

## SYNTHESE UND REAKTIONEN NEUARTIGER N-VINYLAZIRIDINE

W.-D. RUDORF

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-402 Halle/Saale, Deutsche Demokratische Republik

(Received in Germany 26 June 1979)

**Zusammenfassung**—Die Keten-S,S-acetale **1** reagieren leicht mit Aziridin zu den entsprechenden 3-(1-Aziridinyl)-3-methylthioacrylnitrilen **2** und zu den 3,3-Bis-(1-aziridinyl)-acrylnitrilen **3**. Die Keten-S,N-acetale **4** ergeben 3-Anilino-3-(1-aziridinyl)-acrylnitrile **5**. Reaktion von **5** mit Kaliumiodid in Aceton führt bei Raumtemperatur zu den Imidazolidinen **8**. Die Isomerisierung läuft nach einem 2-Stufen-Mechanismus ab. Die durch Iodidionen katalysierte Umwandlung wird bei **2a** nicht beobachtet. Cyclisierung von **5b** in Gegenwart von Natriumhydrid und folgende Hydrolyse bilden das tautomere Chinolon **10**. Im Gegensatz zu **1** und **4** ergeben die Mercaptoethylene **11** und **13** mit Aziridin das Thiazolidin **15**.

**Abstract**—The ketene S,S-acetals **1** readily react with aziridine to give the corresponding 3-(1-aziridinyl)-3-methylthio-acrylnitriles **2** and 3,3-bis-(1-aziridinyl)-acrylnitriles **3**. Ketene S,N-acetals **4** yield 3-anilino-3-(1-aziridinyl)-acrylnitriles **5**. Reaction of **5** with potassium iodide in acetone at room temperature leads to imidazolidines **8**. The isomerisation is explained in terms of a two-step mechanism. The iodide ion-catalysed rearrangement was not successful when applied to **2a**. Cyclisation of **5b** in the presence of sodium hydride and following hydrolysis form the tautomeric quinolone **10**. On contrary to **1** and **4** mercapto ethylenes **11** and **13** with aziridine give the thiazolidine **15**.

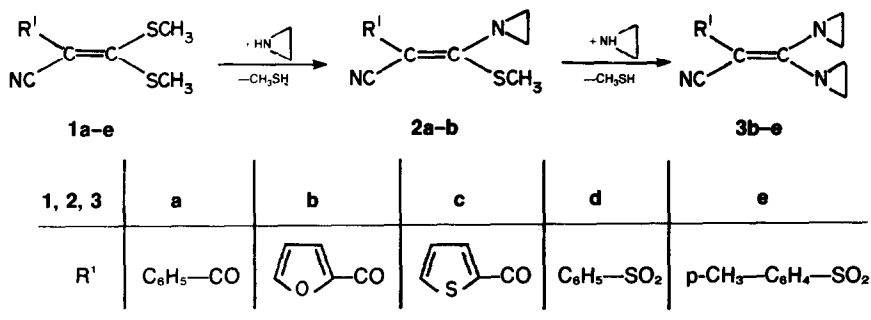
Wie bereits gezeigt wurde, reagieren Acyl- und Aryl-sulfonylketen-S,S-acetale mit Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen zu S,N- bzw. N,N-Acetalen.<sup>1</sup>

In unsere Untersuchungen über das Aminolyseverhalten derartiger push-pull-Alkene haben wir auch das Aziridin einbezogen. Junjappa und Mitarb.<sup>2</sup> berichten, dass sich 1-Benzoyl-2,2-bis-(methylthio)-ethylen mit Aziridin nicht unter nucleophilem Austausch der Methylthiogruppen umsetzen lässt. Dagegen verläuft die Reaktion der Keten-S,S-acetale **1a-e** mit Aziridin bereits bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer unter Substitution einer oder beider Methylthiogruppen, wobei in trockener etherischer Lösung gearbeitet wird.

keiten bei der Darstellung bisher nur wenig untersucht worden.<sup>4</sup>

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Benzoyl-3-(1-aziridinyl)-3-methylthioacrylnitril **2a** treten 2 Singulets bei δ = 2.74 ppm und δ = 2.51 ppm auf, die den Protonen des Aziridinringes bzw. der Methylthiogruppe zugeordnet werden. Obwohl Aziridinylprotonen oft als Multipletts beobachtet werden, verursacht die schnelle Inversion des Aziridinringes, dass die 4 Ringprotonen in diesem Fall äquivalent werden. Analoges gilt für **2b**.

