

Die Desaminierung von 2-(Aminomethyl)aziridinen

Günter Szeimies

Institut für Organische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Karlstraße 23

Ein eingegangen am 1. August 1973

Die Desaminierung von 2-(Aminomethyl)aziridinen verläuft nach zwei Mechanismen, über einen Carben- und einen Carboniumionen-Weg. Die bei der Desaminierung entstehenden Alkine und 3-Pyrroline werden der Carben-Route, β -(Nitrosamino)ketone und bei einigen Reaktionen auftretende Ester der Essigsäure dem Carboniumionen-Prozeß zugeordnet. Stabilisierungs- und Umlagerungsmöglichkeiten des Azacyclopropylcarbinyln-Kations werden diskutiert und mit den experimentellen Befunden verglichen.

Deamination of 2-(Aminomethyl)aziridines

The deamination of 2-(aminomethyl)aziridines follows two mechanistic pathways, a carbene and a carbonium ion route. Alkynes and 3-pyrrolines as products are associated with the carbene route, β -(nitrosamino) ketones and esters of acetic acid are shown to arise from the carbonium ion pathway. Modes of stabilization and rearrangements of the azacyclopropylcarbinyln cation are discussed and compared with experimental results.

Die Fähigkeit des Cyclopropanringes, als Substituent ein benachbartes Carboniumionen-Zentrum zu stabilisieren, ist durch eine Vielzahl von Experimenten bewiesen¹⁾. Diese Stabilisierung findet ihren Ausdruck in der gesteigerten Solvolysegeschwindigkeit geeigneter Cyclopropylmethyl-Derivate. Als Ursache dieses Phänomens wurde die Wechselwirkung des obersten besetzten antisymmetrischen *Walsh*-Orbitals des Cyclopropan²⁾ mit dem unbesetzten p-Orbital des Carbonium-Kohlenstoffs angesehen³⁾, die dieses Orbital in eine zum Dreiring parallele Lage und die Substituenten des exocyclischen sp^2 -Zentrums in eine hierzu senkrechte (bisektische) Anordnung zwingt.

Vor kurzem wurde erkannt, daß dem Aziridin-System die Eigenschaft des Kohlenstoff-Dreiringes, eine benachbarte positive Ladung zu stabilisieren, nur in untergeordnetem Maße zukommt. 2-Aziridylmethyl-tosylate⁴⁾ und -chloride⁵⁾ solvolyisieren langsamer als die entsprechenden Cyclopropylmethyl-Derivate. Wie weiter unten

1) Z. Majerski und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 665 (1971), und dort zitierte Lit.; K. B. Wiberg, B. A. Hess jr. und A. J. Ashe III, in *Carbonium Ions* (Herausgeber G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. III, S. 1295, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney und Toronto 1972.

2) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949).

3) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **40**, 2480 (1964).

4) a) J. A. Deyrup und C. L. Moyer, Tetrahedron Lett. **1968**, 6179. — b) J. A. Deyrup, C. L. Moyer und P. S. Dreifus, J. Org. Chem. **35**, 3428 (1970).

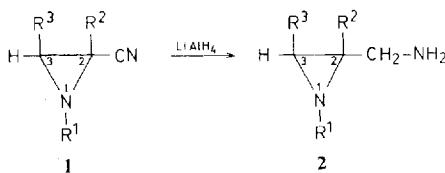
5) V. R. Gaertner, J. Org. Chem. **35**, 3952 (1970); V. R. Gaertner, Tetrahedron Lett. **1968**, 5919.

ausgeführt wird, besitzt das 2-Aziridylmethyl-Kation zwei unterschiedliche Möglichkeiten interner Stabilisierung; einmal kann das unbesetzte p-Orbital des exocyclischen Carbonium-Kohlenstoffs mit dem *Walsh*-Orbitalsystem des Dreiringes, zum anderen mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff in Wechselwirkung treten. Beide Arten der Stabilisierung sollten sich durch unterschiedliche Reaktionsprodukte zu erkennen geben.

In dieser Arbeit berichten wir über Ergebnisse von Desaminierungen an 2-(Aminomethyl)aziridinen mit Isoamylnitrit, bei denen 2-Aziridylmethyl-Kationen als Zwischenstufen zu erwarten sind.

A. Synthese von 2-(Aminomethyl)aziridinen

Die Lithiumaluminiumhydrid-Reaktion von 2-Cyanaziridinen reduziert die Nitril- zur Aminofunktion, ohne den Heterocyclicus anzugreifen⁶⁾. Dieses Verfahren lieferte 2-(Aminomethyl)aziridine (**2**) in Ausbeuten von 60–90%.



Die in der Literatur noch nicht beschriebenen 2-Cyanaziridine **1** stellten wir durch 1,3-Dipolare Addition von Aziden mit α,β -ungesättigten Nitrilen unter Bedingungen dar, bei denen die als Zwischenprodukte auftretenden 1,2,3- Δ^2 -Triazoline unter Stickstoffabspaltung zu Aziridinen zerfallen⁷⁾. Tab. 1 gibt die Ausbeuten der so erhaltenen Nitrile **1** und Amine **2** wieder.

Tab. 1. Ausbeuten von 2-Cyanaziridinen **1** und 2-(Aminomethyl)aziridinen **2**

1	% Ausb.	R ¹	R ²	R ³	2	% Ausb.
a ^{a)}		C ₆ H ₅	H	H	a	60
b ^{b)}		C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	b	68
c	71	C ₆ H ₅	CH ₃	H	c	75
d	70	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	d	87
e	49	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	H	e	63
f	58	H ₃ C-[CH ₂] ₇	CH ₃	H	f	90
g	41	C ₆ H ₅ -CH-CH ₃	CH ₃	H	g	75
h	45	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	H	h	72
i	46	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	i	86
j	30	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	j	78
k	59	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		k	79

^{a)} I. c.⁷⁾.

^{b)} V. K. Antonov, J. Gen. Chem. USSR **29**, 1102 (1959).

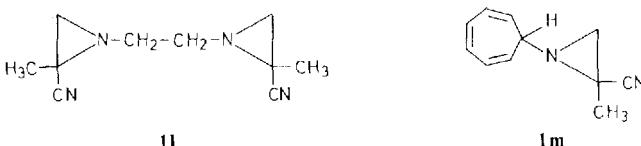
⁶⁾ Th. Wagner-Jauregg, Helv. Chim. Acta **44**, 1237 (1961).

⁷⁾ R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **99**, 475 (1966); G. Szeimies und R. Huisgen, ebenda **99**, 491 (1966).

Die für **1** und **2** ermittelten spektroskopischen Daten, die im einzelnen im experimentellen Teil aufgeführt sind, stehen im Einklang mit der Aziridin-Struktur.

Die NMR-Signale der geminalen Aziridin-Ringwasserstoffe in den Nitrilen **1c**–**j** und in den Aminen **2c**–**j** erscheinen als schwach verbreiterte Singulette; die geminale Kopplung dieser Protonen ist also verschwindend klein. Eine geringe Größe dieser Kopplungskonstante wurde schon früher beobachtet^{8,9)}. Die nur bescheidene Differenz der chemischen Verschiebung der 3-ständigen Aziridinprotonen in **1c**–**j** (0.08 bis 0.45 ppm) gestattet keine eindeutige Zuordnung dieser Signale in den Cyanaziridinen. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen für die nämlichen Protonen in den Aminen **2c**–**j** sind ausgeprägter (0.44 bis 0.77 ppm). Hier glauben wir, dem der Aminomethyl-Gruppe *cis*-ständigen Proton das Signal bei tieferem Feld zuordnen zu dürfen.

In zwei Fällen versagte die von uns verwendete Reaktionsfolge, 1,2-Diazidoäthan und Methacrylnitril lieferten zwar zu 56% das Bisaziridin **11** als Diastereomerenpaar, doch führte dessen Lithiummalanat-Reduktion nur zu nichtflüchtigen Harzen. Die nur 6proz. Ausbeute an **1m** bei der Umsetzung von 7-Cycloheptatrienylazid mit Methacrylnitril ließ uns auf die weitere Bearbeitung dieses Modells verzichten.



11

1m

B. Produkte der Desaminierung

Die Desaminierung der primären Amine **2a**–**k** kann, wegen der Empfindlichkeit des Aziridin-Ringes Säuren gegenüber, nicht wie üblich mit Natriumnitrit in wäßrig saurem Medium durchgeführt werden. Wir wählten deshalb die von *Friedman* und *Bayless* studierte aprotische Variante¹⁰⁾ und verwendeten Isoamylnitrit in Benzol, Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff bei 70–80°C. In diesen Lösungsmitteln waren die Produktausbeuten besser als in Äthanol oder Äthanol/Wasser-Gemischen. Die Reaktionszeiten ließen sich stark verkürzen, wenn der Aminlösung geringe Mengen Eisessig zugefügt oder die entsprechenden Acetate der 2-(Aminomethyl)aziridine **2** eingesetzt wurden¹⁰⁾. Es wurde sichergestellt, daß bei Eisessigzusatz der Diazotierung keine säure-induzierte Ringöffnung der Aziridine vorausging. Die durch Destillation erhaltenen Substanzgemische wurden durch Dickschichtchromatographie getrennt.

Wie weiter unten gezeigt wird, verläuft die Desaminierung der Amine **2** nach zwei unterschiedlichen Chemismen ab mit dem Diazoalkan-Alkyldiazonium-Ion-Gleichgewicht als Verzweigungsstelle. Die Aziridyl-diazoalkane **4** ergeben in einer mehrstufigen Reaktionsfolge Vinylidene **6**, die sich entweder zu Acetylenen **7** umlagern oder cyclisieren können. Aziridylmethyl-diazonium-Ionen **3** führen unter Stickstoffaustritt zu Aziridylmethyl-Kationen, aus denen unter den Reaktionsbedingungen der

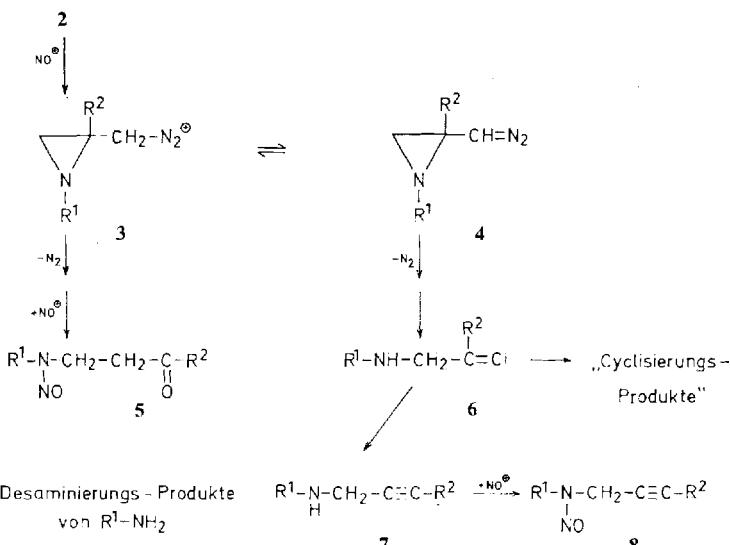
⁸⁾ F. S. Mortimer, J. Mol. Spectrosc. **5**, 199 (1960).

⁹⁾ S. J. Brois, J. Org. Chem. **27**, 3532 (1962).

¹⁰⁾ L. Friedman und J. H. Bayless, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1790 (1969).

Desaminierung hauptsächlich β -(Nitrosamino)ketone **5** entstehen, daneben aber auch Diazotierungsprodukte von Aminen R^1-NH_2 (mit R^1 wie in Tab. 1 angegeben). Im Schema I ist dieser Sachverhalt kurz zusammengefaßt.

Schema I



Tab. 2 gibt die Ausbeuten an (Nitrosamino)alkinen **8** und β -(Nitrosamino)ketonen **5**.

Tab. 2. Ausbeuten (%) an (Nitrosamino)alkinen **8** und an β -(Nitrosamino)ketonen **5**^a



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
8	76	57	5	6	5	4	6	3	4
5	-	-	-	26	-	10	19	18	17

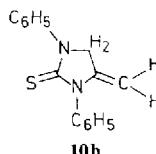
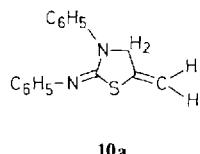
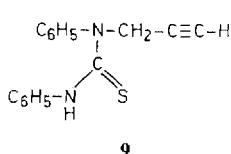
^a) Substituentenschlüssel für R^1 und R^2 wie in Tab. 1.

Die Ausbeuten an (Nitrosamino)alkin **8** variieren stark mit dem Rest R^2 . Ist dieser Wasserstoff, wird **8** Hauptprodukt (**8a** bzw. **8b**). Vorstufe für **8** sind die entsprechenden sek. Amine **7**. In Äthanol mit nur geringem Überschuß an Nitrosierungsmittel isolierten wir bei der Desaminierung von **2a** ein Gemisch aus Nitrosamin **8a** und *N*-(2-Propinyl)anilin (**7a**).

Die Umsetzung dieses Amins (**7a**) mit Phenylisothiocyanat lieferte ein 1:1-Addukt, das schon *v. Braun* in Händen hatte¹¹⁾. IR- und NMR-Spektren schließen den zu erwartenden Thioharnstoff **9** aus und weisen eher auf **10a** oder **10b**, das Cyclisierungsprodukt von **9**.

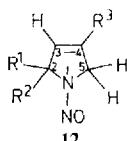
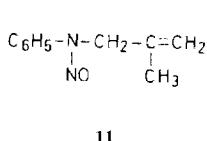
¹¹⁾ *J. v. Braun* und *L. Tauber*, Liebigs Ann. Chem. **458**, 102 (1927).

Im IR-Spektrum fehlen Banden im Bereich für N–H, $\text{\textpi}=\text{C}-\text{H}$ und $\text{C}\equiv\text{C}$. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Einprotonen-Quadrupletts bei δ 4.75 und 4.92 (J = 2.0 Hz) und ein Zweiprotonen-Triplett bei 5.27, die wir den exocyclischen Olefinprotonen bzw. dem Ring-methylen zuordnen.



Die Konstitutionssicherung der (Nitrosamino)alkine **8** gründet sich vorwiegend auf spektroskopische Daten. Besonders hilfreich erwies sich die IR-Absorption der C=C-Bindung im Bereich von 2200 cm⁻¹. Die Nitrosamin-Gruppierung zeigt sich deutlich in den NMR-Spektren, die sich wegen der hohen Rotationsbarriere der N—N-Bindung bei Raumtemperatur als Überlagerung der Spektren des Rotamerenpaares darstellten¹²⁾. Die Strukturen von **8a** und **8b** wurden durch unabhängige Synthese gesichert.

