Reaktion Ph_3PO und *trans*-1,2-Diphenylaziridin (**3**) [6] gebildet; analog konnte **21** in **9** [3] übergeführt werden. Gesondert erwähnt sei, dass es durch diese neuartige Methode gelang, aus dem sehr unbeständigen **22** das bisher unbekannte Acenaphthen-1,2-imin (**12**) herzustellen (spektroskopische Daten s. *Exper. Teil*).

3. **Diskussion**. – Durch Umsetzung der 2-Azidoalkohole **1**, **4** und **7** mit Ph_3P können bei sorgfältiger Kontrolle der Reaktionsbedingungen Verbindungen (**2**, **5** und **8**) spektroskopisch erfasst und isoliert werden, die unter Säurekatalyse stereospezifisch zu den jeweiligen Aziridinen **3**, **6** bzw. **9** und Ph_3PO weiterreagieren. Es ist keine Aussage darüber möglich, ob die nachgewiesenen 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine essentielle Zwischenstufen bei der Aziridinbildung darstellen, da die vorgelagerte Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Valenztautomeren bei Raumtemperatur rasch erfolgt und auch aus dem Konfigurationsvergleich von Reaktanten und Produkten in solchen Fällen keine Rückschlüsse möglich sind (s. *Schema 2*).

Im Gegensatz zu den konformativ beweglichen 2-Azidoalkoholen **1**, **4** und **7** stellt die Verbindung **10** ein nahezu starres Molekül dar. Als Produkt der Umsetzung von **10** mit Ph_3P wird **11** erhalten, das im Unterschied zu **3**, **5** und **8** in Lösung stabil ist und nicht in Ph_3PO und das Aziridin **12** überführbar ist. Da sterische Restriktionen für eine nucleophile Substitution nach *Weg b* in diesem Fall nicht zu erwarten sind (vgl. **20**→**22** und [8]), müssen für das Ausbleiben der Weiterreaktion andere Ursachen massgeblich sein. Eine solche könnte sein, dass an der Aziridinbildung 1,3,2 λ^5 -Oxazaphospholidine als Zwischenstufen beteiligt sind (*Weg c*). Das Misslingen der Überführung von **11** in **12** ist dann dadurch zu erklären, dass die Bildung des valenztautomeren 1,3,2 λ^5 -Oxazaphospholidins **11b** sehr unwahrscheinlich ist: die für einen Ringschluss **11a**→**11b** notwendige Rotation der Bindung zwischen C(1) und C(2) des Acenaphthen-Gerüsts führt gemäss Modellbetrachtungen zu einem ausserordentlich gespannten Molekül. Ist **11b** also eine essentielle Zwischenstufe, kann aus **11** keine Reaktion zu **12** erfolgen. Diese Interpretation wird auch durch die Ergebnisse der Umsetzungen von **13** und **14** mit Ph_3P bestätigt: in beiden Fällen ist die 1,3,2 λ^5 -Oxazaphospholidinbildung nicht möglich, die erhaltenen Verbindungen **15** und **16** lassen keine sterische Hinderung für eine S_N -Reaktion erwarten (vgl. **17**→**18**, **19**→**21** und [8]) und können trotzdem nicht in **3** bzw. **9** übergeführt werden.

Aus diesen experimentellen Befunden ergibt sich, dass 1,3,2 λ^5 -Oxazaphospholidine bei der Umsetzung von 2-Azidoalkoholen mit Ph_3P Zwischenstufen darstellen, deren Ausbildung für die Weiterreaktion zu Aziridinen wesentlich ist. Ein nucleophiler Angriff des Phosphazenen-N-Atoms unter Austritt der OH-Gruppe findet nicht statt; auch die im Vergleich zu OH^- bessere Abgangsgruppe RCO_2^- wird nicht nucleophil verdrängt. Nur wenn eine extrem gute Austrittsgruppe wie CH_3SO_3^- oder I^- vorhanden ist, werden durch eine derartige nucleophile Substitution Aziridinylphosphonium-Verbindungen erhalten (vgl. [9]).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ und die NMR- und Massenspektren in der Instrumentalabteilung der ETHZ und an den hiesigen Instituten ausgeführt. Herrn D. Manser (Elementaranalysen), Fr. B. Brandenberg und den Herrn F. Fehr und M. Langenauer (NMR), Frau L. Gologowski und Prof. J. Seibl (MS) von der ETHZ sowie Frau Mag. pharm. D. Obendorf, Herrn K. Baumann (NMR) und Herrn Dr. K.-H. Ongania (MS) von den hiesigen Instituten sei dafür herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [10]. ^1H -NMR-Spektren wurden ausserdem mit einem Bruker-WM-300-Gerät aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsbedingungen. S. [1]. MeCN wurde von P_2O_5 abdestilliert und über Aluminiumoxid (basisch; Macherey-Nagel) filtriert. Et_2O wurde von Na-Draht abdestilliert.

