

das Wasserstoffatom an N-1 am sauersten ist. Eine eindeutige Synthese des 3-Ribosids ist entworfen worden. Sie geht über ein an N-1 blockiertes Derivat [38] und bringt eine Ausbeute von 25 %, doch sind sechs statt zwei Stufen erforderlich.

4.3 Spongouraciloside

Zwei ungewöhnliche Nucleoside wurden aus *Cryptothia*-Schwämme isoliert. Es sind die 3- β -D-Arabinoside des Uracils und Thymins [39]. Aus unserer Diskussion der Stereochemie der Nucleosid-Synthese geht hervor, daß solche Verbindungen nicht aus Arabinosyl-halogenniden dargestellt werden können. Es gelang, Spongouracil (XXXIII) durch Hydrolyse von O,2'-Cyclouracil (XVIII, R = H, keine Acetylgruppe an C-5') zu gewinnen [40]. Ähnlich kann man Spongothymidin synthetisieren [41].

4.4 Markierte Verbindungen

Markierte Nucleoside werden fast immer nach Standardverfahren aus markierten Basen und/oder Zuckern hergestellt. Die Umwandlung von 5-Bromdesoxyuridin in Thymidin über eine Lithium-Verbindung mit Methyljodid ermöglicht die ausschließliche Markierung der Methylgruppe im Thymidin [33].

- [38] M. Prystas, J. Gut u. F. Sorm, Chem. and Ind. 947 (1961).
- [39] W. Bergmann u. D. F. Burke, J. org. Chemistry 20, 201 (1955).
- [40] D. M. Brown, Sir A. Todd u. S. Varadarajan, J. chem. Soc. (London) 2388 (1956).
- [41] J. J. Fox, N. Yung u. A. Bendich, J. Amer. chem. Soc. 79, 2775 (1957).

4.5 Analoga und andere Synthese-Verfahren

Es ist nicht die Absicht dieses Berichtes, die zahlreichen Synthesen analoger Verbindungen zu beschreiben, in denen Base und Zucker abgewandelt sind. Solche Synthesen wurden in den letzten Jahren vor allem von B. R. Baker und J. J. Fox und Mitarbeitern entwickelt. Analoge Verbindungen dieser Art sowie andere Syntheseverfahren (beispielsweise das von Shaw mit Glykosylaminen) findet man in anderen Zusammenfassungen beschrieben [42, 43].

Schramm [44, 45] gelang es, Purinbasen mit ungeschützten Zuckern unter Verwendung von Äthylpolymetaphosphat zu Nucleosiden zu kondensieren. Er erhielt beispielsweise 2'-Desoxyadenosin mit 30 % und Adenosin mit 25–37 % Ausbeute [46]. Pyrimidin-nucleoside bilden sich weniger glatt. Die Pyrimidin-glycosyl-Bindung ist stabiler und vielleicht daher auch schwieriger zu bilden [47]. Die Reaktion besticht durch ihre Einfachheit und offensichtliche Stereospezifität (nur die natürlichen β -Furanoside entstehen). Es bleibt zu untersuchen, wie flexibel sie ist. Die Tatsache, daß man aus 2-Desoxyribose nur 2'- β -Desoxyadenosin und nicht auch das α -Anomer erhält, läßt sich noch nicht erklären.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg
Eingegangen am 14. Mai 1962 [A 210]

- [42] J. J. Fox u. I. Wempen, Advances Carbohydrate Chem. 14, 283 (1959).
- [43] A. M. Michelson, Annu. Rev. Biochem. 30, 133 (1961).
- [44] G. Schramm, Kolloquium über Ribonucleinsäuren und Polyphosphate, Straßburg, Juli 1961.
- [45] G. Schramm, H. Grötsch u. W. Pollmann, Angew. Chem. 74, 53 (1962).
- [46] W. Pollmann, persönliche Mitteilung.
- [47] Die Beständigkeit von Nucleosiden gegen saure Hydrolyse wird in einer anderen Arbeit behandelt werden.