Die Einführung einer Methylgruppe in die Aziridin-2-Position führte zur drastischen Abnahme des Alkins **8** und zum Auftreten von Ringschlußverbindungen. Hauptprodukt (42%) war bei der Nitrosierung des Amins **2c** 3-Methylchinolin. In 75proz. währ. Äthanol als Lösungsmittel ergab die gleiche Reaktion neben 3-Methylchinolin das *N*-(2-Methyl-2-propenyl)-*N*-nitrosoanilin (**11**), das in Toluol als Solvens nicht entstand.



Überraschend verlief die Desaminierung der Amine **2d**–**2i** und **2k**, bei der die Ringschlußreaktion einen anderen Verlauf nahm. Hauptprodukt waren hier *N*-Nitroso-3-pyrroline **12** in den in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten:

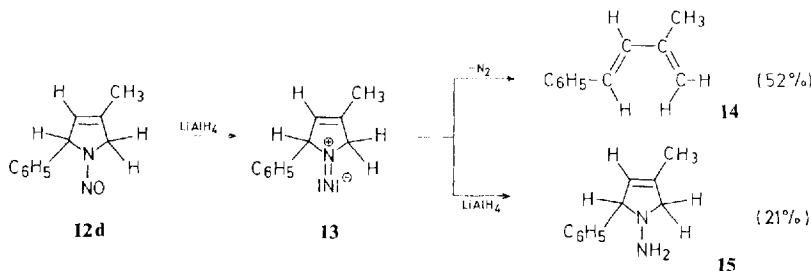
Tab. 3. Ausbeuten der *N*-Nitroso-3-pyrroline **12** aus den Aminen **2**

	12d	12e	12f	12g	12h	12i
R ¹	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
R ²	C ₆ H ₅	H ₂ C=CH	H ₃ C-[CH ₂] ₆	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂
% Ausb.	51	45	55	34	32	38

Die Konstitutionsaufklärung des *N*-Nitroso-3-pyrrolins **12d** gestaltete sich einfach. Die Umsetzung von **12d** mit Lithiummalanat in Äther lieferte 52% 3-Methyl-1-phenyl-1,3-butadien, das mit unabhängig bereittem Produkt identisch war. Vermutlich

¹²⁾ C. E. Looney, W. D. Phillips und E. L. Reilly, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6136 (1957).

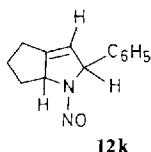
durchläuft die Lithiummalanat-Reduktion des Nitrosamins **12d** die Stufe des Diazens **13**. Ein Teil von **13** entzieht sich der Weiterreduktion zum Hydrazin **15** durch cheletrope Stickstoffeliminierung zum 1,3-Dien **14**, eine Reaktion, die von *Lemal* entdeckt wurde¹³⁾.



Die Reduktion der Pyrroline **12** mit Zinkstaub in Eisessig scheint nicht über die Stufe eines Diazens abzulaufen. Zu 83% isolierten wir aus **12g** 2,4-Dimethyl-2-phenyl-3-pyrrolin.

Die Konstitution der Verbindungen **12e**–**12i** folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrenvergleich mit **12d**. Tab. 4 faßt die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Nitroso-3-pyrroline zusammen. Die Zuordnung der Rotamerenpaare erfolgt aufgrund der Analyse von *Brown* und *Hollis*¹⁴⁾; danach verschiebt die Nitroso-Gruppe *syn*-ständige Alkylprotonen nach hohem Feld. Die IR-Spektren von **12d**–**12i** zeigen alle Absorption im C=C-Bereich und sind eine weitere Stütze für die 3-Pyrrolin-Struktur.

Bei der Desaminierung des bicyclischen Amins **2k** wurde neben etwas Benzylacetat in 32proz. Ausbeute eine Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ isoliert, der wir die 3-Pyrrolin-Struktur **12k** zuschreiben. Die spektroskopischen Daten erlauben keine Entscheidung über die Konfiguration.



Strukturelle Voraussetzung für die 3-Pyrrolin-Bildung aus den Aminen **2** scheint zu sein, daß R^2 Alkyl ist und daß R^1 an dem am Stickstoff haftenden C-Atom mindestens ein H als Substituent trägt. Mit $\text{R}^1 = \text{tert-Butyl}$ (Amin **2j**) gelang es uns nicht, durch Desaminierung ein 3-Pyrrolin-Derivat zu erhalten.

Gemäß Schema I und wie weiter unten näher ausgeführt wird, ist das (2-Aziridyl)-diazomethan **4** Vorläufer der bisher beschriebenen Endprodukte. Für die β -(Nitrosamino)ketone **5**, einen weiteren Typ von Reaktionsprodukt, trifft dies nicht zu. Diese Verbindungen entstehen vielmehr durch den Zerfall von (2-Aziridylmethyl)-diazonium-Ionen **3**. Die unterste Zeile der Tab. 2 gibt die Ausbeuten der isolierten

¹³⁾ *D. M. Lemal* und *S. D. McGregor*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1335 (1966), und dort zitierte Lit.

¹⁴⁾ *H. W. Brown* und *D. P. Hollis*, J. Mol. Spectrosc. **13**, 305 (1964).

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^{a)} der *N*-Nitroso-3-pyrroline **12** bei 60 MHz in CCl_4 bei 40°C

	% A	H^1	$\text{H}^2 + \text{H}^3$	R^1	R^2	R^3	% B ^{b)}	H^1	$\text{H}^2 + \text{H}^3$	R^1
12d	76	4.32 qi $J = 1.5$	AB-System ^{c)} 5.60 und 5.74 $J = -18$	$\text{H} 3.75 \text{ s}^c)$	C_6H_5 2.56–2.83 m	$\text{CH}_3 8.16 \text{ s}^c)$	24	4.09 qi $J = 1.5$	AB-System ^{c)} 4.88 und 5.01 $J = -18$	$\text{H} 4.49 \text{ s}^c)$
12e	82	verdeckt	AB-System ^{c)} 5.82 und 5.95 $J = -17$	H	Gebirge zwischen 3.76–4.87	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\text{CH}_3 8.16 \text{ s}^c)$	18	verdeckt	AB-System ^{c)} 5.03 und 5.17 $J = -17$	H verdeckt
12f	86	4.42 qi $J = -18$	AB-System 5.77 und 6.00 $J = 7.5$	$\text{H} 4.82 \text{ s}^c)$	$\text{CH}_3-\text{[CH}_2]_6$ $\text{CH}_3 9.12 \text{ t}$ $J = 7.5$	$\text{CH}_3 8.17 \text{ s}^c)$	14	4.55 m	AB-System ^{c)} zentriert um 5.15	$\text{H} 5.40 \text{ s}^c)$
					$[\text{CH}_2]_6$ 8.68 m					
12g	>97	4.33 sex $J = 1.4$	AB-System 5.68 und 5.95 $J = -18$	$\text{CH}_3 8.03 \text{ s}$	C_6H_5 2.66–2.93	$\text{CH}_3 8.22 \text{ d}$ $J = 1.4$	<3	—	—	—
12h	>97	4.45 sex $J = 1.8$	5.88 s ^{c)}	$\text{CH}_3 8.04 \text{ s}$	$\text{CH}_3 8.04 \text{ s}$	$\text{CH}_3 8.17 \text{ s}^c)$	<3	—	—	—
12i	78	4.40 qi $J = 1.5$	5.79 s ^{c)}	$\text{H} 3.83 \text{ s}^c)$	C_6H_5 2.67–3.00 m	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $\text{CH}_3 9.08 \text{ t}$ $J = 7$	22	4.22 s ^{c)} 5.02 s ^{c)}	5.02 s ^{c)} 5.02 s ^{c)}	$\text{H} 4.57 \text{ s}^c)$
						$\text{CH}_2 8.53 \text{ m}$ $\text{CH}_2 7.85 \text{ t}^c)$ $J = 7$				

^{a)} Chemische Verschiebungen in τ , Kopplungen in Hz.^{b)} Signale der restl. Protonengruppen wie bei **A**.^{c)} Signale durch kleine Kopplungen aufgespalten oder verbreitert.

Ketone **5** an. Die Konstitution von **5d** wurde durch unabhängige Synthese gesichert; die spektroskopischen Daten der übrigen Vertreter lassen keinen Zweifel an der Struktur.

Die Vermutung liegt nahe, daß die β -(Nitrosamino)ketone **5** durch Wasser-Addition an die (Nitrosamino)alkine **8** entstanden sein könnten. Diese Annahme ist falsch. Die Wasser-Addition an **8** gelingt, wie wir uns überzeugten, unter den Bedingungen der aprotischen Diazotierung nicht. Offenbar sind hierzu drastischere Bedingungen nötig (konz. Schwefelsäure)¹⁵⁾.

Die Lage des Gleichgewichts (2-Aziridylmethyl)diazonium-Ion **3** \rightleftharpoons (2-Aziridyl)-diazomethan **4** (Schema I) sollte von der Protonenkonzentration im Reaktionsmedium abhängen. Die Ausbeuten der Desaminierungsprodukte müssen deshalb in charakteristischer Weise durch Säurezusatz zu verändern sein. Dies ließ sich experimentell verifizieren: ohne Essigsäure lieferte die Isoamylnitrit-Reaktion des 2-(Aminomethyl)aziridins **2d** 51% 3-Pyrrolin **12d**, 6% (Nitrosamino)alkin **8d** und 13% β -(Nitrosamino)keton **5d**. In Gegenwart eines Moläquiv. Essigsäure verschoben sich die entsprechenden Ausbeuten zu 36%, 3% bzw. 26%. Bei Säurezusatz stieg also die Keton-Ausbeute deutlich an. Ähnliche Ergebnisse lieferte die gaschromatographische Produktanalyse der Desaminierung des Amins **2h**: ohne Säure ermittelten wir für das Verhältnis von *N*-Nitroso-3-pyrrolin **12h** plus (Nitrosamino)alkin **8h** zu β -(Nitrosamino)keton **5h** einen Wert von 1:0.27, während **2h**-Acetat unter sonst identischen Desaminierungsbedingungen für das nämliche Verhältnis einen Wert von 1:0.53 ergab.

Eine letzte Gruppe von Verbindungen weist in den Strukturen ihrer Vertreter starke Unterschiede auf, läßt sich aber leicht auf ein gemeinsames Bildungsprinzip zurückführen, nämlich auf eine sekundäre Desaminierung der bei der Hauptreaktion entstandenen primären Amine R^1-NH_2 (mit R^1 wie in Tab. 1 angegeben). So liefert **2a** mit Isoamylnitrit in Benzol 13% Biphenyl. Die Umsetzung von Anilin mit Isoamylnitrit in Benzol zu Biphenyl unter den von uns verwendeten Reaktionsbedingungen ist bekannt¹⁶⁾. Die Desaminierung der Amine **2d** und **2k** in Gegenwart von Essigsäure ergab geringe Mengen von Benzylacetat, diejenige von **2g** zu 12% (1-Phenyläthyl)-acetat und zu 5% Acetophenon. Die beiden letzten Produkte bildeten sich, wie wir fanden, im 91:9-Verhältnis bei der aprotischen Desaminierung des (1-Phenyläthyl)amin-acetats mit Isoamylnitrit in Tetrachlorkohlenstoff.

C. Reaktionsmechanistische Untersuchungen des Desaminierungsprozesses

Nach der konstitutionellen Sicherung der Desaminierungsprodukte der Amine **2** diskutieren wir nun die zu den Acetylenen **8**, 3-Pyrrolinen **12** und Ketonen **5** führenden Reaktionswege. Obwohl die Desaminierung aliphatischer Amine vor mehr als 125 Jahren entdeckt wurde¹⁷⁾, ist sie in ihrem Ablauf nicht überall zweifelsfrei gesichert¹⁸⁾. Für die aprotische Diazotierung¹⁰⁾ primärer aliphatischer Amin-acetate

¹⁵⁾ I. Varecka, Collect. Czech. Chem. Commun. **14**, 399 (1949) [C. A. **44**, 3995b (1950)].

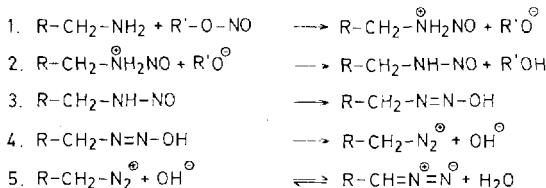
¹⁶⁾ L. Friedman und J. F. Chlebowski, J. Org. Chem. **33**, 1633 (1968), und dort zitierte Lit.

¹⁷⁾ R. Piria, Liebigs Ann. Chem. **68**, 343 (1848).

¹⁸⁾ Siehe hierzu die ausgezeichnete Zusammenfassung von L. Friedman, in Carbonium Ions (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer Herausgeber), Bd. **2**, S. 655, Wiley Interscience, New York, London, Sydney und Toronto 1970.

zeigte *Friedman*, daß zwar Diazoalkane als Zwischenstufen auftreten, Carbene im Ablauf der Desaminierung aber nicht durchlaufen werden¹⁹⁾. Diese Ergebnisse sind auf unsere Untersuchungen nicht übertragbar. Auch wenn wir äquimolare Mengen an Amin **2** und Eisessig einsetzen, verlaufen die von uns durchgeföhrten Desaminierungen doch stets *im basischen Medium*. Die Reprotonierung der unter diesen Bedingungen nach Schema II entstehenden Diazoalkane ist dann wegen der geringen Protonenaktivität eine langsame Reaktion (Rückreaktion Gl. 5).

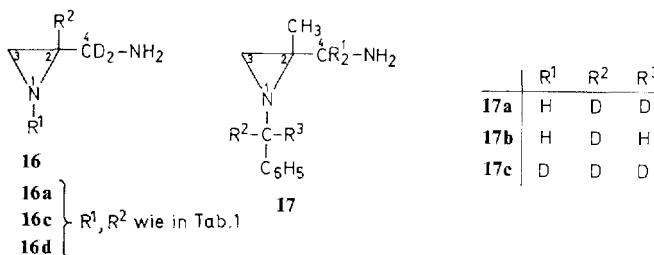
Schema II

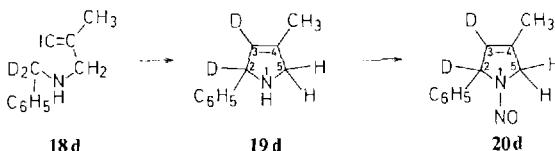


Die Stickstoffabspaltung aus Diazoalkanen und aus Alkyldiazonium-Zwischenstufen können also konkurrierende Reaktionen werden.