Ausgangsmaterialien. Ph_3P (Fluka, puriss. > 99%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die 2-Azidoalkohole **1**, **4** und **7** wurden nach [3] erhalten, die Herstellung der bisher nicht bekannten Verbindung **10** ist im folgenden beschrieben.

(1RS,2RS)-2-Azido-1-acenaphthenol (**10**). Nach der zur Herstellung von **7** [3] beschriebenen Methode wurden 5,55 g (0,033 mol) Acenaphthylenoxid [11] mit NaN_3 umgesetzt und aufgearbeitet: 7 g (100%) dunkelbraune Flüssigkeit, die nach DC und ^1H -NMR praktisch rein ist. Zur Erlangung analysenreiner Substanz wurde eine kleine Menge durch Mitteldrucksäulenchromatographie (Petroläther 40–60°/Et $_2$ O 1:2) gereinigt und im Kugelrohr destilliert: farblose Flüssigkeit, die sich rasch verfärbt, Sdp. 140°/0,02 Torr. IR (CHCl_3): 3590m, 3380s (br.), 3040m, 3000m, 2910m, 2080s, 1715w, 1600w, 1485m, 1425m, 1375m, 1300s, 1165m, 1095m, 1030s,

970 m , 905 w . $^1\text{H-NMR}$: 2,80 (br. s , D_2O -Austausch, OH); 4,97, 5,43 (2 s , H–C(1), H–C(2)); 7,42–7,78 (m , arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$: 72,16 (d , C(2)); 80,93 (d , C(1)); 120,61, 125,06, 125,28, 128,04, 128,27 (5 d), 130,73, 135,79, 137, 32, 140,86 (4 s , arom. C). MS: 211 (9, M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$), 183 (29), 182 (100), 165 (14), 154 (36), 139 (13), 128 (13), 127 (58), 126 (17), 77 (16), 75 (12), 63 (14), 51 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (211,22): C 68,23, H 4,30, N 19,90; gef.: C 67,98, H 4,44, N 19,77.

(4RS,5SR)-2,2,2,4,5-Pentaphenyl-1,3,2 λ^5 -oxazaphospholidin (2). Eine Lösung von 239 mg (1,0 mmol) **1** [3] in 1 ml abs. MeCN wird unter Rühren mit 262 mg (1,0 mmol) Ph_3P versetzt. Innerhalb von 1–2 Min. beginnt sich N_2 zu entwickeln, nach etwa 1 Std. ist die Umsetzung abgeschlossen, die Verbindung **2** fällt innerhalb einiger Tage durch Kühlen auf -20° aus oder kann durch Animpfen zur Kristallisation gebracht werden. Die farblosen Kristalle von **2** halten ca. 0,6 mol MeCN äusserst fest gebunden; es kann auch durch mehrtägiges Trocknen i.HV. nicht völlig entfernt werden, Schmp. $85-88^\circ$ (Zers.). IR (CH_2Cl_2): 3440 m , 3040 m , 2880 w , 2830 w , 1600 w , 1470 m , 1420 m , 1365 m , 1340 m , 1200 w , 1170 w , 1100 s , 1070 s , 1040 s , 850 m . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 4,69 (ddd , $J = 22, 6,5, 2$, H–C(4)); 4,87 (d , $J = 6,5$, H–C(5)); 3,16 (dd , $J = 26,5, 2$, NH); 6,94–7,70 (m , arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 59,05 (dd , $J_d = 6$, C(4)); 74,76 (d , C(5)); 142,13 (s), 141,17 (sd , $J_d = 7$, quartäre arom. C); weitere Signale bei 127,16, 127,26, 127,54, 128,10, 128,41, 129,42, 129,70, 131,77, 135,62, 135,74. $^{31}\text{P-NMR}$ (MeCN): $-58,0, 8,9$. MS (CI): 474 ($M^+ + 1$). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NOP}$ (473,56): C 81,16, H 5,96, N 2,96; gef.: C 81,90, H 6,30, N 2,92 3).

