

Verb. Fp (°C)	NMR ( $\tau$ ) [a]						UV [b] $\lambda_{\text{max}}$ (nm; $\epsilon$ )
	HA	HB	N—R'	—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	HC	HD	
(4b) 132	2.89 (1, br. D) 3.13 (1, br. D) J <sub>AB</sub> = J <sub>A'B'</sub> = 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 <sub>C/C'</sub> = 17.0 Hz		
(5a) 116	6.65 (2, M)	7.30 (2, M)	2.26 (2, A <sub>2</sub> ) 2.60 (2, B <sub>2</sub> ) 7.50 (3, S)	6.20 (6, S)	5.25 (2) 5.85 (2) J <sub>C/C'</sub> = 17.0 Hz J <sub>B/C'</sub> = 7.5 Hz J <sub>B/C</sub> = 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 <sub>D/D'</sub> = 4.0 Hz	248 (13700)
(8a) 140	6.70–7.10 (4, M)		2.29 (2, A <sub>2</sub> ) 2.58 (2, B <sub>2</sub> ) 7.51 (3, S)	6.23 (6, S)	5.16 (2) 5.60 (2) J <sub>C/C'</sub> = 18.0 Hz J <sub>B/C</sub> = 5.5 Hz J <sub>B/C'</sub> = 8.0 Hz	7.77 (1) 6.20 (1) J <sub>D/D'</sub> = 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 <sub>C/C'</sub> = 18.0 Hz J <sub>B/C</sub> = 6.0 Hz J <sub>B/C'</sub> = 7.5 Hz	6.12 (1) 7.50 (1) J <sub>D/D'</sub> = 15.0 Hz	323 (330)

[a] In CDCl<sub>3</sub>. [b] In CH<sub>3</sub>OH.

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 Azatrischomobenzol [6]. Die an dieser Verbindung durch Spektrensimulation [7] bestimmte Kopplungskonstante J<sub>HAB</sub> 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. Philippoussian 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 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu entwickeln. Die Isomerisierung von (1a) ist bei 20 °C ausreichend rasch [4].

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

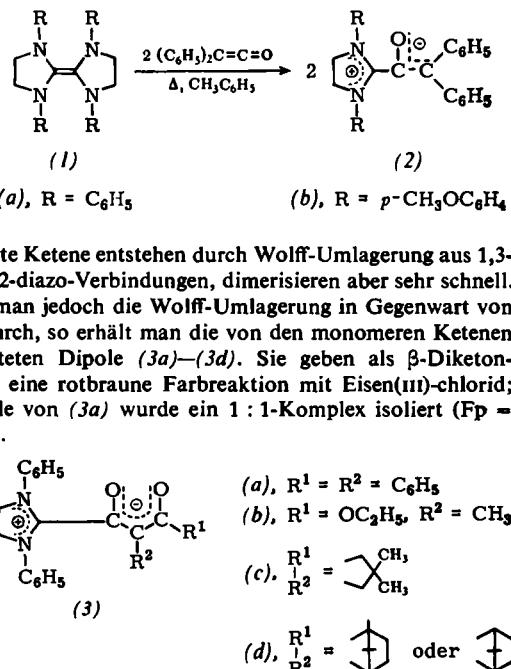
[7] Herrn Dipl.-Chem. H. H. Limbach danken wir für seine Mithilfe.

### Stabile Dipole aus 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinylienen und Ketenen<sup>[1]</sup> [\*\*]

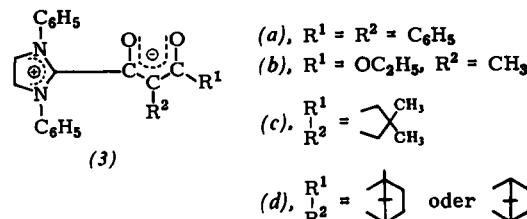
Von Manfred Regitz, Jürgen Hocker und Bernd Weber<sup>[\*]</sup>

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

ketenen 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.



Acyierte 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  $\beta$ -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 CH<sub>2</sub>-Protonen des kationischen Teiles treten im NMR-Spektrum gegenüber Imidazolidinen<sup>[3]</sup> infolge verringerter Abschirmung bei tieferem Feld auf.

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	NMR in CDCl <sub>3</sub> δCH <sub>2</sub> (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.

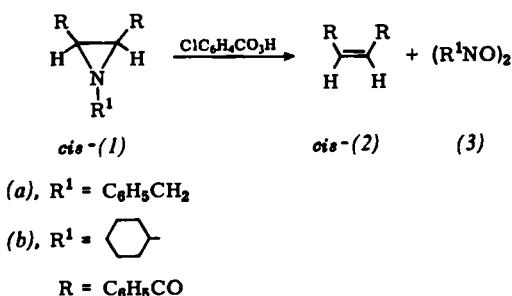
[2] Zusammenfassung: *N. Wiberg*, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968); *R. W. Hoffmann*, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).

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

**Stereospezifische Desaminierung einiger N-Alkylaziridine mit m-Chlorperbenzoësäure**

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

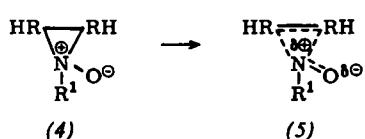
Beim 24-stündigen Behandeln von *cis*-1-Benzoyl- [(*cis*)-(1a)] oder *cis*-1-Cyclohexyl-2,3-dibenzoylaziridin [(*cis*)-(1b)]<sup>[1,2]</sup> bei Raumtemperatur mit äquivalenten Mengen *m*-Chlorperbenzoësäure in Benzol unter Lichtausschluß entstanden (*cis*)-(2) und (3a) bzw. (*cis*)-(2) und (3b). Die Isolierung des *cis*-Dibenzoyläthylen [*cis*-(2)] gelang durch Extraktion mit Natriumcarbonatlösung, Trocknen der Benzolschicht mit wasserfreiem MgSO<sub>4</sub>, Filtration und Abdampfen des Benzols im Dunkeln mit 85–90% Ausbeute. Die Verbindungen *trans*-(1a) und *trans*-(1b) reagierten analog mit 90% Ausbeute.



Das dimere  $\alpha$ -Nitrosotoluol (3a) ließ sich sowohl von *cis*-Dibenzoyläthylen [*cis*-(2)] als auch von *trans*-(2) durch Auflösen des Rohprodukts in sehr wenig heißem Äthylacetat, Abkühlen und Abfiltrieren trennen. *cis*- und *trans*-(2)<sup>[3]</sup> sowie (3a)<sup>[4]</sup> 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*-Chlorperbenzoësäure 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<sup>2,4</sup>]nonan-7-on<sup>[6]</sup> übertragen, das mit dem mindestens doppelten Überschuß an *m*-Chlorperbenzoësäure in 64% Ausbeute in 1,5-Diphenyl-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]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 ( $\alpha$ -Lactamen)<sup>[1]</sup> gelang es bisher nicht<sup>[2]</sup>, Aziridinimine darzustellen. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Valenzisomerisierung von Heteromethylenecyclopropanen<sup>[3]</sup> teilen wir hier eine stereoselektive Synthese dieser Verbindungen mit.

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

