

Cycloaddition von *N*-Aryl-*tert*-butylketeniminen an Nitrosobenzol sowie 2-Methyl-2-nitrosopropan

Dietrich Moderhack* und Karsten Stoltz

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig

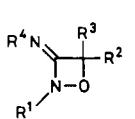
Ein eingegangen am 11. Juni 1986

Umsetzungen der Ketenimine **1a, b** mit Nitrosobenzol (**2a**) liefern statt entsprechender 1,2-Oxazetidine vom Typ **3A** geringe Mengen der Benzoxazole **4a, b** sowie der 1,4-Benzoxazine **5Aa, b**. Demgegenüber führen Reaktionen von **1a–c** mit dem Nitrosoalkan **2b** je nach Bedingung zu den analogen Verbindungen **5Ba–c** und/oder **3Ba–c**; aus **1d–f** und **2b** resultieren allein **3Bd–f**. Das Auftreten von **4** und **5** wird mit der Bildung eines labilen [4+2]-Cycloaddukts **14/14'** erklärt, das sich unter N–O-Spaltung umlagert.

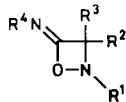
Cycloaddition of *N*-Aryl-*tert*-butylketenimines to Both Nitrosobenzene and 2-Methyl-2-nitrosopropane

Reactions of the ketenimines **1a, b** with nitrosobenzene (**2a**) do not give the appropriate 1,2-oxazetidines such as **3A a, b**, but produce small amounts of the benzoxazoles **4a, b** and the 1,4-benzoxazines **5A a, b**. However, from **1a–c** and the nitrosoalkane **2b** the analogous compounds **5Ba–c** and/or **3Ba–c** are formed (depending on conditions); mixtures of **1d–f** and **2b** afford **3Bd–f** only. The heterocycles **4** and **5** are believed to arise through the intermediary [4+2] cycloadduct **14/14'**.

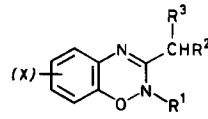
Bisherige Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten von Keteniminen gegenüber der Nitrosofunktion galten der Reaktion verschiedener Triarylketenimine sowie eines *N*-Silylketenimins mit Nitrosoarenen^{1–4}. Bei diesen Umsetzungen wurde durchgehend regiospezifische [2+2]-Addition zu Oxazetidinen des Typs **I** ($R^1 = Ar$; $R^2 = Ph$; $R^3 = Me, Ph$; $R^4 = Ar, SiMe_2Bu$) beobachtet. An der mehrstufigen Bildung eines Vertreters der Reihe **II** ($R^1, R^4 = CF_3$; $R^2, R^3 = F$) aus Tetrafluorallen und überschüssigem Trifluornitrosomethan⁵ ist jedoch – entgegen anderer Darstellung⁶ – ein Ketenimin nicht mit Sicherheit beteiligt. Nicht bekannt ist ferner, ob Cycloadditionen zwischen *N*-Arylketeniminen und Nitrosoverbindungen einem Wechsel der Positionsselektivität unterliegen und so nach dem Vorbild verwandter [4+2]-Additionen solcher Ketenimine⁷ Benzoxadiazine wie **III** ergeben. Die folgenden Experimente sind ein Beitrag zu dieser Frage.



