

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.

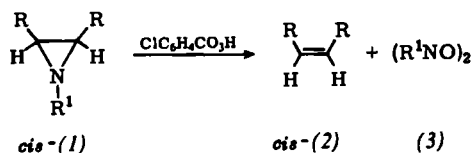
[2] Zusammenfassung: N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968); R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).

[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

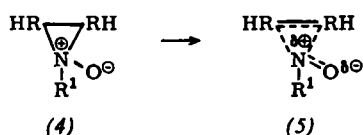
(b), R¹ = 

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).

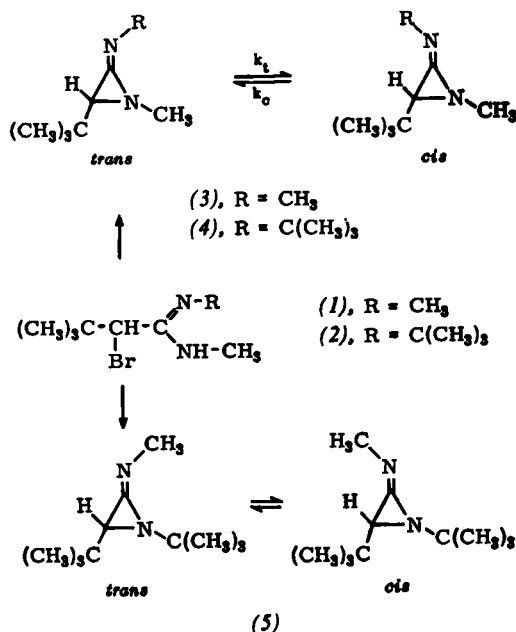
[6] A. B. Turner u. R. E. Lutz, J. heterocyclic Chem. 5, 437 (1968).

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)