Umlagerungen von Aziridin-Derivaten

VON PROF. DR. H. W. HEINE [*]

BUCKNELL UNIVERSITY, LEWISBURG, PENNSYLVANIA (USA)

Derivate des Aziridins (Äthylenimins) werden durch Säuren, nucleophile Reagenzien oder bei der Pyrolyse isomerisiert. Alle bis heute bekannten Umlagerungen verlaufen unter Ringöffnung, wobei vor allem die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gespalten wird. In wenigen Fällen öffnet sich der Ring zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Die Umlagerungen sind präparativ brauchbare Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen (Oxazoline, Imidazoline und verwandter Substanzen, Imidazolidinone, Thiazoline, Pyrazoline, Triazoline). Auch N-ungesättigte Amide sowie Anile und Isocyanate lassen sich aus Aziridinen gewinnen.

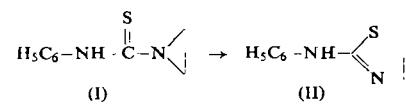
1. Durch Säure katalysierte Umlagerungen

Die erste durch Säure katalysierte Isomerisierung eines Aziridins beschrieben 1895 Gabriel und Stelzner [1]. Sie erhitzten Aziridin-1-thiocarboxanilid (I) mit konzen-

[*] Gastprofessor am Chemischen Institut der Universität Köln, 1961–1962.

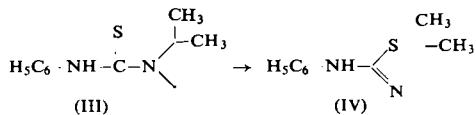
[1] S. Gabriel u. R. Stelzner, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2929 (1895).

trierter Salzsäure und erhielten 2-Anilino- Δ^2 -thiazolin (II). Spätere Untersuchungen zeigten, daß diese Isomerisierung mit 90 % Ausbeute verläuft [2].

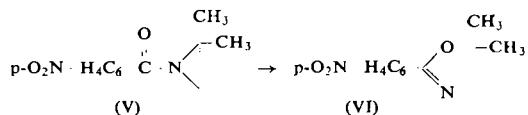


[2] A. S. Deutsch u. P. E. Fanta, J. org. Chemistry 21, 892 (1956).

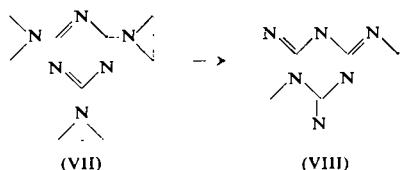
Die Reaktion wurde dann auf andere Verbindungen vom Typ I übertragen [3] sowie auf 1-(N-Cyclohexylthiocarbamyl)-aziridin [4] und 1-(N-Benzylthiocarbamyl)-aziridin [3]. Weiter ließ sich zeigen, daß auch verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Isomerisierung von 1-(N-m-Tolylthiocarbamyl)-aziridin und 1-(N-Cyclohexylthiocarbamyl)-aziridin katalysiert [3]. Behandlung des unsymmetrischen 1-(N-Phenylthiocarbamyl)-2,2-dimethylaziridins (III) mit heißer konzentrierter Salzsäure ergab mit 30 % Ausbeute 2-Anilino-5,5-dimethyl- Δ^2 -thiazolin (IV) neben etwas Phenylthioharnstoff und 2-Methylpropanal [2].



1-Aroylaziridine werden durch Aluminiumhalogenide in kochendem Heptan [5] oder bei Raumtemperatur durch konzentrierte Schwefelsäure [6] in 2-Aryl- Δ^2 -oxazoline umgewandelt. Löst man 1-p-Nitrobenzoyl-2,2-dimethylaziridin (V) in konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht 2-p-Nitrophenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -oxazolin (VI) mit 97 % Ausbeute [6]. Ähnlich lagern sich 1-p-Nitrobenzoyl-2-methyl- und -2-äthylaziridin unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure in 2-p-Nitrobenzoyl-5-alkyl- Δ^2 -oxazoline um [7].



Eine Untersuchung der Reaktion von 2.4.6-Tris-(1-aziridinyl)-s-triazin (VII) und 2.4-Diamino-6-(1-aziridinyl)-s-triazin mit Triäthylamin-hydrochlorid in kochendem Acetonitril ergab, daß sich 2.3.6.7.10.11 - Hexa-hydro-trisimidazo[1.2-a;1'.2'-c;1''.2''-e]-s-triazin (VIII) bzw. 5.7-Diamino-2.3-dihydroimidazo[1.2-a]-s-triazin bilden [8].



