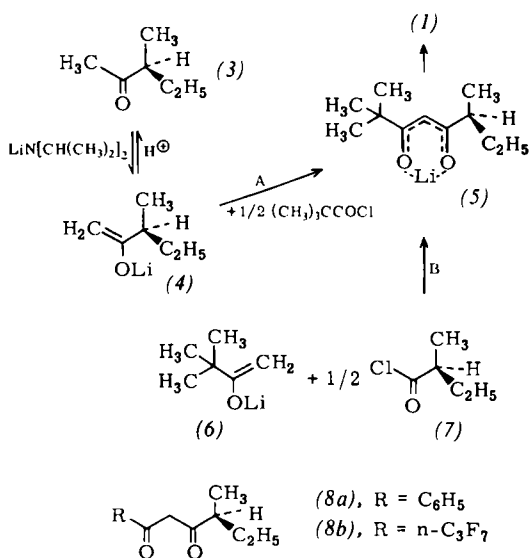


Zur Synthese von (1) sollte das Enolat (4) des optisch aktiven 3-Methyl-pentanons (3)<sup>[2]</sup> C-acyliert werden. Durch Modifikation der von Schlosser<sup>[3]</sup> und House<sup>[4]</sup> angegebenen Vorschriften zur Erzeugung von Lithiumenolaten gelingt es, aminfreie Lösungen von (S)-(4) in Toluol/THF herzustellen. „Neutralisiert“ man mit der berechneten Menge Säure, so gewinnt man das Keton (3) mit weniger als 5% Verlust an Aktivität zurück; Zugabe eines halben Äquivalents Pivaloylchlorid bei –80°C ergibt nach Reaktion A das Lithiumsalz (5), aus welchem 2,2,6-Trimethyl-3,5-octandion (1) freigesetzt wird.



Weder aus dem NMR-Spektrum noch aus dem Gaschromatogramm des durch Kurzwegdestillation in 83% Ausbeute isolierten Diketons (1) ergibt sich ein Hinweis auf Verunreinigung durch O-acyliertes oder am  $\alpha'$ -C-Atom acyliertes Produkt. (1) wurde auch durch Acylierung des Lithiumenolats (6) von Pinakolon mit optisch aktivem  $\alpha$ -Methylbuttersäurechlorid (7) hergestellt (Weg B).

Tabelle. Ausgangskomponenten zur Synthese und physikalische Daten der Diketone (1), (2) und (8); physikalische Daten der Diketon-Komplexe  $\text{CuL}_2$  und  $\text{EuL}_3$ . Die Ausbeuten der Acylierungen liegen zwischen 70 und 90%, bezogen auf eingesetztes Säurechlorid.

Li-Enolat + 1/2 Säurechlorid	Diketon	Kp (°C/Torr)	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{25}$ (°) [a] (1 dm, pur)
(4) + $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COCl}$ (6) + (7)	(S) (1)	95/15	1.4610	+31 +31
(4) + $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCl}$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{LiO})\text{C}=\text{CH}_2$ + (7)	(S)-(8a)	80/0.3	1.5672	+47 +38
(4) + (7)	(S,S)-(2)	90/7	1.4608	+53
(4) + $n\text{-C}_3\text{F}_7-\text{COCl}$	(S)-(8b)	74/19	1.3832	+30

L	Komplex	Fp (°C)	$[\alpha]_D^{25}$ [a] (c. in Pentan)
(S)-(1)	$\text{CuL}_2$	110–111	+30 (9.6)
(S)-(1)	$\text{EuL}_3$	209–210	
(S)-(8a)	$\text{CuL}_2$	113–115	
(S)-(8a)	$\text{EuL}_3$	206–210 (Zers.)	–170 (5.7)
(S,S)-(2)	$\text{EuL}_3$		+67 (10)

[a] Bezogen auf (3) vom höchsten extrapolierten Drehwert ( $[\alpha]_D = +30^\circ$  (pur)) [5] und optisch reines (7) ( $[\alpha]_D = +17.8^\circ$  (pur)) [6].

