

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.

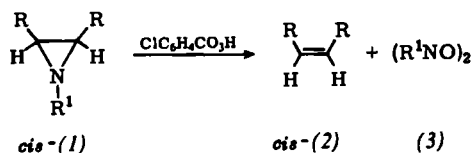
[2] Zusammenfassung: N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968); R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).

[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

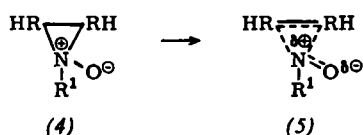
(b), R¹ = 

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).

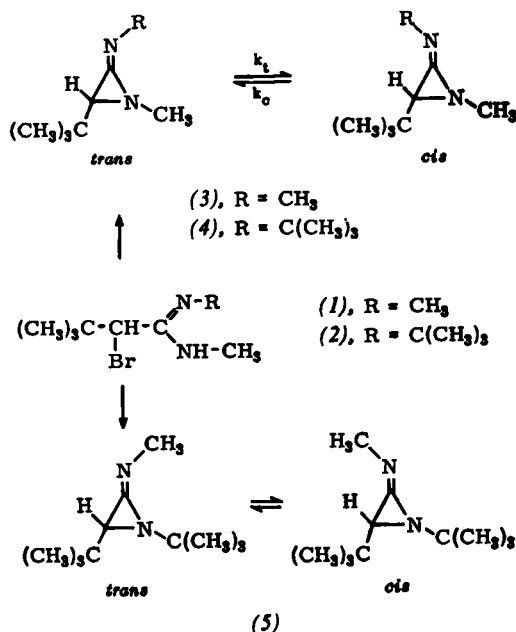
[6] A. B. Turner u. R. E. Lutz, J. heterocyclic Chem. 5, 437 (1968).

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)

wir mit Kalium-tert.-butanolat in Äther in 70- bis 80-proz. Ausbeute Verbindungen, deren Elementaranalysen, Molekulargewichte (osmometrisch in Benzol) und Massenspektren zusammen mit der extrem hohen C=N-Frequenz (s. Tabelle 2) und dem Fehlen von NH-Banden in den IR-Spektren die Aziridinimin-Struktur sichern.

Die 1,3-Eliminierung der α -Bromamidine zu Aziridinimininen verläuft bei tiefer Temperatur mit hoher Regio- und Stereoselektivität: Bei -40°C entsteht aus (2) überwiegend (4) [(4) : (5) = 86 : 14], während bei Raumtemperatur ein Gemisch aus etwa gleichen Mengen (4) und (5) erhalten wird. IR- und NMR-Spektren (s. Tabelle 2) gestatten eine eindeutige Strukturzuordnung.

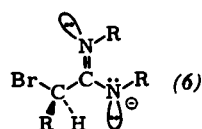
Aus (1) und (2) werden bei -40°C fast ausschließlich die *trans*-Isomeren gebildet (Stereoselektivität $> 90\%$), die bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht mit ihren thermodynamisch stabileren *cis*-Isomeren einstellen.

Um zwischen Inversion des Ringstickstoffs^[4] und *syn-anti*-Isomerisierung der Iminogruppe^[3,4] zu unterscheiden, wurde die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Daten in Tabelle 1 sind nur mit einer langsamen *syn-anti*-Isomerisierung der Iminogruppe vereinbar.

Tabelle 1. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der *syn-anti*-Isomerisierung von (3) und (4) bei $36 \pm 1^\circ\text{C}$.

Ausgangsverb.	$K = k_t/k_c$ (± 0.05)	$10^5 \cdot (k_t + k_c)$ (s^{-1})	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
<i>trans</i> -(3)	2.33	5.95 ± 0.02	23.3
<i>trans</i> -(4)	4.49	138.0 ± 0.6	21.4

Die Konfiguration von *trans*-(3) und *trans*-(5) wird durch die Kopplung des H an C-3 mit der Methylgruppe am Iminostickstoff bewiesen^[5]; *cis*-(3), (4) und *cis*-(5) zeigen nur Singulets. Die NMR-Spektren in Benzol erhärten die Konfigurationszuordnung: Die Verschiebung der Signale nach höherem Feld ist für alle *cis*-ständigen Protonen erwartungsgemäß^[5] größer als für die zur Alkylgruppe am Iminostickstoff *trans*-ständigen.