I



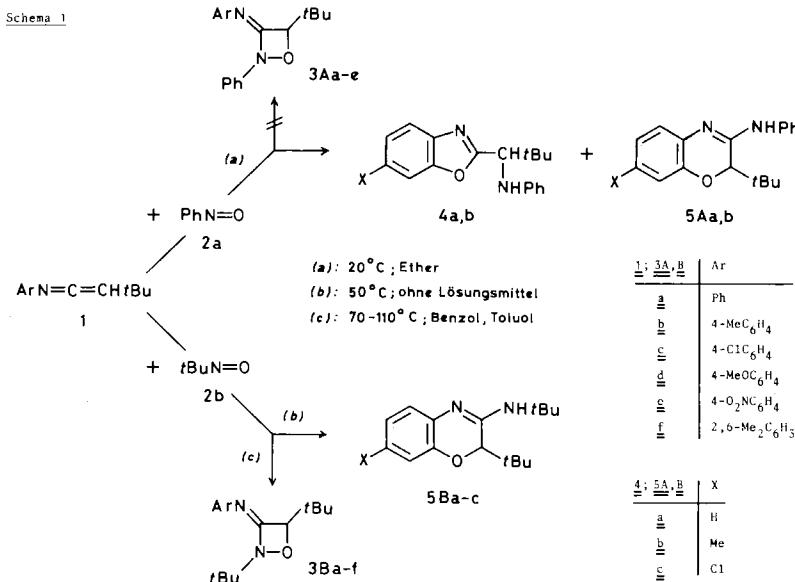
II



III

Ergebnisse

Setzte man in Anlehnung an Lit.^{1a)} die Ketenimine **1a, b** mit Nitrosobenzol (**2a**) um, so fand man statt der erwarteten [2 + 2]-Cycloaddukte **3Aa, b** (oder deren Zerfallsprodukte Aldehyd und Carbodiimid [vgl. Lit.^{1,3,4)}]) geringe Mengen der Benzoxazole **4a, b** sowie der Benzoxazine **5Aa, b** (Schema 1). Ergänzende Versuche mit **1c–e** blieben ohne Resultat; demgegenüber trat im Fall **1f/2a** reichlich Phenyl-2,6-xylylcarbodiimid auf, woraus die zwischenzeitliche Bildung des unbeständigen Oxazetidins **3A** (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) spricht.

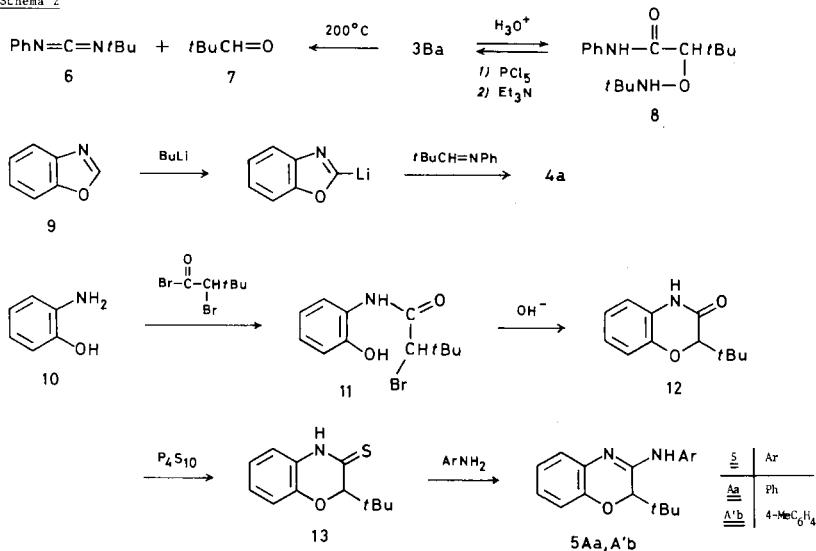


Verwendete man an Stelle von **2a** das Nitrosoalkan **2b** und arbeitete zugleich ohne Lösungsmittel, so erhielt man ein analoges Benzoxazin, **5Ba**, sogar in über 40proz. Ausbeute [das entsprechende Benzoxazol (**4a**: tBu statt Ph) fehlte]. Auf ähnliche Weise entstanden die Verbindungen **5Bb, c** – hier jedoch begleitet von den Oxazetidinen **3Bb, c**, welche sich ebenso wie die Vertreter **3Ba, d–f** durch andere Reaktionsführung (kontrolliertes Erhitzen in Benzol oder Toluol, s. Tab. 4) gezielt herstellen ließen. Das überraschende Ergebnis einer dritten Versuchsserie mit **2b** (Tetrachlormethan, 50 °C) waren, wie schon berichtet⁸⁾, 3-Imino-1,4,2-dioxazolidine; für Kombinationen mit **2a** gilt dies übrigens nicht.