(4RS,5RS)-2,2,2,4,5-Pentaphenyl-1,3,2 λ^5 -oxazaphospholidin (5). Analog zur Vorschrift für **2** wird **4** [3] mit Ph_3P umgesetzt: farblose Kristalle, Schmp. 60° (Zers.). IR: 3440 m , 3060 m , 3020 m , 2860 m , 1600 w , 1480 m , 1450 m , 1430 s , 1370 s , 1300 m , 1220 m , 1100 s , 1075 s , 1050 s , 870 m . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 3,20 (d , $J = 25$, NH); 4,40 (d , $J = 9$, H–C(4)); 4,44 (d , $J = 9$, H–C(5)); 6,95–7,65 (m , arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 65,38 (dd , $J_d = 7$, C(4)); 80,28 (d , C(5)); 140,83 (sd , $J_d = 11$); 141,78 (sd , $J_d = 6$, quartäre arom. C); weitere Signale bei 127,24, 128,02, 128,19, 128,35, 128,53, 128,64, 129,96, 131,92. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3CN): $-57,8, 12,0$. Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{N}_2\text{NOP}$ (473,56): C 81,16, H 5,96, N 2,96; gef.: C 80,58, H 6,36, N 2,97 4).

(9RS,10RS)-9,10-Dihydro-10-[triphenylphosphoranyliden]amino]phenanthren-9-ol (8). Eine Lösung von 237 mg (1,0 mmol) **7** [3] in 1 ml abs. MeCN wird unter Rühren mit einer Lösung von 262 mg (1 mmol) Ph_3P in 3 ml abs. MeCN versetzt. Kurz nach Einsetzen der N_2 -Entwicklung beginnt auch die Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlags; nach ca. 2 Std. ist die Reaktion beendet. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig abs. MeCN gewaschen und getrocknet; Schmp. 110° (Zers.) 5 . IR (KBr): 3420 m (br.), 3050 m , 3010 w , 2800 w , 1575 w , 1465 w , 1435 m (sh), 1420 s , 1345 w , 1260 m , 1210 s , 1170 w , 1115 w , 1095 s , 1060 w , 940 w , 935 w , 735 s , 705 s , 680 s . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 3,46 (br. s , OH); 4,24 (dd , $J = 22,5, 11,3$, H–C(10)); 4,53 (d , $J = 11,3$, H–C(9)); 7,09–7,76 (m , arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 61,53 (d , C(10)); 75,16 (dd , $J_d = 11$, C(9)); Signale der arom. C: 123,77–141,88. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 0°): 11,5, $-52,4$.

(1RS,2RS)-2-[Triphenylphosphoranyliden]amino]acenaphthen-1-ol (11). Eine Lösung von 211 mg (1,0 mmol) **10** in 1,0 ml abs. MeCN wird mit 262 mg (1,0 mmol) Ph_3P versetzt. Beim Aufwärmen auf RT. färbt sich die Lösung unter lebhafter N_2 -Entwicklung rotbraun. Noch vor Ende der Reaktion fällt das in MeCN schwerlösliche **11** aus: 380 mg (85%) rötlichbraune Kristalle, nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 farblos, Schmp. 198° (Zers.). IR (CH_2Cl_2): 3590 m , 3040 m , 2970 w , 1600 w (br.), 1475 m , 1430 m , 1375 w , 1310 m , 1210 m , 1100 s . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 2,28 (br. s , $w_{1/2} = 20$, D_2O -Austausch, OH); 4,86 (dd , $J = 24,9, 3,5$, H–C(2)); 5,46 (br. s , $w_{1/2} = 9$, nach D_2O -Austausch d , $J = 3,5$, H–C(1)); 7,00–7,86 (m , arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 0°): 69,78 (s , C(2)); 86,95 (dd , $J_d = 6$, C(1)); weitere Signale (arom. C) bei 119,61, 119,66, 123,13, 124,44, 128,29, 128,74 (6 d); 132,33, 132,45, 132,86, 144,21 (4 s , arom. C); 128,99 (dd , $J_d = 11$), 131,70 (sd , $J_d = 94$), 131,97 (d), 133,17 (dd , $J_d = 9$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): 8,8. MS: 445 (3, M^+ , $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NOP}$), 263 (24), 262 (100), 261 (20), 184 (17), 183 (50), 108 (57), 107 (20), 77 (11), 51 (12). Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NOP}$ (445,50): C 80,88, H 5,43, N 3,14; gef.: C 80,58, H 5,59, N 3,10.