In zwei Fällen ist über die Isomerisierung substituierter 1-Carbamylaziridine unter der Einwirkung saurer Katalysatoren berichtet worden: Erhitzt man 1-Carbamyl-2,3-diäthoxycarbonyl-aziridin (IX) mit verdünnter Salzsäure, so lagert es sich in das 4,5-Diäthoxycarbonyl-imidazolidin-2-on (X) um [9]. Dagegen wird Aziridin-1-

[3] M. Tisler, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291, 457 (1958).

[4] Y. Iwakura and A. Nabeya, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 77, 773 (1956); Bull. Tokyo Inst. Technol. 42, 69 (1961).

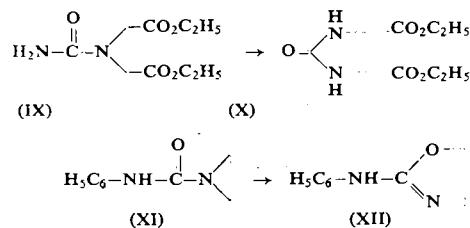
[5] H. W. Heine u. Z. Proctor, J. org. Chemistry 23, 1554 (1958).
 [6] H. W. Heine, M. E. Fetter u. E. M. Nicholson, J. Amer. chem. Soc. 81, 2202 (1959).

[7] H. W. Heine u. E. M. Johnson, unveröffentlicht.

[8] F. C. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. 77, 5922 (1955).

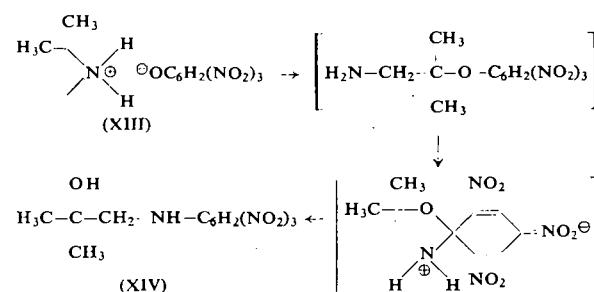
[9] T. Curtius u. W. Dörr, J. prakt. Chem. 125, 425 (1930).

carboxanilid (XI) durch Pikrinsäure in kochendem Äthylacetat in das Pikrat des 2-Anilino- Δ^2 -oxazolins (XII) umgewandelt [4].

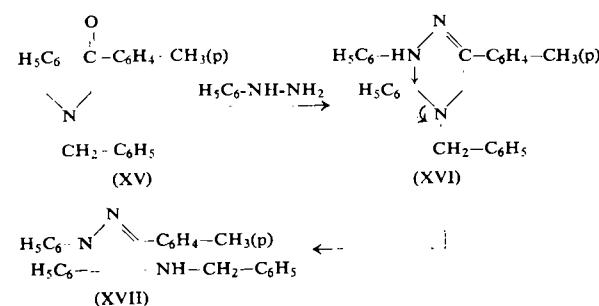


Die bis hierher beschriebenen, durch Säure katalysierten Isomerisierungen, vor allem diejenigen, die sich in Schwefelsäure vollziehen, lassen sich in ein System bringen, wenn man folgenden Reaktionsverlauf annimmt: Einer Protonierung des Aziridinyl-Stickstoffs folgt die Ringöffnung unter Bildung eines Carbonium-Ions, aus dem unter Ringschluß das fünfgliedrige heterocyclische System entsteht. Bei der Umlagerung der Verbindung V soll die Ringöffnung zum tertiären Carbonium-Ion $[Ar-CO-NH-CH_2-C^{\oplus}(CH_3)_2]$ führen [6]. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf ist früher für die Isomerisierung der Verbindung III mit Salzsäure vorgeschlagen worden, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sich zunächst N-(2-Chlor-2-methylpropyl)-N'-phenylthioharnstoff bildet, aus dem dann durch Abspaltung eines Chlorid-Ions das tertiäre Carbonium-Jon entsteht.

Recht ungewöhnlich ist die Isomerisierung, die eintritt, wenn man das Pikrat des 2,2-Dimethylaziridins (XIII) in Acetonitril oder Nitromethan erhitzt: man erhält mit 40 % Ausbeute das Pikramid des 1-Amino-2-methylpropan-2-ols (XIV) [10]. Folgender Reaktionsverlauf ist angenommen worden:



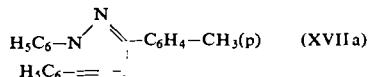
Die Umsetzung der (vermutlichen) trans-Form des 1-Benzyl-2-phenyl-3-p-tolylaziridins (**XV**) mit Phenylhydrazin in Eisessig zum 1,5-Diphenyl-3-p-tolyl-4-benzylamino- Δ^2 -pyrazolin (**XVII**) kann als eine durch



[10] L. B. Clapp, E. A. Rick, W. B. Moniz u. V. B. Schatz, J. Amer. chem. Soc. 77, 5116 (1955).

