

27. β -Funktionalisierte Hydrazine aus *N*-Phthalimidoaziridinen und ihre hydrogenolytische N,N-Spaltung zu Aminen

von Markus Egli¹⁾, Lienhard Hoesch²⁾ und André S. Dreiding*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

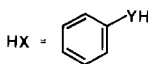
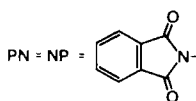
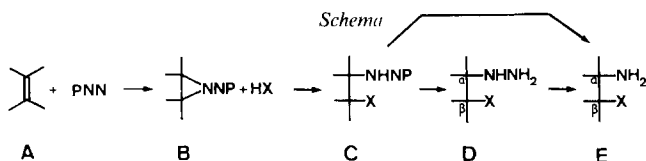
(14.XI.84)

β -Functionalized Hydrazines from *N*-Phthalimidoaziridines and their Hydrogenolytic N,N-Cleavage to Amines

The three *N*-phthalimido-aziridines 1–3 were reacted with phenol, thiophenol, aniline, *p*-toluenesulfonic acid, and H₂O in selected combinations. These nucleophiles opened the 3-membered ring to yield the *N*-phthalimido-amines 4a–d, 5a–d, 6a–c, and 6e; all these products (except the carbinol 6e) carry an aryl-substituted functional group on the C-atom vicinal to the N-substituent. Hydrazinolysis of 4, 5, 6a–c, and 6e afforded the β -functionalized hydrazines 7, 8, 9a–c, and 9e. The reducing medium *Raney*-Ni/N₂H₄ transformed 4, 5, 6a–c, and 6e to the β -functionalized amines 10, 11, 12a–c, and 12e. By a study with the hydrazide 6a and the hydrazine 9a, it was shown that the N,N-cleavage is a catalytic hydrogenolysis by H₂ generated from N₂H₄ with *Raney*-Ni and that it does not take place on the hydrazide 6, but rather on the hydrazine 9, generated as intermediate from 6 with N₂H₄. Spectroscopic data confirmed that the conversions of 1–3 to 4–6 occurred exclusively with inversion and that the resulting configurations remained fully intact during the transformations of 4, 5, and 6 (via 7, 8, and 9) to 10, 11, and 12, respectively.

1. Einleitung. – Um einen stereoselektiven Zugang zu β -funktionalisierten Hydrazinen **D** und Aminen **E** zu entwickeln, haben wir das Verhalten von *N*-Phthalimido-aziridinen **B** gegenüber gewissen Nucleophilen **X** und die Spaltung der N,N-Bindung in den dabei gebildeten Hydrazin-Derivaten **C** und **D** untersucht (s. *Schema*).

Da die Addition von Imidonitrenen, z. B. von Phthalimidonitren (= PNN), an Olefine **A** (s. *Schema*) suprafacial [1] und die nukleophile Ringöffnung der Aziridine **B** gewöhnlich mit Inversion [2] ablaufen, dürfte die relative Konfiguration der Produkte **C** dieser beiden Reaktionen sowie deren Folgeprodukte **D** und **E** aus der Konfiguration der verwendeten Olefine **A** ableitbar sein. Zudem besteht eine Möglichkeit, gewisse dieser



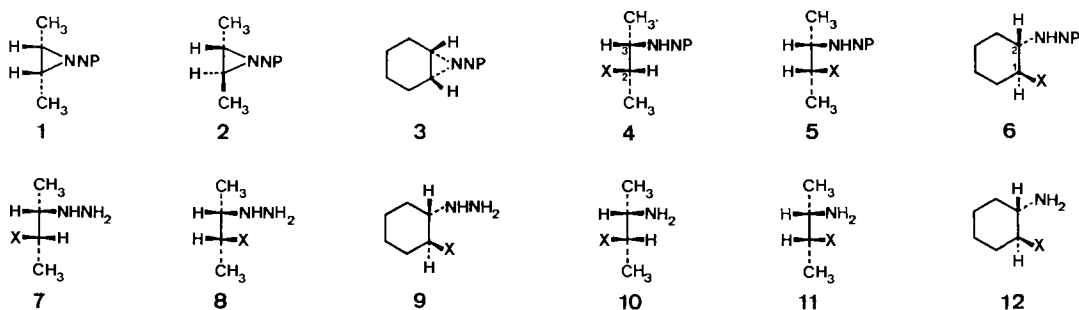
Y = Gruppe mit
nukleophilem
Heteroatom

¹⁾ Teils aus der Diplomarbeit und teils aus der geplanten Dissertation von M. E.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Universität Zürich, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

Produkte durch Verwendung von chiralen Imidonitrenen (anstelle von PNN) enantiomeren angereichert zu erhalten³⁾, wobei das induzierende Chiralitätselement in dem zu **C**→**D** oder **E** analogen Schritt wieder entfernt werden kann. Mit dem Einsatz von aromatisch substituierten Nucleophilen ArYH (Y = Gruppe mit nukleophilem Heteroatom) visierten wir Substanzen mit potentiell physiologischer Aktivität an (vgl. [4]). Wir berichten hier über unsere Verfahren für die Schritte **B**→**C** (unter Verwendung von HX = ArYH), **C**→**D**, **D**→**E** und **C**→**E**. Auch die β -funktionalisierten Hydrazine **D** könnten von physiologischem Interesse sein (vgl. [5]).

2. Ringöffnung der Aziridine mit aromatisch substituierten Nucleophilen. – In ausgewählten Kombinationen wurden die auf die oben erwähnte Weise leicht zugänglichen [1] *N*-Phthalimido-aziridine **1** [2], **2** [2] und **3** [1] mit a) Phenol, b) Thiophenol, c) Anilin, d) *p*-Toluolsulfonsäure und e) Wasser umgesetzt. Durch nukleophile Ringöffnung mit Inversion entstanden *N*-Phthalimido-amine⁴⁾: aus dem *cis*-Aziridin **1** selektiv die *threo*-Produkte **4a–d** (60–87%), aus dem *trans*-Aziridin **2** die *erythro*-Produkte **5a–d** (56–85%)



a X = OC₆H₅ b X = SC₆H₅ c X = NHC₆H₅ d X = OSO₂C₆H₄pCH₃ e X = OH

NP = Phthalimido

und aus dem *cis*-Aziridin **3** die *trans*-Produkte **6a–c** und **6e** (53–89%). Die Bildung der Phenoxy- (**a**-Serie) und der Phenylthio-Derivate (**b**-Serie) benötigte Erhitzen auf 150 bzw. 130° mit Phenol bzw. mit Thiophenol ohne Lösungsmittel während 13–17 bzw. 22 Std.⁶⁾ Für die übrigen Reaktionen genügten tiefere Temperaturen in Dioxan als Lösungsmittel, für die Anilino-Derivate (**c**-Serie) 55–90°, für die *p*-Tosylate (**d**-Serie) ca. 60° und für das Carbinol **6e** 100°. Zur Ausbildung der Anilino-Derivate (**c**-Serie) und des Carbinols **6e** war eine katalytische Menge Perchlorsäure notwendig.

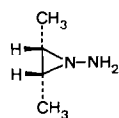
³⁾ Diese Reaktion wurde in unserem Laboratorium von Dr. P. Grütter untersucht [3].

⁴⁾ Um die strukturellen Verwandtschaften besser zum Ausdruck zu bringen, haben wir die Verbindungen vom Typ **4**, **5**, **7**, **8**, **10** und **11** hier und bei der Beschreibung der ¹H-NMR-Spektren im *Exper. Teil* als Hydrazino- bzw. Amino-butane und diejenigen vom Typ **6**, **9** und **12** als Hydrazino- bzw. Amino-cyclohexane bezeichnet. Bei der Numerierung der C-Atome wurde der Gruppe X immer höhere Priorität gegeben als dem N-Substituenten (s. Formeln **4** und **6**). Systematische Namen im *Exper. Teil*.

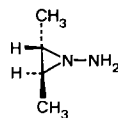
⁵⁾ Es wurden nur optisch inaktive Substanzen bearbeitet; die Formeln geben lediglich relative Konfigurationen wieder.

⁶⁾ Die Phenylthio-Derivate **4b**, **5b** und **7b–12b**, welche als Öle vorlagen, konnten nie ganz rein erhalten werden.

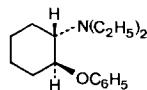
3. Hydrazinolyse der *N*-Phthalimido-amine 4 bis 6. – Bei der Entfernung der Phthaloylgruppe durch milde Hydrazinolyse aus den *N*-Phthalimido-aminen **4a–c**, **5a–c**, **6a–c** bzw. **6e** entstanden die Hydrazine **7a–c** (82–92%), **8a–c** (90–95%), **9a–c** (72–76%) bzw. **9e** (37%). Im Falle der Tosyloxy-*N*-phthalimido-amine **4d** und **5d** fand unter diesen Bedingungen auch eine vicinale Cyclisierung (vgl. [6]) unter Abspaltung von *p*-Toluolsulfonsäure statt, wobei sich die (bekannten [7]) *N*-Aminoaziridine **13** bzw. **14** (je 25%) bildeten.