Für Weg A setzten wir ein Keton (3) vom  $[\alpha]_D^{25} = +17.8^\circ$  (pur) ein, das höchstens<sup>[2,5]</sup> 60% optisch rein war, und erhielten Diketon (1) vom  $\alpha_D^{25} = +19.0^\circ$  (1 dm, pur); das für Weg B verwendete (S)-(+)-Säurechlorid (7) war mindestens<sup>[6]</sup> 89% optisch rein und ergab (1) vom  $\alpha_D^{25} = +27.5^\circ$ ; es läßt sich für optisch reines Diketon aus beiden Versuchen ein Wert von  $+31^\circ$  errechnen.

Das Diketon (2) mit zwei Asymmetriezentren und die Verbindungen (8) wurden entsprechend erhalten (s. Tab.); alle liegen laut NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) zu über 90% in der Enolform vor.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß man offenkettige, in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe asymmetrische, enolisierbare und damit racemisierbare Ketone – unter geeigneten Bedingungen offensichtlich ohne weitgehende Racemisierung – in Richtung auf das weniger substituierte  $\alpha'$ -C-Atom „enolisieren“ und in hohen Ausbeuten acylieren kann<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 526]

- [1] G. M. Whitesides u. D. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6979 (1970).
- [2] D. Seebach u. D. Steinmüller, Angew. Chem. 80, 617 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 619 (1968), und dort zit. Lit.
- [3] M. Schlosser u. G. Heinz, Chem. Ber. 102, 1944 (1969).
- [4] H. O. House et al., J. Org. Chem. 34, 2324 (1969).
- [5] P. D. Bartlett u. C. H. Stauffer, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2583 (1935).
- [6] K. Freudenberg u. W. Cowowski, Liebigs Ann. Chem. 594, 76 (1955); F. L. Weisenborn u. J. W. Bolger, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1793 (1954).
- [7] House et al. [4] beobachteten bei der Enolaterzeugung und anschließenden Trimethylsilylierung von 2-Butanon, 2-Heptanon und 2-Methyl-3-pentanon weniger Regiospezifität und bis zu 40% Aldolbildung aus dem eingesetzten Keton.

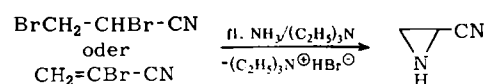
## 2-Cyan-aziridin

Von Klaus Burzin und Klaus Enderer<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Franz Broich zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die Synthese N-substituierter 2-Cyan-aziridine vielfach beschrieben ist<sup>[1,2]</sup>, wurde das unsubstituierte 2-Cyan-aziridin (1) lediglich als Zwischenstufe bei der Reaktion von 2,3-Dichlor-propionitril sowie 2-Chlor-3-methoxy-propionitril mit Ammoniak postuliert<sup>[3]</sup>. Gundermann et al. berichteten über erfolglose Darstellungsversuche von (1)<sup>[2]</sup>.

Wir synthetisierten (1) durch Umsetzung von 2,3-Dibrom-propionitril oder 2-Brom-acrylnitril<sup>[4]</sup> mit flüssigem Ammoniak<sup>[5]</sup> in Gegenwart von Triäthylamin.



Neben der Elementaranalyse sprechen folgende Daten für die Struktur von (1): NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.56$  (1 H/breites s), 7.86 (2 H/d), 7.44 (1 H/q); IR (Film):  $\nu$  (N—H) =  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C≡N) =  $2230\text{ cm}^{-1}$ .

Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther wurde (1) in Gegenwart von Triäthylamin in 96-proz. Ausbeute in 1-p-Nitrobenzoyl-2-cyan-aziridin überführt, schwachgelbe Kristalle,

[\*] Dr. K. Burzin und Dr. K. Enderer  
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG  
437 Marl

Fp=95°C (Isopropanol). Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektrum stehen mit der Struktur in Einklang.