Säure katalysierte Isomerisierung des (nicht isolierten) Phenylhydrazons (XVI) aufgefaßt werden [11a,b].

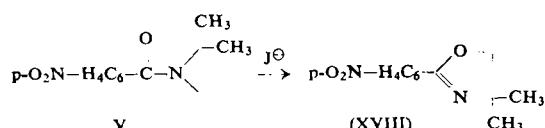
Die cis-Form der Verbindung XV sowie die (vermutlichen) cis-Formen des 1-Benzyl-2-phenyl- und des -2-p-tolyl-3-benzoylaziridins reagieren unter ähnlichen Bedingungen zu den entsprechenden Pyrazolen. Wahrscheinlich bilden sich die Pyrazole aus Pyrazolinen vom Typ XVII durch trans-Eliminierung des Wasserstoffatoms an C-5 und der Benzylaminogruppe an C-4. Formel XVIIa zeigt das Pyrazol, das aus der cis-Form der Verbindung XV entsteht.



2. Durch nucleophile Verbindungen katalysierte Umlagerungen

Die Isomerisierung von Aziridinen durch nucleophile Reagentien, z. B. durch Jodid- oder Thiocyanat-Ionen, wurde erstmals 1959 beobachtet. Beide Ionen katalysieren die Umlagerung von 1-Aroylaziridinen, 1-(N-Arylbenzimidoyl)-aziridinen und ähnlichen Verbindungen, Aziridin-1-carboxaniliden, Aziridin-1-thiocarboxaniliden und 1-Arylazo-aziridinen. Jodid-Ionen dimerisieren auch einige Aziridine, die am Ringstickstoff elektronenanziehende Substituenten tragen. Die Umsetzung von Aziridinen mit primären oder sekundären Aminen führt gewöhnlich zu Additionsprodukten und nicht zu umgelagerten Verbindungen.

1-Aroylaziridine werden in Aceton durch Natriumjodid oder Kaliumthiocyanat glatt in 2-Aryl- Δ^2 -oxazoline umgewandelt [6,12]. Die Reaktion bringt bei allen bisher untersuchten Verbindungen, z.B. beim 1-p-Nitrobenzoyl-, 1-p-Chlorbenzoyl-, 1-p-Äthoxybenzoyl- und beim 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-aziridin, hohe Ausbeuten. 1-Aroyl-2-alkylaziridine, wie das 1-p-Nitrobenzoyl-2-methyl-, das -2-äthyl- und das -2,2-dimethylaziridin (V), bilden ausschließlich die entsprechenden 2-p-Nitrobenzoyl-4-alkyl- Δ^2 -oxazoline (z. B. XVIII), wenn man sie in Aceton mit Jodid-Ionen behandelt [6,12]. Im Gegensatz dazu öffnet sich bei der durch Säure katalysierten Isomerisierung des Aziridinderivates V der Ring zwischen dem Stickstoffatom und dem am stärksten alkylierten C-Atom, so daß als einziges Produkt das 2-p-Nitrophenyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -oxazolin (VI) entsteht.



In Acetonitril wird auch 1-p-Nitrobenzoyl-aziridin durch Jodid-Ionen umgelagert. Dagegen entsteht unter der Einwirkung von Jodid- oder Methylat-Ionen in Methanol p-Nitro-

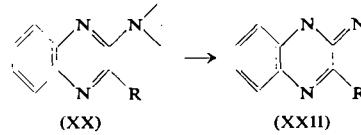
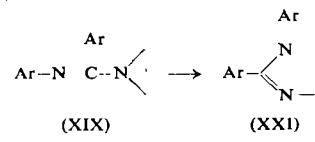
[11a] N. H. Cromwell, N. G. Barker, R. A. Wankel, P. J. Vanderhorst, F. W. Olson u. J. H. Anglin, jr., J. Amer. chem. Soc. 73, 1044 (1951).

