

Verb. Fp (°C)	NMR (τ) [a]						UV [b] λ _{max} (nm; ε)
	HA	HB	N-R'	-CO ₂ CH ₃	HC	HD	
(4b) 132	2.89 (1, br. D) 3.13 (1, br. D) J _{AB} = J _{A'B'} = 10.5 Hz	4.50 (1, D) 4.80 (1, D)	7.68 (3, S)	6.32 (3, S) 6.18 (3, S)	5.33 (1) 4.86 (1) J _{C/C'} = 17.0 Hz		
(5a) 116	6.65 (2, M)	7.30 (2, M)	2.26 (2, A ₂) 2.60 (2, B ₂) 7.50 (3, S)	6.20 (6 S)	5.25 (2) 5.85 (2) J _{C/C'} = 17.0 Hz J _{B/C'} = 7.5 Hz J _{B/C} = 5.5 Hz		322 (405) 272 (510) 262 (740) 254 (680)
(6b) 109	3.18 (2)	4.67 (2)	7.68 (3, S)	6.28 (6, S)		7.52 (1) 8.77 (1) J _{D/D'} = 4.0 Hz	248 (13700)
(8a) 140	6.70–7.10 (4, M)		2.29 (2, A ₂) 2.58 (2, B ₂) 7.51 (3, S)	6.23 (6, S)	5.16 (2) 5.60 (2) J _{C/C'} = 18.0 Hz J _{B/C} = 5.5 Hz J _{B/C'} = 8.0 Hz	7.77 (1) 6.20 (1) J _{D/D'} = 15.0 Hz	
(8b) 136	7.20–7.45 (2, M)	6.7–7.1 (2, M)	8.00 (3, S)	6.16 (6, S)	4.94 (2) 5.14 (2) J _{C/C'} = 18.0 Hz J _{B/C} = 6.0 Hz J _{B/C'} = 7.5 Hz	6.12 (1) 7.50 (1) J _{D/D'} = 15.0 Hz	323 (330)

[a] In CDCl₃. [b] In CH₃OH.

Die Strukturen der neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, UV-, IR- und NMR-Spektren (Tab.) festgelegt. Typisch für die 1-Pyrazoline sind die Kopplungskonstanten der Methylenprotonen und die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die *cis*-Anordnung der Pyrazolinringe bei (5a), (8a) und (8b) folgt aus ihren Kernresonanzspektren; für die Struktur von (5a) spricht zusätzlich die Photolyse zum Azatrishomobenzol^[6]. Die an dieser Verbindung durch Spektrensimulation^[7] bestimmte Kopplungskonstante J_{HAHB} von ca. 5 Hz macht die all-*cis*-Konfiguration der Pyrazolin- und Aziridinringe auch bei (5a) wahrscheinlich.

Eingegangen am 19. März 1970 [Z 184]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. D. Stusche und Dr. R. Kitzing
Lehrstuhl für organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Photochemische Umwandlungen, 36. Mitteilung. – 35. Mitteilung: H. Prinzbach, G. Philippsson u. U. Scheidegger, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

[3] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969); C. H. Bushweller et al., Tetrahedron Letters 1970, 453.

[4] H. Prinzbach, R. Kitzing u. R. Fuchs, Angew. Chem. 80, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 67 (1968).

[5] Es ist vorteilhaft, (2a) wegen seiner Dimerisierungstendenz in Gegenwart von CH₂N₂ zu entwickeln. Die Isomerisierung von (1a) ist bei 20 °C ausreichend rasch [4].

[6] H. Prinzbach u. D. Stusche, noch unveröffentlicht.

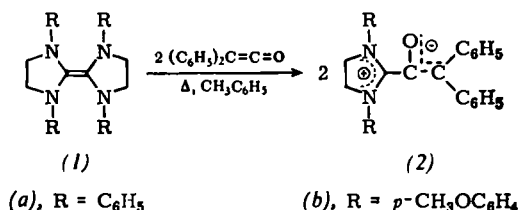
[7] Herrn Dipl.-Chem. H. H. Limbach danken wir für seine Mithilfe.