### 2-Cyan-aziridin (1)

Zu 800 ml Ammoniak wurden unter Rühren bei -30 bis -40°C 0,5 mol 2,3-Dibrom-propionitril oder 2-Brom-acrylnitril getropft. Nach 2 Std. fügte man die dem abzuspaltenden Bromwasserstoff äquivalente Menge Triäthylamin zu und rührte weitere 15–20 Std. bei -30 bis -35°C. Danach ließ man auf Raumtemperatur kommen, entfernte letzte Reste des Ammoniaks durch leichtes Erwärmen und extrahierte den Rückstand zweimal mit 300 ml wasserfreiem Äther. Die ätherische Lösung wurde auf ca. 80 ml eingengt und in einer Säule durch 20 g Aluminiumoxid (Akt. III, neutral) filtriert. Nach Entfernen des Äthers destillierte<sup>[6]</sup> man den Rückstand bei 38–39°C/0,1 Torr über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonnen zu einem farblosen Öl (Ausbeute: 65–70%).

Eingegangen am 29. September 1971 [Z 535]

[1] V. K. Antonov, Zh. Obshch. Khim. 29, 1133 (1959); V. K. Antonov u. A. J. Berlin, ibid. 30, 151 (1960); Th. Wagner-Jauregg, Helv. Chim. Acta 44, 1237 (1961); G. Szeimies u. R. Huisgen, Chem. Ber. 99, 491 (1966); L. Petit u. P. Touratier, Bull. Soc. Chim. France 1968, 1136; K.-D. Gundermann, K. Burzin, H. Schulze u. F.-J. Sprenger, Chem. Ber., im Druck.

[2] K.-D. Gundermann, G. Holtmann, H.-J. Rose u. H. Schulze, Chem. Ber. 93, 1632 (1960).

[3] K.-D. Gundermann u. H.-J. Rose, Chem. Ber. 92, 1081 (1959).

[4] H. Brintzinger u. A. Scholz, Chem. Ber. 83, 141 (1950).

[5] Nach dem gleichen Syntheseprinzip wurden einige 2-Alkoxy-carbonyl-aziridine dargestellt: E. Kyburz, H. Els, St. Majnoni, G. Englert, C. v. Planta, A. Fürst u. Pl. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 49, 359 (1966); vgl. A. Fürst, E. Kyburz u. St. Majnoni, DBP 1126879 (1962), Hoffmann-La Roche.

[6] Bei der Destillation ist darauf zu achten, daß die Badtemperatur 65°C nicht übersteigt; andernfalls kommt es infolge spontaner Polymerisation gewöhnlich zur Zertrümmerung der Apparatur.

### Dehydro-N-Mannich-Basen<sup>[\*\*\*]</sup>

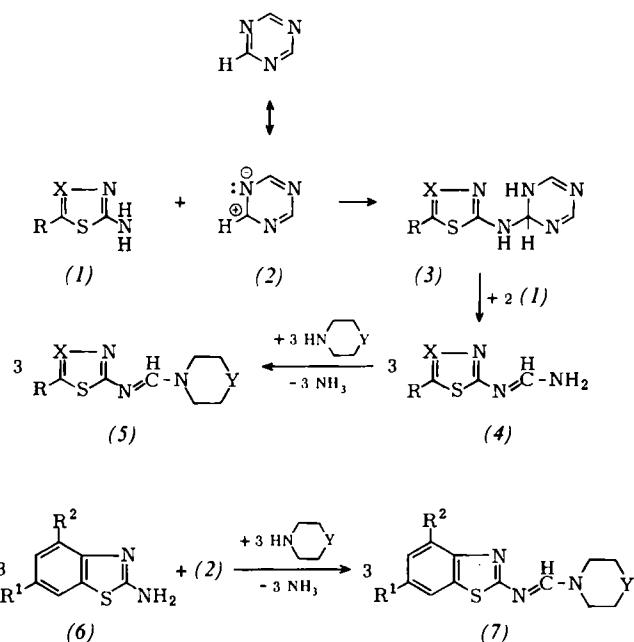
Von Alfred Kreutzberger und Mehmet Umran Uzbek<sup>[\*]</sup>