[11b] N. H. Cromwell u. H. Hoeksema, J. Amer. chem. Soc. 71, 716 (1949).

[12] H. W. Heine, W. G. Kenyon u. E. M. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 83, 2570 (1961).

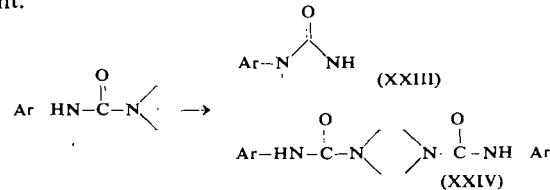
benzoësäure-methylester. Interessanterweise können andere Amide, wie p-Nitroacetanilid, p-Nitrobenzamid, N-p-Nitrobenzoylpiperidin oder N,N-Dimethyl-p-nitrobenzamid, mehrere Stunden mit Methanol und Jodid-Ionen gekocht werden, ohne daß Methanolysen eintritt.

1-(N-Arylbenzimidoyl)-aziridine (XIX) sowie die mit ihnen verwandten 2-(1-Aziridinyl)-chinoxaline (XX) und das 2,4,6-Tris-(1-aziridinyl)-s-triazin (VII) werden durch Jodid- oder Thiocyanat-Ionen glatt in 1,2-Diaryl- Δ^2 -imidazoline (XXI) [13], in 1,2-Dihydroimidazo-[1,2-a]chinoxaline (XXII) [14], bzw. in 2,3,6,7,10,11-Hexahydro-trisimidazo[1,2-a; 1',2'-c; 1'',2''-e]-s-triazin (VIII) [12] umgewandelt.

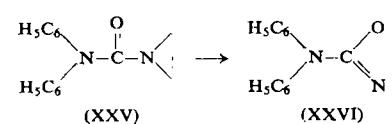


In jedem dieser Fälle wird aus dem Aziridinyl-Rest unter der Einwirkung der nucleophilen Substanz ein Alkylierungsmittel, das ein benachbartes Stickstoffatom angreift. Es scheint, daß diese Reaktion allgemein zur Synthese heterocyclischer Verbindungen dienen kann.

Aus Aziridin-1-carboxanilid (XI) und Natriumjodid in Aceton entstehen mehrere Produkte [12]. Mit großen Mengen Natriumjodid und sehr wenig Aceton erhält man in 85-proz. Ausbeute 1-Phenyl-imidazolidin-2-on (XXIII). Eine kleinere Menge Natriumjodid in einem größeren Volumen Aceton liefert das Dimerisierungsprodukt N,N'-Bis-(phenylcarbamyl)-piperazin (XXIV) mit 22 % Ausbeute neben XXIII und etwas 2-Anilino- Δ^2 -oxazolin (XII). Bei Kontrollversuchen ohne Natriumjodid verändert sich das Aziridin-1-carboxanilid nicht.



Die Umwandlung von Aziridin-1-carboxaniliden in 1-Aryl-imidazolidin-2-one durch Jodid-Ionen in Aceton ist eine allgemeingültige Reaktion [15]. Im 1-(N,N-Diphenylaminocarbonyl)-aziridin (XXV) ist das H-Atom, das sich in den Aziridin-1-carboxaniliden am Stickstoff befindet, durch einen Phenylrest ersetzt. Die Verbindung isomerisiert unter ähnlichen Bedingungen zum 2-Diphenylamino- Δ^2 -oxazolin (XXVI) [12].

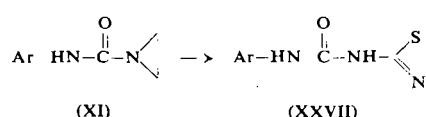


[13] H. W. Heine u. H. S. Bender, J. org. Chemistry 25, 461 (1960).

[14] H. W. Heine u. A. C. Brooker, J. org. Chemistry 27, 2943 (1962).

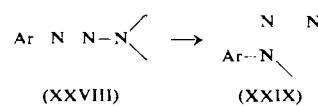
[15] H. Najer, R. Giudicelli, J. Menin u. C. Morel, C. R. hebdo Séances Acad. Sci. 253, 2369 (1961).

Behandelt man Aziridin-1-carboxanilide (XI) in Aceton mit Kaliumthiocyanat statt Natriumjodid, so bilden sich 2-(3-Arylureido)-2-thiazoline (XXVII) statt der Isomerisierungsprodukte vom Typ XXIII [15].