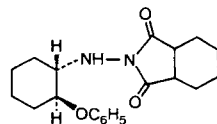
13



14



15



16

4. *N,N*-Hydrogenolyse der *N*-Phthalimido-amine 4–6. – Von den bekannten Methoden zur reduktiven Spaltung von *N,N*-Einfachbindungen sind neben elektrochemischen [8], metallochemischen [9] und katalytischen hydrierenden Reaktionen [10] (vgl. auch [11]) auch katalysierte Transferhydrierungen (Wasserstoffübertragung von einem Donator [12]) zur Spaltung von Acylhydrazinen verwendet worden [13]. Zunächst haben wir, in Analogie zu einem Versuch von *Hinman* [14] (*N,N*-Spaltung (5%) von 1,1-Dibenzoyl-2,2-dimethylhydrazin), unser *trans*-1-Phenoxy-2-phthalimidoamino-cyclohexan (**6a**) mit dem fünffachen Gewicht *Raney-Ni*⁷⁾ in EtOH 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde wohl die *N,N*-Bindung gespalten, gleichzeitig wurden aber zwei Äthylgruppen am verbleibenden *N*-Atom eingeführt: Es entstand (das bekannte [16]) *trans*-2-Diäthylamino-1-phenoxy-cyclohexan (**15**, 42%). Offenbar lieferte hier EtOH nicht nur den Wasserstoff für die *N,N*-Spaltung, sondern auch den Acetaldehyd für die reduzierende Äthylierung, eine Reaktion, die für Amine in Gegenwart von EtOH und *Raney-Ni* bekannt ist [17].

Raney-Ni mit Hydrazinhydrat ($\text{Ni}/\text{N}_2\text{H}_4$) ist ein weiteres Transferhydrierungssystem, welches mit Erfolg für die Reduktion z. B. aromatischer Nitrogruppen [18] sowie für die *N,N*-Spaltung von 1,2-Diacylhydrazinen [13] und von 1,1-Dialkylhydrazinen [6], nicht aber von 1,2-Dialkylhydrazinen [19] verwendet worden ist. Behandlung der *N*-Phthalimido-amine **4a–c**, **5a–c** und **6a–c** bzw. **6e** mit einem grossen Überschuss von $\text{Ni}/\text{N}_2\text{H}_4$ in MeOH bei Raumtemperatur während *ca.* 1 Std. führte leicht zur *N,N*-Spaltung; es entstanden die diastereoisomerenreinen Amine **10a–c** (66–85%), **11a–c** (62–88%), **12a–c** bzw. **12e** (73–83%). Nach einfacher Aufarbeitung fielen diese Produkte mit > 95% GC-Reinheit an. (Die Amine **12a, b** und **e** waren bereits auf anderem Wege hergestellt worden [16] [20].)

5. Der Verlauf der katalysierten *N,N*-Hydrogenolyse. – Vom detaillierten Verlauf unserer *N,N*-Hydrogenolysen mit $\text{Ni}/\text{N}_2\text{H}_4$ (**4–6**→**10–12**) sind die folgenden zwei Aspekte noch nicht bekannt: a) Da bei der katalytischen Zersetzung von Hydrazin (N_2H_4) neben H_2 auch Diimin entsteht [21] und da auch Diimin ein Reduktionsmittel ist [22], kann die *N,N*-Hydrogenolyse entweder durch Ni/H_2 oder durch Diimin stattgefunden haben (es ist mindestens ein Fall von Spaltung einer Einfachbindung durch Diimin

⁷⁾ *Urushibara* Nickel, hergestellt nach [15].

beobachtet worden [23]). b) Da N_2H_4 nicht nur als Lieferant des Reduktionsmittels auftreten, sondern auch Hydrazinolyse bewirken kann, ist *a priori* nicht klar, ob unsere *N,N*-Hydrogenolysen auf der Stufe der *N*-Phthalimido-amine **4–6** oder der Hydrazine **7–9** stattgefunden haben.

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir mit **6a** und **9a** einige Versuche ausgeführt und dabei die folgenden Beobachtungen gemacht: a) Bei der Behandlung des *N*-Phthalimido-amins **6a** und des Hydrazins **9a** mit den Diimin-liefernden Reagentien $N_2H_4/K_3[Fe(CN)_6]$, N_2H_4/O_2 unter Cu(II)-Katalyse oder $KOOC-N=N-COOK$ in MeOH/ H_2O (vgl. dazu [22]) wurde kein oder $< 1\%$ Amin **12a** gebildet. Diimin spielt also keine Rolle in unseren *N,N*-Hydrogenolysen, auch nicht in Gegenwart von *Raney*-Ni. b) Die durch *Raney*-Ni katalysierte Hydrierung (Ni/H_2) von **6a** lieferte nur 7% **12a** (im Hauptprodukt **16** (19%) war der Benzolring hydriert worden), diejenige von **9a** hingegen 75% **12a**. Auch die Behandlung von **9a** mit Ni/N_2H_4 resultierte in 68% **12a**. Wir schliessen daraus, dass unsere *N,N*-Hydrogenolysen über die Schritte **4–6** + $N_2H_4 \rightarrow 7–9$ + Ni/H_2 (aus $Ni/N_2H_4 \rightarrow 10–12$ verlaufen).

6. Konfigurationen und Konformationen. – Die Konfigurationen von **4–12** können aus einer Analyse ihrer Konformationen abgeleitet werden, welche in den 1H -NMR-Kopplungskonstanten zwischen den vicinalen $H-C(N)$ und $H-C(X)$ (s. **4–12**) zum Ausdruck kommen. Im Falle der Butan-Derivate **4, 5, 7, 8, 10** und **11** (Kopplung zwischen $H-C(2)$ und $H-C(3)$) finden wir (s. *Exper. Teil*) bei den *threo*-Verbindungen **4, 7** und **10** 6,0–7,0 Hz (nur **4d** hat 5,0 Hz), bei den *erythro*-Verbindungen **5, 8** und **11** jedoch 3,0–4,0 Hz. Aufgrund der in [2] abgeleiteten Bevorzugung der synklinalen Lage der Heterosubstituenten sind diese Werte eine Bestätigung der im Vorangehenden schon vorweggenommenen Zuordnung der *threo*- und *erythro*-Konfigurationen. Im Falle der Cyclohexan-Derivate **6, 9** und **12** (Kopplung zwischen $H-C(1)$ und $H-C(2)$) beweisen die Werte von 8–11 Hz (s. *Exper. Teil*) die bevorzugt *trans*-diaxiale Lage dieser vicinalen H-Atome (d. h. synklinale Lage der Heterosubstituenten) und somit die *trans*-Konfiguration dieser Derivate. Diese Spektraldaten bestätigen also, dass die nukleophilen Ringöffnungen der Aziridine (**1–3** \rightarrow **4–6**) unter Inversion verlaufen und dass weder bei der Hydrazinolyse (**4–6** \rightarrow **7–9**) noch bei der *N,N*-Hydrogenolyse (**7–9** \rightarrow **10–12**) eine Epimerisierung stattfindet.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Siehe [24] mit folgenden Abweichungen: Anal. GC auf einem *Hewlett-Packard*-Gerät 5880A, ausgerüstet mit einer Kapillarsäule *SE-54* und FID durchgeführt. Es wird der Anteil des Piks am Gesamtintegral (nicht geeicht) angegeben. Die UV-Spektren wurden auf einem *Kontron Uvikon 810* und die 1H -NMR-Spektren auf den *Varian*-Geräten *EM-360*, *EM-390*, *HA-100* und *HA-200* gemessen. Die Integration der 1H -NMR-Signale entsprach jeweils der Anzahl der in ihrer Interpretation erwähnten Protonen. Bei der Beschreibung der IR-Spektren werden mittlere und starke Banden oberhalb 1200 cm^{-1} und weitere signifikante Banden im ganzen Bereich angegeben, bei jener der MS die Piks $> 10\%$ des Hauptpiks und signifikante Piks von geringerer Intensität. Die Interpretation der MS-Fragmente ist hypothetisch.

2. Ringöffnung von 1–3 mit Phenol. – 2.1. *Allgemeines Vorgehen.* Die Aziridine **1** [2], **2** [2] oder **3** [1] wurden in einem Überschuss Phenol (Mengenverhältnis s. bei den einzelnen *Exper.*) bei 150° gerührt, bis nach anal. DC (Kieselgel; THF/Hexan 1:5) kein Edukt mehr feststellbar war (13–17 Std.). Das Gemisch wurde in Et_2O aufge-

nommen und mehrmals mit 10proz. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Et₂O-Phase über K₂CO₃ und Einengen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und umkristallisiert.

2.2. N'-(2RS,3RS)-3-Phenoxy-2-butanylphthalohydrazid (**4a**). Aus 216 mg (1,0 mmol) **1** und 2 g (21 mmol) Phenol wurden nach Umkristallisation aus AcOEt 218 mg (70%) **4a** als farblose Prismen erhalten, Schmp. 122–123°. UV (EtOH): 290 (2440), 278 (3280), 272 (3520), 219 (42900). IR (KBr): 3305_m, 3045_w, 2980_w, 1790_w, 1770_w, 1715_s, 1600_w, 1590_m, 1400_m, 1238_m, 1050_w, 888_m, 756_m. ¹H-NMR⁴) (100 MHz, CDCl₃): 8,10–7,50 (sym. *m*, 4 arom. H); 7,50–6,70 (*m*, 5 arom. H); 5,13 (br. *s*, NH, auswaschbar mit D₂O); 4,47 (*dq*, *J* = 6,5, 6,5, H–C(2)); 3,63 (*dq*, *J* = 6,5, 6,5, H–C(3)); 1,36, 1,17 (je *d*, *J* = 6,5, je 3H, CH₃–C(2), CH₃–C(3)). MS: 310 (4, *M*⁺), 189 (100, *M*⁺ – CH₃CHOC₆H₅), 148 (5), 130 (32), 104 (18), 94 (11), 77 (28), 76 (23). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O₃ (310,36): C 69,66, H 5,85, N 9,03; gef.: C 69,58, H 6,03, N 8,94.