Umsetzung von **2** mit AcOH. Eine Lösung von 500 mg (1,06 mmol) **2** in 1,5 ml THF oder CH_2Cl_2 wird, mit 3 μl (0,05 mmol) AcOH versetzt und ca. 10 Min. stehengelassen. Danach ist gemäss $^{31}\text{P-NMR}$ **2** umgesetzt. Ein DC-Vergleich (Et_2O /Petroläther 40–60 $^\circ$ 1:1, AcOEt/ Et_2O 9:1) mit authentischen Verbindungen zeigt, dass nur Ph_3PO und **3** entstehen. Man verdünnt mit Et_2O auf ca. 30 ml und extrahiert die Et_2O -Phase 2 \times mit 2N HCl.

3) Die Analysensubstanz enthielt ca. 0,6 mol MeCN; die gefundenen Werte wurden dahingehend korrigiert.

4) Die Analysensubstanz enthielt ca. 1,2 mol MeCN; die gefundenen Werte wurden dahingehend korrigiert.

5) Eine identische Substanz wurde durch Umsetzung in abs. Et_2O unter den von Blum *et al.* [3] angegebenen Bedingungen erhalten.

Die gesammelten HCl-Extrakte werden mit 2N NaOH basisch gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phase wird über CaCl_2 getrocknet, i.V. eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 130 mg (63%) trans-2,3-Diphenylaziridin (**3**), Sdp. 160°/0,07 Torr, Schmp. 48°. Spektraldaten entsprechend [12].

Umsetzung von **5** mit AcOH. Durch analoge Umsetzung und Aufarbeitung wird cis-2,3-Diphenylaziridin (**6**) aus **5** in 75% Ausbeute erhalten, Sdp. 90°/0,06 Torr, Schmp. 75°. Spektraldaten entsprechend [12].

Umsetzung von **8** mit AcOH. Durch analoge Umsetzung von **8** wird 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-imin (**9**) [**3**] und Ph_3PO erhalten (Identifikation durch ^{31}P -NMR bzw. DC-Vergleich mit authentischen Substanzen).

Pivalinsäure-[(1RS,2SR)-2-azido-1,2-diphenyläthyl]ester (**13**). Eine Lösung von 720 mg (3,0 mmol) **1** [**3**] und 400 mg (3,3 mmol) *p*-(Dimethylamino)pyridin in 3 ml abs. Pyridin wird mit 400 mg (3,3 mmol) frisch destilliertem Pivaloylchlorid versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Nach Verdünnen mit H_2O wird 3mal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten Et_2O -Phasen werden nacheinander mit 2N HCl, 2N NaOH und ges. NaCl gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i.V. eingedampft. Das Rohprodukt wird 2mal aus Petroläther 40–60° umkristallisiert: 500 mg (52%) farblose Kristalle, Schmp. 65–6°. IR: 3070 w , 3030 w , 2980 m , 2090 s , 1735 s , 1490 w (sh), 1475 m , 1450 m , 1390 w , 1360 w , 1270 m , 1245 m (sh), 1135 s , 1025 w , 690 m . ^1H -NMR: 1,06 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 4,84 (*d*, $J = 7$, H–C(2)); 5,90 (*d*, $J = 7$, H–C(1)); 7,21–7,34 (*m*, arom. H). ^{13}C -NMR: 26,86 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 38,75 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 69,58 (*d*, C(2)); 77,11 (*d*, C(1)); 127,08, 127,46, 127,68, 127,92, 128,21, 128,46, 128,62 (*7d*); 135,85, 136,69 (2 s , arom. C); 176,95 (*s*, C=O). MS: 295 ($M^+ - 28$, gerade noch sichtbar), 191 (15), 107 (34), 85 (47), 77 (16), 57 (100), 41 (12). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (323,40): C 70,56, H 6,55, N 13,00; gef.: C 70,37, H 6,43, N 12,76.