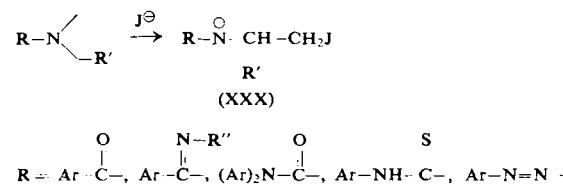
Im Gegensatz zu den Aziridin-1-carboxaniliden lagert sich Aziridin-1-thiocarboxanilid (I) beim Erhitzen mit Jodid-Ionen in Aceton in 2-Anilino- Δ^2 -thiazolin (II) um. Die Ausbeute beträgt 95 % [12]. Mit Natrium-äthylat in Äthanol oder mit Hydrazinhydrat in 96-proz. Äthanol sind die Ausbeuten nur 16 bzw. 8,4 % [3]. Auch 1-(Cyclohexylthiocarbamyl)- und 1-(2,5-Dimethylphenyl-carbamyl)-aziridin werden durch Natrium-äthylat in Äthanol in die entsprechenden Δ^2 -Thiazoline umgewandelt (10 bzw. 15 % Ausbeute) [3]. Möglicherweise werden diese Isomerisierungen gar nicht durch Äthylat-Ionen oder Hydrazin verursacht, denn aus 1-(Cyclohexylthiocarbamyl)-aziridin entsteht das 2-Cyclohexyl- Δ^2 -thiazolin auch dann mit 11 % Ausbeute, wenn man die Verbindung nur mit Äthanol erhitzt [4].

Die Isomerisierung von 1-Arylazo-aziridinen (XXVIII) zu 1-Aryl- Δ^2 -1,2,3-triazolinen (XXIX) gelingt durch Behandeln mit Natriumjodid in Aceton [16]. Diese Reaktion ist das erste allgemein anwendbare Verfahren zur Synthese monosubstituierter Δ^2 -1,2,3-Triazoline.



1-Arylazo-aziridine, die am Arylrest einen orthoständigen Substituenten tragen, z. B. 1-(2-Methyl-4-bromphenylazo)-aziridin oder 1-(2-Methyl-5-nitrophenylazo)-aziridin, explodieren kurz nach ihrer Isolierung. Andere 1-Arylazo-aziridine zersetzen sich heftig, wenn man sie mit Dämpfen von Brom- oder Chlorwasserstoff in Berührung bringt.

Für keinen der Mechanismen, die zur Deutung der nucleophil katalysierten Isomerisierung von Aziridinen vorgeschlagen wurden, gibt es experimentelle Beweise. Man kann annehmen, daß der erste Schritt in jedem Fall der Angriff des nucleophilen Katalysators an einem der C-Atome des Aziridin-Ringes ist. Mit Jodid-Ionen entstünde so ein 2-Jodäthylamin-Anion (XXX):

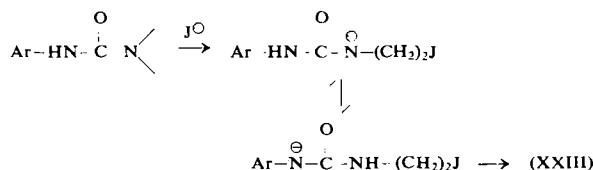


Diesem Schritt folgt - unter Freisetzung des nucleophilen Katalysators - eine intramolekulare O-, N- oder S-Alkylierung, bei der sich das Isomerisierungsprodukt

[16] H. W. Heine u. D. A. Tomalia, J. Amer. chem. Soc. 84, 993 (1962).

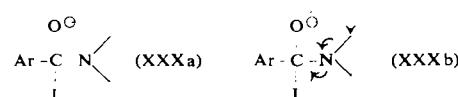
bildet. Mit 1-Aroyl-2-alkylaziridinen reagieren Jodid-Ionen ausschließlich am weniger stark substituierten Ringkohlenstoff, so daß N-(1-Alkyl-2-jodäthyl)-benzamid-Ionen entstehen.