I. Der Carben-Weg

In der Bildung der 3-Pyrroline **12** und der Acetylene **8** sehen wir typische Carbenprozesse. Tieferen Einblick gestattet die Verwendung von deuteriertem Material für die Desaminierung, die wir an einigen Aminen **2** durchgeföhr haben.

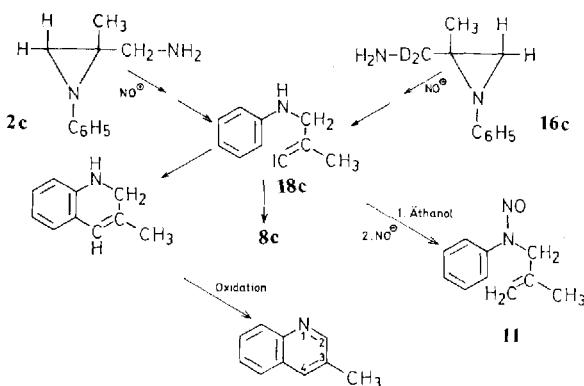




Die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes durch intramolekulare Insertion eines Vinyliden ist in der Literatur nicht ohne Beispiel. So ergab nach Erikson und Wolinsky²⁰⁾ die Behandlung von 1-Brom-2-äthyl-1-hexen mit Kalium-*tert*-butylat neben 3-Octin auch 1-Äthyl-3-methylcyclopenten; allerdings beweist diese Reaktion das Vinyliden als Zwischenstufe nicht schlüssig. Ein Carbenoid könnte für die Fünfring- und Acetylen-Bildung verantwortlich sein.

Einen weiteren Hinweis für ein Vinyliden als Zwischenstufe sehen wir in der Desaminierung von **2c** bzw. von **16c** (Schema III). In Äthanol als leicht oxidierbarem Lösungsmittel konkurriert im Vinylidene **18c** mit der Ringschlußreaktion zum 1,2-Di-

Schema III



hydrochinolin (und dessen rascher Oxidation zum 3-Methylchinolin²¹⁾) die Hydrid-Abstraktion unter Bildung des Alkens **11**. Auch die Desaminierung von **16c** führt zu *deuteriumfreien* 3-Methylchinolin. Im Ringschlußakt muß das Kohlenstoffatom C-4 des Chinolins also „nackt“ gewesen sein²²⁾.

Sind Vinylidene vom Typ **18** auch Vorstufen für die Acetylene **8**? In der Tat vermögen Vinylidene leicht in Acetylene umzulagern, wenn Phenyl oder Wasserstoff wandernde Gruppen sind²³⁻²⁵⁾. Alkylreste besitzen offenbar eine geringere Wande-

20) K. L. Erikson und J. Wolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1142 (1965).

21) 1,2-Dihydrochinoline sind Zwischenstufen bei der Chinolinsynthese nach Skraup und werden leicht zu Chinolinen oxidiert: R. H. F. Manske und M. Kulka, Org. Reactions **7**, 59 (1959).

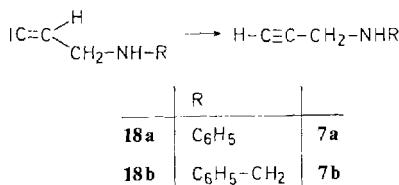
22) Wir können zu diesem Zeitpunkt nicht sagen, ob der Ringschluß von **18c** zum Dihydrochinolin eine Insertionsreaktion darstellt oder ob er einem elektrophilen aromatischen Substitutionsmechanismus folgt.

23) A. S. Kende, Z. Goldschmidt und R. F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7606 (1970).

24) J. C. Gilbert und J. R. Butler, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7493 (1970).

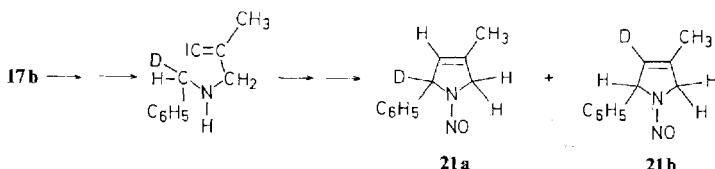
25) R. F. Brown und K. J. Harrington, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 1175.

rungstendenz. Das Dimethyl-vinyliden addiert glatt an Cyclohexen²⁶⁾, isomerisiert aber anscheinend nicht zu 2-Butin. Unter diesem Aspekt sehen wir keinen Widerspruch im Auftreten der Carbene **18a** und **18b** bei der Entstehung der Amine **7a** und **7b**.



Die Wasserstoffwanderung erfolgt rasch und läuft alternativen Reaktionen den Rang ab. Eine Stütze für **18** als Zwischenstufe bietet die Tatsache, daß die Desaminierung des deuterierten **16a** deuterium-freies **8a** liefert.

Folgende Experimente machen das Vinyliden vom Typ **18** als gemeinsame Zwischenstufe für die 3-Pyrrolin- und die Acetylen-Bildung wahrscheinlich. Die Insertion in die CH- bzw. CD-Bindung sollte dem kinetischen Isotopie-Effekt unterliegen; für die Acetylen-Bildung mit Alkyl als wandernder Gruppe erwarten wir keinen meßbaren Isotopie-Effekt, wenn das Zentrum der Insertion D statt H trägt. Unter dieser Voraussetzung muß sich der kinetische Isotopie-Effekt der Insertion im Produktverhältnis 3-Pyrrolin **12** zu (Nitrosamino)alkin **8** niederschlagen.



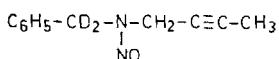
Die Größe des Insertions-Isotopie-Effektes bestimmten wir durch Desaminierung von **17b**. Aus dem durch NMR ermittelten Verhältnis **21a** : **21b** ergab sich der kinetische Isotopie-Effekt der Insertion $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.15 \pm 0.03$. Dieser kleine Wert für einen primären kinetischen Isotopie-Effekt ist typisch für 3-Zentren-Übergangszustände, bei denen die energiearme C—H-Bending-Frequenz stärker den Verlauf der Reaktionskoordinate bestimmt als die C—H-Streckschwingung²⁷⁾. Einen ähnlich kleinen Wert fanden *Kirmse* und Mitarbb. für den kinetischen Isotopie-Effekt der zu Cyclopropanen führenden intramolekularen Carben-Insertion²⁸⁾.

Das Produktverhältnis von Pyrrolin **12d** zu Alkin **8d** bei der Desaminierung von **2d** beträgt ca. 10 : 1 und war von uns nicht exakt zu bestimmen. Wir desaminierten deshalb ein äquimolares Gemisch aus **2d** und **17a** und ermittelten die Produktverhältnisse **12d** : **20d** und **8d** : **22d**, die sich zu 1.03 ± 0.03 und 0.86 ± 0.06 ergaben. Diese Werte sprechen für das Vinyliden **18** als gemeinsame Zwischenstufe für die 3-Pyrrolin- und Acetylen-Bildung.

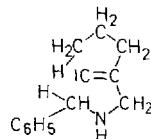
²⁶⁾ M. S. Newman und T. B. Patrick, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4312 (1970).

²⁷⁾ F. H. Westheimer, Chem. Rev. **61**, 265 (1961).

²⁸⁾ W. Kirmse, H. D. von Scholz und H. Arold, Liebigs Ann. Chem. **711**, 22 (1968).



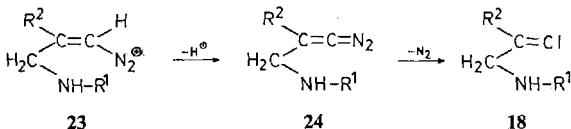
22d



18i

Bei der Insertionsreaktion des Vinylidens vom Typ **18** zum 3-Pyrrolin rangiert die Hetero-5-Ringbildung klar vor alternativen Reaktionswegen zu carbocyclischen Fünfringen (siehe **18i**) oder zu 6- oder höhergliedrigen Heterocyclen. Neben sterischen Gründen könnte hierfür ein elektronischer Effekt verantwortlich sein. *Hoffmann* und Mitarbb. ermittelten in einer theoretischen Studie, daß während der Carben-Insertion eine Verminderung der Elektronendichte am Insertionszentrum eintritt²⁹⁾. Im vorliegenden Fall könnte das freie Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffs diesen Elektronenmangel ausgleichen. Dieses Argument hat aber nur dann Gültigkeit, wenn der Übergangszustand hinreichend spät auf der Reaktionskoordinate auftritt, die Reaktion also nicht stark exotherm oder das angreifende Carben nicht sehr energiereich ist. Methylen, photochemisch aus Diazomethan erzeugt, inseriert in die α -Position von Triäthylamin nur 1.17 mal rascher als in die β -Position³⁰⁾. *Gleiter* und *Hoffmann*³¹⁾ lieferten jüngst theoretische Argumente für die energetische Absenkung des Grundzustandes im Vinyliden und stützten damit unsere Vermutung, daß elektronische Effekte für die Regiospezifität der Carben-Insertion verantwortlich sein könnten.

Im Aufrollen des Reaktionsablaufes „von hinten“, von den Endprodukten zum Ausgangsmaterial, fehlen noch wichtige Stationen. Doch glauben wir mit Hilfe der folgenden Überlegungen die mechanistischen Möglichkeiten stark einschränken zu können.



23

24

18

Als Vorstufe des Vinylidens **18** nehmen wir den Diazokörper **24** an. Solche Äthylienen-diazoverbindungen wurden von *Newman* und Mitarbb.³²⁾ als Zwischenstufen bei der Alkalizersetzung von *N*-Nitrosooxazolidonen postuliert; bei 40–70°C verlieren diese Diazokörper offenbar spontan Stickstoff, Vinylidene wurden nachgewiesen³²⁾. Es wurde weiterhin sichergestellt, daß die Zerfallssequenz dem Schema **25** → **26** → **27** und nicht **25** → **28** → **27** gehorcht³³⁾.

In Analogie zu den Befunden *Newmans* formulieren wir das Vinyldiazonium-Ion **23** als Vorstufe zu **24**, dem Diazokörper. Vinyldiazonium-Ionen vom Typ **25** scheinen geringere Neigung zu besitzen, Stickstoff abzuspalten. So gelang es kürzlich *Bott*, (β -Halogenvinyl)diazonium-hexachloroantimonate darzustellen³⁴⁾. Dieses Ergebnis

²⁹⁾ R. C. Dobson, D. M. Hayes und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6188 (1971).

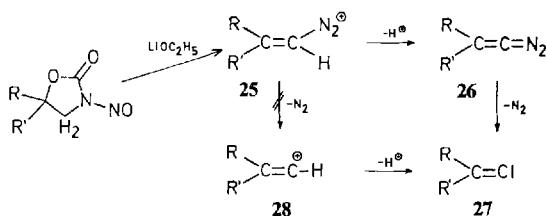
³⁰⁾ W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. **101**, 1008 (1968).

³¹⁾ R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5457 (1968).

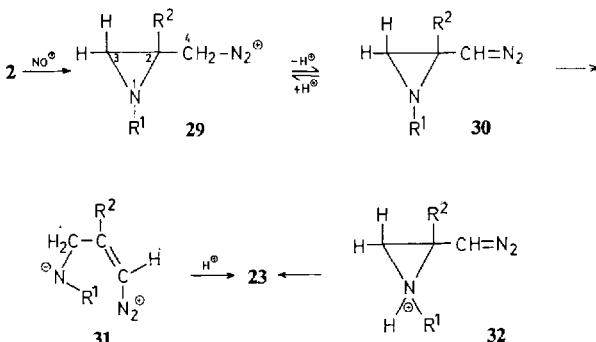
³²⁾ M. S. Newman und A. O. M. Okorodudu, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4189 (1968); M. S. Newman und T. B. Patrick, ebenda **91**, 6461 (1969).

³³⁾ M. S. Newman und A. O. M. Okorodudu, J. Org. Chem. **34**, 1220 (1969).

³⁴⁾ K. Bott, Tetrahedron Lett. **1971**, 2227; Angew. Chem. **82**, 953 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 954 (1970); Synthesis **1973**, 161.

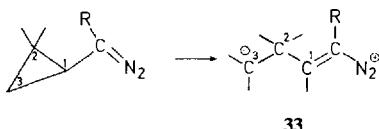


erhärtet unsere Ansicht, daß Stickstoffeliminierung nicht aus **23**, sondern aus **24** erfolgt. Unsere schwach alkalischen Reaktionsbedingungen gestatten die Deprotonierung **23** \rightarrow **24**.



Gemäß Schema II können das Diazonium-Ion **29** und die Diazoverbindung **30** nebeneinander existieren. Wir postulieren daher die Aziridin-Ringöffnung **30** \rightarrow **31** als fehlenden Schritt in der Kette. Energetisch attraktiv wird dieser Weg, wenn **30** am Aziridinstickstoff zu **32** protoniert wird und das Aziridinium-Ion **32** direkt zu **23** öffnet.

Cyclopropylmethyl-Anionen spalten leicht zu Homoallyl-Anionen³⁵⁾. Wegen der hohen Ladungsdichte auf dem exocyclischen Diazokohlenstoff in **30** ist die Analogie der Umlagerung **30** \rightarrow **31** zur Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Anionen-Ringöffnung evident. Die Thermolyse und Photolyse der Cyclopropyldiazoalkane wird generell als über Cyclopropylcarbene ablaufend formuliert³⁶⁾, *Ohloff* und *Pickenhagen* beschrieben einen solchen Prozeß kürzlich aber über **33** als Zwischenstufe³⁷⁾.



II. Der Carbonium-Ionen-Weg

Die Abhängigkeit der Produktausbeuten von der Protonenaktivität im Diazotierungsmedium — der Anteil an Keton **5** steigt mit steigendem Säurezusatz, während gleichzeitig die 3-Pyrrolin-Ausbeute fällt — kann als Beweis gewertet werden, daß

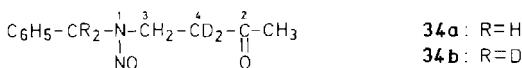
³⁵⁾ A. Maerker und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1742 (1966), und dort zitierte Lit.

³⁶⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, Second Edition, S. 467, Academic Press, New York und London 1971.

³⁷⁾ G. Ohloff und W. Pickenhagen, Helv. Chim. Acta **54**, 1789 (1971).