Pivalinsäure-[(1RS,2SR)-1,2-diphenyl-2-((triphenylphosphoranyliden)amino)äthyl]ester (**15**). Zu einer Lösung von 161 mg (0,5 mmol) **13** in 1 ml abs. MeCN werden bei RT. 131 mg (0,5 mmol) Ph_3P zugegeben. N_2 wird entwickelt, nach etwa 1 Std. ist die Reaktion beendet. Durch längeres Kühlen des Gemisches auf –20°C fällt **15** aus: farblose Kristalle, Schmp. 119–121°. IR: 3060 m , 3030 m , 2970 m , 2930 w , 2870 w , 2820 w , 1725 s , 1590 w , 1475 m , 1450 m , 1430 m , 1390 w , 1360 w , 1315 m , 1270 s , 1230 s , 1150 s , 1100 s , 1020 m , 975 m . ^1H -NMR: 0,81 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 4,16 (*dd*, $J = 22,4$, 9,2, H–C(2)); 6,00 (*d*, $J = 9,2$, H–C(1)); 7,02–7,70 (*m*, arom.). ^{13}C -NMR: 26,79 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 38,49 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 65,09 (*d*, C(2)); 81,21 (*dd*, $J_d = 28$, C(1)); 126,12, 127,21, 128,46 (3 d), 141,40, 146,75 (2 s , arom. C); 127,97 (*dd*, $J_d = 12$), 131,00 (*d*), 131,37 (*sd*, $J_d = 96$), 132,81 (*dd*, $J_d = 9$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$), 177,27 (*s*, C=O). ^{31}P -NMR (MeCN): 6,1. MS (CI): 558 ($M^+ + 1$). Anal. ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{NO}_2\text{P}$ (557,67): C 79,69, H 6,51, N 2,51; gef.: C 79,56, H 6,63, N 2,71.

Pivalinsäure-[(9RS,10RS)-10-azido-9,10-dihydrophenanthren-9-yl]ester (**14**). Analog zur Herstellung von **13** werden 474 mg (2 mmol) **7** [**3**] mit 265 mg (2,2 mmol) frisch dest. Pivaloylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet: 510 mg (80%) farblose Kristalle, Schmp. 69–70° (Pentan). IR: 3070 m , 3030 w , 2970 m , 2920 m , 2860 w , 2080 s , 1735 s , 1600 w , 1470 m , 1445 m , 1390 m , 1360 m , 1325 w , 1285 m , 1265 s , 1220 m , 1190 m , 1135 s , 1020 w , 970 w , 925 w . ^1H -NMR: 1,13 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 4,71 (*d*, $J = 6,2$, H–C(10)); 5,96 (*d*, $J = 6,2$, H–C(9)); 7,30–7,86 (*m*, arom. H). ^{13}C -NMR: 26,98 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 38,92 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 62,27 (*d*, C(10)); 71,74 (*d*, C(9)); 124,04, 124,20, 128,39, 128,50, 128,63, 129,70 (6 d), 130,66, 131,31, 132,93, 133,10 (4 s , arom. C); 177,58 (*s*, C=O). MS: 321 (gerade noch sichtbar, $M^+ - 1$), $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, 208 (12), 192 (25), 191 (86), 190 (15), 180 (36), 178 (22), 165 (21), 152 (13), 57 (100), 41 (14). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (321,38): C 71,01, H 5,96, N 13,07; gef.: C 71,09, H 5,88, N 12,84.