Längere Einwirkung von überschüssigem Aziridin auf **1** führt zur Substitution beider Methylthiogruppen. Im Falle des Keten-S,S-acetals **1a** liessen sich nach Entfernen des Ethers nur zähe, farblose Produkte isolieren,

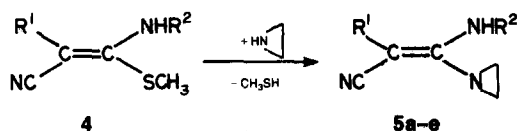


Derartige Reaktionen können nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ablaufen.<sup>3</sup> Die gezielte Substitution nur einer Methylthiogruppe war in den Fällen möglich, in denen der sich unmittelbar nach Zugabe des Aziridins bildende Niederschlag nach kurzer Zeit abgesaugt wurde. Damit ist ein verhältnismässig einfacher Zugang zu den N-Vinylaziridinen möglich. Diese Verbindungsklasse ist aufgrund der Schwierig-

keiten nicht zur Kristallisation gebracht wurden. Ihre Konstitution konnte nicht aufgeklärt werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Diaziridinyl-acrylnitrile **3b** und **3c** zeigen nur ein Singulett bei δ = 2.62 bzw. 2.59 ppm, das den 8 Methylenprotonen der beiden Aziridinringe entspricht, während in den entsprechenden Sulfonylverbindungen **3d** und **3e** zwei getrennte Singulets bei δ = 2.64 (2.63) und 2.52 (2.51) ppm auftreten.

Ersetzt man die Keten-S,S-acetale 1 durch die -S,N-acetale 4, so reagieren diese nach dem gleichen Prinzip mit Aziridin.



Die von Whitlock und Smith<sup>7</sup> beschriebene Umwandlung von N-Vinylaziridinen zu  $\Delta^1$ -Pyrrolinen wird nicht beobachtet. Dies geht eindeutig aus einem

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO	CH <sub>3</sub>
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
e	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

In Analogie zu Umsetzungen mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen<sup>1</sup> erfolgt die Substitution der Methylthiogruppe in 4 deutlich langsamer als bei den S,S-Acetalen 1. Als Lösungsmittel eignet sich vorteilhaft ebenfalls absoluter Ether, wobei die N,N-Acetale 5a-e sehr rein und in Ausbeuten zwischen 75 und 93% anfallen. Unter den angewandten milden Reaktionsbedingungen wird auch hier der gespannte Dreiring nicht zerstört.

Die Isomerisierung von Aziridinderivaten stellt ein präparativ brauchbares Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen dar.<sup>5</sup> Alle bisher bekannten Umlagerungen verlaufen unter Ringöffnung, wobei vor allem die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gespalten wird. Nur in wenigen Fällen öffnet sich der Ring zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Allgemein erfolgen derartige Reaktionen beim Erhitzen, bei der Einwirkung von Nucleophilen oder in Gegenwart von Säuren.<sup>6</sup>

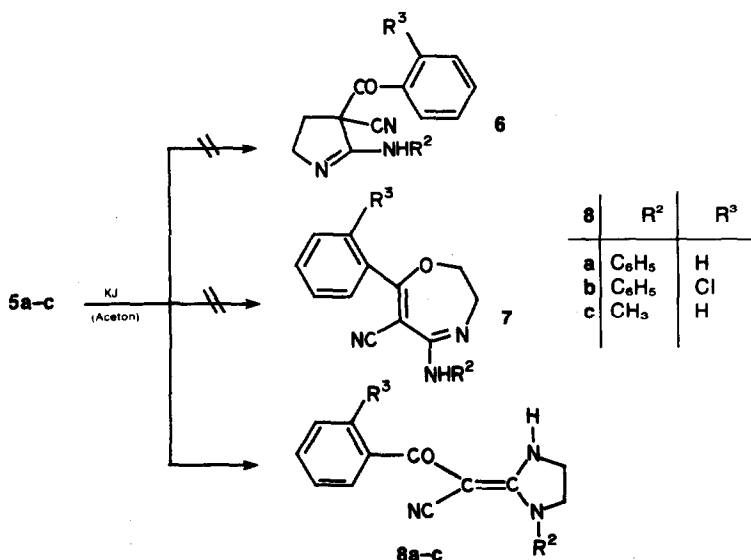
Die 3-Amino-3-(1-aziridinyl)-acrylnitrile 5a-c lassen sich in acetonischer Lösung in Gegenwart von Iodid-Ionen zu den Imidazolidinen 8a-c isomerisieren, während das 3-(1-Aziridinyl)-3-methylthioacrylnitril 2a unter ähnlichen Bedingungen nur zu verharzten, nicht-kristallisierenden Produkten führt.

Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der von uns synthetisierten Verbindungen 8 und in der Literatur beschriebenen  $\Delta^1$ -Pyrrolinen hervor.<sup>8</sup> Weiterhin fehlen in den IR-Spektren Hinweise auf C=N-Valenzschwingungen.<sup>9</sup>