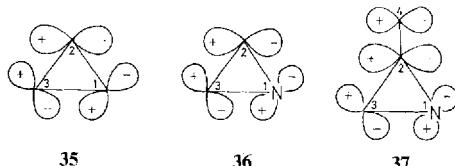
sich das Keton **5** durch Zerfall des Diazonium-Ions **29** bildet. Eine Bestätigung dieses Sachverhalts liefert das folgende Experiment: Wenn in **29** die Deprotonierung mit der Stickstoffabspaltung konkurriert, dann sollte bei Substitution von H gegen D am C-4 in **29** ein kinetischer Isotopie-Effekt der Deprotonierung wieder das Produktverhältnis von Keton **5** zu 3-Pyrrolin **12** zum Keton hin verschieben. Die Desaminierung eines äquimolaren Gemisches aus Amin **2d** und Amin **17c** — die Deuterierung der Benzylposition in **17c** gestattet eine einfache quantitative Bestimmung der aus **2d** bzw. aus **17c** entstandenen Produkte durch NMR — lieferte ein 3-Pyrrolin-Gemisch aus **12d** und **20d** im Verhältnis 1.13:1.00 und ein Keton-Gemisch aus **5d** und **34b** im Verhältnis 0.47:1.00. Damit scheint es uns gesichert, daß das Keton **5** das Produkt eines Diazonium-Ion-Zerfalls ist.

In der folgenden Diskussion wird untersucht, welche Stabilisierungsmöglichkeiten die durch Stickstoffabspaltung aus dem Diazonium-Ion **29** entstehenden Azacyclopropylcarbinyl-Kationen besitzen und in welcher Weise sie umlagern können.



1. Dualismus der Wechselwirkung zwischen Carboniumionen-Zentrum und Aziridinring: σ - und n -Stabilisierung

Das dem für die Stabilisierung exocyclischer π -Acceptorien verantwortlichen obersten besetzten antisymmetrischen *Walsh*-Orbital **35** im Cyclopropan entsprechende Orbital **36** im Aziridin ist energetisch abgesenkt³⁸⁾. Die Differenz der Ionisierungspotentiale, die diesen Orbitalen zugeschrieben werden, beträgt 0.95 eV^{39,40)}, wenn man die *Jahn-Teller*-Aufspaltung im Photoelektronenspektrum des Cyclopropans berücksichtigt⁴¹⁾.



Da das leere p-Orbital eines Carboniumionen-Zentrums energetisch höher liegt als das *Walsh*-Orbital **35**, führt die Absenkung von **36** durch Heterosubstitution zu einer beträchtlichen Minderung der Wechselwirkungsenergie eines exocyclischen p-Orbitals mit dem *Walsh*-Orbitalssystem des Aziridins in der in **37** angegebenen Kombination. Denn diese Wechselwirkungsenergie ist proportional der Orbital-

38) H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, J. Chem. Phys. **51**, 52 (1969).

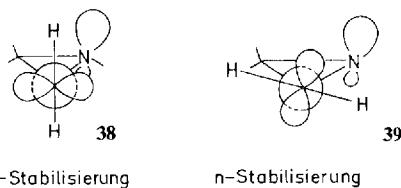
39) M. J. S. Dewar und S. D. Worley, J. Chem. Phys. **50**, 654 (1969).

40) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, London, New York, Sydney und Toronto 1970; siehe auch J. M. Lehn, B. Munsch, P. Millie und A. Veillard, Theor. Chim. Acta **13**, 313 (1969).

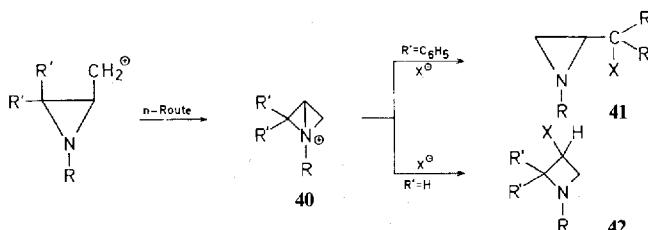
41) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta **53**, 1645 (1970).

Überlappung zwischen C-2 und C-4 und invers proportional der Energiedifferenz der in Wechselbeziehung tretenden Orbitale⁴²⁾. Wir sehen hierin eine Erklärung für die gegenüber Cyclopropylmethyltosylaten auf ca. 1/30000 herabgesetzte Solvolysegeschwindigkeit des (*N*-*tert*-Butyl-2-aziridyl)methyltosylats^{4a)}. Die in **37** dargestellte Wechselbeziehung der Basis-Orbitale bezeichnen wir als σ -Stabilisierung des exocyclischen Carboniumionen-Zentrums.

Das oberste besetzte Orbital im Aziridin kann dem freien Elektronenpaar am Stickstoff zugeordnet werden (Ionisationspotential 9.85 eV⁴⁰); es liegt dem leeren p-Orbital eines Carboniumionen-Zentrums energetisch näher als **36**. Diese 1,3-Wechselwirkung leidet aber unter mangelnder Überlappung der entsprechenden Orbitale. Nur durch Zuwachs von Spannungsenergie kann die Überlappung dieser Orbitale und damit deren Wechselwirkungsenergie erhöht werden. Diese Art der Wechselwirkung sei *n*-Wechselwirkung genannt. *n*- und σ -Wechselwirkung führen zu unterschiedlicher Anordnung des planaren Carboniumionen-Zentrums zum Aziridin-Ring, wie **38** und **39** zeigen.



Beide Arten der Stabilisierung sollten *verschiedene* Endprodukte ergeben. Die *n*-Stabilisierung führt zum Azabicyclobutonium-Ion **40**.



Ionen vom Typ **40** wurden von *Hortmann* und *Robertson* bei der Umsetzung von Azabicyclobutanen mit Säuren angenommen⁴³⁾. Der Angriff von Nucleophilen X^0 lieferte unter Sprengung der zentralen C-N-Bindung 3-Azetidinyl-Derivate **42**, während für $R' = \text{Phenyl}$ auch Öffnung der Seitenbindung und Bildung des Aziridins **41** beobachtet wurde^{4b)}.

Die σ -Stabilisierung besitzt folgende zwei Vorzugsreaktionswege ((1) und (2) im Schema IV), bei denen der Übergangszustand massiv von der günstigen Ladungsverteilung der Produkte **43** und **44** profitieren sollte.

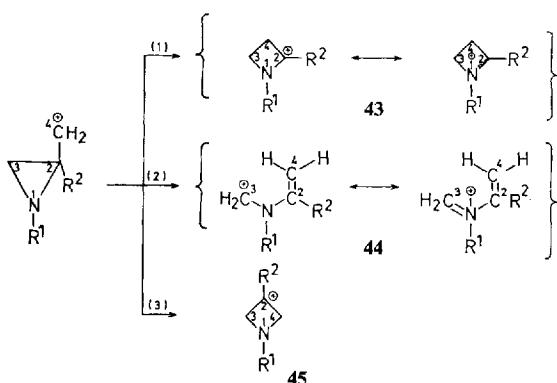
Vernachlässigt man Strukturen mit Azeniumionen-Charakter wegen deren hoher Energie⁴⁴⁾, dann bleibt als dritte Möglichkeit (Weg (3) im Schema IV) nur die direkte

⁴²⁾ R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. **4**, 1 (1971).

⁴³⁾ A. G. Hortmann und D. A. Robertson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2758 (1972).

⁴⁴⁾ P. G. Gassman, Accounts Chem. Res. **3**, 26 (1970).

Schema IV



Umlagerung zum 3-Azetidinyl-Kation **45** unter Lösung der Bindung N-1—C-2'. Das Kation **40** wird bei diesem Prozeß umgangen, das freie Elektronenpaar am Stickstoff beteiligt sich nicht an der Umlagerung. Nach ab-initio-Rechnungen von *Pople*⁴⁵⁾ und nach Überlegungen von *Hoffmann* et al.⁴⁶⁾ stabilisiert eine benachbarte CX- σ -Bindung das leere Orbital eines Carboniumionen-Zentrums gut, wenn X elektropositiv ist, schlecht, wenn X elektronegativ ist. Da N elektronegativer ist als C, muß unter diesem Aspekt der Weg (1) energetisch günstiger ablaufen als der Weg (3). MO-Rechnungen von *Danen* am Oxiranylcarbonyl-Kation weisen in dieselbe Richtung⁴⁷⁾: so ist in diesem System die energetisch günstigste Konformation nicht die bisektische, sondern eine solche, in der die HC \ominus H-Ebene um 19° gedreht ist, nicht auf eine zu **39** analoge Konformation hin, sondern in umgekehrter Drehrichtung, wobei sich optimale Wechselwirkung mit der CC-Bindung des Oxiranringes ergibt. Auch dieses Ergebnis räumt dem Weg (3) der σ -Route wenig Chancen ein.

2. Die σ -Route der Desaminierung

Beispiele für σ - und n-Route lassen sich in der Literatur finden. So führte die Umsetzung von (*N*-Phenylsulfonyl-2-aziridyl)methylbromid mit Aluminiumchlorid in Benzol über den σ -Weg zu 1-Phenylsulfonylamino-3,3-diphenylpropan⁴⁸⁾, wobei das *N*-Phenylsulfonyl-2-azetidinyl-Kation als Zwischenstufe wahrscheinlich gemacht werden konnte. Solvolyse-Reaktionen von 2-Aziridylmethyl-tosylaten⁴⁾ und -chloriden⁵⁾ erbrachten 3-Azetidinyl-Derivate und weisen auf die n-Route.

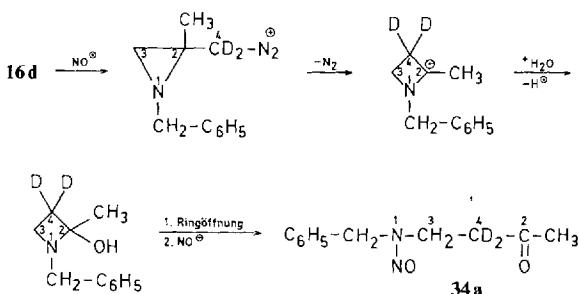
Unsere Desaminierungsversuche ergeben, soweit sie einem Carbonium-Ionen-Weg folgen, eine klare Aussage: Nur die σ -Wege (1) und (2) (Schema IV) werden beschritten. Die Ketone **5** entstehen aus dem 2-Azetidinyl-Kation **43** unter Aufnahme des bei der Desaminierung entstehenden Wassers und anschließender Ringöffnung des 2-Hydroxyazetidins.

⁴⁵⁾ *L. Radom, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5935 (1972).

⁴⁶⁾ *R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. Hehre und L. Salem, J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6221 (1972).

⁴⁷⁾ *W. C. Danen, J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4835 (1972).

⁴⁸⁾ *W. J. Gensler und W. R. Koehler, J. Org. Chem.* **27**, 2754 (1962).



Die Deuteriumverteilung im Nitrosaminoketon **34a**, das aus **16d** entstanden war, ist eindeutig. Nur C-4 trägt Deuterium. Zwischenstufen, die bezüglich C-3 und C-4 symmetrisch sind, werden also nicht durchlaufen.

Der Deuteriumgehalt der C-4-Position entsprach nur 1.3 D. Dieser vom Maximalwert 2.0 D abweichende Betrag erklärt sich durch den unter den Reaktionsbedingungen möglichen H/D-Austausch von carbonyl-benachbarten Methylenprotonen. Weiterhin kann die Rückreaktion **30** → **29** (Gl. 5 im Schema II) zum Einbau von Protonen führen.

Für die Entstehung der primären Amine und deren Desaminierungsprodukte machen wir Weg (2) (Schema IV) verantwortlich. Die σ -Route führt zu einem Iminium-Carbonium-Ion **44**, das mit dem entstehenden Wasser unter den Reaktionsbedingungen zum primären Amin hydrolysiert kann.

Es ist bemerkenswert, daß die Solvolyse von (2-Aziridylmethyl)-tosylaten⁴⁾ und -chloriden⁵⁾ und der Zerfall von (2-Aziridylmethyl)diazonium-Ionen verschiedenen Mechanismen folgen. Die oben diskutierten Voraussetzungen für die σ - und n -Stabilisierung gestatten eine einfache Erklärung dieses Phänomens.

Huisgen und *Rüchardt*⁴⁹⁾ sowie *Streitwieser* und *Schaeffer*⁵⁰⁾ haben schon früh darauf hingewiesen, daß sich Tosylat-Solvolyse und Diazonium-Ion-Zerfall charakteristisch in ihrem Energieprofil unterscheiden: Stickstoffaustritt aus einem Diazonium-Ion führt als exotherme Reaktion über einen frühen, dem Ausgangsprodukt nahen Übergangszustand, die Solvolyse als endothermer Prozeß zu einem auf der Reaktionskoordinate spät erscheinenden Aktivierungskomplex⁵¹⁾. Wichtig für unsere Argumentation ist das Ausmaß der Entleerung des Orbitals C—X (X als austretende Gruppe) im Übergangszustand. Während bei der Tosylat-Solvolyse der Carbonium-Ionen-Charakter am C-4 in **46a** deutlich ausgeprägt ist und die zusätzlich auftretende Spannungsenergie durch Beteiligung des freien Elektronenpaares an N-1 durch Bindungsbildung zwischen N-1 und C-4 kompensiert werden kann, trifft dies für den Diazonium-Zerfall **46b** nicht zu. Die geringe Ladung an C-4 läßt nur eine schwache Bindungsbeziehung zum N-1 zu, die die Spannungsenergie eines Aktivierungskomplexes vom Typ **46** nicht aufwiegen kann. Die σ -Wechselwirkung unterliegt dieser Spannungsrestriktion nicht. Als vertikaler Prozeß⁵²⁾ kann sie bereits zu einem

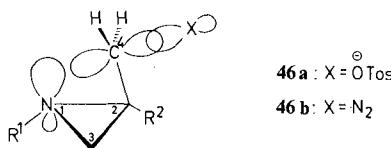
⁴⁹⁾ *R. Huisgen* und *C. Rüchardt*, Liebigs Ann. Chem. **601**, 1 (1956).

⁵⁰⁾ *A. Streitwieser jr.* und *W. D. Schaeffer*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2888 (1957).

⁵¹⁾ *G. S. Hammond*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 334 (1955).

⁵²⁾ *T. G. Traylor*, *W. Hanstein*, *J. J. Berwin*, *N. A. Clinton* und *R. S. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5715 (1971). Siehe aber: *G. A. Olah* und *G. Liang*, ebenda **95**, 3792 (1973).

frühen Zeitpunkt entlang der Reaktionskoordinate wirksam werden und so die Topologie der Umlagerung bestimmen. Die hier geführte Argumentation setzt allerdings voraus, daß der Zerfall primärer Diazonium-Ionen nicht zu primären Carboinium-Ionen führt, sondern Produktbildung und Stickstoffaustritt gekoppelt ablaufen. Diese Ansicht scheint allgemein in der Literatur akzeptiert zu sein¹⁸⁾.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit. Für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, für die spektroskopischen Messungen Herrn *H. Huber* und Herrn *R. Seidl*.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 mit TMS als innerem Standard, IR-Spektren mit dem Leitz-Modell 3, Massenspektren mit dem AEI/MS 902 aufgenommen. Als Trägermaterial für die präparative Schichtchromatographie (PSC) diente Kieselgel, Merck PF 254 + 366, als Nitrosierungagens Isoamylnitrit (IAN).