Pivalinsäure-[(9RS,10RS)-9,10-dihydro-10-((triphenylphosphoranyliden)amino)phenanthren-9-yl]ester (**16**). Analog zur Herstellung von **15** werden 321 mg (1 mmol) **14** mit 262 mg (1 mmol) Ph_3P in 15 ml abs. Et_2O umgesetzt. Nach Ende der N_2 -Entwicklung wird der Et_2O i.V. verdampft und der kristalline Rückstand aus Hexan umkristallisiert: 440 mg (80%) farblose Kristalle, Schmp. 167° (Zers.). IR: 3060 m , 3010 w , 2970 m , 2920 w , 2860 w , 1720 s , 1475 m , 1450 w , 1430 m , 1390 w , 1360 w , 1270 m , 1150 s , 1100 m , 1020 w , 950 w . ^1H -NMR: 0,86 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 4,34 (*dd*, $J = 19,7$, 3,9, H–C(10)); 5,76 (*d*, $J = 3,9$, H–C(9)); 6,85–7,75 (*m*, arom. H). ^{13}C -NMR: 27,04 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 38,73 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 57,33 (*d*, C(10)); 76,43 (*dd*, $J_d = 14$, C(9)); 123,79, 123,92, 127,02, 127,28, 127,49, 128,87, 129,11, 130,96 (8 d), 132,74, 134,00, 134,78 (3 s), 140,86 (*sd*, $J_d = 12$, arom. C); 128,27 (*dd*, $J_d = 12$), 131,13 (*dd*, $J = 2,5$), 132,50 (*sd*, $J_d = 97$), 132,76 (*dd*, $J_d = 9$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$); 177,81 (*s*, C=O). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 6,4. MS (CI): 556 ($M^+ + 1$). Anal. ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{P}$ (555,66): C 79,98, H 6,17, N 2,52; gef.: C 79,77, H 6,14, N 2,51.

Methansulfonsäure-[(1RS,2SR)-2-azido-1,2-diphenyläthyl]ester (**17**). Eine Lösung von 2,39 g (10 mmol) **1** [**3**] und 1,52 g (15 mmol) abs. Et_3N in 50 ml abs. CH_2Cl_2 wird unter N_2 auf 0° gekühlt und im N_2 -Gegenstrom unter Rühren mit 1,26 g (11 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Nach ca. 15 Min. lässt man die Mischung auf RT. kommen. Nach 60 Min. wird das Gemisch mit Eiswasser gewaschen, dann mit 2N HCl extrahiert und mit ges. NaHCO_3 neutral gewaschen. Die CH_2Cl_2 -Lösung wird über MgSO_4 getrocknet und i.V. eingedampft, der kristalline Rückstand wird aus Et_2O /Petroläther umkristallisiert: 2,88 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 110°. IR (CH_2Cl_2): 3060 m , 3020 w , 2960 m , 2100 s , 1590 m , 1480 m , 1460 w , 1350 s , 1220 m , 1160 s , 952 s , 815 m .

$^1\text{H-NMR}$: 2,54 (s, CH_3); 4,94 (d, $J = 7$, H-C(2)); 5,58 (d, $J = 7$, H-C(1)); 7,45–7,22 (m, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$: 38,72 (q, CH_3); 69,23 (d, C(2)); 84,80 (d, C(1)); 127,83, 128,13, 128,64, 128,80, 129,15, 129,58 (6d), 134,70, 134,94 (2s, arom. C). MS: 275 ($M^+ - 42$, gerade noch sichtbar), 185 (37), 107 (80), 105 (21), 104 (60), 91 (12), 89 (14), 79 (20), 78 (11), 77 (100), 51 (30). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (317,37): C 56,78, H 4,77, N 13,24; gef.: C 56,72, H 4,82, N 13,14.

[(2RS,3RS)-2,3-Diphenyl-1-aziridinyl]triphenylphosphonium-methansulfonat (**18**). Bei RT. werden 950 mg (3 mmol) **17** in 16 ml abs. $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$ 3:1 mit 790 mg (3 mmol) Ph_3P unter Rühren umgesetzt. Die lebhaft N_2 -Entwicklung ist nach ca. 30 Min. beendet, aus der gelblichen Lösung fällt **18** als weisses, feinkristallines Pulver aus. Das Produkt wird abfiltriert und aus abs. Aceton umkristallisiert: 1,21 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 170° (Zers.). IR (CHCl_3): 3400m (br.), 3050m, 2980s, 1580m, 1490w, 1480w, 1435m, 1410m, 1310m, 1170s, 1110s, 1070m, 1040s, 1000m, 970s, 915w. $^1\text{H-NMR}$: 2,74 (s, CH_3); 4,76 (d, $J = 13,2$, H-C(2), H-C(3)); 7,20–7,72 (m, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$: 39,57 (q, CH_3); 48,95 (dd, $J_d = 9$, C(2), C(3)); 128,33, 129,10, 129,47 (3d), 131,63 (sd, $J_d = 4$, arom. C); 120,06 (sd, $J_d = 100$), 130,24 (dd, $J_d = 13$), 133,15 (dd, $J_d = 11$), 135,26 (dd, $J_d = 3$, Ph_3P). $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): 39,6. Anal. ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{PS}$ (551,65): C 71,85, H 5,48, N 2,54; gef.: C 71,44, H 5,40, N 2,48.