2.3. N'-(2RS,3SR)-3-Phenoxy-2-butanylphthalohydrazid (**5a**). Aus 216 mg (1,0 mmol) **2** und 2 g (21 mmol) Phenol wurden nach Umkristallisation aus AcOEt 198 mg (64%) **5a** als farblose Prismen erhalten, Schmp. 102–103°. UV (EtOH): 292 (2090), 278 (2660), 271 (2880), 220 (34130). IR (KBr): 3308_w, 2998_w, 1782_w, 1767_w, 1733_s, 1603_m, 1588_m, 1385_m, 1233_s, 1090_m, 1083_m, 886_m, 760_m. ¹H-NMR⁴) (60 MHz, CDCl₃): 8,10–7,60 (sym. *m*, 4 arom. H); 7,50–6,80 (*m*, 5 arom. H); 4,90 (br. *s*, NH, auswaschbar mit D₂O); 4,56 (*dq*, *J* = 3,5, 6,5, H–C(2)); 3,65 (*m*, nach Auswaschen mit D₂O: *dq*, *J* = 3,5, 7, H–C(3)); 1,42 (*d*, *J* = 6,5, CH₃–C(2)); 1,24 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(3)). MS: 310 (2, *M*⁺), 189 (100, *M*⁺ – CH₃CHOC₆H₅), 148 (9), 130 (30), 104 (12), 77 (17), 76 (12). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O₃ (310,36): C 69,66, H 5,85, N 9,03; gef.: C 69,62, H 5,93, N 9,13.

2.4. N'-(trans-Phenoxycyclohexyl)phthalohydrazid (**6a**). Aus 2 g (8,3 mmol) **3** und 2,5 g (27 mmol) Phenol wurden 1,47 g (53%) **6a** als farblose Nadeln, Schmp. 129–130°, erhalten. UV (EtOH): 293 (1900), 275 (2100), 269 (2200), 216 (41000). IR (CHCl₃): 3000_w, 2945_m, 2865_w, 1790_m, 1770_w, 1728_s, 1600_m, 1590_m, 1490_m, 1383_m, 1215_m (br.), 890_m. ¹H-NMR⁴) (90 MHz, CDCl₃): 8,00–7,60 (sym. *m*, 4 arom. H); 7,40–6,80 (*m*, 5 arom. H); 5,20 (*d*, *J* = 2, NH, auswaschbar mit D₂O); 4,50–4,10 (*m*, H–C(1)); 3,60–3,20 (*m*, H–C(2)); 2,40–1,10 (*m*, 8H, CH₂(3) bis CH₂(6)). Einstrahlen bei 3,40 (H–C(2))→5,20 (*s*). Einstrahlen bei 1,40 (CH₂(3), CH₂(6)) nach Schütteln mit D₂O→4,30 (*d*, *J* = 8); 3,40 (*d*, *J* = 8). MS: 336 (23, *M*⁺), 244 (21), 243 (100, *M*⁺ – C₆H₅O), 242 (21), 201 (25), 189 (10), 174 (10), 163 (93), 148 (37), 131 (10), 130 (70), 105 (17), 104 (25), 102 (15), 96 (74), 94 (20), 81 (90), 80 (16), 79 (32), 77 (41), 76 (21). Anal. ber. für C₂₀H₂₀N₂O₃ (336,4): C 71,41, H 6,00, N 8,33; gef.: C 71,11, H 6,04, N 8,32.

3. Ringöffnung von **1–3** mit Thiophenol. – 3.1. *Allgemeines Vorgehen*. Die Aziridine **1**, **2** oder **3** (Menge s. bei den einzelnen *Exper.*) in 2 g Thiophenol wurden bei 130° 22 Std. gerührt, mit Et₂O verdünnt und mit 10proz. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Et₂O-Phase über K₂CO₃ und Einengen wurde das Produkt durch Chromatographie oder Kristallisation gereinigt.

3.2. N'-(2RS,3RS)-3-Phenylthio-2-butanylphthalohydrazid (**4b**). Das Produkt aus 216 mg (1,0 mmol) **1** wurde an 2 präp. DC-Platten (Kieselgel; Pentan/AcOEt 4:1) chromatographiert, wonach 285 mg (87%) **4b** als gelbes Öl, *R*_f 0,19–0,35, anfielen. IR (CHCl₃): 2990_w, 1790_w, 1770_w, 1730_s, 1473_w, 1390_m, 1087_w, 888_w. ¹H-NMR⁴) (100 MHz, CDCl₃): 8,10–7,70 (sym. *m*, 4 arom. H); 7,70–7,10 (*m*, 5 arom. H); 5,10 (br. *s*, NH, auswaschbar mit D₂O); 3,46, 3,30 (je *dq*, *J* = 6,5, 6,5, je 1H, H–C(2), H–C(3)); 1,40, 1,17 (je *d*, *J* = 6,5, je 3H, CH₃–C(2), CH₃–C(3)). MS: 326 (3, *M*⁺), 189 (100, *M*⁺ – CH₃CHSC₆H₅), 138 (45), 130 (97), 109 (54, SC₆H₅), 104 (63), 77 (48), 76 (80). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O₂S (326,42): C 66,23, H 5,56, N 8,58; gef.: C 65,94, H 5,29, N 9,78.

3.3. N'-(2RS,3SR)-3-Phenylthio-2-butanylphthalohydrazid (**5b**). Das Produkt aus 216 mg (1,0 mmol) **2** wurde an 2 präp. DC-Platten (Kieselgel; Pentan/AcOEt 4:1) chromatographiert und ergab 278 mg (85%) **5b** als gelbes Öl, *R*_f 0,19–0,38. IR (CHCl₃): 2980_w, 1785_w, 1770_w, 1722_s, 1472_m, 1387_s, 1085_m, 887_m. ¹H-NMR⁴) (100 MHz, CDCl₃): 8,10–7,80 (sym. *m*, 4 arom.); 7,80–7,20 (*m*, 5 arom. H); 5,10 (*d*, *J* = 4,5, NH, auswaschbar mit D₂O); 3,60 (*dq*, *J* = 3, 6,5, H–C(2)); 3,40 (*m*, nach Schütteln mit D₂O: *dq*, *J* = 3, 7, H–C(3)); 1,45 (*d*, *J* = 6,5, CH₃–C(2)); 1,15 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(3)). MS: 326 (6, *M*⁺), 189 (100, *M*⁺ – CH₃CHSC₆H₅), 138 (45), 130 (54), 109 (22, SC₆H₅), 104 (30), 76 (33). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O₂S (326,42): C 66,23, H 5,56, N 8,58; gef.: C 67,13, H 5,20, N 9,05.

3.4. N'-(trans-2-(Phenylthio)cyclohexyl)phthalohydrazid (**6b**). Das kristalline Produkt aus 1 g (4,15 mmol) **3** wurde aus Et₂O/Hexan umkristallisiert: 1,3 g (89%) **6b** als feine, farblose Nadeln, Schmp. 104–105°. UV (EtOH): 293 (2024), 255 (sh, 6500), 217 (42400). IR (CHCl₃): 3270_w, 3000_w, 2940_m, 2860_w, 1790_m, 1772_w, 1728_s, 1470_m, 1385_s, 887_m. ¹H-NMR⁴) (200 MHz, C₆D₆): 7,80–7,45 (*m*, 4 arom. H); 7,25–7,0 (*m*, 5 arom. H); 5,65 (*d*, *J* = 2, NH, auswaschbar mit D₂O); 3,15 (*dddd*, *J* = 11, 10, 4, 2, H–C(2); nach Schütteln mit D₂O: *ddd*, *J* = 11, 10, 4); 2,95 (*ddd*, *J* = 11, 10, 4, H–C(1)); 2,1–0,7 (*m*, 8H, CH₂(3) bis CH₂(6)). MS: 352 (15, *M*⁺), 243 (22, *M*⁺ – C₆H₅S), 201 (18), 192 (12), 191 (68, *M*⁺ – C₈H₅N₂O₂), 190 (96), 163 (14), 148 (11), 130 (39), 123 (25), 110 (10), 109 (12, C₆H₅S), 105 (13), 104 (21), 102 (10), 96 (25), 82 (13), 81 (100), 80 (13), 79 (24), 77 (20), 76 (20). Anal. ber. für C₂₀H₂₀N₂O₂S (352,46): C 68,16, H 5,72, N 7,95; gef.: C 68,03, H 6,00, N 8,00.

4. Ringöffnung von 1–3 mit Anilin. – 4.1. *Allgemeines Vorgehen.* Eine Lsg. des Aziridins **1**, **2** oder **3** und eines 1,5fachen Überschusses Anilin in Dioxan (Konzentration s. bei den einzelnen *Exper.*) wurde mit 1–3 ml ca. 10proz. HClO_4 -Lsg. in Dioxan (mit Molekularsieb getrocknet) versetzt und bei 55° (**1** und **2**) bzw. 90° (**3**) gerührt, bis im anal. DC (Kieselgel; THF/Hexan 1:5) kein Aziridin mehr festgestellt wurde (1–3 Std.). Die dunkle Lsg. wurde in Et_2O aufgenommen und mit ges. NaHCO_3 -Lsg. ausgeschüttelt und eingengt. Der Rückstand, in wenig CH_2Cl_2 durch Kieselgel filtriert, wurde umkristallisiert.