A. Darstellung der 2-Cyanaziridine

Allgemeine Vorschrift für 2-Cyan-2-methylaziridine: 0.20 mol organisches Azid reagierten mit 0.40 mol Methacrylnitril 48 h im 80°C-Bad. Nach dieser Zeit war die Stickstoffentwicklung beendet. Überschüss. Olefin wurde abgezogen, das zurückbleibende Öl destilliert (Ausbeuten siehe Tab. 1, ¹H-NMR-Spektren siehe Tab. 5).

*2-Cyan-2-methyl-1-phenylaziridin (1c)*⁵³⁾: Sdp. 83–85°C/0.005 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2230 (CN), 1602, 1493 (Benzol), 765 und 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

1-Benzyl-2-cyan-2-methylaziridin (1d): Sdp. 85°C/0.005 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2225 (CN), 1495 (Benzol), 735 und 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₁H₁₂N₂ (172.2) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27 Gef. C 76.73 H 6.91 N 15.88

1-allyl-2-cyan-2-methylaziridin (1e): Sdp. 53–55°C/11 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2230 (CN), 1640 (C=C), 987 und 925 cm⁻¹ (Vinyl-Wagging).

C₇H₁₀N₂ (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93 Gef. C 69.07 H 8.34 N 23.06

2-Cyan-2-methyl-1-n-octylaziridin (1f): Sdp. 62–65°C/0.001 Torr; farbloses Öl. IR (Film): 2940 und 2870 (C–H), 2230 cm⁻¹ (CN).

C₁₂H₂₂N₂ (194.3) Ber. C 74.17 H 11.41 N 14.42 Gef. C 74.26 H 11.27 N 14.14

2-Cyan-2-methyl-1-(1-phenyläthyl)aziridin (1g): Sdp. 80–81°C/0.001 Torr; farbloses Öl. IR (Film): 2228 (CN), 1494 (Benzol), 700 und 757 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₂H₁₄N₂ (186.3) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.60 H 7.66 N 15.21

2-Cyan-1-isopropyl-2-methylaziridin (1h): Sdp. 41°C/11 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2980 (CH), 2230 (CN), 1176 cm⁻¹.

C₇H₁₂N₂ (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56 Gef. C 68.01 H 9.73 N 22.68

⁵³⁾ *W. Broeckx, N. Overbergh, C. Samyn, G. Smets und G. L'Abbè*, Tetrahedron **27**, 3527 (1971).

I-tert-Butyl-2-cyan-2-methylaziridin (1j): Sdp. 60°C/15 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2225 cm⁻¹ (CN).

C₈H₁₄N₂ (138.2) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27 Gef. C 69.61 H 10.45 N 20.02

Weitere 2-Cyanaziridine

I,2-Bis(2-cyan-2-methyl-1-aziridyl)äthan (1l): 20.0 g 1,2-Diazidoäthan (0.178 mol) und 100 g Methacrylnitril (1.49 mol) reagierten 120 h im 100°-Bad. Abziehen des überschüss. Olefins lieferte ein gelbes Öl, aus dem sich zwischen 80 und 82°C/0.001 Torr 19.0 g farblose Flüssigkeit herausdestillieren ließen (Ausb. 56%).

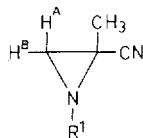
IR (Film): 2940 und 2866 (CH), 2230 (CN), 1470 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.99 (s, 1 Aziridin-H), 8.04 (s, 1 Aziridin-H), 8.19 (s, 2 Aziridin-H), 8.50 (s, 2 CH₃), 6.82—7.50 (m, N—CH₂—CH₂—N).

C₁₀H₁₄N₄ (190.3) Ber. C 63.14 H 7.42 N 29.45 Gef. C 63.45 H 7.48 N 29.76

2-Cyan-1-(7-cycloheptatrienyl)-2-methylaziridin (1m): Sdp. 80—90°C/0.005 Torr; blaßgelbes Öl. IR (Film): 2225 (CN), starke Banden bei 742, 705 cm⁻¹. — ¹H-NMR: Tab. 5.

C₁₁H₁₂N₂ (172.2) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27 Gef. C 76.74 H 7.13 N 16.05

Tab. 5. ¹H-NMR-Spektren von 2-Cyan-2-methylaziridinen in CCl₄; Chem. Verschieb. in τ ; Kopplungskonstanten in Hz



	H ^A (oder H ^B)	H ^B (oder H ^A)	CH ₃	R ¹	
1c	7.42 s	7.68 s	8.48 s	Phenyl	2.58—3.17 (m, C ₆ H ₅)
1d	8.18 s	8.26 s	8.65 s	Benzyl	6.27 u. 6.44 (AB-System, J = —13.5, CH ₂); 2.50—2.90 (m, C ₆ H ₅)
1e	8.09 s	8.27 s	8.56 s	Allyl	6.72—6.93 (m, CH ₂ -allyl); 3.70—4.97 (m, CH ₂ —CH)
1f	8.14 s	8.33 s	8.58 s	n-Octyl	7.42 (t, J = 6.5, CH ₂ —N); 8.47—8.84 (m, [CH ₂] ₆); 9.10 (t, J = 5.0, CH ₃)
1g^{a)}	8.03 s 8.15 s	8.25 s 8.33 s	8.52 s 8.68 s	1-Phenyl- äthyl	8.53 (d, J = 7, CH ₃) und 8.63 (d, J = 7, CH ₃); 6.85 (q, J = 7, CH) und 6.97 (q, J = 7, CH); 2.55—2.90 (m, C ₆ H ₅)
1h	8.14 s	8.28 s	8.56 s	Isopropyl	8.87 (d, J = 6.0, CH ₃); 8.77 (d, J = 6.0, CH ₃); 7.90 (m, CH)
1j	7.82 s	8.27 s	8.57 s	<i>tert</i> -Butyl	8.83 (s, CH ₃)
1m	8.04 s	8.25 s	8.48 s	Cyclo- heptatrienyl	7.98 (t, N—CH); 4.39—4.82 (m, 2-Vinyl-Prot.); 3.60—4.03 (m, 2-Vinyl-Prot.); 3.13—3.53 (m, 2-Vinyl-Prot.)

^{a)} Diastereomerenpaar.

1-Benzyl-2-cyan-2-propylaziridin (1i): 43.0 g Benzylazid (0.324 mol) und 30.0 g 2-Propylacrylsäurenitril (0.315 mol) reagierten 72 h im 100°-Bad. Bei der anschließenden Hochvak.-Destillation isolierte man 18.0 g Benzylazid zurück. Bei 90–95°C/0.001 Torr gingen 29.1 g (46 %) farbloses Öl über.

IR (Film): 2230 (CN), 1495 (Benzol), 735 und 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.12$ (s, Aziridin-H), 8.23 (s, Aziridin-H), 6.27 und 6.42 (AB-System, $J = -13.5$ Hz, CH_2-Ph), 2.62–2.90 (m, C_6H_5), 8.37–8.75 (m, CH_2-CH_2), 9.12 (t, CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (200.3) Ber. C 77.96 H 8.05 N 13.99 Gef. C 78.45 H 8.10 N 13.26

6-Benzyl-1-cyan-6-azabicyclo[3.1.0]hexan (1k): 20.3 g Benzylazid (0.153 mol) und 13.0 g 1-Cyan-1-cyclopenten (0.139 mol) reagierten 40 h bei 120°C. Aus dem gelben Rohöl erhielt man zwischen 100–104°C/0.005 Torr 16.3 g farbloses Öl (59 %).

IR (Film): 2228 (CN), 1602 und 1496 (Benzol), 732 und 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.67$ (s, Aziridin-H), 6.19 und 6.50 (AB-System, $J = -14$ Hz, CH_2-Ph), 7.48–8.77 (m, $[\text{CH}_2]_3$), 2.55–2.90 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (198.3) Ber. C 78.75 H 7.12 N 14.13 Gef. C 78.96 H 7.15 N 14.36

B. 2-(Aminomethyl)aziridine

Allgemeine Vorschrift: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 6.00 g LiAlH_4 in 250 ml Äther vorgelegt und der Kolben mit Eis gekühlt. 0.126 mol des 2-Cyanaziridins **1**, gelöst in 100 ml Äther, wurden in 30 min zur LiAlH_4 -Aufschämmung unter Rühren zugetropft; dann wurde noch 30 min weitergerührt. Unter Röhren und Eiskühlung fügte man nacheinander 6.0 ml Wasser, 6.0 ml 15 proz. Kalilauge und 18 ml Wasser zu, filtrierte den Äther vom Aluminiumhydroxid und wusch mit 500 ml Äther nach. Die Ätherphase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, vom Trockenmittel filtriert, der Äther am Rotationsverdampfer entfernt. Die blaßgelben Rohöle wurden i. Vak. destilliert (Ausb. s. Tab. 1).

2-(Aminomethyl)-1-phenylaziridin (2a): Sdp. 70–72°C/0.001 Torr; blaßgelbes Öl. IR (Film): 3330 und 3250 (NH_2), 1600 und 1492 (Benzol), 763 und 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.75$ –8.18 (m, 3 Aziridin-H), 6.91–7.58 (m, CH_2-NH_2), 2.68–3.34 (m, C_6H_5), 8.93 (s, NH_2).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$ (148.2) Ber. C 72.94 H 8.16 N 18.90 Gef. C 72.98 H 8.13 N 19.06

2-((C-D₂)Aminomethyl)-1-phenylaziridin (16a): **16a** erhielt man aus 9.00 g (62.5 mmol) **1a** und 2.00 g Lithiumaluminiumdeuterid (Deuteriumgehalt 99 %) zu 60 %. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): keine Signale im CH_2-NH_2 -Bereich ($\tau = 6.91$ –7.58).

2-(Aminomethyl)-1-benzylaziridin (2b): Sdp. 85–90°C/0.009 Torr; farbloses Öl. IR (Film): 3390 und 3290 (NH_2), 1496 (Benzol), 733 und 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.24$ –8.83 (m, 3 Aziridin-H), 7.10–7.75 (m, CH_2-NH_2), 8.98 (s, NH_2), 6.59 und 6.76 (AB-System, $J = -13.5$ Hz, CH_2-Ph), 2.55–2.87 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.71 H 8.56 N 16.93

2-(Aminomethyl)-2-methyl-1-phenylaziridin (2c): Sdp. 60–62°C/0.001 Torr; blaßgelbes Öl. IR (Film): 3370 und 3300 (NH_2), 1602 und 1495 (Benzol), 766 und 694 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 6).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.65 H 8.65 N 17.30

2-([C-D₂]Aminomethyl)-2-methyl-1-phenylaziridin (16c): 5.00 g (31.6 mmol) **1c** und 1.00 g LiAlD₄ ergaben **16c** zu 49 %. ¹H-NMR (CCl₄): identisch mit dem von **2c**, nur AB-System bei $\tau = 7.24$ und 7.39 fehlt.

2-(Aminomethyl)-1-benzyl-2-methylaziridin (2d): Sdp. 72–74°C/0.001 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3370 und 3280 (NH₂), 1496 (Benzol), 733 und 695 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (s. Tab. 6).

C₁₁H₁₆N₂ (176.3) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.86 H 9.04 N 16.08

2-([C-D₂]Aminomethyl)-1-benzyl-2-methylaziridin (16d): 8.00 g **1d** (45.4 mmol) und 2.00 g LiAlD₄ ergaben **16d** zu 66 %. ¹H-NMR (CCl₄): identisch mit **2d**, das AB-System der Aminomethylgruppe bei $\tau = 7.44$ und 7.59 fehlt.

2-(Aminomethyl)-1-[α -D₂]benzyl-2-methylaziridin (17a): Aus 5.00 g LiAlD₄ (Deuterierungsgrad 99 %) und 23.3 g (171 mmol) Benzoesäure-methylester mit basischer Aufarbeitung wurde der rohe [α -D₂]Benzylalkohol nach *Dauben* und *Coad*⁵⁴⁾ in [α -D₂]Benzylchlorid übergeführt; Ausb. 17.0 g (77 %). 17.0 g [α -D₂]Benzylchlorid gaben mit 14.0 g Natriumazid nach *Curtius*⁵⁵⁾ 16.1 g (89 %) [α -D₂]Benzylazid; Sdp. 73–75°C/12 Torr. Aus 16.0 g [α -D₂]Benzylazid (11.8 mmol) und 32.0 g Methacrylnitril erhielt man 14.6 g (70 %) 1-[α -D₂]Benzyl-2-cyan-2-methylaziridin. Dessen LiAlH₄-Reduktion lieferte zu 88 % **17a**. ¹H-NMR (CCl₄): identisch mit **2d**, das Signal bei $\tau = 6.47$ (s, CH₂) fehlt.

2-([C-D₂]Aminomethyl)-1-[α -D₂]benzyl-2-methylaziridin (17c): **17c** entstand bei der LiAlD₄-Reduktion von 1-[α -D₂]Benzyl-2-cyan-2-methylaziridin zu 62 %. ¹H-NMR (CCl₄): identisch mit **2d**, die Signale bei $\tau = 7.44$ und 7.59 (AB-System) und bei 6.47 (s, CH₂–Ph) fehlen.

2-(Aminomethyl)-1-[α -D₁]benzyl-2-methylaziridin (17b): **17b** erhielt man aus 1.00 g LiAlD₄ und 8.00 g Benzaldehyd (75.5 mmol) wie für **17a** beschrieben, in einer Ausb. von 4.50 g (34 %). ¹H-NMR (CCl₄): identisch mit **2d**, Signal bei $\tau = 6.47$ (s, CH–Ph) entspricht 1 Proton.

1-Allyl-2-(aminomethyl)-2-methylaziridin (2e): Sdp. 60–62°C/12 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3360 und 3265 (NH₂), 1638 (C=C), 995 und 912 cm⁻¹ (Vinyl-Wagging). — ¹H-NMR (s. Tab. 6).

C₇H₁₄N₂ (126.2) Ber. C 66.62 H 11.18 N 22.20 Gef. C 66.34 H 11.28 N 22.15

2-(Aminomethyl)-2-methyl-1-n-octylaziridin (2f): Sdp. 80–85°C/0.001 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3350 und 3250 (NH₂), 2920 und 2850 (CH), 1460 cm⁻¹. — ¹H-NMR (s. Tab. 6).