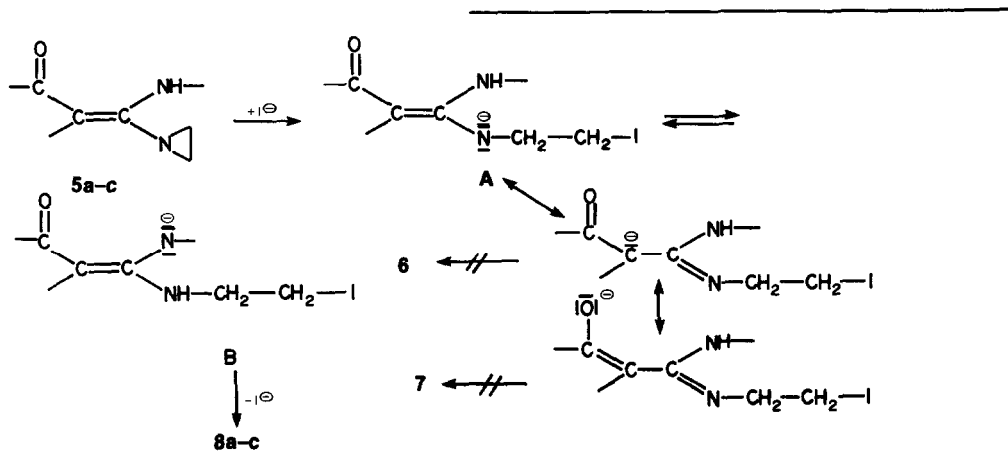
Die ebenfalls zu diskutierende Bildung der 2,3-Dihydro-1,4-oxazepine 7 kann aufgrund des Vorhandenseins der Ketocarbonylbande in den IR-Spektren von 8a-c ausgeschlossen werden ( $\nu_{\text{CO}} = 1605\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ ).

Die durch Iodid-Ionen katalysierte Isomerisierung der N-Vinylaziridine 5 ist nicht überraschend, da diese als Vinylloge der 1-Acylaziridine zu betrachten sind. Während jedoch 1-Acyl-aziridine unter den angewandten Reaktionsbedingungen Oxazoline ergeben,<sup>10</sup> veranschaulicht das folgende Schema die nach einem 2-Stufen-Mechanismus ablaufende Isomerisierung von 5a-c zu 8a-c und zeigt ebenfalls in Betracht zu ziehende Alternativen bei der Cyclisierung auf. Die Imidazolidin-Bildung wird im ersten Schritt mit einem Angriff des nucleophilen Katalysators an einer der beiden Methylengruppen des Aziridin-Ringes eingeleitet. Mit Iodid-Ionen entsteht so ein 2-Iodethylamin-Anion A, das zu B tautomerisieren kann. Der zweite Schritt ist schliesslich die Cyclisierung durch intramolekulare N-Alkylierung, wobei das Iodid-Ion freigesetzt wird.

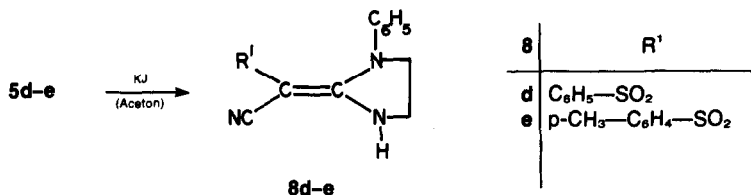
Eine ähnliche Isomerisierung wurde von Heine, Ken-



ton und Johnson<sup>11</sup> sowie von Najer und Mitarb.<sup>12</sup> bei Aziridin-1-carboxaniliden beobachtet.



Aus den Sulfonylverbindungen **5d-e** sind auf analogem Wege die Imidazolidine **8d-e** erhältlich. Bei Kontrolluntersuchungen ohne Kaliumiodid veränderten sich die N-Vinylaziridine **5** nicht.

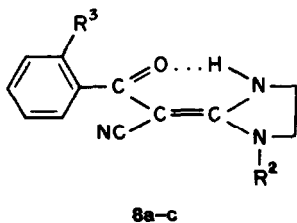


Einen Vergleich der charakteristischen <sup>1</sup>H-NMR- und UV-Daten der 3-Amino-3-(1-aziridinyl)-acrylnitrile **5a-e** und der isomeren Imidazolidine **8a-e** zeigen die Tabellen 1 und 2.

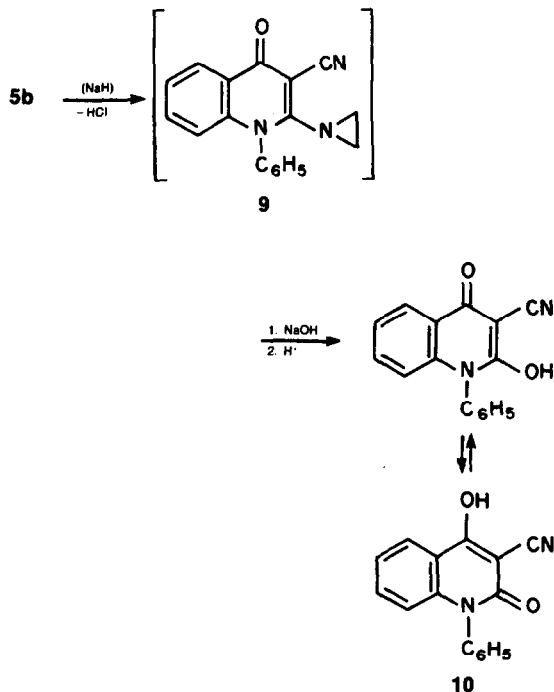
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Imidazolidine **8** erscheinen Multipletts bei  $\delta \sim 4$  ppm (nur **8c** verfügt über ein Singulett bei  $\delta = 3.51$  ppm), die den Ringmethylprotonen zugeordnet werden. Ausserdem ist die Verschiebung der Methylenprotonen zu tieferem Feld ein Indiz für die Spaltung des Aziridinringes und die Umwandlung zu den Imidazolidinen.