4.2. *N'*-((2RS,3RS)-3-Anilino-2-butanyl)phthalohydrazid (**4c**). Das Produkt aus 240 mg (1,11 mmol) **1**, umgesetzt in 10 ml Dioxan, wurde an 2 präp. DC-Platten (Kieselgel; Pentan/ Et_2O /THF 8:1:2) chromatographiert. Das erhaltene gelbe Öl, R_f 0,1–0,15, aus Et_2O /Pentan kristallisiert, ergab 205 mg (60%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **4c**. Umkristallisation einer Probe aus Et_2O /Pentan: **4c** als farblose Nadeln, Schmp. 71–73°. UV (EtOH): 293 (3810), 239 (21 240), 221 (28 490). IR (KBr): 3360w, 3290w, 2970m, 2930w, 1790m, 1770w, 1725s, 1608s, 1521m, 1480m, 1338m, 888m. $^1\text{H-NMR}^d$ (100 MHz, CDCl_3): 8,10–7,60 (sym. m, 4 arom. H); 7,40–6,50 (m, 5 arom. H); 5,25 (s, NH–C(3), auswaschbar mit D_2O); 4,30–3,10 (br. s, NHC_6H_5 , auswaschbar mit D_2O); 3,55, 3,25 (je dq, $J = 6,5$, 6,5, je 1H, H–C(2), H–C(3)); 1,22, 1,15 (je d, $J = 6,5$, je 3H, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)). MS: 309 (9, M^+); 189 (8, $M^+ - \text{CH}_3\text{CHNHC}_6\text{H}_5$), 148 (3), 130 (9), 120 (100, $\text{CH}_3\text{CHNHC}_6\text{H}_5$), 104 (10), 77 (16). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (309,37): C 69,88, H 6,19, N 13,58; gef.: C 70,25, H 6,41, N 13,84.

4.3. *N'*-((2RS,3SR)-3-Anilino-2-butanyl)phthalohydrazid (**5c**). Als Produkt aus 466 mg (2,16 mmol) **2**, umgesetzt in 10 ml Dioxan, wurden nach Behandeln der CH_2Cl_2 -Lsg. mit Hexan 531 mg (80%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **5c**, Schmp. 103–106°, erhalten. Umkristallisation einer Probe aus Et_2O /Pentan: **5c** als gelbe Plättchen, Schmp. 106–107°. UV (EtOH): 293 (3930), 239 (22 870), 230 (sh, 23 200), 223 (26 600). IR (KBr): 3390m, 3310m, 2975m, 1780m, 1765w, 1712s, 1605s, 1515s, 1400m, 1330m, 750m, 715s. $^1\text{H-NMR}^d$ (100 MHz, CDCl_3): 8,00–7,60 (sym. m, 4 arom. H); 7,40–6,50 (m, 5 arom. H); 4,70–3,20 (br., NH), 4,45 (d, $J = 5$, NH; beide auswaschbar mit D_2O); 3,60 (dq, $J = 3, 6,5, 1\text{H}$), 3,40 (m, nach Auswaschen mit D_2O : dq, $J = 3, 6,5, 1\text{H}$; H–C(2), H–C(3)); 1,27, 1,25 (je d, $J = 6,5$, je 3H, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)). MS: 309 (6, M^+), 189 (4, $M^+ - \text{CH}_3\text{CHNHC}_6\text{H}_5$), 130 (7), 120 (100, $\text{CH}_3\text{CHNHC}_6\text{H}_5$), 119 (35), 104 (7). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (309,37): C 69,88, H 6,19, N 13,58; gef.: C 69,62, H 5,19, N 13,87.

4.4. *N'*-((trans-2-Anilino-cyclohexyl)phthalohydrazid (**6c**). Aus 2,5 g (10,3 mmol) **3**, umgesetzt in 30 ml Dioxan, wurden nach Behandeln der CH_2Cl_2 -Lsg. mit Et_2O und Hexan 2,71 g (78%) **6c** als feine gelbe Nadeln, Schmp. 157–158°, erhalten. UV (EtOH): 291 (5000), 238 (25 000), 215 (42 000). IR (CHCl_3): 3380w, 3270w, 3000w, 2940m, 2860w, 1788w, 1770w, 1725s, 1600m, 1495m, 1380s, 888m. $^1\text{H-NMR}^d$ (90 MHz, CDCl_3): 7,90–7,60 (m, 4 arom. H); 7,40–6,50 (m, 5 arom. H); 5,40 (s, NH); 3,90–2,70 (m, 3H); 2,40–0,70 (m, 8H, CH_2 (3) bis CH_2 (6)); Einstrahlen bei 1,30 (CH_2 (3), CH_2 (6)) nach Schütteln mit D_2O →3,40 (d, $J = 9$, 1H), 3,00 (d, $J = 9$, 1H; H–C(1), H–C(2)). MS: 335 (41, M^+), 243 (42, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{N}$), 189 (33), 174 (13), 172 (38), 146 (11), 145 (30), 132 (38), 130 (16), 119 (20), 118 (16), 106 (25), 104 (19), 96 (100), 94 (11), 93 (16), 91 (11), 84 (11), 79 (18), 77 (31), 69 (16). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (335,41): C 71,62, H 6,31, N 12,53; gef.: C 71,09, H 6,37, N 12,68.

5. Ringöffnung von 1 und 2 mit *p*-Toluolsulfonsäure. – 5.1. *Allgemeines Vorgehen.* Eine Lsg. von 1 mmol **1** oder **2** und 950 mg (5,0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 25 ml Dioxan wurde 15 Std. bei 60° gerührt, mit Et_2O verdünnt und mit ges. NaHCO_3 -Lsg. ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Et_2O -Phase über MgSO_4 und Einengen wurde das Produkt in wenig Et_2O /AcOEt 1:1 aufgenommen, mit Pentan ausgefällt und umkristallisiert.

5.2. *N'*-((2RS,3RS)-3-Tosyloxy-2-butanyl)phthalohydrazid (**4d**). Aus 216 mg (1,0 mmol) **1** wurden nach Umkristallisation aus AcOEt 233 mg (60%) **4d** als farblose Prismen, Schmp. 117–118°, erhalten. UV (EtOH): 295 (2300), 219 (41 200). IR (KBr): 3305w, 3000w, 1789w, 1767w, 1733s, 1600w, 1387m, 1348s, 1202w, 1190m, 1177s, 921s, 709m, 668m. $^1\text{H-NMR}^d$ (100 MHz, CDCl_3): 8,10–6,90 (m, 8 arom. H); 4,61 (dq, $J = 5, 6$, H–C(2)); 4,50 (br. s, NH, auswaschbar mit D_2O); 3,26 (dq, $J = 5, 6,5$, H–C(3)); 2,35 (s, CH_3Ar); 1,42, 1,15 (je d, $J = 6,5$, je 3H, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)). MS: 388 (1, M^+), 216 (19), 189 (61, $M^+ - \text{CH}_3\text{CHSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 172 (35), 148 (15), 130 (24), 104 (43), 91 (38), 76 (27), 70 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (388,45): C 58,76, H 5,19, N 7,21; gef.: C 58,48, H 5,39, N 7,29.

5.3. *N'*-((2RS,3SR)-3-Tosyloxy-2-butanyl)phthalohydrazid (**5d**). Aus 216 mg (1,0 mmol) **2** wurden nach Umkristallisation aus AcOEt 218 mg (56%) **5d** als farblose Prismen, Schmp. 129–131°, erhalten. UV (EtOH): 292 (2540), 272 (2880), 218 (45 500). IR (KBr): 3300m, 2985w, 1787m, 1768w, 1725s, 1604m, 1400m, 1393m, 1380m, 1372m, 1356s, 1192m, 1180s. $^1\text{H-NMR}^d$ (100 MHz, CDCl_3): 8,10–7,10 (m, 8 arom. H); 4,76 (dq, $J = 3,5, 6,5$, H–C(2)); 4,37 (s, NH, auswaschbar mit D_2O); 3,56 (dq, $J = 3,5, 7$, H–C(3)); 2,41 (s, CH_3Ar); 1,44 (d, $J = 6,5$, CH_3 –C(2)); 1,09 (d, $J = 7$, CH_3 –C(3)). MS: 388 (1, M^+), 216 (8), 189 (100, $M^+ - \text{CH}_3\text{CHSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 162 (10), 148 (11), 130 (34), 104 (52), 91 (24), 76 (37), 70 (89). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (388,45): C 58,76, H 5,19, N 7,21; gef.: C 59,04, H 5,44, N 7,34.

6. *N'*-(*trans*-2-Hydroxycyclohexyl)phthalohydrazid (**6e**)⁸. – Eine Lsg. von 6,48 g (27 mmol) **3** in 600 ml Dioxan/H₂O 2:1 und 0,26 ml (*ca.* 3 mmol) 70proz. HClO₄ in H₂O wurde 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die org. Phase mit ges. NaHCO₃ gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und durch Kieselgel filtriert. Einengen und Umkristallisation aus Hexan/Aceton 4:1 ergaben 5,42 g (78%) **6e** als farblose Prismen, Schmp. 135–137°. UV (EtOH): 295 (1230), 217 (32200). IR (KBr): 3435*m*, 3300*m*, 1782*w*, 1765*m*, 1712*s*, 1615*w*, 1383*s*. ¹H-NMR⁴) (90 MHz, CDCl₃): 8,10–7,60 (sym. *m*, 4 arom. H); 4,20 (br. *s*, NH, OH); 3,45 (*m*, H–C(1)); 2,80 (*m*, H–C(2)); 2,30–1,10 (*m*, 8H, CH₂(3) bis CH₂(6)). MS: 260 (20, *M*⁺), 242 (15, *M*⁺ – H₂O), 201 (40), 175 (20), 162 (25), 147 (100, Phthalimid), 130 (50), 104 (30), 76 (25). Anal. ber. für C₁₄H₁₆N₂O₃ (260,3): C 64,60, H 6,20, N 10,76; gef.: C 64,23, H 5,95, N 10,76.