Umsetzung von **18** mit 2N NaOH. Eine Lösung von 500 mg (0,9 mmol) **18** in 20 ml H_2O wird mit 2N NaOH basisch gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Zur Abtrennung des Aziridins von Ph_3PO wird die CH_2Cl_2 -Phase 3mal mit 2N HCl extrahiert; die saure wässrige Phase wird mit 2N NaOH wiederum basisch gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der org. Phase über MgSO_4 und Eindampfen i. V. verbleiben 150 mg (85%) reines **3**. Spektraldaten entsprechend [12].

Methansulfonsäure-[(9RS,10RS)-10-azido-9,10-dihydrophenanthren-9-yl]ester (**19**). Analog zur Herstellung von **17** werden 474 mg (2 mmol) **7** [3] mit 303 mg (3 mmol) abs. Et_3N und 286 mg (2,5 mmol) Methansulfonylchlorid umgesetzt. Nach Waschen und Trocknen wird die CH_2Cl_2 -Lösung i. V. bei einer Badtemp. von 5–10° eingengt (völliges Verdampfen des CH_2Cl_2 ist zu vermeiden, da die Verbindung beim Eindampfen bei einer Badtemp. von 40° verpufft). Durch wiederholte Zugabe von Hexan und Einengen i. V. wird CH_2Cl_2 weitgehend entfernt, schliesslich wird mit 20 ml abs. Et_2O versetzt und von Unlöslichem abdekantiert. Diese Lösung wird für die weitere Umsetzung verwendet. DC (Pentan/ Et_2O 1:1): einheitlich. IR (CH_2Cl_2): 3050w, 3020w, 2090s, 1590w, 1475m, 1445m, 1355s, 1220m, 1195w, 1170s, 905s.

[(1aRS,9bSR)-1a,9b-Dihydrophenanthro[9,10-b]azirin-1-yl]triphenylphosphonium-methansulfonat (**21**). Eine Lösung von ca. 2 mmol **19** in abs. Et_2O wird mit einer Lösung von 524 mg (2 mmol) Ph_3P in 10 ml abs. Et_2O versetzt und 30 Min. unter Rückfluss erhitzt (lebhaft N_2 -Entwicklung und Ausfallen einer schwach rosa gefärbten kristallinen Substanz). Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit abs. Et_2O gewaschen und getrocknet: 750 mg (65%), Schmp. $> 130^\circ$ (Zers.). IR (CHCl_3): 3370m (br.), 3060m, 2980s, 1580m, 1475m, 1445m, 1430m, 1380m, 1300m, 1160s, 1105s, 1020s, 990w, 935s. $^1\text{H-NMR}$: 2,55 (s, CH_3); 4,28 (d, $J = 15$, H-C(1a), H-C(9b)); 7,20–8,10 (m, arom. H); nach 3 Std. ist das d bei 4,28 nicht mehr feststellbar. $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): 45,1; nach 15 Min. weitere Signale bei 36,8, 34,4, 33,4.

Umsetzung von **21** mit 2N NaOH. Analog zur Umsetzung von **18** werden 10 mg **21** in 2 ml H_2O gelöst und mit 2 ml 2N NaOH versetzt. Das DC des CH_2Cl_2 -Extraktes zeigt nur **9** [3] und Ph_3PO (Identifikation durch Vergleich mit authentischen Substanzen).

Methansulfonsäure-[(1RS,2RS)-2-azido-1-acenaphthenyl]ester (**20**). Analog zur Herstellung von **17** werden 1,06 g (5 mmol) **10** mit 0,76 g (7,5 mmol) abs. Et_3N und 0,63 g (5,5 mmol) Methansulfonylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet: 1,45 g (100%) rotbraunes Öl, nach $^1\text{H-NMR}$ praktisch rein. Die Verbindung zersetzt sich auch in Lösung bei 0° innerhalb weniger Tage. IR (CDCl_3): 3050w, 2930w, 2090s, 1720w, 1490w, 1430w, 1410w, 1355s, 1340s (sh), 1250m, 1225m, 1165s, 1005m, 935m. $^1\text{H-NMR}$: 3,13 (s, CH_3), 5,42 (br. s, $w_{1/2} = 4$, H-C(2)); 6,27 (br. s, $w_{1/2} = 4$, H-C(1)); 7,35–8,00 (m, arom. H).