Bei der Mannich-Reaktion werden eine Aktivkomponente, Formaldehyd und ein Amin miteinander umgesetzt. Wenn die Aktivkomponente ein Stickstoffatom enthält, das ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom trägt, bilden sich N-Mannich-Basen. Insbesondere haben sich für diesen Reaktionstyp auch Verbindungen mit primärer Aminogruppe, wie Harnstoff<sup>[1]</sup> oder Benzamid<sup>[2]</sup>, verwenden lassen.

Wir haben nun gefunden, daß bei Einsatz von s-Triazin (2) statt Formaldehyd die analoge Kondensation unter Bildung der um zwei Wasserstoffatome ärmeren N-Mannich-Basen (5) eintritt. Zu diesem Ergebnis kamen wir durch weiterführende Untersuchungen über diese Aminomethylierungsreaktion, bei der z. B. Anthranilsäure mit s-Triazin in 4-Chinazolon überführt werden kann<sup>[3]</sup>.

Ersetzt man die Anthranilsäure und ihre Derivate durch 2-Amino-thiazole oder -thiadiazole vom Typ (1), so findet verschiedentlich überhaupt keine Reaktion statt, oder das

erwartete N,N'-disubstituierte Formamidin-Derivat bildet sich, wie im Falle des 2-Amino-4-phenyl-thiazols (1a), nur in geringer Ausbeute. Als jedoch zwecks Erhöhung der Ausbeute überschüssiges Amin, z. B. Piperidin oder Morpholin, zugegeben wurde, entstanden Dehydro-N-Mannich-Basen (5) vermutlich auf dem im Formelschema angegebenen Weg. 2-Amino-benzothiazole (6) können analog in die Dehydro-N-Mannich-Basen (7) überführt werden.



Verb.	X	R	Y	Ausb. (%)	Fp(°C)
(5a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C	H	CH <sub>2</sub>	40	124–125
(5b)	N	HS	CH <sub>2</sub>	68	230
(5c)	N	HS	O	71	218

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Y	Ausb. (%)	Fp(°C)
(7a)	Br	H	CH <sub>2</sub>	76	114
(7b)	H	Cl	O	83	104–105

In den vorliegenden, allgemein zu Dehydro-Mannich-Basen führenden Reaktionstyp lassen sich auch die bereits beschriebenen Drei-Komponenten-Reaktionen einordnen, bei denen Stammverbindung oder Derivate des Phenyl-acetonitrils<sup>[4]</sup>, der Picolin-N-oxide<sup>[5]</sup>, des Anilins<sup>[6]</sup>, des Fluorens<sup>[7]</sup> und des Phenylhydrazins<sup>[7]</sup> die aktiven Wasserstoffatome tragen.

Eingegangen am 21. Oktober 1971 [Z 538]

[\*] Prof. Dr. A. Kreutzberger und Dr. Mehmet Umran Uzbek<sup>[\*\*]</sup>  
Institut für pharmazeutische Chemie der Universität  
44 Münster, Hittorfstraße 58–62

[\*\*] Als Gast aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Istanbul (Türkei).

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

[1] A. Einhorn u. E. Spröngerts, Liebigs Ann. Chem. 361, 139 (1908).

[2] H. Hellmann u. G. Haas, Chem. Ber. 90, 50 (1957).

[3] A. Kreutzberger u. M. U. Uzbek, Arch. Pharmaz., im Druck.

[4] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 301, 881 (1968).

[5] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 302, 701 (1969).

[6] A. Kreutzberger u. M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. C 1969, 1282.

[7] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 303, 107 (1970).