7. Hydrazinolyse von 4–6. – 7.1. *Allgemeines Vorgehen*. Eine Lsg. des Phthalohydrazids **4a–d**, **5a–d** bzw. **6a–c** und **6e** in einem grossen Überschuss N₂H₄·H₂O wurde bei RT. 10–20 Min. gerührt, die Lsg. mit Et₂O überschichtet und weitere 5–15 Min. gerührt. Die Et₂O-Phase wurde abgetrennt und eingedampft und das Produkt durch Destillation bzw. Umkristallisation gereinigt.

7.2. ((2*RS*,3*RS*)-3-Phenoxy-2-butanyl)hydrazin (**7a**). Aus 325 mg (1,05 mmol) **4a** und 2 g (40 mmol) N₂H₄·H₂O entstanden 154 mg (81%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines **7a** als farbloses Öl, welches bei 70°/0,01 Torr destilliert wurde. UV (EtOH): 278 (1100), 272 (1380), 268 (1220), 226 (4350). IR (CHCl₃): 3350*w*, 2985*s*, 2945*m*, 2880*w*, 1605*s*, 1595*m*, 1495*s*, 1385*m*, 1242*s*, 1085*m*. ¹H-NMR⁴) (60 MHz, CDCl₃): 7,60–6,70 (*m*, 5 arom. H); 4,30 (*dq*, *J* = 6,5, 6,5, H–C(2)); 3,40 (br. *s*, NH, NH₂, auswaschbar mit D₂O); 2,85 (*dq*, *J* = 6,5, 6,5, H–C(3)); 1,28, 1,12 (je *d*, *J* = 6,5, je 3H, CH₃–C(2), CH₃–C(3)). MS: 180 (8, *M*⁺), 121 (5, CH₃CHOC₆H₅), 94 (28), 77 (19), 59 (100, NH₂NHCHCH₃). Anal. ber. für C₁₀H₁₆N₂O (180,25): C 66,63, H 8,95, N 15,54; gef.: C 66,41, H 8,85, N 15,36.

7.3. ((2*RS*,3*SR*)-3-Phenoxy-2-butanyl)hydrazin (**8a**). Aus 200 mg (0,64 mmol) **5a** und 2 g (40 mmol) N₂H₄·H₂O entstanden 106 mg (92%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines **8a** als farbloses Öl, welches bei 70°/0,01 Torr destilliert wurde. UV (EtOH): 279 (1140), 272 (1420), 226 (4450). IR (CHCl₃): 3360*w*, 2985*s*, 2945*m*, 1605*s*, 1595*s*, 1497*s*, 1385*m*, 1245*s*, 1080*m*. ¹H-NMR⁴) (60 MHz, CDCl₃): 7,50–6,70 (*m*, 5 arom. H); 4,55 (*dq*, *J* = 3, 7, H–C(2)); 3,80 (br. *s*, NH, NH₂, auswaschbar mit D₂O); 2,95 (*dq*, *J* = 3, 7, H–C(3)); 1,30, 1,18 (je *d*, *J* = 7, je 3H, CH₃–C(2), CH₃–C(3)). MS: 180 (11, *M*⁺), 121 (6, CH₃CHC₆H₅), 94 (19), 77 (14), 59 (100, NH₂NHCHCH₃). Anal. ber. für C₁₀H₁₆N₂O (180,25): C 66,63, H 8,95, N 15,54; gef.: C 66,34, H 8,88, N 15,27.

7.4. (*trans*-2-Phenoxy-cyclohexyl)hydrazin (**9a**). Aus 1,1 g (3,27 mmol) **6a** und 10 g (200 mmol) N₂H₄·H₂O wurden nach Destillation bei 110°/0,02 Torr und anschliessender Umkristallisation aus Petroläther unter Ar 510 mg (76%) **9a** als farblose Nadeln erhalten, Schmp. 59–60°. UV (EtOH): 278 (1100), 271 (1400), 220 (7500). IR (CHCl₃): 3350*m*, 2930*s*, 2860*w*, 1600*s*, 1509*s*, 1490*s*, 1455*m*, 1220*m* (br.), 1015*m*. ¹H-NMR⁴) (200 MHz, CDCl₃): 7,40–6,80 (*m*, 5 arom. H); 4,10 (*ddd*, *J* = 10, 10, 4,5, H–C(1)); 3,25 (*s*, NH, NH₂, auswaschbar mit D₂O); 2,70 (*ddd*, *J* = 10, 9,5, 4,5, H–C(2)); 2,30–1,10 (*m*, 8H, CH₂(3) bis CH₂(6)). MS: 206 (26, *M*⁺), 155 (19), 127 (21), 113 (32, *M*⁺ – C₆H₅O), 95 (11), 94 (100, C₆H₆O), 81 (17), 79 (13), 77 (20). Anal. ber. für C₁₂H₁₈N₂O (206,29): C 69,87, H 8,80, N 13,58; gef.: C 70,17, H 8,89, N 13,49.

7.5. ((2*RS*,3*RS*)-3-Phenylthio-2-butanyl)hydrazin (**7b**). Aus 172 mg (0,53 mmol) **4b** und 2 g (40 mmol) N₂H₄·H₂O wurden 89 mg (86%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines **7b** als farbloses Öl erhalten, welches bei 75°/0,01 Torr destilliert wurde. UV (EtOH): 255 (5930). IR (CHCl₃): 3360*w*, 3080*w*, 2975*s*, 2940*m*, 2880*m*, 1587*m*, 1482*s*, 1443*s*, 1383*m*, 1029*m*. ¹H-NMR⁴) (60 MHz, CDCl₃): 7,70–7,20 (*m*, 5 arom. H); 3,90–2,50 (br. *s*, NH, NH₂, auswaschbar mit D₂O); 3,40 (*dq*, *J* = 7, 7, H–C(2)); 2,72 (*dq*, *J* = 7, 7, H–C(3)); 1,30, 1,19 (je *d*, *J* = 7, je 3H, CH₃–C(2), CH₃–C(3)). MS: 196 (4, *M*⁺), 138 (36), 110 (22), 59 (100, NH₂NHCHCH₃). Anal. ber. für C₁₀H₁₆N₂S (196,32): C 61,18, H 8,21, N 14,27; gef.: C 60,60, H 7,97, N 12,65.

Im Destillat wurden einige nadelförmige Kristalle von Diphenyldisulfid gefunden und mit wenig Et₂O gewaschen, Schmp. 57–60° ([25]: 61°). IR: identisch mit dem in [25] beschriebenen. MS: 218 (100, *M*⁺), 109 (82, C₆H₅S).

7.6. ((2*RS*,3*SR*)-3-Phenylthio-2-butanyl)hydrazin (**8b**). Aus 67,9 mg (0,21 mmol) **5b** und 2 g (40 mmol) N₂H₄·H₂O entstanden 37,2 mg (90%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines **8b** als farbloses Öl, welches bei 75°/0,01 Torr destilliert wurde. UV (EtOH): 255 (5750). IR (CHCl₃): 3360*w*, 3080*w*, 2975*s*, 2940*m*, 2875*w*, 1608*w*, 1590*w*, 1485*m*, 1445*m*. ¹H-NMR⁴) (60 MHz, CDCl₃): 7,70–7,10 (*m*, 5 arom. H); 3,60 (*dq*, *J* = 3,5, 7, H–C(2)); 3,20 (*s*, NH, NH₂, auswaschbar mit D₂O); 2,85 (*dq*, *J* = 3,5, 7, H–C(3)); 1,28, 1,12 (je *d*, *J* = 7, je 3H, CH₃–C(2), CH₃–C(3)). MS: 197 (3, *M*⁺ + 1), 138 (35), 110 (28), 109 (30), 77 (33), 59 (100, NH₂NHCHCH₃). Anal. ber. für C₁₀H₁₆N₂S (196,32): C 61,19, H 8,21, N 14,27; gef.: C 61,38, H 7,98, N 14,07.

⁸) Experiment durchgeführt von Z. Kopajtic als Praktikumsschlussarbeit.

Im Destillat wurde Diphenyldisulfid gefunden (s. *Exper.* 7.5).