Die Struktur der neuen Verbindungen **3B, 4** und **5A, B** folgt aus den spektrometrischen Daten (s. Exp. Teil), im Fall **3B** auch aus dem chemischen Verhalten: Thermolyse von **3Ba** bei 200 °C⁹⁾ lieferte die [2 + 2]-Cycloreversionsprodukte **6** und **7**; saure Hydrolyse führte unter Erhalt der N–O-Bindung¹⁰⁾ zum recyclisierbaren Hydroxylamin-Derivat **8**, einem Amidtyp, der kürzlich durch Aminolyse von 1,2-Oxazetidin-3-onen erhalten wurde¹¹⁾. Unabhängige Synthesen von **4a** und **5Aa** (Schema 2) bestätigten die Konstitution der Reihen **4** und **5**, wobei die für

5A, A' denkbare (tautomere) Form eines 3-Imino-3,4-dihydro-2*H*-1,4-benzoxazins nach Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **5A'b**, **5Ba** und **12** ausschied¹²⁾.

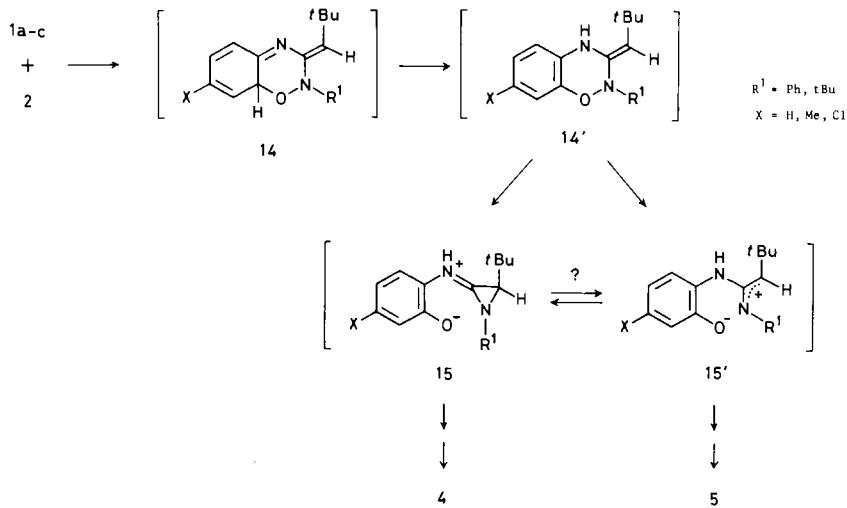
Schema 2



Zur Bildungsweise von **4** und **5**

Beruht das unvermutete Auftreten dieser Ringsysteme auf einer Umlagerung der entsprechenden (z. T. fiktiven) Oxazetidine **II** ($\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{tBu}; \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^4 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) [\rightarrow **4**] und **3** [\rightarrow **5**]? Oder sind **4** und **5** Folgeprodukte eines labilen, nicht nachweisbaren [4+2]-Cycloaddukts **14/14'** bzw. **III** ($\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{tBu}; \text{R}^2 = \text{tBu}; \text{R}^3 = \text{H}; \text{X} = \text{H}, 7\text{-Me}, 7\text{-Cl}$) [Schema 3]?

Schema 3



Zugunsten des zweiten Weges kann man anführen:

- Das Oxazetidin **3Ba** veränderte sich unter den Bedingungen der Bildung von **5Ba** nicht; bei stärkerem Erhitzen unterlag die Verbindung lediglich der oben erwähnten Cycloreversion in **6** und **7**.
- Sollten die Benzoxazine **5A** durch Umlagerung kurzlebiger Vierringe **3A** entstehen, müßte im Ansatz aus **1b** und **2a** auch das Isomere **5Ab** enthalten sein; von dessen Abwesenheit konnte man sich durch Prüfung mit authentischem Material (Herstellung s. Schema 2) leicht überzeugen.
- Im Fall der Reaktion **1f/2a** wurde nur das betreffende Carbodiimid, nicht jedoch auch Isocyanat (vgl. Lit.^{10a,b)}) gefunden; ein „Zwischenprodukt“ **II** bei den zu **4** führenden Versuchen ist daher unwahrscheinlich.
- Die Bildung eines Cycloaddukts **14** erscheint aus grenzorbitaltheoretischer Sicht plausibel¹³⁾.
- Zur Spaltung der N–O-Bindung von **14/14'** bzw. **III** liefert die thermische Umwandlung von *N*-unsubstituierten 3-Aryl-1,2,4-benzoxadiazinen in 2-Arylbenzoxazole¹⁴⁾ eine entfernte Parallele¹⁵⁾. Unabhängig hiervon ähneln entscheidende Schritte der angenommenen Sequenz **14/14' → 15/15' → 4, 5** Standardreaktionen der Azirin-Chemie¹⁶⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Unterstützung durch Sachmittel gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Linströmblock. – IR-Spektren: Pye-Unicam SP 1100. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM-390 (TMS innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100, Bruker AM-300 oder WM-400 (TMS innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH-7 oder CH-7A (70 eV). – Brechungsindizes: Zeiss-Abbe-Refraktometer A. – Kieselgel: Silica Woelm® 100–200, aktiv. – Petrolether: Siedebereich 30–40°C.

N-Aryl-*tert*-butylketenimine **1**. – *Allgemeine Vorschrift*: In Anlehnung an Lit.¹⁷⁾ löste man 0.1 mol destilliertes *N*-Aryl-3,3-dimethylbutyrimidoylchlorid (aus äquimolaren Mengen des betreffenden Anilids und PCl_5)^{18b)} in 50 ml wasserfreiem Benzol und gab langsam ca. 25 g (0.25 mol) Triethylamin hinzu. Die sich bildende Suspension wurde 6 h rückfließend erhitzt. Dann saugte man vom Festprodukt ab, engte ein und destillierte i. Vak. Weitere Angaben s. Tab. 1.

*Umsetzung der Ketenimine **1a–f** mit Nitrosobenzol (**2a**)*. – *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung von je 15 mmol **1** und **2a** in 60–70 ml wasserfreiem Ether blieb bei Raumtemp. 24 h stehen. Die durch Einengen erhaltenen Öle [IR (Film): keine Bande im Bereich von 2250, 2150 (Ausnahme bei **1f/2a**: 2130) sowie 1700–1750 cm^{-1}] wurden an Kieselgel chromatographiert [Chloroform/Ethylacetat (19 + 1)] und lieferten in den Fällen **1a** sowie **1b** nacheinander 2-[2,2-Dimethyl-1-(phenylamino)propyl]- (**4a**) bzw. 2-[2,2-Dimethyl-1-(phenylamino)propyl]-6-methylbenzoxazol (**4b**) und 2-*tert*-Butyl-3-(phenylamino)- (**5Aa**) bzw. 2-*tert*-Butyl-7-methyl-3-(phenylamino)-2H-1,4-benzoxazin (**5Ab**). Man kristallisierte aus Cyclohexan um; **5Aa** wurde darüber hinaus in 25 ml warmer 2 N HCl gelöst, mit 2 N NaOH gefällt und gründlich mit Wasser gewaschen. Daten s. Tab. 2 und 3.

*Umsetzung der Ketenimine **1a–f** mit 2-Methyl-2-nitrosopropan (**2b**)*. – *Allgemeine Vorschrift*: a) Eine Lösung von 10 mmol **1** und 1.05 g (12 mmol) **2b**²⁰⁾ in 20 ml wasserfreiem Toluol bzw. Benzol (**1d, e**) wurde entsprechend den Angaben in Tab. 4 erwärmt und darauf

eingegangen. Durch SC an Kieselgel resultierten die kristallinen 3-(*Arylimino*)-2,4-*di-tert-butyl-1,2-oxazetidine* **3Ba-f** [**3Ba, d, e**, Chloroform/Ethylacetat (19 + 1); **3Bb, c, f**, Chloroform]; Daten s. Tab. 4 und 5.