Stabile Dipole aus 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinylienen und Ketenen^[1] [**]

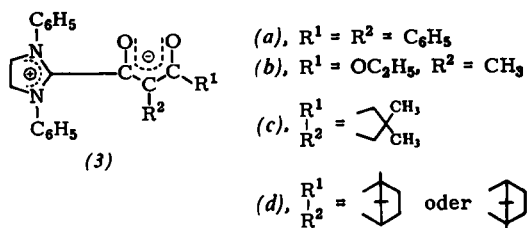
Von Manfred Regitz, Jürgen Hocker und Bernd Weber[*]

Die außergewöhnliche Reaktivität der elektronenreichen Olefine^[2] kommt auch in der Umsetzung der 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinyliene (1a) und (1b) mit Diphenyl-

keten zum Ausdruck, die unter Spaltung der Doppelbindung zu den stabilen Dipolen (2a) und (2b) führt. Sie zeichnen sich durch außerordentliche Bereitschaft zur (3+2)-Cycloaddition u.a. mit Phenylisothiocyanat und Dibenzoylacetylen aus.



Acylierte Ketene entstehen durch Wolff-Umlagerung aus 1,3-Dioxo-2-diazo-Verbindungen, dimerisieren aber sehr schnell. Führt man jedoch die Wolff-Umlagerung in Gegenwart von (1a) durch, so erhält man die von den monomeren Ketenen abgeleiteten Dipole (3a)–(3d). Sie geben als β-Diketonenolate eine rotbraune Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid; im Falle von (3a) wurde ein 1 : 1-Komplex isoliert (Fp = 210 °C).



Alle Dipole zeigen im IR-Spektrum aufgrund der Elektronendelokalisierung im anionischen Teil eine langwellige CO-Absorption; die CH₂-Protonen des kationischen Teiles treten im NMR-Spektrum gegenüber Imidazolidinen^[3] infolge veringertter Abschirmung bei tieferem Feld auf.

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	NMR in CDCl ₃ δCH ₂ (ppm)
(2a)	74	178	3.98
(2b)	80	181	3.98
(3a)	95	228–230	4.08
(3b)	60	208–210	4.36, 4.39
(3c)	37	205–208	4.38–4.44
(3d)	78	211	4.23–4.64

2,2-Diphenyl-1-(1,3-diphenyl-4,5-dihydro-2-imidazolio)vinylat (2a)

Unter Stickstoff werden 6.66 g (30 mmol) Phenyl-benzoyl-diazomethan in 90 ml wasserfreiem Toluol 30 min unter Rückfluß gehalten, nach Abkühlen mit 6.66 g (15 mmol) (1a) versetzt und erneut 20 min erhitzt. Aus der roten Lösung fällt (2a) bereits in der Hitze aus. Nach Abkühlen erhält man 9.3 g (74%) rotes (2a) (aus Chloroform/Äther).

Eingegangen am 23. März 1970 [Z 189]

[*] Doz. Dr. M. Regitz, Dr. J. Hocker und
Dipl.-Chem. B. Weber
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschütz, Tetrahedron Letters 1970, 753.

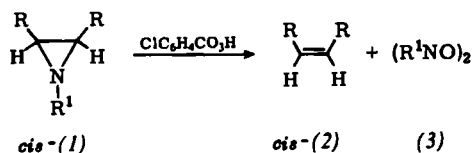
[2] Zusammenfassung: N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968); R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).

[3] Siehe hierzu M. Regitz u. J. Hocker, Synthesis, im Druck.


Stereospezifische Desaminierung einiger N-Alkylaziridine mit m-Chlorperbenzoesäure

Von Harold W. Heine, Jay D. Myers und
E. T. Peltzer III[*]

Beim 24-stündigen Behandeln von *cis*-1-Benzoyl- [*cis*-(1a)] oder *cis*-1-Cyclohexyl-2,3-dibenzoylaziridin [*cis*-(1b)]^[1,2] bei Raumtemperatur mit äquivalenten Mengen *m*-Chlorperbenzoesäure in Benzol unter Lichtausschluß entstanden *cis*-(2) und (3a) bzw. *cis*-(2) und (3b). Die Isolierung des *cis*-Dibenzoyläthylens [*cis*-(2)] gelang durch Extraktion mit Natriumcarbonatlösung, Trocknen der Benzolschicht mit wasserfreiem MgSO₄, Filtration und Abdampfen des Benzols im Dunkeln mit 85–90% Ausbeute. Die Verbindungen *trans*-(1a) und *trans*-(1b) reagierten analog mit 90% Ausbeute.