7.7. (*trans*-2-(*Phenylthio*)*cyclohexyl*)*hydrazin* (**9b**). Aus 340 mg (0,97 mmol) **6b** und 8 g (160 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ wurden 155 mg (72%) 1H -NMR-spektroskopisch ca. 95% reines **9b** als farbloses Öl erhalten. Versuch einer Destillation bei 120°/0,01 Torr führte zu teilweiser Zersetzung von **9b**. UV (EtOH): 255 (8000). IR (Film): 3330w, 2925s, 2850m, 1583w, 1480m, 1440m, 1022w, 750m, 735m, 590m. 1H -NMR⁴) (200 MHz, C_6D_6): 7,52–7,38 (m, 2 arom. H); 7,16–6,92 (m, 3 arom. H); 3,30 (br. s, NH, NH_2 , auswaschbar mit D_2O); 3,05 (ddd, $J = 10,5, 9,5, 4$, H–C(1)); 2,28 (ddd, $J = 9,5, 9,5, 4$, H–C(2)); 2,18–0,90 (m, 8H, $CH_2(3)$ bis $CH_2(6)$). MS: 222 (36, M^+), 218 (7), 192 (8), 191 (59, $M^+ - N_2H_3$), 123 (28), 113 (47, $M^+ - C_6H_5S$), 112 (6), 111 (11), 110 (16), 109 (18, C_6H_5S), 108 (5), 96 (11), 83 (6), 82 (11), 81 (100), 80 (5), 79 (15), 77 (12), 72 (14), 71 (67). Anal. ber. für $C_{12}H_{18}N_2S$ (222,35): C 64,82, H 8,15; gef.: C 63,37, H 7,33.

7.8. N-(*(2RS, 3RS)*-3-*Hydrazino*-2-*butanyl*)*anilin* (**7c**). Aus 24 mg (0,08 mmol) **4c** und 1 g (20 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ entstanden 12,8 mg (89%) 1H -NMR-spektroskopisch reines **7c** als gelbliches Öl, welches bei 75°/0,01 Torr destilliert wurde. UV (EtOH): 293 (2270), 248 (14050). IR ($CHCl_3$): 3360w, 3060w, 3010m, 2975m, 2940m, 2878w, 1607s, 1507s, 1320m. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 7,50–6,50 (m, 5 arom. H); 4,30–2,40 (br., NH, NH_2 , $NH-C_6H_5$, auswaschbar mit D_2O); 3,45 (dq, $J = 6,5, 6,5$, H–C(2)); 2,65 (dq, $J = 6,5, 6,5$, H–C(3)); 1,19, 1,10 (je d, $J = 6,5$, je 3H, $CH_3-C(2)$, $CH_3-C(3)$). MS: 179 (9, M^+), 120 (100, $CHCH_3NHC_6H_5$), 106 (7), 77 (11), 59 (30, $NH_2NHCHCH_3$). Anal. ber. für $C_{10}H_{17}N_3$ (179,27): C 67,00, H 9,56, N 23,44; gef.: C 66,72, H 9,30, N 23,15.

7.9. N-(*(2RS, 3SR)*-3-*Hydrazino*-2-*butanyl*)*anilin* (**8c**). Aus 152 mg (0,49 mmol) **5c** und 1,5 g (30 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ entstanden 84 mg (96%) 1H -NMR-spektroskopisch reines **8c** als farbloses Öl, welches bei 75°/0,01 Torr destilliert wurde. UV (EtOH): 295 (2000), 249 (13770). IR ($CHCl_3$): 3350w, 3060w, 3010m, 2975m, 2940m, 2880w, 1605s, 1508s, 1320m. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 7,50–6,50 (m, 5 arom. H); 4,50–2,70 (br., NH, NH_2 , $NH-C_6H_5$, auswaschbar mit D_2O); 3,65 (dq, $J = 3, 6,5$, H–C(2)); 2,92 (dq, $J = 3, 6,5$, H–C(3)); 1,15, 1,09 (je d, $J = 6,5$, je 3H, $CH_3-C(2)$, $CH_3-C(3)$). MS: 179 (6, M^+), 120 (100, $CHCH_3NHC_6H_5$), 77 (11), 59 (17, $NH_2NHCHCH_3$). Anal. ber. für $C_{10}H_{17}N_3$ (179,27): C 67,00, H 9,56, N 23,44; gef.: C 66,90, H 9,42, N 23,45.

7.10. N-(*trans*-2-*Hydrazinocyclohexyl*)*anilin* (**9c**). Aus 1,5 g (4,5 mmol) **6c** und 10 g (200 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ wurden nach Destillation bei 130°/0,03 Torr 685 mg (74%) **9c** als farbloses Öl erhalten. UV (EtOH): 298 (2500), 248 (15200). IR ($CHCl_3$): 3400w (br.), 2930s, 2855m, 1604s, 1500m, 1320w. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 7,15–6,95 (m, 2 arom. H); 6,65–6,45 (m, 3 arom. H); 3,45 (br. s, NH, NH_2 , $NH-C_6H_5$, auswaschbar mit D_2O); 3,10 (ddd, $J = 11, 10, 4$, H–C(1)); 2,30 (ddd, $J = 10, 10, 4$, H–C(2)); 2,20–0,90 (m, 8H, $CH_2(3)$ bis $CH_2(6)$). MS: 205 (38, M^+), 175 (29), 174 (70, $M^+ - N_2H_3$), 173 (13), 172 (33), 133 (10), 132 (84), 119 (17), 118 (21), 117 (11), 113 (100, $M^+ - C_6H_6N$), 106 (45), 104 (18), 96 (83), 94 (19), 93 (40), 91 (10), 86 (21), 84 (32), 79 (22), 77 (40). Anal. ber. für $C_{12}H_{19}N_3$ (205,31): C 70,20, H 9,33, N 20,47; gef.: C 70,03, H 9,40, N 19,10.

7.11. *Hydrazinolyse von 4d und 5d*. Aus je 117 mg (2,0 mmol) **4d** bzw. **5d** und je 2 g (40 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ wurden nach Destillation bei 50°/60 Torr nach 1H -NMR [7] *cis*-*N*-*Amino*-2,3-*dimethylaziridin* (**13**) bzw. *trans*-*N*-*Amino*-2,3-*dimethylaziridin* (**14**) in je ca. 25% Ausbeute, verunreinigt mit $N_2H_4 \cdot H_2O$, erhalten.

7.12. *trans*-2-*Hydrazinocyclohexanol* (**9e**). Aus 400 mg (1,54 mmol) **6e** und 8 g (160 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ wurden nach Destillation bei 70°/0,01 Torr 74 mg (37%) **9e** erhalten, welches zu farblosen Prismen erstarrte, Schmp. 72–74°. IR ($CHCl_3$): 3330m, 2930s, 2855m, 1600w, 1450m, 1065m. 1H -NMR (90 MHz, 200 MHz, $CDCl_3$): 3,65 (s, NH, NH_2 , OH, auswaschbar mit D_2O), teilweise überlagert von 3,45 (ddd, $J = 10, 9, 5$, H–C(1)); 2,45 (ddd, $J = 11, 9, 4$, H–C(2)); 2,10–0,90 (m, 8H, $CH_2(3)$ bis $CH_2(6)$). MS: 130 (20, M^+), 81 (14), 71 (100), 69 (12), 58 (61), 57 (12), 56 (17), 55 (19), 54 (15). Anal. ber. für $C_6H_{14}N_2O$ (130,19): C 55,35, H 10,84, N 21,52; gef.: C 55,20, H 10,80, N 21,36.

8. Reduktionen mit Raney-Ni/Hydrazinhydrat. – 8.1. *Allgemeine Vorschrift*. Zu einer auf 45° aufgewärmten Lsg. von 1–2 mmol Phthalohydrazid **4a–c**, **5a–c** bzw. **6a–c** bzw. **6e** in 5 ml 98% $N_2H_4 \cdot H_2O$ (100 mmol) wurden unter starkem Rühren 1,5 g *Raney*-Ni, suspendiert in ca. 10 ml MeOH, zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion (nach ca. 1 Std.) wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat i. RV. eingedampft und der Rückstand mit Et_2O extrahiert. Nach Einengen wurde, falls notwendig, das Produkt destilliert.

8.2. (*2RS, 3RS*)-3-*Phenoxy*-2-*butanamin* (**10a**). Aus 350 mg (1,13 mmol) **4a** wurden nach Destillation bei 50°/0,01 Torr 159 mg (85%) **10a** als farbloses Öl erhalten. UV (EtOH): 278 (1000), 272 (1200), 221 (7100). IR (Film): 3370w, 2980m, 1602s, 1590s, 1495s, 1243s, 1093m, 752s, 692s. 1H -NMR⁴) (60 MHz, $CDCl_3$): 7,45–6,70 (m, 5 arom. H); 4,10 (dq, $J = 6, 6$, H–C(2)); 3,05 (dq, $J = 6, 6$, H–C(3)); 1,80 (br. s, NH_2); 1,26, 1,16 (je d, $J = 6$, je 3 H, $CH_3-C(2)$, $CH_3-C(3)$). MS: 165 (4, M^+), 94 (13, C_6H_5O); 77 (31), 72 (26), 71 (10), 44 (100, NH_2CHCH_3). Anal. ber. für $C_{10}H_{15}NO$ (165,23): C 72,69, H 9,15, N 8,48; gef.: C 72,48, H 9,04, N 8,82.

8.3. (*2RS, 3SR*)-3-*Phenoxy*-2-*butanamin* (**11a**). Aus 400 mg (1,29 mmol) **5a** wurden nach Destillation bei 50°/0,01 Torr 187 mg (88%) **11a** als farbloses Öl erhalten. UV (EtOH): 278 (1000), 271 (1200), 220 (7100). IR

(Film): 3370w, 2980m, 1600s, 1590s, 1495s, 1243s, 1091m, 752s, 692m. $^1\text{H-NMR}^4$) (60 MHz, CDCl_3): 7,40–6,70 (m, 5 arom. H); 4,17 (dq, $J = 4, 6$, H–C(2)); 3,10 (dq, $J = 4, 6$ H–C(3)); 1,42 (s, NH_2 , auswaschbar mit D_2O); 1,23, 1,13 (je d, $J = 6$, je 3H, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)). MS: 165 (1, M^+), 44 (100, NH_2CHCH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (165,23): C 72,69, H 9,15, N 8,48; gef.: C 71,75, H 9,21, N 8,19.