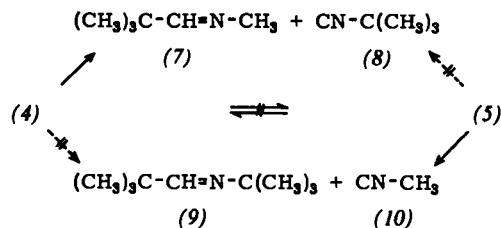
Die kinetisch bevorzugte Bildung *trans*-konfigurierter Aziridinimine bei der intramolekularen S_N -Reaktion über einen semi-W-ähnlichen Übergangszustand^[6] läßt sich durch die größere Stabilität der Konfiguration (6) des intermediären Amidin-Anions erklären, in der die Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare am geringsten ist^[7].

Tabelle 2. IR- und NMR-Daten der Aziridinimine.

Verb.	IR, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})	NMR, δ (ppm) in CCl_4			
		C-3-t-Bu	C-3-H	N-1-R	=N-R
<i>trans</i> -(3)	1805	0.95	1.92 [a]	2.69	3.10 (d, $J = 0.6 \text{ Hz}$)
<i>cis</i> -(3)		0.96	1.83	2.61	3.08
<i>trans</i> -(4)		0.95	1.66	2.71	1.23
<i>cis</i> -(4)	1780	1.00	1.78	2.55	1.18
<i>trans</i> -(5)	1800	0.93	2.16 (q, $J = 0.7 \text{ Hz}$ [b])	1.15	3.08 (d, $J = 0.7 \text{ Hz}$)
<i>cis</i> -(5)		0.95	2.15	1.13	3.05

[a] Verbreitertes Signal. [b] Ohne Lösungsmittel gemessen.

(4) zerfällt bereits ab 50°C [\rightarrow (7) + (8), Halbwertszeit bei 60°C ca. 17 Std.], (5) dagegen erst ab 120°C [\rightarrow (9) + (10)] quantitativ in Isocyanid und Imin (vgl. [1–3]). Dieser Zerfall beweist unabhängig die Struktur von (4) und (5) und erlaubt eine einfache Reindarstellung von (5) durch fraktionierende Thermolyse des Gemisches von (4) und (5) bei 100°C .



Eine Valenzisomerisierung $(4) \rightleftharpoons (5)$ konnten wir bisher weder direkt noch indirekt (durch Auftreten der isomeren Thermolyseprodukte) nachweisen.

Eingegangen am 25. März 1970 [Z 188]

[*] Dr. H. Quast und E. Schmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

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

[1] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* 80, 27 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 25 (1968).

[2] J. A. Deyrup, M. M. Vestling, W. V. Hagan u. H. Y. Yun, *Tetrahedron* 25, 1467 (1969); K. Ichimura u. M. Ohta, *Tetrahedron Letters* 1966, 807; D. Seyferth u. R. Damrauer, *ibid.* 1966, 189.

[3] H. Quast u. E. Schmitt, *Angew. Chem.* 81, 428, 429 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 448, 449 (1969); *Chem. Ber.* 103, 1234 (1970).

[4] H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 219 (1970); M. Jautelat u. J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 642 (1969).

[5] G. J. Karabatsos u. S. S. Lande, *Tetrahedron* 24, 3907 (1968); G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, *ibid.* 24, 3923 (1968).

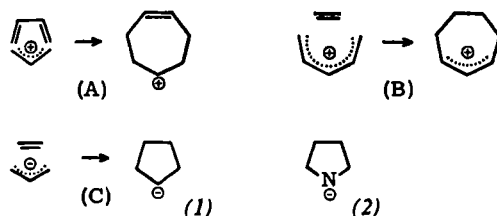
[6] A. Nickon u. N. H. Werstiuk, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3914 (1967).

[7] N. L. Owen u. N. Sheppard, *Proc. chem. Soc. (London)* 1963, 264.

Anionische 3 + 2-Cycloaddition (1) [**]

Von Thomas Kauffmann, Heike Berg und
Edgar Köppelmann[*]

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie sind die ionischen einstufigen $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloadditionen (A)–(C) erlaubt^[3]. Während es für die beiden kationischen Typen Beispiele gibt^[3], sind anscheinend noch keine Reaktionen nach dem Prinzip der anionischen $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddition (C) bekannt^[4].



Von der Überlegung ausgehend, daß eine Cycloaddition des allgemeinen Typs (C) energetisch und hinsichtlich unerwünschter Sekundärreaktionen günstiger sein sollte, wenn statt eines Carbanions (1) ein Amid-anion (2) entsteht, haben wir die 2-Azallyl-lithiumverbindungen (3) und (4), die sich