Die UV-Spektren der Verbindungen **5** und **8** zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede. So ist beispielsweise der Chromophor von **5a** ( $\lambda_{max} = 324$  nm) in **8a** nicht mehr vorhanden ( $\lambda_{max} = 299$  nm).

Weiterhin weisen die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren von **8a-c**—sie zeigen ein breites Signal im Bereich um 10 ppm und eine zu tieferen Wellenzahlen verschobene Carbonylbande—auf intramolekulare N-H...O-Wasserstoffbrücken hin.



Die *o*-Chlorbenzoyl-Verbindung **5b** kann in bekannter Weise Folgereaktionen unterworfen werden, insbesondere der Abspaltung von Chlorwasserstoff.<sup>13</sup>



Bei der Behandlung mit überschüssigem Natriumhydrid in Dimethylformamid lässt sich das 2-(1-Aziridinyl)-3-cyan-1-phenyl-4(1H)-chinolon **9** nicht isolieren. Neben unverändertem Ausgangsprodukt **5b** wurde nach Ansäuern in 23 proz. Ausbeute das 3-Cyan

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 3-Amino-3-(1-aziridinyl)acrylnitrile 5 und der Imidazolidine 8

$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  ( $34^\circ$ ):  $\delta$ -Werte [ppm] (TMS als interner Standard)

Nr.	$-\text{N}-\frac{\text{CH}_2}{\text{CH}_2}$	H aromat.	NH	sonstige	Nr.	$-(\text{CH}_2)_2^-$	H aromat.	NH	sonstige
5a	2.36 (s, 4H)	7.35 (m, 8H) 7.92 (m, 2H)	13.74 (s, breit)	-	8e	3.88 (m, 4H)	7.42 (m, 8H) 7.70 (m, 2H)	10.52 (s, breit)	-
5b	2.40 (s, 4H)	7.36 (m, 9H)	13.32 (s, breit)	-	8b	3.91 (m, 4H)	7.32 (m, 9H)	10.24 (s, breit)	-
5c	2.57 (s, 4H)	7.41 (m, 3H) 7.75 (m, 2H)	11.75 (s, breit)	3.09 (d, 3H, $\text{NHCH}_3$ ) $J = 5 \text{ Hz}$	8c	3.51 (s, 4H)	7.37 (m, 3H) 7.68 (m, 2H)	10.00 (s, breit)	3.26 (s, 3H, $\text{NHCH}_3$ )
5c	2.32 (s, 4H)	7.22-7.50 (m, 8H) 7.87 (m, 2H)	9.92 (s, breit)	-	8d <sup>x</sup>	4.11 (m, 4H)	7.43-8.23 (m, 10H)	8.46 (s, breit)	-
5e	2.32 (s, 4H)	7.32 (m, 7H) 7.86 (m, 2H)	9.95 (s, breit)	2.44 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	8e <sup>x</sup>	4.10 (m, 4H)	7.42-7.74 (m, 7H)	8.39 (s, breit)	2.71 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )

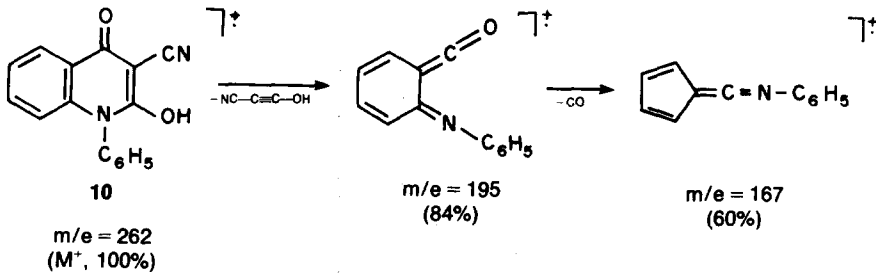
x) in  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $34^\circ$ 

Tabelle 2. UV-Daten der 3-Amino-3-(1-aziridinyl)acrylnitrile 5 und der Imidazolidine 8

Nr.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [nm]	(lg $\epsilon$ )	Nr.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [nm]	(lg $\epsilon$ )
5a	243 (4.25);	324 (4.40)	8a	225 s (4.28);	299 (4.31)
5b		317 (4.39)	8b		291 (4.27)
5c	229 (3.90);	308 (3.96)	8c	228 (4.19);	293 (4.17)
5d	247 (4.04);	296 (4.34)	8d		273 (4.05)
5e	223 (3.57);	298 (3.76)	8e	221 (4.51);	272 (4.28)
	247 (3.36);				

- 2 - hydroxy - 1 - phenyl - 4(1H) - chinolon **10** erhalten. Offensichtlich wird die Aziridinylgruppe in **9** unter dem Einfluss der wässrigen alkalischen Lösung sehr leicht substituiert, wobei zunächst das Natriumsalz von **10** entsteht. Makarova und Berlin<sup>14</sup> gelang es, unter ähnlich milden Bedingungen (Raumtemperatur, 1 n Natronlauge) 2,5-Diaziridinylbenzochinone in die 2,5 - Dihydroxy -