8.4. *trans*-2-Phenoxy-cyclohexylamin (**12a**). Aus 550 mg (1,63 mmol) **6a** entstanden 257,7 mg (82%) **12a** (GC-rein) als farblose Plättchen, Schmp. 40–41°. UV (EtOH): 278 (1200), 271 (1500), 220 (8600). IR (CHCl_3): 3370w, 2930s, 2860m, 1602m, 1588m, 1494s. $^1\text{H-NMR}^4$) (200 MHz, CDCl_3): 7,65–7,45 (m, 2 arom. H); 7,35–7,05 (m, 3 arom. H); 4,10 (ddd, $J = 9,5, 9, 4,5$, H–C(1)); 3,15 (ddd, $J = 10,5, 9, 4,5$, H–C(2)); 2,50–2,30 (m, 1H); 2,30–2,10 (m, 1H); 2,10–1,85 (m, 2H); 1,75 (s, NH_2 , auswaschbar mit D_2O); 1,65–1,30 (m, 4H); Einstrahlen (90 MHz, CDCl_3) bei 1,35 (nach Austausch mit D_2O)→3,78 (d , $J = 9$, H–C(1)); 2,80 (d , $J = 9$, H–C(2)). MS: 191 (14, M^+), 98 (100, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 92 (12), 81 (28), 77 (10), 56 (65).

Hydrochlorid von **12a**, Schmp. 217–218° ([16]: 212–215°).

8.5. (2*RS*,3*RS*)-3-Phenylthio-2-butanamin (**10b**). Aus 650 mg (1,99 mmol) **4b** entstanden 236 mg (68%) **10b** als > 96% GC-reines, farbloses Öl. Destillation bei 60°/0,01 Torr ergab 225 mg **10b**. UV (EtOH): 255 (5700). IR (Film): 3360w, 2960s, 2925m, 2870m, 1585m, 1482m, 1440s, 1375m, 1090m, 1025m, 845m, 745s, 690s. $^1\text{H-NMR}^4$) (200 MHz, C_6D_6): 7,35–6,85 (m, 5 arom. H); 2,85, 2,78 (je dq, $J = 6, 6$, je 1H, H–C(2), H–C(3)); 1,11, 0,95 (je d, $J = 6$, je 3H, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)), überlagert von 1,00 (br. s, NH_2). MS: 138 (18), 44 (100, CH_3CHNH_2). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NS}$ (181,30): C 66,24, H 8,33, N 7,72; gef.: C 66,53, H 8,09, N 7,93.

8.6. (2*RS*,3*SR*)-3-Phenylthio-2-butanamin (**11b**). Aus 600 mg (1,84 mmol) **5b** wurden 206 mg (62%) **11b** als GC-reines, farbloses Öl erhalten. UV (EtOH): 255 (5600). IR (Film): 3380w, 2965s, 1585m, 1482m, 1440s, 850m, 745s, 692s. $^1\text{H-NMR}^4$) (200 MHz, C_6D_6): 7,34–6,85 (m, 5 arom. H); 3,03 (dq, $J = 6,9, 3,6$, H–C(2)); 2,90 (dq, $J = 6,5, 3,6$, H–C(3)); 1,11 (d , $J = 6,9$, CH_3 –C(2)); 0,96 (br. s, NH_2); 0,89 (d , $J = 6,5$, CH_3 –C(3)). MS: 138 (12), 44 (100, CH_3CHNH_2). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NS}$ (181,30): C 66,24, H 8,33, N 7,72; gef.: C 65,70, H 9,07, N 7,85.

8.7. *trans*-2-Phenylthio-1-cyclohexylamin (**12b**). Aus 480 mg (1,36 mmol) **6b** wurden 205 mg (73%) GC-reines **12b** erhalten, welches leicht nach Thiophenol roch. Destillation bei 90°/0,001 Torr ergab 198 mg **12b** als gelbliches Öl mit immer noch leichtem Thiophenolgeruch. UV (EtOH): 255 (4800). IR (Film): 3360w, 2930s, 2860m, 1587m, 1450m, 1441m, 752m, 694s. $^1\text{H-NMR}^4$) (60 MHz, CDCl_3): 7,60–7,00 (m, 5 arom. H); 2,90–2,20 (br. s, 2H); 2,20–0,90 (m, 10H, CH_2 (3) bis CH_2 (6), NH_2); nach Schütteln mit D_2O (200 MHz, C_6D_6): 2,95 (ddd, $J = 11, 10, 4$, H–C(1)); 2,70–2,40 (br. s, Rest NH); 2,15 (ddd, $J = 11, 9,5, 4$, H–C(2)). MS: 207 (32, M^+), 109 (7, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 98 (72, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 97 (17), 81 (22), 69 (21), 56 (100).

Hydrochlorid von **12b**, Schmp. 219–221° ([16]: 218–220°).

8.8. *N*-(2*RS*,3*RS*)-3-Amino-2-butanyl)anilin (**10c**). Aus 380 mg (1,12 mmol) **4c** entstanden 148 mg (73%) **10c** als > 96% GC-reines, farbloses Öl. Ein Teil wurde bei 60°/0,01 Torr destilliert. UV (EtOH): 295 (1550), 247 (12100). IR (Film): 3350w, 2965s, 1605s, 1505s, 1315m, 1255m, 746s, 692m. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 7,35–6,40 (m, 5 arom. H); 3,22 (dq, $J = 6, 6$, H–C(2)), 2,78 (dq, $J = 6, 6$, H–C(3)), überlagert von 4,00–2,50 (br., auswaschbar mit D_2O ; zusammen 3H); 1,10 (d , $J = 6$, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)), überlagert von 2,00–0,80 (br. s, auswaschbar mit D_2O ; zusammen 8H). MS: 164 (11, M^+), 121 (32), 120 (100, $\text{CH}_3\text{CHNHC}_6\text{H}_5$), 119 (16), 118 (38), 103 (10), 91 (11), 77 (14).

Hydrochlorid von **10c**, Schmp. 164–165°. Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$ (200,71): C 59,84, H 8,54, N 13,96; gef.: C 60,07, H 8,58, N 14,09.

8.9. *N*-(2*RS*,3*SR*)-3-Amino-2-butanyl)anilin (**11c**). Aus 350 mg (1,1 mmol) **5c** wurden nach Destillation bei 70°/0,01 Torr 138 mg (74%) **11c** als farbloses Öl erhalten. UV (EtOH): 295 (1700), 247 (13000). IR (CHCl_3): 3370w, 2960m, 1605s, 1502s, 1315m, 1255m, 868m. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 7,30–6,40 (m, 5 arom. H); 3,10 (dq, $J = 3, 7$, H–C(3)), überlagert von 4,00–2,70 (br.; zusammen 3H, nach Auswaschen mit D_2O noch 2H); 1,10 (d , $J = 7$, CH_3 –C(2), CH_3 –C(3)), überlagert von 1,50–0,90 (br.; zusammen 8H), nach Auswaschen mit D_2O : 1,10 (d , $J = 7$, 6H). MS: 164 (6, M^+), 121 (21), 120 (100, $\text{CH}_3\text{CHNHC}_6\text{H}_5$), 77 (10), 44 (20, CH_3CHNH_2).

Hydrochlorid von **11c**, Schmp. 164–166°. Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$ (200,17): C 59,84, H 8,54; gef.: C 59,43, H 8,52.

8.10. *N*-(*trans*-2-Aminocyclohexyl)anilin (**12c**). Aus 600 mg (1,8 mmol) **6c** entstanden 285 mg (83%) **12c** als > 95% GC-reines Öl, welches nach einiger Zeit erstarrte. Umkristallisation einer Probe aus Et_2O /Pentan führte zu farblosen Prismen, Schmp. 44–46°. UV (EtOH): 295 (1600), 247 (12150). IR (CHCl_3): 3300w, 2925m, 2855m, 1603s, 1500m, 1220w. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 7,30–7,00 (m, 2 arom. H); 6,80–6,50 (m, 3 arom. H); 2,95 (ddd, $J = 10, 10, 4$, H–C(1)), 2,45 (ddd, $J = 10, 10, 4$, H–C(2)), überlagert von 4,00–2,20 (br. s, 2H, auswaschbar mit D_2O); 2,20–0,80 (m, 8H, CH_2 (3) bis CH_2 (6)). MS: 191 (13), 190 (83, M^+), 147 (24), 146 (14), 145 (13), 133 (13), 132 (99), 130 (11), 120 (11), 119 (46), 118 (42), 117 (15), 107 (10), 106 (100), 105 (12), 104 (12), 98 (26), 97 (70, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), 96 (14), 94 (12), 93 (48, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), 91 (17), 79 (10), 77 (47).

Hydrochlorid von **12c**, Schmp. 234–235°. Anal. ber. für $C_{12}H_{19}ClN_2$ (226,75): C 63,56, H 8,45, N 12,35; gef.: C 63,91, H 8,69, N 12,59.

8.11. *trans*-2-Aminocyclohexanol (**12e**). Aus 290 mg (1,1 mmol) **6e** wurden nach Sublimation bei 60°/0,1 Torr 107 mg (83%) **12e** als farblose Nadeln erhalten, Schmp. 65–65,5° ([20]: 61–62°). Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit den in [20] beschriebenen überein.