C₁₂H₂₆N₂ (198.4) Ber. C 72.66 H 13.21 N 14.12 Gef. C 72.72 H 13.25 N 13.89

2-(Aminomethyl)-2-methyl-1-(1-phenyläthyl)aziridin (2g): Sdp. 75–78°C/0.001 Torr; farbloses Öl. IR (Film): 3385 und 3290 (NH₂), 1492 (Benzol), 759 und 701 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (s. Tab. 6).

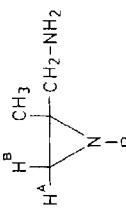
C₁₂H₁₈N₂ (190.3) Ber. C 75.74 H 9.54 N 14.72 Gef. C 75.89 H 9.63 N 14.58

2-(Aminomethyl)-1-isopropyl-2-methylaziridin (2h): Sdp. 52°C/15 Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3365 und 3240 (NH₂), 2975 (CH), weitere starke Banden bei 1380, 1328, 1190 cm⁻¹. — ¹H-NMR (s. Tab. 6).

C₇H₁₆N₂ (128.2) Ber. C 65.57 H 12.58 N 21.85 Gef. C 65.13 H 12.67 N 21.64

⁵⁴⁾ W. G. Dauben und P. Coad, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2928 (1949).

⁵⁵⁾ T. Curtius und G. Ehrhart, Ber. Deut. Chem. Ges. **55**, 1559 (1922).

Tab. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2-(Aminomethyl)-2-methylaziridinen **2** in CCl_4 (Chemische Verschiebungen in τ , Kopplungskonstanten in Hz)

	HA (s)	HB (s)	CH ₃ (s)	CH ₂ AB-System	NH ₂ (s)	R
2c	7.78	8.22	9.03	7.24, 7.39 $J = -13$	8.88	Phenyl
2d	8.22	8.97	8.84	7.44, 7.59 $J = -13$	9.20	Benzyl
2e	8.27	9.05	8.82	7.42, 7.58 $J = -13$	9.12	Allyl
2f	8.32	9.07	8.82	7.47, 7.62 $J = -13$	9.15	n-Octyl
2g^a	8.17 8.40	8.92 9.07	9.00 8.69	7.37, 7.60 7.50, 7.63 $J = -13$	9.22	1-Phenyl- äthyl
2h	8.38	9.03	8.77	7.63, 7.66 $J = -12$	8.87	Isopropyl
2j	8.55	8.98	8.68	7.45, 7.67 $J = -12.5$	8.63	tert-Butyl

^a Diastereomerenpaar.

2-(Aminomethyl)-1-benzyl-2-propylaziridin (2i): Sdp. 105–110°C/0.001 Torr; farbloses Öl. IR (Film): 3370 und 3250 (NH₂), 733 und 695 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.18 (s, Aziridin-H *cis* zu Aminomethyl), 8.91 (s, Aziridin-H *trans* zu Aminomethyl), 9.05 (s, NH₂), 7.29 und 7.40 (AB-System, J = –13 Hz, CH₂–NH₂), 8.28–8.80 (m, CH₂–CH₂), 9.07 (t, CH₃), 6.42 (s, CH₂–Ph), 2.58–2.92 (m, C₆H₅).

C₁₃H₂₀N₂ (204.3) Ber. C 76.42 H 9.87 N 13.71 Gef. C 76.60 H 9.87 N 13.76

2-(Aminomethyl)-1-*tert*-butyl-2-methylaziridin (2j): Sdp. 50–55°C/11 Torr; farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (s. Tab. 6).

C₈H₁₈N₂ (142.2) Ber. C 67.55 H 12.76 N 19.70 Gef. C 67.45 H 12.80 N 19.70

1-(Aminomethyl)-6-benzyl-6-azabicyclo[3.1.0]hexan (2k): Sdp. 112–115°C/0.001 Torr; farbloses Öl. IR (Film): 3380 und 3285 (NH₂), 1605 und 1493 (Benzol), 734 und 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.78–8.81 (m, Aziridin-H und [CH₂]₃), 9.30 (s, NH₂), 7.07 (s, CH₂–NH₂), 6.37 (s, CH₂–Ph), 2.53–2.95 (m, C₆H₅).

C₁₃H₁₈N₂ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85 Gef. C 76.91 H 9.00 N 13.66

C. Desaminierung der 2-(Aminomethyl)aziridine (2)

2-Aminomethyl-1-phenylaziridin (2a)

a) 2.06 g **2a** (13.8 mmol) und 7.50 g Isoamylnitrit (IAN) (64.1 mmol) wurden in 100 ml Benzol 36 h auf dem Dampfbad gekocht. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer abgezogen, das ölige Produkt lieferte bei der Kurzwegdestillation zwischen 65 und 100°C (Bad)/0.001 Torr 1.42 g gelbes Öl; der teerige Rückstand wurde verworfen. PSC des Öls in Cyclohexan/Benzol (5:2) lieferte 0.280 g Biphenyl (13%, Schmp. 68–68.5°C, IR-identisch mit authent. Präparat) und 0.780 g *N*-Nitroso-*N*-(2-propinyl)-anilin (**8a**) (35%) als langsam wanderndes Produkt mit Sdp. 75–81°C/0.001 Torr (gelbes Öl).

IR (Film): 3300 (=C–H), 2130 (C=C), 1600 und 1493 (Benzol), 1445 (N–NO), 757 und 688 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.91 (t, J = 2.6 Hz, =C–H), 5.36 (d, J = 2.6 Hz, CH₂), 2.27–2.72 (m, C₆H₅).

C₉H₈N₂O (160.2) Ber. C 67.48 H 5.03 N 17.49 Gef. C 67.08 H 5.32 N 17.19

b) In einem zweiten Versuch mit 2.91 g **2a** (19.6 mmol), 10.0 g IAN (85.0 mmol) und 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) in 50 ml Toluol war die Gasentwicklung im 85°-Bad schon nach 20 min beendet. Destillative Aufarbeitung ergab 2.40 g gelbes Rohöl, Sdp. 70–100°C/0.001 Torr, das nach NMR-Analyse reines **8a** darstellte (Ausb. 76%).

c) 4.61 g Amin **2a** (31.2 mmol) und 4.63 g IAN (39.6 mmol) in 150 ml siedendem Äthanol erbrachten nach 5 h 2.27 g Hochvak.-Destillat, nach NMR-Analyse ein 60:40-Gemisch aus **8a** und *N*-(2-Propinyl)anilin (**7a**), dessen Auftrennung durch PSC in Benzol/Cyclohexan (1:1) gelang. **7a** wandert langsamer.

Eigenschaften von **7a**: IR (Film): 3400 (NH), 3300 (=C–H), 2110 (C=C), 752 und 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.82 (t, J = 2.5 Hz, =C–H), 6.11 (d, J = 2.5 Hz, CH₂), 6.25 (breites s, NH), 2.72–3.47 (m, C₆H₅).

Phenylsenföl-Addukt 10: Schmp. 91–92.5°C, aus Methanol (Lit.¹¹ 93°C). IR (KBr): 1630 (C=C), starke Banden bei 1611, 1585, 850, 770, 750, 704, 695, 684 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.27 (t, J = 2.0 Hz, CH₂), 4.92 (q, J = 2.0 Hz) und 4.75 (q, J = 2.0 Hz, =CH₂), 2.23–3.13 (m, 2C₆H₅).

C₁₆H₁₄N₂S (266.4) Ber. C 72.14 H 5.30 N 10.51 Gef. C 71.84 H 5.26 N 10.41

Authent. *N*-(2-Propinyl)anilin⁵⁶⁾ war in IR und NMR identisch mit **7a**. Das aus diesem Amin mit NaNO₂ und HCl in 73 proz. Ausb. erhaltene Nitrosamin war in IR und NMR identisch mit **8a**; das Phenylsenföl-Addukt war nach Schmp., Misch-Schmp., IR und NMR identisch mit **10**.

d) 2-((*C*-D₂]*Aminomethyl*)-1-phenylaziridin (**16a**): 2.87 g (19.1 mmol) **16a** wurden mit 7.50 g IAN (64.1 mmol) in 10.0 ml Benzol 18 h im 90°-Bad gehalten. Die oben beschriebene Aufarbeitung erbrachte 1.31 g (43%) **8a**, das nach NMR-Analyse kein Deuterium enthielt.

2-(*Aminomethyl*)-1-benzylaziridin (**2b**)

a) 1.45 g **2b** (8.95 mmol) und 4.45 g IAN (38.0 mmol) reagierten in 50 ml Benzol 12 h auf dem Dampfbad. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer ergab die Kurzweg-Hochvak.-Dest. bei einer Badtemp. von 70–130°C/0.005 Torr 480 mg (31%) *N*-Nitroso-*N*-(2-propinyl)benzylamin (**8b**) als blaßgelbes Öl. Redestillation liefert **8b** mit Sdp. 75–80°C/0.001 Torr.

IR (Film): 3280 (=C—H), 2110 (C=C), 1455 (N—NO), 744 und 709 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃) weist auf ein 65:35-Rotamerengemisch aus **A** und **B**. **A**: τ = 7.77 (t, *J* = 2.5 Hz, =C—H), 5.78 (d, *J* = 2.5 Hz, —CH₂—C≡C), 4.58 (s, CH₂—Ph), 2.55–2.83 (m, C₆H₅); **B**: 7.52 (t, *J* = 2.5 Hz, =C—H), 5.17 (d, *J* = 2.5 Hz, —CH₂—C≡C), 5.10 (s, CH₂—Ph), 2.55–2.83 (m, C₆H₅).

C₁₀H₁₀N₂O (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08

Gef. C 68.58 H 5.95 N 15.76 Mol.-Masse 181 (osmometr. in Benzol)

N-Nitroso-*N*-(2-propinyl)benzylamin, erhalten aus *N*-(2-Propinyl)benzylamin⁵⁷⁾ durch NaNO₂/HCl-Nitrosierung, hatte mit **8b** identische IR- und NMR-Spektren.

b) In einem weiteren Versuch ergaben 3.00 g **2b** (18.5 mmol), 10.0 g IAN (85.5 mmol) und 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) in 50 ml Toluol nach 30 min bei 80°C (Ende der Gasentwicklung) nach der oben beschriebenen Aufarbeitung 1.85 g (57%) **8b**.

2-(*Aminomethyl*)-2-methyl-1-phenylaziridin (**2c**)

a) 5.10 g **2c** (31.5 mmol) und 17.5 g IAN (103 mmol) reagierten im 80°-Bad 15 h in 100 ml Toluol. Leichtflüchtige Anteile wurden am Rotationsverdampfer entfernt; aus dem zurückbleibenden zähen Öl ließen sich bei 0.002 Torr (Bad 60–120°C) durch Kurzwegdestillation 2.19 g hellgelbes Öl gewinnen, nach NMR-Analyse ein 89:11-Gemisch aus 3-Methylchinolin und *N*-(2-Butinyl)-*N*-nitrosoanilin (**8c**) (42 bzw. 5%). PSC mit Laufmittel Petroläther/Äther (1:1) lieferte als langsam wandernde Komponente 3-Methylchinolin, identisch in IR- und NMR-Spektrum mit authent. Material⁵⁸⁾, keine Depression im Misch-Schmp. der bei 182°C schmelzenden Pikrate (Lit.⁵⁸⁾ Schmp. 187°C). Rascher wanderndes **8c**: Sdp. 65–70°C/0.001 Torr, gelbes Öl.

IR (Film): 2220 (C=C), 1440 (N—NO), 757 und 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.27 (t, *J* = 2.5 Hz, CH₃), 5.31 (q, *J* = 2.5 Hz, CH₂), 2.22–2.67 (m, C₆H₅).

C₁₀H₁₀N₂O (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 69.19 H 5.73 N 16.34

b) 2.03 g 2-((*C*-D₂]*Aminomethyl*)-2-methyl-1-phenylaziridin (**16c**) (12.4 mmol) und 6.30 g IAN (53.8 mmol) ergaben, wie oben beschrieben, 1.10 g Rohöl, das durch PSC in 3-Methylchinolin und **8c** zerlegt wurde. NMR-Analyse zeigt, daß beide Verbindungen deuterium-frei waren.

⁵⁶⁾ V. Wolf, Liebigs Ann. Chem. **576**, 35 (1952).

⁵⁷⁾ W. B. Martin, Amer. Pat. 3155584 (1964) [C. A. **62**, 5228 (1965)].

⁵⁸⁾ W. v. Miller und F. Kinkelin, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 1916 (1887).

c) 3.10 g Amin **2c** (19.1 mmol) reagierten 1 h mit 7.30 g IAN (62.5 mmol) und 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) in 50 ml 75 proz. wäsr. Äthanol im 85°-Bad. Destillative Aufarbeitung ergab neben viel teerigem Rückstand 700 mg eines 42:58-Gemisches (NMR) aus 3-Methylchinolin und *N*-(2-Methyl-2-propenyl)-*N*-nitrosoanilin (**11**) (Ausb. 13%). Trennung erfolgte durch PSC in Äther/Cyclohexan (3:7). **11** läuft rascher, ist ein gelbes Öl und siedet bei 60 bis 65°C/0.001 Torr.

IR (Film): 1650 (C=C), 1440 (N-NO), 758 und 689 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.37 (breites s, CH₃), 5.25 (breites s, CH₂-allyl), 5.41 (m) und 5.21 (m, =CH₂).

C₁₀H₁₂N₂O (176.2) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90 Gef. C 67.41 H 6.57 N 15.80

11 wurde in 6proz. Ausb. unabhängig bereitet durch 60stdg. Reaktion von Methallylchlorid mit überschüss. Anilin, Nitrosierung des Amingemisches mit NaNO₂/HCl und Isolierung der Neutralkomponente.

2-(Aminomethyl)-1-benzyl-2-methylaziridin (2d)

a) 2.65 g **2d** (15.1 mmol) und 7.50 g IAN (64.0 mmol) in 50 ml Toluol reagierten 15 h im 85°-Bad. Aus dem von leichtflüchtigen Anteilen befreiten gelbbraunen Öl ergab die Kurzwegdestillation (Bad 70–120°C) bei 0.001 Torr 1.62 g gelbe Flüssigkeit, nach NMR ein 90:10-Gemisch aus 4-Methyl-1-nitroso-2-phenyl-3-pyrrolin (**12d**) und *N*-Benzyl-*N*-(2-butinyl)-nitrosamin (**8d**) (Ausb. 51% bzw. 6%). Trennung erfolgte durch PSC mit Äther/Cyclohexan (3:7); **12d** läuft langsamer; farblose Nadeln, Schmp. 52–53°C (aus Pentan).