Für die Isomerisierung der Aziridin-1-carboxanilide ist angenommen worden, daß der Ringöffnung zunächst eine Tautomerisierung folgt und dann erst das Jodid-Ion freigesetzt wird, so daß man ein Imidazolidinon statt eines Oxazolins erhält [12, 15]:



Fehlt jedoch das H-Atom am Stickstoff des Aziridin-1-carboxanilids, z. B. im 1-(Diphenylaminocarbonyl)-aziridin (XXV), so ist die Tautomerisierung unmöglich, und es entsteht ein Oxazolin.

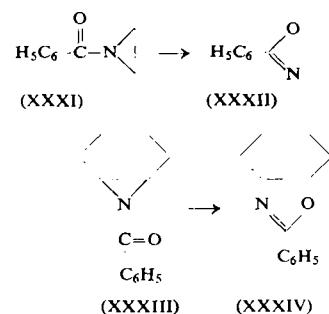
Anderer Mechanismen sind denkbar. Beispielsweise könnte sich ein Jodid-Ion bei den 1-Aroylaziridinen auch an die Carbonylgruppe addieren (XXXa) und das Oxazolin aus einer Umlagerung des Anlagerungsproduktes hervorgehen (XXXb).



Ähnliche Zwischenstufen sind bei den nucleophil katalysierten Umlagerungen anderer Aziridine möglich.

3. Thermische Umlagerungen

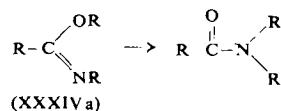
Gabriel und Stelzner berichteten als erste über die thermische Isomerisierung eines Aziridins. Sie fanden, daß man bei der Destillation von 1-Benzoylaziridin (XXXI) bei 240 °C und Atmosphärendruck 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin (XXXII) erhält [1]. Später wurde beobachtet, daß ein bei 125 °C und 12 Torr gewonnenes Destillat zu etwa 70 % aus 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin und zu etwa 30 % aus 1-Benzoylaziridin besteht [17]. Die Pyrolyse von N-Benzoyl-cis-cyclohexenimin (XXXIII) liefert (\pm)-trans-2-Phenyl-4,5-tetramethylen- Δ^2 -oxazolin (XXXIV) mit 20 % Ausbeute [18].



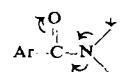
[17] A. A. Goldberg u. W. Kelley, J. chem. Soc. (London) 1919 (1948).

[18] F. Winternitz, M. Mousseron u. R. Dennilauler, Bull. Soc. chim. France 382 (1956).

Diese pyrolytischen Isomerisierungen sind der Pyrolyse von Imidoestern (XXXIVa) entgegengesetzt

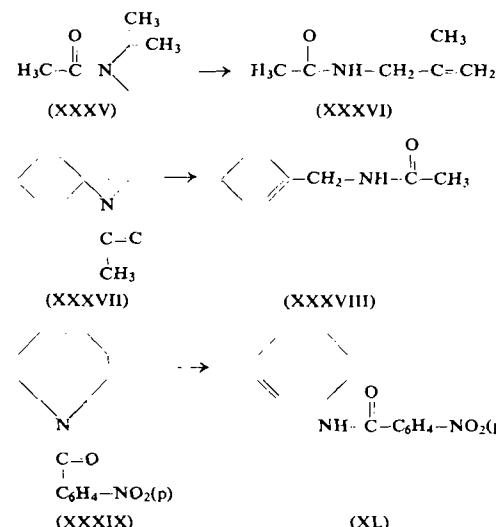


und verlaufen möglicherweise über einen cyclischen, viergliedrigen Übergangszustand:



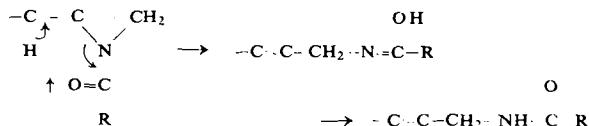
Ähnlich sind Aziridin-1-thiocarboxanilid (I) und N,N-Äthylenthioharnstoff durch Erhitzen in Dekalin in die entsprechenden Thiazolin-Derivate umgewandelt worden [4].