9. Reduktion von 6a mit Raney-Ni/EtOH. – Eine Lsg. von 500 mg (1,49 mmol) **6a** in 50 ml EtOH wurde zusammen mit 2,5 g Raney-Ni 20 Std. unter Rückfluss erhitzt, filtriert, in Et₂O aufgenommen und mit 10proz. HCl-Lsg. geschüttelt. Die wässr. Phase wurde mit NaOH basisch gemacht und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phase wurde über K₂CO₃ getrocknet und eingengt. Nach GC enthielt sie kein **12a**. Chromatographie an Alox mit THF/Hexan 1:4 ergab 155 mg (42%) *trans*-N,N-Diäthyl-2-phenoxy-cyclohexylamin (**15**) als > 95% GC-reines, farbloses Öl. Eine Probe wurde bei 80°/0,01 Torr destilliert. UV (EtOH): 279 (1200), 272 (1500), 268 (sh, 1200), 222 (9300). IR (Film): 2965m, 2930s, 2860m, 1600m, 1588w, 1495s, 1240s, 1040w, 750m, 690m. ¹H-NMR⁴) (90 MHz, CDCl₃): 7,50–6,70 (m, 5 arom. H); 4,15 (ddd, J = 9,5, 9,5, 4,4, H–C(1)); 3,00–2,40 (m), überlagert von 2,60 (q, J = 7,5; zusammen 5H); 2,40–0,80 (m), überlagert von 1,00 (t, J = 7,5; zusammen 14H). MS: 247 (15, M⁺), 154 (11, M⁺ – C₆H₅O), 112 (100), 56 (13).

Pikrat von **15**, Schmp. 113–115° ([16]: 112–115°).

10. Reduktion von 6a mit Raney-Ni/H₂. – Unter H₂ wurden 400 mg (1,19 mmol) **6a** in 30 ml MeOH mit 1,5 g Raney-Ni bei 50 psi 4 Tage geschüttelt. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lsg. eingedampft und der Rückstand mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phase wurde mit 1N HCl geschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und wieder eingedampft. Der Rückstand (292 mg) wurde an einer Kieselgelsäule mit AcOEt/CH₂Cl₂ 1:4 chromatographiert. Neben diversen nicht näher untersuchten Fraktionen von 5–25 mg wurden 66 mg (19%) N'-(*trans*-2-Phenoxy-cyclohexyl)hexahydrophthalohydrazid (**16**) als farbloses Öl erhalten, welches nach längerem Stehenlassen kristallisierte. Eine Probe wurde aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert: farblose Prismen, Schmp. 86,5–87,5°. UV (EtOH): 277 (1000), 271 (1200), 218 (9900). IR (Film): 2935m, 2860m, 1785w, 1712s, 1600w, 1558w, 1493m, 1243m, 1195m, 910m, 730s. ¹H-NMR⁴) (90 MHz, CDCl₃): 7,40–6,70 (m, 5 arom. H); 4,20 (ddd, J = 10, 9, 4, H–C(1)), überlagert von 4,80–3,90 (br. s, NH; zusammen 2H); 3,30 (ddd, J = 10, 9, 4, H–C(2)); 3,00–2,60 (m, 2H); 2,30–0,90 (m, 16H). MS: 342 (5, M⁺), 250 (13), 249 (84, M⁺ – C₆H₅O), 248 (30), 207 (52), 174 (22), 169 (82), 160 (14), 155 (79), 132 (13), 109 (12), 108 (32), 97 (20), 96 (88), 95 (11), 94 (22), 83 (11), 82 (19), 81 (100), 80 (17), 79 (40), 77 (22).

Die H₂O-Phase aus der Extraktion wurde mit NaOH auf pH 9 gebracht und mit Et₂O ausgeschüttelt. Als Rückstand nach dem Einengen blieben 30 mg Gemisch, in dem der Anteil an **12a** nach GC > 55% (entsprechend 7% Ausbeute) betrug.

11. Reduktion von 9a. – 11.1. *Mit Raney-Ni/H₂.* Bei RT. wurden 160 mg (0,77 mmol) **9a** mit 2 g Raney-Ni in 30 ml MeOH 0,5 Std. unter H₂ gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde mit Et₂O extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 110 mg (75%) > 96% GC-reines **12a** als kristallines Produkt, Schmp. 38–40°, zurück.

11.2. *Mit Raney-Ni/N₂H₄·H₂O.* In 30 ml MeOH wurden 200 mg (0,97 mmol) **9a** mit 2 g Raney-Ni und 4 ml N₂H₄·H₂O 1 Std. gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde mit Et₂O extrahiert, das Lsgm. abgezogen, der Rückstand nochmals mit Et₂O extrahiert und die Lsg. eingengt: 125 mg (68%) > 97% GC-reines **12a** als farblose Prismen, Schmp. 45–46°.

12. Reduktionsversuche mit Diimin. – 12.1. *Umsetzung von 6a mit N₂H₄[K₃[Fe(CN)₆].* Zu 200 mg (0,59 mmol) **6a** in 10 ml MeOH und 2 ml N₂H₄·H₂O wurden langsam 3 g (9 mmol) K₃[Fe(CN)₆] als ges. wässr. Lsg. zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension mit 0,1N NaOH verdünnt und mit Et₂O ausgeschüttelt. Die Et₂O-Lösung enthielt nach GC ein Gemisch, das zu 85% aus **9a** und < 1% aus **12a** bestand.

12.2. *Umsetzung von 6a mit N₂H₄/O₂.* In 25 ml wässr. MeOH (90%) wurden 200 mg (0,59 mmol) **6a** mit 3 ml N₂H₄·H₂O und dann mit 2 Tropfen 1M CuSO₄-Lsg. versetzt. Die Lsg. wurde unter leichtem O₂-Strom 1 Std. bei 50° gerührt, mit H₂O verdünnt und mit Et₂O ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Et₂O-Phase über MgSO₄ und Abziehen des Lsgm. blieben 110 mg (90%) > 93% GC-reines **9a**, welches < 1% **12a** enthielt.

12.3. *Umsetzung von 6a mit KOOC–N=N–COOK.* Eine Lsg. von 200 mg (0,59 mmol) **6a** in 30 ml wässr. MeOH (80%) wurde bei 45° innert 1 Std. portionenweise mit 1 g (5,1 mmol) KOOC–N=N–COOK versetzt, mit H₂O verdünnt und mit Et₂O ausgeschüttelt. GC-Untersuchung der eingengten Et₂O-Phase (150 mg, fest) gab keinen Hinweis auf **12a**.

12.4. *Umsetzung von 9a mit KOOC–N=N–COOK.* Eine Lsg. von 120 mg (0,58 mmol) **9a** in 35 ml wässr. MeOH (90%) wurde unter Ar innert 1 Std. portionenweise mit 2 g (10 mmol) KOOC–N=N–COOK versetzt, mit H₂O verdünnt und mit Et₂O ausgeschüttelt. Die Et₂O-Lsg. wurde eingengt und ergab 96 mg öliges Produkt, welches nach GC zu ca. 85% aus **9a** und zu < 1% aus **12a** bestand.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 576.
- [2] L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1995.
- [3] P. Grütter, Dissertation Universität Zürich, 1980.
- [4] E. Schröder, C. Rufer, R. Schmiechen, 'Arzneimittelchemie II', Georg Thieme, Stuttgart, 1976, S. 58–60 und 186; G. Erhard, H. Ruschig, 'Arzneimittel', Bd. I, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 119; M. D. Nair, **1970**, Swiss Patent 491883.
- [5] D. J. Drain, J. G. B. Howes, R. Lazare, A. M. Salaman, R. Shadbolt, H. W. R. Williams, *J. Med. Chem.* **1963**, *6*, 63.
- [6] H. Paulsen, D. Stoye, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 120.
- [7] D. Felix, R. M. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1276.
- [8] L. Horner, M. Jordan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1505.
- [9] D. E. Ames, H. Z. Kucharska, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4924.
- [10] M. J. Hearn, E. S. Chung, *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 253.
- [11] M. F. Marshalkin, L. N. Yakhontov, *Russ. Chem. Rev.* **1973**, *42*, 725.
- [12] G. Brieger, T. J. Nestruck, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567.
- [13] F. P. Robinson, R. K. Brown, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1171.
- [14] R. L. Hinman, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 148.
- [15] 'Organikum', VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973, S. 719.
- [16] F. Winternitz, M. Mousseron, R. Dennilauler, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 382; F. Winternitz, N. J. Antia, M. Tumlirova, R. Lachazette, *ibid.* **1956**, 1817.
- [17] R. G. Rice, *Org. Synth.* **1963**, Coll. Vol. *4*, 283.
- [18] A. Fürst, R. C. Berlo, S. Hooton, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 51.
- [19] B. V. Ioffe, Z. I. Sergeeva, Yu. Ya. Dumpis, *J. Org. Chem. USSR* **1969**, *5*, 1683.
- [20] Y. Inoue, K. Nagasawa, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1810.
- [21] E. M. A. Willkofft, A. J. B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 385.
- [22] Ch. E. Miller, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 254; S. M. A. Hai, A. W. Qureshi, A. Begum, *Pak. J. Sci. Ind. Res.* **1974**, *15*, 76.
- [23] N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1456.
- [24] M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2409.
- [25] J. Cymerman, J. B. Willis, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1332.