IR (KBr): 1622 (C=C), 1600 und 1495 (Benzol), weitere starke Banden bei 1400, 1315, 1290; 760 und 699 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR: (s. Tab. 4). — MS (70 eV): *m/e* = 188.

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.18 H 6.43 N 14.88 Gef. C 69.96 H 6.48 N 14.66

Rascher wanderndes **8d**: gelbes Öl, Sdp. 80°C/0.001 Torr. IR (Film): 2235 (C=C), 1493 (Benzol), 1445 (N-NO), 741 und 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃) weist auf 58:42-Rotamerengemisch von **A** und **B**. **A**: τ = 8.22 (t, *J* = 2.5 Hz, CH₃), 5.82 (q, *J* = 2.5 Hz, ≡C-CH₂), 4.59 (s, CH₂-Ph), 2.50–2.87 (m, C₆H₅); **B**: 8.16 (t, *J* = 2.5 Hz, CH₃), 5.21 (q, *J* = 2.5 Hz, ≡C-CH₂), 5.10 (s, CH₂-Ph), 2.50–2.87 (m, C₆H₅).

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.18 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.02 H 6.64 N 14.87

Bei Badtemp. von 120–150°C/0.005 Torr ließen sich aus dem Rohöl 420 mg (13%) eines gelben Öls gewinnen, dem wir die Konstitution **5d** zuordnen. Nochmalige Destillation lieferte *2-(N-Benzyl-nitrosamino)äthylmethylketon* (**5d**) als gelbes Öl mit Sdp. 105–110°C/0.001 Torr.

IR (Film): 1710 (C=O), 1494 (Benzol), 1455 (N-NO), 735 und 705 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄) weist auf 61:39-Rotamerengemisch aus **A** und **B**. **A**: τ = 8.05 (s, CH₃), 7.53 (t, *J* = 6.5 Hz, CH₂-CO), 6.53 (t, *J* = 6.5 Hz, CH₂-N), 4.73 (s, CH₂-Ph), 2.58–3.00 (m, C₆H₅); **B**: 8.00 (s, CH₃), 7.15 (t, *J* = 6.5 Hz, CH₂-CO), 5.82 (t, *J* = 6.5 Hz, CH₂-N), 5.30 (s, CH₂-Ph), 2.58–3.00 (m, C₆H₅).

C₁₁H₁₄N₂O₂ (206.3) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58 Gef. C 63.91 H 6.98 N 13.63

5d war in IR und NMR identisch mit einem Produkt, das aus 3.40 g Benzylamin (31.7 mmol) und 2.40 g Methylvinylketon (34.3 mmol) nach 10 min bei Raumtemp., Nitrosierung mit 5.00 g IAN (42.7 mmol) und 1.00 g Eisessig 30 min bei 80°C und anschließender Destillation zu 4.32 g (66%) erhalten wurde.

b) In einem zweiten Versuch reagierten 2.95 g **2d** (16.7 mmol), 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) und 10.0 g IAN (85.5 mmol) in 50 ml Toluol 30 min auf dem Dampfbad. Destillative Auf-

arbeitung lieferte als Vorlauf (Bad bis 60°C/0.009 Torr) 170 mg (7%) Benzylacetat und 2.13 g gelbes Öl (Bad 100–150°C/0.009 Torr), das nach NMR ein 40:55:5-Gemisch aus **5d**, **12d** und **8d** darstellte (entspricht einer Ausb. von 26, 36, 3%).

c) *Stabilitätsprüfung von **2d**-Acetat:* Zu 2.35 g **2d** (13.3 mmol) in 20 ml CCl_4 tropfte man unter Eiskühlung 800 mg Essigsäure (13.3 mmol). Nach 10 min kristallisierte farbloses **2d**-Acetat, das abgesaugt und mit 100 ml kaltem CCl_4 gewaschen wurde. Nach Trocknen wog die Kristallmasse 2.52 g (80%), farblose Nadeln, Schmp. 62–64°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ (236.3) Ber. C 66.07 H 8.53 N 11.86 Gef. C 65.96 H 8.65 N 12.01

2.95 g **2d**-Acetat wurden in CCl_4 20 min im 80°-Bad gehalten. Aus der anfangs klaren Lösung schied sich ein gelbes harzartiges Produkt aus. Ausschütteln der CCl_4 -Lösung mit 2 N NaOH, Abziehen des Lösungsmittels und Hochvak.-Dest. ergaben 430 mg **2d** und 2.00 g nicht flüchtigen Rückstand. Destillierbare Ringöffnungsprodukte wurden nicht gefunden.

d) Zu 2.00 g LiAlH_4 in 50 ml Äther gab man 930 mg **12d** (4.95 mmol). Nach 60 min bei Raumtemp. wurde das überschüss. LiAlH_4 mit 10 ml Wasser zersetzt, vom Aluminiumhydroxid filtriert, die Ätherphase nach Trocknen durch Destillation aufgearbeitet. Man isolierte 370 mg farbloses Öl vom Sdp. 100–110°C/15 Torr, das zu einer zwischen 30–35°C schmelzenden farblosen Masse erstarrte. Diese Verbindung war in IR und NMR identisch mit authent. *trans-3-Methyl-1-phenyl-1,3-butadien*⁵⁹⁾ (**14**). Ausb. 52%. Bei 150–170°C (Bad) destillierten weitere 180 mg (21%) *1-Amino-4-methyl-2-phenyl-3-pyrrolin* (**15**). Das Phenylsenföl-Addukt von **15** schmilzt bei 167–168°C (farblose Kristalle aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (309.4) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58 Gef. C 69.47 H 6.24 N 12.77

e) *2-([C-D₂]Aminomethyl)-1-benzyl-2-methylaziridin* (**16d**): 3.20 g **16d** (18.0 mmol) und 9.00 g IAN (77 mmol) in 30 ml Toluol ergaben, wie oben beschrieben, 1.98 g gelbes, bei 80–150°C (Bad)/0.005 Torr siedendes Rohöl, aus dem durch PSC **8d**, **12d** und **34a** erhalten wurden. **8d** ist nach NMR deuterium-frei. **12d** enthält nach NMR und MS kein Deuterium. **34a** trägt in der zur Carbonylgruppe nachbarständigen Methylengruppe (C-4) 1.3 D, andere Positionen sind nach NMR deuterium-frei.

f) *2-(Aminomethyl)-1-[α-D₂/benzyl-2-methylaziridin* (**17a**): 3.33 g **17a** (18.8 mmol) und 7.70 g IAN (65.2 mmol) in 30 ml Toluol ergaben nach 24 h im 80°-Bad 1.52 g Hochvak.-Destillat (Sdp. 80–150°C (Bad)/0.005 Torr). Durch PSC gereinigtes *4-Methyl-1-nitroso-2-phenyl-[2,3-D₂]-3-pyrrolin* (**20d**) zeigte folgendes ¹H-NMR (CCl_4): Rotamerengemisch A und B. A: τ = 8.18 (verbreitertes s, CH_3), 5.76 und 5.91 (AB-System, $J = -18$ Hz, jede Linie durch kleine Kopplungen verbreitert, CH_2), 2.55–2.85 (m, C_6H_5); B: 8.12 (verbreitertes s, CH_3), 4.97 und 5.12 (AB-System, jede Linie durch kleine Kopplungen verbreitert, CH_2), 2.55–2.85 (m, C_6H_5). Signale für die Protonen der 2- und 3-Positionen des 3-Pyrrolins **12d** fehlen.

g) *2-(Aminomethyl)-1-[I-D₁]-benzyl-2-methylaziridin* (**17b**): 3.50 g **17b** (19.7 mmol) und 7.50 g IAN (64.0 mmol) reagierten 9 h in 20 ml Benzol im 90°-Bad. Aus dem Hochvak.-Destillat (Bad 110–200°C/0.1 Torr), 1.68 g, wurde durch PSC das Gemisch aus *4-Methyl-1-nitroso-2-phenyl-[2-D]-3-pyrrolin* (**21a**) und *4-Methyl-1-nitroso-2-phenyl-[3-D]-3-pyrrolin* (**21b**) von Nebenprodukten abgetrennt und im NMR analysiert. Das Verhältnis der Pyrrolin-3-H-Signale (**21a**) zu den Pyrrolin-2-H-Signalen (**21b**) beträgt 1.15 ± 0.03 (Mittelwert aus 10 Integrationen).

h) *Gemisch aus 2-(Aminomethyl)-1-benzyl-2-methylaziridin* (**2d**) *und 2-(Aminomethyl)-1-[I-D₂]-benzyl-2-methylaziridin* (**17a**): 3.295 g **2d** (18.7 mmol) und 3.329 g **17a** (18.7 mmol)

⁵⁹⁾ A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. **35**, 2649 (1902).

reagierten mit 12.0 g IAN (103 mmol) in 25 ml CCl_4 18 h im 80°-Bad. Die übliche Aufarbeitung ergab 3.72 g gelbes Hochvak.-Destillat (100–150°C/0.02 Torr), aus dem durch PSC das 3-Pyrrolin-Gemisch **12d** + **20d** und das Acetylen-Gemisch **8d** + **22d** abgetrennt wurden. Durch Integration des NMR-Spektrums des 3-Pyrrolin-Gemisches ergab sich das Verhältnis **12d** : **20d** zu 1.03 ± 0.03 (Mittelwert aus 20 Integrationen). Die Integration des NMR-Spektrums des (Nitrosamino)acetylen-Gemisches lieferte für das Verhältnis **8d** : **22d** einen Wert von 0.86 ± 0.06 (Mittelwert aus 20 Integrationen).

i) *Gemisch aus 2-(Aminomethyl)-1-benzyl-2-methylaziridin (2d) und 2-([C-D₂]-Aminomethyl)-1- β -D₂/benzyl-2-methylaziridin (17c)*: 1.71 g **2d** (9.70 mmol) und 1.75 g **17c** (9.70 mmol) reagierten mit 5.80 g IAN (49.5 mmol) und 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) in 25 ml CCl_4 6 h im 80°-Bad. Aus dem Hochvak.-Rohdestillat (2.00 g, Sdp. 80–170°C/0.01 Torr) wurde durch PSC das 3-Pyrrolin-Gemisch **12d** + **20d** und das β -(Nitrosamino)keton-Gemisch **5d** + **34b** abgetrennt. Durch Integration des NMR-Spektrums des 3-Pyrrolin-Gemisches ergab sich für das Verhältnis **12d** : **20d** ein Wert von 1.13 ± 0.03 . Die NMR-Analyse des Keton-Gemisches lieferte für das Verhältnis **5d** : **34b** einen Wert von 0.47 ± 0.03 .

1-*Allyl*-2-(aminomethyl)-2-methylaziridin (2e)

2.72 g **2e** (21.6 mmol), 7.40 g IAN (63.3 mmol) und 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) reagierten 18 h in 50 ml siedendem Benzol. Man erhielt bei 110–150°C (Bad)/12 Torr 1.48 g gelbes Öl (Rohausb. 50 %), dessen NMR ein 90:10-Gemisch aus *4-Methyl-1-nitroso-2-vinyl-3-pyrrolin* (**12e**) und *N-Allyl-N-(2-butinyl)nitrosamin* (**8e**) anzeigen. Trennung erfolgte durch PSC in Benzol/Cyclohexan (1:1). Rasch laufendes **8e**: gelbes Öl, Sdp. 100–105°C/11 Torr.

IR (Film): 2225 (C=C), 1640 (C=C), 1450 und 1420 cm^{-1} (N—NO). — ¹H-NMR (CCl_4) weist auf 50:50-Rotamerengemisch von **A** und **B**. **A**: $\tau = 8.15$ (t, $J = 3$ Hz, CH_3), 5.83 (unaufgelöstes m, CH_2 , mit Anteilen von **B**), 5.18 (unaufgelöstes m, CH_2 mit Anteilen von **B**), 3.78–4.87 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$). **B**: 8.19 (t, $J = 3$ Hz, CH_3), 5.83 (unaufgelöstes m, CH_2 , mit Anteilen von **A**), 5.18 (unaufgelöstes m, CH_2 , mit Anteilen von **A**), 3.78–4.87 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 Gef. C 61.26 H 7.52 N 20.19

Langsam wanderndes **12e**: gelbes Öl, Sdp. 113°C/15 Torr. IR (Film): 1662 und 1639 (C=C), 1445 und 1420 cm^{-1} (N—NO). — ¹H-NMR (s. Tab. 4).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 Gef. C 61.14 H 7.48 N 20.05

Eine bei der PSC langsamst laufende Zone ergab wenige mg eines gelben Öls, dessen NMR-Spektrum mit *[2-(N-Allyl-nitrosamino)äthyl]methylketon* (**5e**) vereinbar ist.

2-(Aminomethyl)-2-methyl-1-*n*-octylaziridin (2f)

3.12 g **2f** (15.8 mmol) und 6.00 g IAN (51.2 mmol) reagierten in 50 ml Toluol 5 h auf dem Dampfbad. Destillative Aufarbeitung ergab 2.57 g gelbes Öl vom Sdp. 70–150°C (Bad)/0.005 Torr. Man isolierte durch PSC in Äther/Cyclohexan (3:7) 118 mg (4 %) *N-(2-Butinyl)-N-octylnitrosamin* (**8f**), als gelbes, schnell laufendes Öl, Sdp. 80–85°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2950 und 2870 (C—H), 2230 (C=C), 1440 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (210.3) Ber. N 13.32 Gef. N 13.41

Aus der Mittelzone der PSC erhielt man 1.83 g (55 %) *2-n-Heptyl-4-methyl-1-nitroso-3-pyrrolin* (**12f**) als gelbes Öl, Sdp. 85–90°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2950 und 2860 (CH), 1665 (C=C), 1420 cm^{-1} (N—NO). — ¹H-NMR (s. Tab. 4).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (210.3) Ber. C 68.53 H 10.54 N 13.32 Gef. C 68.20 H 10.51 N 13.09

Die langsam wandernde Zone der PSC ergab 352 mg (10 %) *Methyl/[2-(N-octylnitrosamino)-äthyl]keton* (**5f**) als gelbes Öl vom Sdp. 100–105°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2950 und 2870 (CH), 1710 (C=O), 1480, 1460 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) weist auf ein 2:1-Rotamerengemisch A und B. A: τ = 9.12 (verbreitertes t, J = 7 Hz, CH_3), 8.72 (breites m, $[\text{CH}_2]_6$), 7.93 (s, COCH_3), 7.43 (t, J = 6.5 Hz, CH_2-CO), 6.42 (t, J = 6.5 Hz, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$), 5.90 (t, J = 6.5 Hz, $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{CH}_2$); B: 9.12 (verbreitertes t, J = 7 Hz, CH_3), 8.72 (breites m, $[\text{CH}_2]_6$), 7.83 (s, COCH_3), 7.07 (t, J = 6.5 Hz, CH_2CO), 5.78 (t, J = 6.5 Hz, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$), 6.57 (t, J = 6.5 Hz, $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{CH}_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (228.3) Ber. C 63.12 H 10.59 N 12.27 Gef. C 63.09 H 10.23 N 12.17

2-(Aminomethyl)-2-methyl-1-(1-phenyläthyl)aziridin (2g)

a) 8.02 g 2g (42.1 mmol), 19.5 g IAN (167 mmol) und 0.800 g Eisessig (13.3 mmol) reagierten in 50 ml Toluol 10 h im 80°-Bad. Destillative Aufarbeitung lieferte 6.50 g Rohöl mit Sdp. 80–160°C/0.001 Torr und einen Vorlauf von 1.05 g (60–80°C (Bad)/0.001 Torr). Der Vorlauf bestand nach NMR-Analyse aus einem 70:30-Gemisch aus *(1-Phenyläthyl)-acetat* und *Acetophenon*. Das Hauptprodukt wurde durch PSC in Benzol als Laufmittel getrennt. Die rasch wandernde Zone ergab *N-(2-Butinyl)-N-(1-phenyläthyl)nitrosamin* (520 mg, 6%) (8g) als gelbes Öl vom Sdp. 105–110°C (Bad)/0.001 Torr.