Tab. 1. Ketenimine 1

Verb.	%	Sdp. [°C / Torr]	η^{20} D	IR (F1 Im) (C=C=N) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
							C	H	N
<u>1a</u> ^{a)}	64	65 / 0.8	1.5347	2025	1.17 (s; 9 H, <i>t</i> Bu), 4.06 (s; 1 H, CH), 7.15-7.3 (m; 5 H, Ph)	C ₁₂ H ₁₅ N (173.3)	Ber. 83.19 Gef. 82.97	8.73 8.98	8.08 8.07
<u>1b</u> ^{b)}	54	91 / 1.0	1.5327	2015	1.16 (s; 9 H, <i>t</i> Bu), 2.30 (s; 3 H, Me), 4.04 (s; 1 H, CH), 7.12, 7.18 (AA'BB'- Signal, $J = 9$ Hz; 4 H, Ar)	C ₁₃ H ₁₇ N (187.3)	Ber. 83.37 Gef. 83.38	9.15 9.14	7.48 7.52
<u>1c</u>	55	96 / 0.8	1.5467	2010	1.17 (s; 9 H, <i>t</i> Bu), 4.13 (s; 1 H, CH), 7.1-7.4 (m; 4 H, Ar)	C ₁₂ H ₁₄ CIN (207.7)	Ber. 69.39 Gef. 69.26	6.79 6.89	6.74 6.75
<u>1d</u>	63	101 / 0.6	1.5443	2020	1.17 (s; 9 H, <i>t</i> Bu), 3.74 (s; 3 H, Me), 4.05 (s; 1 H, CH), 6.85, 7.23 (AA'BB'- Signal, $J = 9$ Hz; 4 H, Ar)	C ₁₃ H ₁₇ NO (203.3)	Ber. 76.81 Gef. 76.83	8.43 8.54	6.89 6.87
<u>1e</u> ^{c)}	ca. 99 / 0.01	1.5631	2005		2.21 (s; 9 H, <i>t</i> Bu), 4.27 (s; 1 H, CH), 7.35, 8.22 (AA'BB'-Signal, $J = 9$ Hz; 4 H, Ar)				
<u>1f</u>	79	61 / 0.06	1.5328	2035	1.14 (s; 9 H, <i>t</i> Bu), 2.29 (s; 6 H, Me), 3.71 (s; 1 H, CH), 6.9-7.05 (m; 3 H, Ar)	C ₁₄ H ₁₉ N (201.3)	Ber. 83.53 Gef. 83.56	9.51 10.07	6.96 7.01

a) In Lit.¹⁸⁾ nur Angabe von ¹³C-NMR-Daten. — b) In Lit.¹⁹⁾ keine Daten. — c) Bei Destillation weitgehende Zersetzung; keine befriedigende Elementaranalyse.

b) Ein Gemisch aus 10 mmol **1** und 0.87 g (10 mmol) **2b** wurde ohne Lösungsmittel im geschlossenen Gefäß auf 50 °C erwärmt. Aufarbeitung bzw. Abbruch der Reaktion erfolgte nach 7 d (**1a, f**), 16 d (**1b**), 24 h (**1c**), 4 d (**1d**) oder 12 h (**1e**). Die Rohprodukte aus **1a, c** lieferten durch SC an Kieselgel (Chloroform) und Kristallisierung aus Hexan 2-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylamino)- (**5Ba**) bzw. 2-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylamino)-7-chlor-2H-1,4-benzoxazin (**5Bc**) [Daten s. Tab. 2 und 3]; im Fall **1c** wurden anschließend 0.77 g (26%) **3Bc** (s. o.) eluiert. — Die übrigen Versuche ergaben Öle, in denen ¹H-NMR-spektroskopisch (CDCl₃) nachzuweisen war: **3Bd-f** (s bei δ = 5.22, 5.18 bzw. 4.73; vgl. Tab. 5), ferner **3Bb** neben **5Bb** (je s bei δ = 5.15 und 3.93 im Verhältnis 1:2 [nach D₂O-Zusatz 1:1]; vgl. Tab. 2 und 5); eine Trennung von **3Bb/5Bb** gelang nicht. Aus dem Ansatz mit **1f** wurden durch SC nacheinander 0.29 g (10%) **3Bf** (s. o.) und 0.15 g (7%) 3-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-8-methyl-2(1H)-chinolinon (vgl. Tab. 4, Fußnote^{g)}) gewonnen.