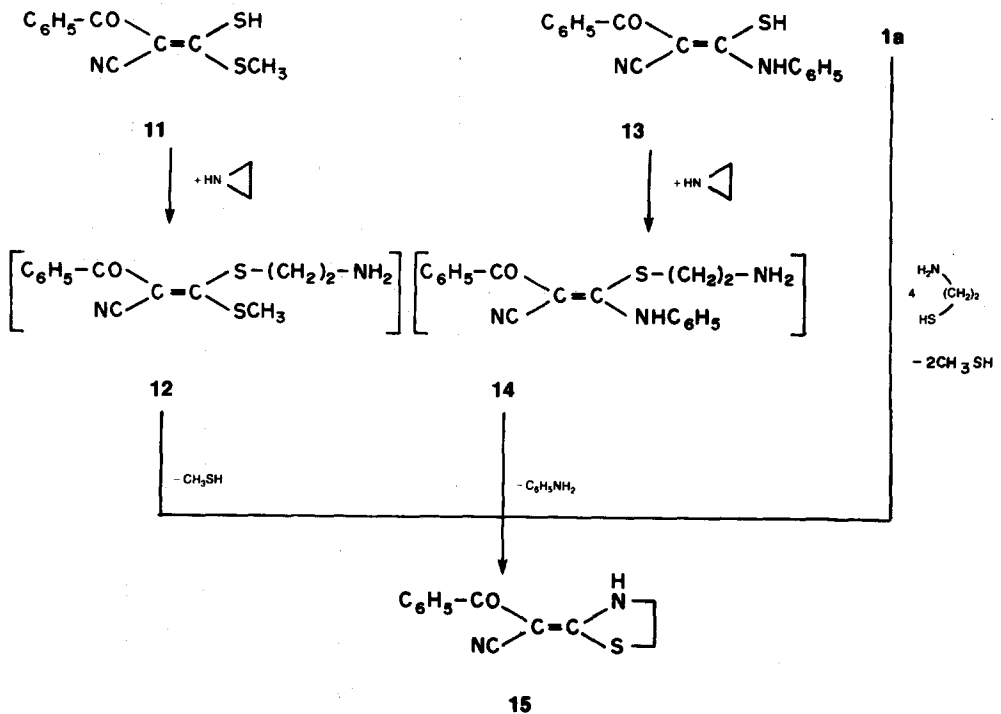
gezogen werden. Das Massenspektrum ist durch ein intensives Molekülion gekennzeichnet. Der dominierende Fragmentierungsweg ist die zum Peak  $m/e = 195$  führende Retro - Diels - Alder - Reaktion (RDA) unter Abspaltung von  $\text{NC-C}\equiv\text{C-OH}$  aus dem Molekülion, gefolgt von einer CO-Eliminierung ( $\text{M} \rightarrow [\text{M}-67] \rightarrow [\text{M}-95]$ ).



Verbindungen zu überführen.

Die Struktur **10** wird durch spektroskopische Befunde gestützt. Das IR-Spektrum zeigt, in KBr aufgenommen,

Völlig anders als die Keten-S,S-acetale **1** und die Keten-S,N-acetale **4** verhalten sich dagegen die Mercapto-ethylene **11** bzw. **13** gegenüber Aziridin:



als typisches Merkmal eine intensive Ketocarbonylbande bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , während die CN- und OH-Banden bei  $2240$  bzw. in einem Gebiet zwischen  $2400$  und  $3100 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt eine Entschirmung des 5-H-Protons infolge der benachbarten Carbonylgruppe auf, so dass das Signal bei tieferem Feld erscheint ( $\delta = 8.38 \text{ ppm}$ ). Durch die Korrelation mit dem N-Phenylring wird dagegen das 8-H-Proton zu höherem Feld ( $\delta = 6.77 \text{ ppm}$ ) verschoben. Das OH-Proton liegt als breites Signal grösstenteils unter den Aromatenprotonen ( $\delta \sim 7.30 \text{ ppm}$ ). Zusatz von etwas  $\text{CF}_3\text{-COOD}$  führt zum Verschwinden des Signals.

Während das Vorliegen der Diketoform ausgeschlossen werden kann, da jeder Hinweis auf ein 3-H-Proton fehlt, muss die tautomere 4-Hydroxyform in Betracht

Dieses addiert sich bekanntlich an Mercaptane unter Aufspaltung des Dreirings, und man erhält  $\beta$ -Aminoethylsulfide.<sup>15</sup> In gleicher Weise lässt sich die Bildungsweise des Thiazolidins **15** durch nucleophile Addition der Mercapto-Gruppe in **13** an das Aziridin unter Ringöffnung zu **14** erklären, das sich durch intramolekulare Anilinabspaltung stabilisiert. Analog dazu verläuft die von uns bereits beschriebene Umsetzung von **11**.<sup>14</sup>

In einer Alternativsynthese war **15** durch Reaktion von **1a** mit Cysteamin zugänglich.