Acenaphthen-1,2-imin (**12**). a) Umsetzung von **20** mit Ph_3P . Eine Lösung von 1,75 g (6 mmol) rohem **20** in 50 ml abs. Et_2O wird bei 0° mit einer Lösung von 1,57 g (6 mmol) Ph_3P in 5 ml abs. Et_2O versetzt. Beim Erwärmen auf 25° tritt N_2 -Entwicklung auf, und ein rosafarbener Niederschlag fällt aus der weinroten Lösung aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit abs. Et_2O gewaschen und i. V. kurz getrocknet: 2,50 g (80%) [(1aRS,7bSR)-1a,7b-Dihydroacenaphth[1,2-b]azirin-1-yl]triphenylphosphonium-methansulfonat (**22**), Schmp. $> 130^\circ$ (Zers.). IR (CHCl_3): 3400w (br.), 3060m, 3040m, 2970w, 2860w, 1580w, 1520m, 1475m, 1430m, 1355m, 1190s, 1170s, 1105s, 1030s, 960w. $^1\text{H-NMR}$: (Reinheit ca. 25proz.): 2,38 (s, CH_3); 4,80 (d, $J = 12$, H-C(1a), H-C(7b)); 7,0–8,0 (m, arom. H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): 39,7; weitere Signale bei 36,5, 34,3, 33,0.

b) Umsetzung zu **12**. In 50 ml 2N NaOH werden 1,8 g rohes **22** eingetragen. Die alkalische Suspension wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, die org. Phase über MgSO_4 getrocknet und i. V. eingedampft. Aus dem rotbraunen Eindampfrückstand werden durch Mitteldruckchromatographie an 250 g Kieselgel (AcOEt/EtOH 9:1) und Um-

kristallisieren aus Pentan 100 mg (17%) **12** erhalten, gelbliche Kristalle, Schmp. 88°. IR 3290_w, 3040_m, 2960_w, 2920_w, 2860_w, 1725_m, 1605_w, 1480_m, 1450_w, 1430_w, 1360_w, 1230_m, 1190_w, 1170_w, 1100_s, 1060_w, 1030_w. ¹H-NMR: 0,96 (br. s, D₂O-Austausch, NH); 3,93 (s, H-C(1), H-C(2)); 7,40 (dd, *J* = 8,3, 6,8, H-C(4), H-C(7)); 7,51 (dd, *J* = 6,8, 0,6, H-C(3), H-C(8)); 7,65 (dd, *J* = 8,3, 0,6, H-C(5), H-C(6)). ¹³C-NMR: 40,39 (*d*, C(1), C(2)); 121,34, 124,77, 127,25 (3*d*), 130,76, 132,75, 142,89 (3*s*, arom. C). MS: 167 (76, *M*⁺, C₁₂H₉N), 166 (100), 165 (19), 140 (18), 139 (34), 83 (45), 82 (19), 70 (31), 69 (23), 62 (10). Anal. ber. für C₁₂H₉N (167,21): C 86,20, H 5,43, N 8,38; gef.: C 86,50, H 5,25, N 7,79.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Willeit, E. P. Müller & P. Peringer, *Helv. Chim. Acta* 66, 2467 (1983).
- [2] J. I. G. Cadogan, J. Gosney, E. Henry, T. Naisby, B. Nay, N. J. Stewart & N. J. Tweddle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 189.
- [3] Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom & J. Blum, *J. Org. Chem.* 43, 4271 (1978).
- [4] H. Staudinger & J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 635 (1919).
- [5] H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann & K. Scheffler, *Phosphorus* 5, 207 (1975).
- [6] A. Weissberger & H. Bach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64, 1095 (1931).
- [7] D. A. Darapsky & H. Spanmagel, *J. Prakt. Chem.* 92, 272, (1915).
- [8] L. A. Carpino & S. N. Lee, *J. Org. Chem.* 48, 746 (1983).
- [9] A. Hassner & J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3733 (1970).
- [10] E. P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 65, 1617 (1982).
- [11] M. Imuta & H. Ziffer, *J. Org. Chem.* 44, 1351 (1979).
- [12] A. Hassner, G. J. Matthews & F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5046 (1969).