Fanta und Mitarbeiter haben die pyrolytische Isomerisierung substituierter 1-Acyl-2-alkylaziridine zu ungesättigten Amiden entdeckt und eingehend untersucht. So lagert sich 1-Acetyl-2,2-dimethylaziridin (XXXV) bei der Pyrolyse mit hoher Ausbeute in das N-(β -Methallyl)-acetamid (XXXVI) um [19], und aus 7-Acetyl-7-aza-spiro[5.2]octan (XXXVII) erhält man N-(1-Cyclohexenylmethyl)-acetamid (XXXVIII) [20]. Andere Beispiele sind die Bildung von N-(β -Methallyl)-p-nitrobenzamid aus 1-p-Nitrobenzoyl-2,2-dimethylaziridin (V) in kochendem Heptan [6] und von *cis*-N-(p-Nitrobenzoyl)-3-cyclooctenylamin (XL) aus N-(p-Nitrobenzoyl)-cyclooctenimin (XXXIX) in Toluol bei 170–180 °C [21].

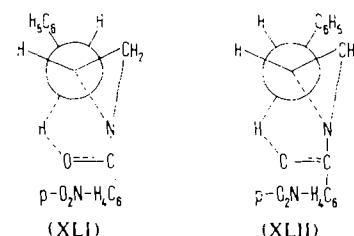


Die Umwandlung von 1-p-Nitrobenzoyl-2-benzylaziridin in N-(trans-Cinnamyl)-p-nitrobenzamid in kochendem Toluol zeigt die Stereospezifität dieser Isomerisierungen [22] und läßt vermuten, daß die pyrolytische Umlagerung der 1-Acyl-2-alkylaziridine unter intramolekularer, simultaner und stereospezifischer Wanderung eines Protons von der Alkylgruppe zum Sauerstoff des Acylrestes verläuft:

- [19] P. E. Fanta u. A. S. Deutsch, J. org. Chemistry 23, 72 (1958).
 - [20] P. B. Talukdar u. P. E. Fanta, J. org. Chemistry 24, 526 (1959).
 - [21] D. V. Kashelikar u. P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 82, 4927 (1960).
 - [22] D. V. Kashelikar u. P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 82, 4930 (1960).

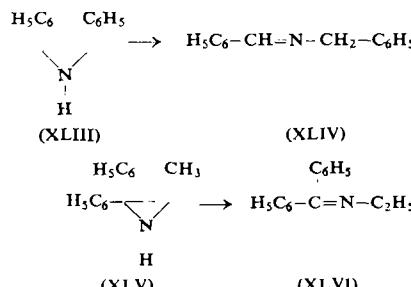


Daß sich bei der Isomerisierung des 1-p-Nitrobenzoyl-2-benzylaziridins die trans-Cinnamyl-Verbindung bildet, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Übergangszustand XLI gegenüber XLII durch die geringere sterische Wechselwirkung zwischen dem Phenylrest und der Methylengruppe des Aziridinringes begünstigt ist.

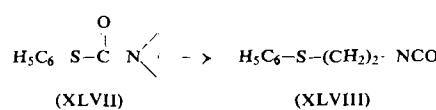


Aus 1-(*p*-Brombenzolsulfonyl)-2,2-dimethylaziridin entsteht in Toluol bei 150 °C N-(*β*-Methallyl)-*p*-brombenzolsulfonamid mit 15 % Ausbeute [23].

Die pyrolytischen Umlagerungen des 2,3-Diphenyl-aziridins (XLIII) zum N-Benzal-benzylamin (XLIV) [24a,b] und des 2,2-Diphenyl-3-methylaziridins (XLV) zum Äthylimino-benzophenon (XLVI) [25] bei 175 bis 205 °C verdienen Beachtung, da bei ihnen die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Aziridinringes gespalten wird und nicht – wie üblich – die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.



Kürzlich wurde beobachtet, daß sich 1-Phenylthiocarbamyl-aziridin (XLVII) in kochendem Toluol oder Xylo in das Isocyanat XI VIII umlagert [26].



Aussagen über den Verlauf dieser Reaktion sind noch nicht möglich.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg
Eingegangen am 14. Juni 1962 [A 228]

- [23] D. V. Kashelikar u. P. E. Fanta, J. org. Chemistry 26, 1841 (1961).
 [24a] G. H. Coleman u. G. P. Waugh, Proc. Iowa Acad. Sci. 40, 115 (1935).
 [24b] G. H. Coleman u. C. S. Nicholopoulos, Proc. Iowa Acad. Sci. 49, 286 (1942).
 [25] B. K. Campbell u. K. N. Campbell, J. org. Chemistry 9, 178 (1944).
 [26] H. W. Heine u. D. A. Tomalia, unveröffentlicht.