**EXPERIMENTELLES**

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit einem Gerät HA-100 der Firma

Tabelle 3. 3-Amino-3-(1-aziridinyl)-acrylnitrile 5a-e

Nr.	F. [°C]	Ausb. %	IR (KBr)		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef.			MS: m/e (rel. Intensität in %)
			ν(NH)	ν(CN)		ν(CO)	C	H	
5a	160-162	87	2220	1620	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (289,3)	74.73	5.22	14.52	289 (M <sup>+</sup> , 82); 261 (10); 247 (59); 246(77); 212(18); 184(34); 169(23); 156(15); 142(39); 130(10); 118(23); 105(100); 93(82)
5b	177-178	87	2210	1600	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O (323.8)	66.77	4.36	12.98	323 (M <sup>+</sup> , 45); 288(37); 281(31); 280(29); 212(5); 184(12); 139(100); 111(33); 93(19)
5c	137-139	75	2200	1610	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (227.3)	68.70	5.76	18.49	227 (M <sup>+</sup> , 100); 212(16); 199(14); 198(16); 185(62); 184(60); 170(60); 150(29); 122(33); 105(93); 93(34)
5d	162-164	80	3260	2200	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (325.4)	62.75	4.65	12.91	325 (M <sup>+</sup> , 28); 282(6); 260(3); 218(6); 184(100); 183(84); 167(16); 157(22); 142(84); 141(50); 116(19); 106(9); 93(16)
5e	169-171	93	3265	2200	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (339.4)	63.70	5.05	12.38	339 (M <sup>+</sup> , 78); 296(4); 278(86); 246(100); 233(60); 212(41); 195(77); 184(100); 170(66); 155(93); 142(46); 139(71); 119(75); 91(81)

Tabelle 4. Imidazolidine 8a-e

Nr.	F. [°C]	Ausb. %	IR (Kbr) ν(NH) ν(CN)	IR (Kbr) [cm <sup>-1</sup> ] ν(CO)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef. C H N	MC: n/e (rel. Intensität in %)
<u>8a</u>	243-244	82	3270 2200	1605	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (289.3)	74.73 5.22 14.52 74.74 5.31 14.39	289(M <sup>+</sup> , 100); 288(89); 272(17); 260(28); 212(72); 184(83); 156 (50); 142(17); 130(22); 120(50); 106(94); 105(83); 91(61)
<u>8b</u>	238-241	85	3250	1605	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O (323.8)	66.77 4.36 12.98 66.88 4.40 12.86	223(M <sup>+</sup> , 100); 295(19); 288(58); 260(23); 212(72); 184(84); 157 (25); 139(54); 120(40); 111(30); 106(84); 91(47).
<u>8c</u>	153-154	76	3300 3160 3060	1615	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (227.3)	68.70 5.76 18.49 68.91 5.94 18.55	227(M <sup>+</sup> , 100); 226(100); 212(66); 198(74); 185(46); 183(50); 171 (57); 156(61); 150(100); 125(81); 122(69); 105(100).
<u>8d</u>	173-174	80	3395 2190	-	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (325.4)	62.75 4.65 12.91 62.94 4.70 12.88	325(M <sup>+</sup> , 62); 261(17); 260(17); 184(100); 183(83); 167(12); 157 (45); 142(30); 141(12); 130(17); 116(14); 106(15); 91(15).
<u>8e</u>	204-206	83	3420 2190	-	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (339.4)	63.70 5.05 12.38 64.11 5.06 12.26	339(M <sup>+</sup> , 67); 278(17); 274(27); 246(48); 237(20); 225(18); 194 (78); 184(100); 170(75); 157(88); 185(83); 142(62); 135(52); 119 (90); 106(80); 91(92).

Varian. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard. Für die IR-Spektren stand das Spektraephotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena und für die UV-Spektren das Beckman-DK-2A-Spektrometer zur Verfügung. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MAT 40 erhalten.

### 2 - Benzoyl - 3 - (1 - aziridinyl) - 3 - methylthio - acrylnitril (2a)

2.5 g (0.01 mol) 2 - Benzoyl - 3.3 - bis - (methylthio) - acrylnitril 1a werden in 150 ml *abs.* Ether gelöst, mit 2.15 g (0.05 mol) Aziridin versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Der sich unmittelbar nach Zusammengabe der Reaktionskomponenten bildende Niederschlag wird nach 5–10 min. abgesaugt und umkristallisiert. F. 129–131°C (Ethanol). Ausb. 86%.  $C_{13}H_{12}N_2OS$  (244.3) Ber. C, 63.91; H, 4.95; N, 11.46; Gef. C, 63.86; H, 4.99; N, 11.77%. IR (KBr): 2205 (CN); 1635  $cm^{-1}$  (CO). UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  251.5 nm ( $lg \epsilon = 3.63$ ); 335 (3.80).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.51$  (s, 3H,  $SCH_3$ ); 2.74 (s, 4H,  $(CH_2)_2$ ); 7.44 (m, 3H, arom.); 7.84 ppm (m, 2H, arom.). MS:  $m/e = 244$  ( $M^+$ , 87%); 229 (81); 215 (30); 204 (26); 197 (15); 170 (36); 167 (28); 153 (11); 141 (21); 139 (9); 105 (100); 91 (23).