IR (Film): 2240 (C=C), 1445 (NNO), 765 und 703 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 8.27 (t, J = 2.5 Hz, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 5.68 und 6.35 (AB-System, J = –17 Hz, jede Linie mit J = 2.5 Hz zum q aufgespalten, $=\text{C}-\text{CH}_2$), 8.06 (d, J = 7.5 Hz, CH_3), 4.37 (q, J = 7.5 Hz, C–H), 2.55–2.85 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202.3) Ber. N 13.85 Gef. N 13.75

Die mittlere Zone im PSC lieferte 2.88 g (34%) *2,4-Dimethyl-1-nitroso-2-phenyl-3-pyrrolin* (12g) als gelbes Öl vom Sdp. 105–110°C (Bad)/0.001 Torr, das zu blaßgelben Kristallen vom Schmp. 52–53°C (Pentan) erstarrte.

IR (Film): 1660 (C=C), 1600 und 1493 (Benzol), 1445 und 1410 (NNO), 763 und 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (s. Tab. 4).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85 Gef. C 71.20 H 7.08 N 13.55

Die langsam wandernde Zone gab 1.74 g (19%) *Methyl[2-(N-1-phenyläthyl)nitrosamino]-äthyl]keton* (5g), als gelbes Öl vom Sdp. 115–120°C (Bad)/0.001 Torr.

IR (Film): 1710 (C=O), 1445 (NNO), 765 und 702 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 8.04 (s, CH_3-CO), 7.62 (t, J = 6.5 Hz, CH_2-CO), 6.40 (m, CH_2-N), 8.15 (d, J = 7.5 Hz, CH_3), 4.38 (q, J = 7.5 Hz, CH), 2.60–2.78 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 N 12.72 Gef. C 65.34 H 7.30 N 12.62

b) *Reduktion von 12g mit Zn/Eisessig*: 520 mg 12g (2.57 mmol) reagierten mit 12.0 g Zinkstaub in 50 ml 60 proz. wäsr. Essigsäure 4 h auf dem Dampfbad. Nach Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat in konz. wäsr. Natronlauge eingerührt und die stark alkalische Lösung ausgeäthert. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers blieben 501 mg Rohöl zurück, aus dem im Hochvak. bei 55–60°C/0.001 Torr 370 mg farbloses *2,4-Dimethyl-2-phenyl-3-pyrrolin* herausdestilliert wurde. Reinausb. 83%.

IR (Film): 3320 (NH), 1660 (C=C), 1600 und 1493 (Benzol), 763 und 700 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 8.53 (s, CH_3), 8.33 (s, N–H), 8.24 (d, J = 1.5 Hz, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 6.37 (verbreitertes s, CH_2), 4.43 (m, $=\text{CH}$), 2.50–2.97 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 N 8.09 Gef. C 82.98 H 8.62 N 8.28

c) *Aprotische Desaminierung von 1-Phenyläthylamin*: 3.00 g 1-Phenyläthylamin (24.8 mmol), 10.0 g IAN (85.5 mmol) und 1.00 g Eisessig (16.7 mmol) in 50 ml CCl_4 reagierten 60 min bei 80°C. Die Destillation ergab 2.78 g Rohöl, nach NMR-Analyse ein 9:91-Gemisch aus Acetophenon und *(1-Phenyläthyl)-acetat*.

d) *Versuch der Wasser-Addition an N-(2-Butinyl)-N-(1-phenyläthyl)nitrosamin (8g):* 330 mg 8g (1.63 mmol), 1.27 g IAN (10.9 mmol), 150 mg Eisessig (3.00 mmol) und 300 mg Wasser (16.6 mmol) wurden 12 h im 80°-Bad gehalten. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer zeigte der ölige Rückstand weder im NMR noch im DC nachweisbare Mengen des Ketons 5g. 170 mg 8g wurden nach Destillation zurückgewonnen (51%).

2-(Aminomethyl)-1-isopropyl-2-methylaziridin (2h)

a) 4.20 g 2h (32.7 mmol), 10.2 g IAN (87.2 mmol) und 1.50 g Eisessig (25.0 mmol) reagierten 60 min in 40 ml CCl₄ bei 80°C. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer erhielt man 3.05 g gelbes Öl vom Sdp. 80–120°C (Bad)/15 Torr. PSC in Cyclohexan/Äther ergab als rasch wandernde Komponente 122 mg *N*-(2-Butinyl)-*N*-isopropyl-nitrosamin (8h) (3%) mit Sdp. 90–95°C (Bad)/11 Torr.

IR (Film): 2225 (C≡C), 1435 cm⁻¹ (NNO). — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 8.48$ (d, $J = 7$ Hz, (CH₃)₂C), 5.28 (spt., $J = 7$ Hz, HC(CH₃)₂), 8.20 (t, $J = 2.5$ Hz, ≡C—CH₃), 5.85 (q, $J = 2.5$ Hz, ≡C—CH₂).

C₇H₁₂N₂O (140.2) Ber. N 19.99 Gef. N 20.06

Aus der mittleren PSC-Zone wurden 1.47 g (32%) 2,2,4-*Trimethyl-1-nitroso-3-pyrrolin* (12h) als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 95–105°C (Bad)/11 Torr isoliert.

IR (Film): 1665 (C=C), 1450, 1408 (NNO), 1315, 845 cm⁻¹ (C=C—H-Wagging). — ¹H-NMR (s. Tab. 4). — MS (70 eV): *m/e* = 140.

C₇H₁₂N₂O (140.2) Ber. C 59.97 H 8.63 N 19.99 Gef. C 60.08 H 8.61 N 19.83

Als langsam wanderndes Produkt wurden 960 mg (18%) *[2-(N-Isopropyl-nitrosamino)-äthyl]methylketon* (5h) mit Sdp. 125°C/20 Torr eluiert.

IR (Film): 2985 (CH), 1705 (C=O), 1435 (N—NO), 1165, 1015 cm⁻¹. — NMR (CCl₄) weist auf 89:11-Rotamerengemisch A und B. A: $\tau = 8.59$ (d, $J = 7.0$ Hz, (CH₃)₂C), 5.30 (spt., $J = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 7.93 (s, CH₃—CO), 7.41 (t, $J = 7.0$ Hz, CO—CH₂), 6.42 (t, $J = 7.0$ Hz, N—CH₂); B: 8.87 (d, $J = 7.0$ Hz, (CH₃)₂C), 5.89 (spt, $J = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 7.83 (s, CH₃—CO), 6.97 (t, $J = 7.0$ Hz, CO—CH₂), 5.88 (t, $J = 7.0$ Hz, N—CH₂).

C₇H₁₄N₂O₂ (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 N 17.71 Gef. C 52.95 H 8.72 N 17.73

b) *Einfluß von Essigsäure auf das Produktverhältnis (8h + 12h): 5h:* Je 1.05 g 2h (8.20 mmol) wurden in Ansatz I ohne, in Ansatz II mit Essigsäure (0.480 g, 7.83 mmol) in 25 ml CCl₄ unter identischen Bedingungen (75°-Bad, 4 h) mit jeweils 4.50 g IAN (38.5 mmol) zur Reaktion gebracht. Der Gehalt an (8h + 12h) und 5h wurde in jeder der Lösungen durch GC (Säule: Carbowax Dioleat 4000, Säulentemp. 155°C) bestimmt. Ansatz I: (8h + 12h): 5h = 1:0.27; Ansatz II: 1:0.53.

2-(Aminomethyl)-1-benzyl-2-propylaziridin (2i)

4.80 g 2i (23.5 mmol), 6.00 g IAN (51.2 mmol) und 0.750 g Eisessig (12.5 mmol) reagierten in 100 ml CCl₄ 4 h im 80°-Bad. Destillative Aufarbeitung ergab 3.35 g gelbes Öl vom Sdp. 80–160°C (Bad)/0.002 Torr. PSC in Äther/Cyclohexan (3:7) erbrachte 190 mg *N*-Benzyl-*N*-(2-hexinyl)nitrosamin (8i) (Ausb. 4%) als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 100 bis 105°C/0.001 Torr in der Vorderzone.

IR (Film): 2223 (C≡C), 1492 (Benzol), 1430 (NNO), 741 und 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄) weist auf ein 50:50-Rotamerengemisch A und B. A: $\tau = 7.68$ –9.17 (vielliniges m, CH₃—CH₂—CH₂), 5.84 (t, $J = 2.2$ Hz, ≡C—CH₂—N), 4.63 (s, CH₂—Ph), 2.50–2.95 (m, C₆H₅); B: 7.68–9.17 (vielliniges m, CH₃—CH₂—CH₂), 5.23 (t, $J = 2.2$ Hz, ≡C—CH₂—N), 5.21 (s, CH₂—Ph), 2.50–2.95 (m, C₆H₅).

C₁₃H₁₆N₂O (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.15 H 7.58 N 12.46

Die mittlere Zone lieferte 1.92 g *1-Nitroso-2-phenyl-4-propyl-3-pyrrolin* (**12i**) als gelbes Öl vom Sdp. 96–103°C/0.001 Torr (Ausb. 38%).

IR (Film): 2985, 2940 und 2880 (CH), 1660 (C=C), 1420 (NNO), 755 und 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (s. Tab. 4). — MS (70 eV): *m/e* = 216.

C₁₃H₁₆N₂O (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 71.95 H 7.61 N 12.65

Langsam wanderndes *2-(N-Benzylnitrosamino)äthyl/propylketon* (**5i**) wurde als gelbes Öl vom Sdp. 110–115°C/0.001 Torr zu 920 mg (17%) erhalten.

IR (Film): 1712 (C=O), 1457 (NNO), 736 und 705 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄) weist auf ein 55:45-Rotamerengemisch von A und B. A: τ = 9.14 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₃), 8.54 (m, CH₂), 7.78 (t, *J* = 7 Hz, Äth-CH₂-CO), 7.54 (t, *J* = 6.5 Hz, N-C-CH₂-CO), 6.49 (t, 6.5 Hz, CH₂-N), 4.70 (s, CH₂-Ph), 2.58–3.00 (m, C₆H₅); B: 9.14 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₃), 8.54 (m, CH₂), 7.73 (t, *J* = 7 Hz, Äth-CH₂-CO), 7.17 (t, *J* = 6.5 Hz, N-C-CH₂-CO), 5.78 (t, *J* = 6.5 Hz, CH₂-N), 5.30 (s, CH₂-Ph), 2.58–3.00 (m, C₆H₅).

C₁₃H₁₈N₂O₂ (234.3) Ber. C 66.64 H 7.74 N 11.96 Gef. C 67.00 H 7.97 N 12.00

2-(Aminomethyl)-1-*tert*-butyl-2-methylaziridin (**2j**)

3.80 g **2j** (26.7 mmol) und 7.60 g IAN (65.0 mmol) reagierten mit 1.60 g Eisessig (26.7 mmol) in 50 ml CCl₄ 3 h im 80°C-Bad. Destillative Aufarbeitung ergab 1.70 g gelbes Öl vom Sdp. 110–150°C/11 Torr, dessen NMR *N*-(2-Butinyl)-*N*-*tert*-butylnitrosamin (**8j**) anzeigte. PSC in Cyclohexan/Äther lieferte 5 Komponenten, die zweite Zone (320 mg) enthielt vorwiegend **8j**; Sdp. 100–105°C/11 Torr, gelbes Öl.

IR (Film): 2975, 2920 und 2885 (CH), 2225 (C≡C), 1434 (NNO). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.42 (s, (CH₃)₃C), 8.27 (t, *J* = 2.5 Hz, CH₃), 5.85 (q, *J* = 2.5 Hz, CH₂). Eine im PSC hartnäckig anhaftende Verunreinigung verhinderte korrekte Analysendaten.

1-(Aminomethyl)-6-benzyl-6-azabicyclo[3.1.0]hexan (**2k**)

5.10 g **2k** (25.1 mmol), 11.5 g IAN (98.3 mmol) und 1.52 g Eisessig (25.3 mmol) reagierten in 50 ml CCl₄ bei 80°C nach wenigen Minuten unter Verfärbung nach Dunkelbraun. Destillative Aufarbeitung ergab 630 mg (7%) Benzylacetat als Vorlauf (identifiziert durch IR- und NMR-Vergleich). Bei 80–180°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man 1.70 g *2-Nitroso-3-phenyl-2-azabicyclo[3.3.0]oct-4-en* (**12k**) als gelbes Öl, das auf der PSC-Platte einheitlich wanderte (Ausb. 32%). Sdp. 110°C/0.001 Torr.

IR (Film): 1660 und 1625 (C=C), 1600 und 1494 (Benzol), 1424 (NNO), 757 und 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CCl₄): breite, wenig aufgelöste Signale (3 Protonen) bei τ = 3.55, 3.93, 4.10, 4.42, 4.55, 4.63, 4.78 und 5.33; zwischen 7.23 und 9.00 6-Protonen-Gebirge, 2.63–2.88 (m, C₆H₅). — MS (70 eV): *m/e* = 214.

C₁₃H₁₄N₂O (214.3) Ber. C 72.87 H 6.59 N 13.08 Gef. C 72.61 H 6.64 N 13.03