(a), R¹ = C₆H₅CH₂

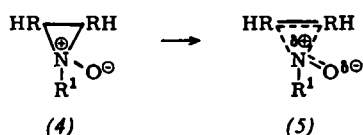
(b), R¹ = 

R = C₆H₅CO

Das dimere α -Nitrosotoluol (3a) ließ sich sowohl von *cis*-Dibenzoyläthylens [*cis*-(2)] als auch von *trans*-(2) durch Auflösen des Rohprodukts in sehr wenig heißem Äthylacetat, Abkühlen und Abfiltrieren trennen. *cis*- und *trans*-(2)^[3] sowie (3a)^[4] wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Desaminierung und Aufarbeitung müssen im Dunkeln vorgenommen werden, da sich *cis*-(2) partiell in das *trans*-Isomere umlagert und umgekehrt.

Der stereospezifische Verlauf der Reaktion legt einen Synchronmechanismus für die Desaminierung nahe. Dabei könnten (4) und (5) als Zwischenstufen auftreten.



Bei der Umsetzung von 1,2,3-Triphenylaziridin mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylchlorid, die zum Vergleich herangezogen werden muß, entstanden in nicht-stereospezifischer Reaktion 7% *cis*- und 7% *trans*-Stilben, 14% Nitrosobenzol, 16% Benzaldehyd, 8% Benzylidenanilin und 19% einer Mischung aus *cis*- und *trans*-Stilbenoxid^[5].

Die Reaktion ließ sich auch auf 3-Benzyl-1,5-diphenyl-9,3-oxazatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-7-on^[6] übertragen, das mit dem mindestens doppelten Überschuß an *m*-Chlorperbenzoesäure in 64% Ausbeute in 1,5-Diphenyl-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-7-on überging (Fp = 124–126 °C, Strukturbeweis durch Elementaranalyse, NMR- und Massenspektrum). In diesem Fall folgte der Desaminierung eine Epoxidation.

Eingegangen am 25. März 1970 [Z 187]

[*] Prof. Dr. H. W. Heine [**], J. D. Myers und
E. T. Peltzer III
Department of Chemistry, Bucknell University,
Lewisburg, Pennsylvania (USA)

[**] Jetzige Adresse
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. W. Heine u. J. Irving, Tetrahedron Letters 1967, 4767.

[2] A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving u. J. Bush, J. Amer. chem. Soc. 87, 1050 (1965).

[3] H. Keller, R. Pasternak u. H. v. Halban, Helv. chim. Acta 29, 512 (1946).

[4] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 6522 (1957).

[5] A. Padwa u. L. Hamilton, J. org. Chemistry 31, 1995 (1966).

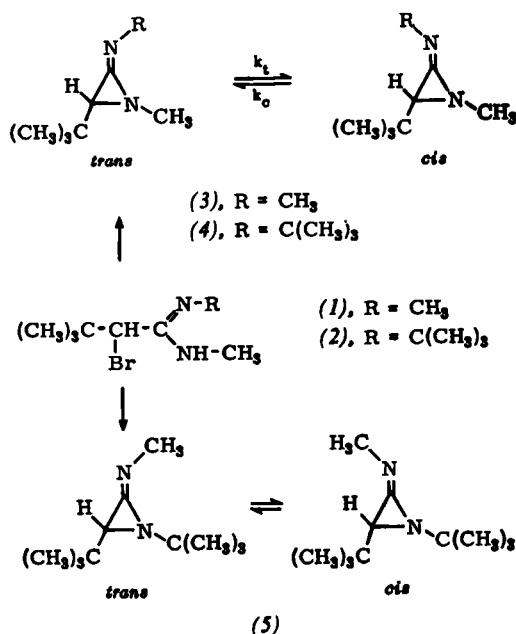
[6] A. B. Turner u. R. E. Lutz, J. heterocyclic Chem. 5, 437 (1968).

Aziridinimine[**]

Von Helmut Quast und Edeltraud Schmitt[*]

Im Gegensatz zu Aziridinonen (α -Lactamen)^[1] gelang es bisher nicht^[2], Aziridinimine darzustellen. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Valenzisomerisierung von Heteromethylencyclopropanen^[3] teilen wir hier eine stereoselektive Synthese dieser Verbindungen mit.

Aus den α -Bromamidinen (1) und (2), die auf üblichem Wege aus dem *N*-Methyl-amid dargestellt wurden, erhielten



(3), Kp < 15 °C/0.001 Torr (5), Fp = –3 bis –2.5 °C
(4), Fp = 19–20 °C (Pentan) (Pentan)