### 2 - [Furoyl - (2)] - 3 - (1 - aziridinyl) - 3 - methylthio - acrylnitril (2b)

Analog der Vorschrift für 2a unter Verwendung von 2.4 g (0.01 mol) 2 - [Furoyl - (2)] - 3.3 - bis - (methylthio) - acrylnitril 1b. F. 134–136°C (Ethanol/A-Kohle). Ausb. 94%  $C_{11}H_{10}N_2O_2S$  (234.3) Ber. C, 56.39; H, 4.30; N, 11.95; Gef. C, 56.42; H, 4.31; N, 11.89%. IR (KBr): 2200 (CN); 1615  $cm^{-1}$  (CO). UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  221 nm ( $lg \epsilon = 3.90$ ); 268 (4.02); 351 (4.33).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.54$  (s, 3H,  $SCH_3$ ); 2.80 [s, 4H,  $(CH_2)_2$ ]; 6.52 (dd, 1H, Furan); 7.56 ppm (m, 2H, Furan). MS  $m/e = 234$  ( $M^+$ ).

### 3,3-Diaziridinyl-acrylnitrile 3b-e

0.005 mol des entsprechenden Keten-S,S-acetals 1 werden mit 80 ml *abs.* Ether und 1.1 g (0.025 mol) Aziridin versetzt. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und der entstandene Niederschlag abgesaugt.

### 3,3 - Diaziridinyl - 2 - [furoyl - (2)] - acrylnitril (3b)

F. 178–180°C (Ethanol/A-Kohle). Ausb. 48%.  $C_{12}H_{11}N_3O_2$  (229.2) Ber. C, 62.89; H, 4.84; N, 18.33; Gef. C, 62.94; H, 4.91; N, 17.99%. IR (KBr): 2205 (CN); 1630  $cm^{-1}$  (CO). UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  234 nm ( $lg \epsilon = 3.84$ ); 273 (3.39); 334 (4.17).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.62$  (s, 8H, Aziridinyl); 6.50 (dd, 1H, Furan); 7.49 (d, 1H, Furan); 7.58 ppm (d, 1H, Furan). MS:  $m/e = 229$  ( $M^+$ ).

### 3,3 - Diaziridinyl - 2 - [thenoyl - (2)] - acrylnitril (3c)

F. 138–140°C (Ethanol/A-Kohle). Ausb. 53%.  $C_{12}H_{11}N_3OS$  (245.3) Ber. C, 58.76; H, 4.52; N, 17.13; Gef. C, 58.83; H, 4.59; N, 17.00%. IR (KBr): 2205 (CN); 1605  $cm^{-1}$  (CO). UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  245 nm ( $lg \epsilon = 4.04$ ); 333 (4.28).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.59$  (s, 8H, Aziridinyl); 7.08 (dd, 1H, Thiophen); 7.56 (dd, 1H, Thiophen); 8.09 ppm (dd, 1H, Thiophen). MS:  $m/e = 245$  ( $M^+$ ).

### 3,3 - Diaziridinyl - 2 - phenylsulfonyl - acrylnitril (3d)

F. 126–129°C (Ethanol). Ausb. 78%.  $C_{13}H_{13}N_3O_2S$  (275.3) Ber. C, 56.72; H, 4.76; N, 15.26; Gef. C, 56.69; H, 4.78; N, 15.03%. IR (KBr): 2210  $cm^{-1}$  (CO). UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  219.5 nm ( $lg \epsilon = 4.26$ ); 288.5 (4.30).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.52$  [s, 4H,  $(CH_2)_2$ ]; 2.64 [s, 4H,  $(CH_2)_2$ ]; 7.54 (m, 3H, arom.); 7.94 ppm (m, 2H, arom.). MS:  $m/e = 275$  ( $M^+$ ).

### 3,3 - Diaziridinyl - 2 - (p - toluolsulfonyl) - acrylnitril (3e)

F. 140–142°C (Ethanol). Ausb. 83%.  $C_{14}H_{15}N_3O_2S$  (289.4) Ber. C, 58.11; H, 5.22; N, 14.52; Gef. C, 58.00; H, 5.31; N, 14.17%. IR (KBr): 2200  $cm^{-1}$  (CN); UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  223 nm ( $lg \epsilon = 4.03$ ); 290 (4.02).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 3H,  $CH_3$ ); 2.51 [s, 4H,  $(CH_2)_2$ ]; 2.63 [s, 4H,  $(CH_2)_2$ ]; 7.30 (m, 2H, arom.); 7.85 ppm (m, 2H, arom.). MS:  $m/e = 289$  ( $M^+$ ).

### 3 - Amino - 3 - (1 - aziridinyl) - acrylnitrile 5a-e (Tabelle 3)

0.01 mol des jeweiligen Keten-S,N-acetals 4 versetzt man nach Zugabe von 150 ml *abs.* Ether mit 2.15 g (0.05 mol) Aziridin. Es

wird 5 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

### Imidazolidine 8a-e (Tabelle 4)

0.01 mol des entsprechenden 3 - Amino - 3 - (1 - aziridinyl) - acrylnitrils 5 werden in 150 ml *abs.* Aceton gelöst. Man fügt 3.32 g (0.02 mol) Kaliumiodid hinzu und lässt 18 h intensiv rühren. Nach Entfernen des Acetons *i. Vac.* wird der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 100 ml Methylchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Man dampft *i. Vac.* zur Trockne ein und kristallisiert aus Ethanol um.

### 3 - Cyan - 2 - hydroxy - 1 - phenyl - 4(1H) - chinolon (10)

1.6 g (0.005 mol) 3 - Anilino - 3 - (1 - aziridinyl) - 2 - (o - chlorbenzoyl) - acrylnitril 5b werden in 30 ml *abs.* Dimethylformamid gelöst und 0.36 g (0.015 mol) Natriumhydrid zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre erhitzt man 3 h auf 100°C, lässt dann abkühlen und verdünnt mit 60 ml Wasser. Nach 2 h kann ein Feststoff abfiltriert werden, der sich als unverändertes Ausgangsprodukt (Ausb. 19%) erweist. Säuern des Filtrats mit verd. Salzsäure ergibt einen Niederschlag, der abgesaugt und umkristallisiert wird. F. 297–298°C (Aceton). Ausb. 23%.  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  (262.3) Ber. C, 73.27; H, 3.85; N, 10.68; Gef. C, 73.50; H, 3.90; N, 10.53%. IR (KBr): 3100–2400 (breit, OH); 2240 (CN); 1630  $cm^{-1}$  (CO). UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  226 nm ( $lg \epsilon = 4.21$ ); 287 s (3.49); 297 (3.55).  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 6.77$  (d, 1H, Proton 8-H); 7.11–7.89 (m, 8H, arom. und OH); 8.38 ppm (dd, 1H, Proton 5-H). MS:  $m/e = 262$  ( $M^+$ , 100%); 261 (96); 245 (9); 236 (42); 234 (22); 220 (31); 205 (31); 195 (84); 180 (11); 167 (60); 151 (7); 139 (11); 130 (11); 120 (42); 114 (9); 104 (16); 92 (20).

### 2 - (Benzoyl - cyan - methylen) - thiazolidin (15)

Methode A: 5.6 g (0.02 mol)  $\alpha$  - Benzoyl -  $\alpha$  - cyan - thioacetanilid 13 werden in 60 ml *abs.* Methanol suspendiert. Bei einer Temperatur zwischen 10 und 20°C tropft man unter Rühren ein Gemisch aus 1.72 g (0.04 mol) Aziridin und 5 ml *abs.* Methanol langsam zu. Dann wird 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt. F. 165–166°C (Methanol)<sup>1a</sup>. Ausb. 52%.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.32$  (t, 2H,  $CH_2$ ); 4.04 (t, 2H,  $CH_2$ ); 7.48 (m, 3H, arom.); 7.82 (m, 2H, arom.); 10.94 ppm (breit, s, 1H, NH).

Methode B: 2.5 g (0.01 mol) 2 - Benzoyl - 3.3 - bis - (methylthio) - acrylnitril in 30 ml *abs.* Methanol werden mit 1.14 g (0.01 mol) Cysteaminhydrochlorid und 2.2 ml (0.015 mol) Triethylamin versetzt. Das Gemisch wird 3 h unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen saugt man den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert um. Ausb. 61%.

## LITERATUR

- W.-D. Rudorf und M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **319**, 545 (1977); <sup>b</sup>M. Augustin, R. Schmidt und W.-D. Rudorf, *Z. Chem.* **17**, 289 (1977).
- A. Kumar, H. Ila, H. Junjappa und S. Mhatre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 592 (1976).
- Z. Rappoport und D. Ladkani, *Chemica Scripta* (Schweden), 124 (1974).
- H. W. Whitlock und G. L. Smith, *Tetrahedron Letters*, 1389 (1965); *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3600 (1967).
- H. W. Heine, Rearrangements of Aziridines In *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. 3, S. 145 ff. J. Wiley, New York (1971).
- O. C. Dermer und G. E. Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*. Academic Press, New York (1969).
- H. W. Whitlock, Jr. und G. L. Smith, *Tetrahedron Letters*, 1389 (1965); <sup>b</sup>G. L. Smith und H. W. Whitlock, Jr., *Ibid.* 2711 (1966); <sup>c</sup>H. W. Whitlock, Jr. und G. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3600 (1967).
- H. Rappoport und J. Bordner, *J. Org. Chem.* **29**, 2727 (1964).
- D. W. Fuhlhage und C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6249 (1958); <sup>a</sup>A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **24**, 1233 (1959).
- H. W. Heine, M. E. Fetter und E. M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2202 (1959).



<sup>11</sup>H. W. Heine, W. G. Kenyon und E. M. Johnson, *Ibid.* **83**, 2570 (1961).

<sup>12</sup>H. Najer, R. Guidicelli, J. Menin und C. Morel, *Compt. Rend.* **253**, 2369 (1961). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **323** (1963).

<sup>13</sup>W.-D. Rudolf, *Tetrahedron* **34**, 725 (1978).

<sup>14</sup>A. N. Makarova und J. A. Berlin, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 3037 (1964).

<sup>15</sup>H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 226 (1950).