Tab. 2. Spektroskopische Daten von 4 und 5A, B

Verb.	IR (KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)	MS (70 eV) a) <u>m/e</u> (rel. Intensität [%])
<u>4a</u>	3385, 1555 (NH)	1.18 (s; 9 H, tBu), 4.46 (br s; 2 H, CH und NH) [nach D ₂ O- Zusatz 1 H], 6.55- 7.7 (m; 9 H, Ar)	26.9 (q; CMe ₃), 35.8 (s; CMe ₃), 61.9 (d; CHtBu), 110.6, 114.0, 118.6, 120.0, 124.3, 124.7, 129.3 (je d; CH von Ar), 141.0, 147.4, 150.6 (je s; quaternäres C von Ar), 166.7 (s; C-2)	280 (12), 265 (2), 223 (100), 162 (15), 146 (9), 132 (6), 120 (81), 104 (36), 93 (30), 77 (40), 65 (27), 51 (17), 41 (20)
<u>4b</u>	3310, 1560 (NH)	1.14 (s; 9 H, tBu), 2.44 (s; 3 H, Me), 4.43 (br s; 2 H, CH und NH) [nach D ₂ O- Zusatz 1 H], 6.55- 7.5 (m; 8 H, Ar)	21.6 (q; Me), 26.8 (q; CMe ₃), 35.7 (s; CMe ₃), 61.6 (d; CHtBu), 110.8, 113.9, 118.4, 119.3, 125.4, 129.3 (je d; CH von Ar), 135.1, 138.7, 147.3, 150.8 (je s; quaternäres C von Ar), 166.1 (s; C-2)	294 (6), 238 (18), 237 (95), 162 (5), 146 (4), 134 (100), 128 (6), 107, 104 (je 24), 77 (59), 51 (26), 39 (18)
<u>5Aa</u>	3395 (NH), 1625, 1550, 1530 (Ami- din-I, -II)	1.08 (s; 9 H, tBu), 4.37 (s; 1 H, CH), 5.88 (br s; 1 H, NH) [verschwindet nach D ₂ O-Zusatz], 6.8- 7.5 (m; 9 H, Ar)	26.8 (q; CMe ₃), 38.1 (s; CMe ₃), 81.5 (d; C-2), 115.4, 120.3, 121.0, 121.8, 123.8, 124.1, 129.4 (je d; CH von Ar), 130.8, 141.9, 144.9 (je s; qua- ternäres C von Ar), 149.4 (s; C-3)	280 (77), 265 (9), 251 (35), 224 (100), 223 (86), 206 (9), 195 (62), 188 (10), 180 (6), 168 (15), 158 (30), 147 (8), 131 (17), 120 (44), 104 (40), 99 (28), 93 (77), 77 (51), 65 (34), 57 (35), 51 (31), 41 (35)
<u>5Ab</u>	3405 (NH), 1630, 1540 (Amidin-I, -II)	1.04 (s; 9 H, tBu), 2.26 (s; 3 H, Me), 4.38 (s; 1 H, CH), 6.43 (br s; 1 H, NH) [verschwindet nach D ₂ O-Zusatz], 6.6- 7.4 (m; 8 H, Ar)	21.0 (q; Me), 26.8 (q; CMe ₃), 38.2 (s; CMe ₃), 81.2 (d; C-2), 116.0, 120.1, 121.2, 122.4, 123.9, 129.4 (je d; CH von Ar), 128.1, 134.4, 141.5, 144.7 (je s; quaternäres C von Ar), 149.6 (s; C-3)	294 (40), 265 (7), 238 (83), 237 (100), 222 (7), 209 (31), 158 (7), 134 (79), 118 (15), 107 (64), 104 (28), 93 (61), 77 (86), 65 (19), 57 (18), 51 (30), 41 (24)
<u>5B_a</u>	3420 (NH), 1625, 1535 (Amidin-I, -II)	0.95 (s; 9 H, C-tBu), 1.51 (s; 9 H, N-tBu), 3.91 (s; 2 H, CH und NH) [nach D ₂ O-Zusatz 1 H], 6.7-7.1 (m; 4 H, Ar)	26.9 (q; C-CMe ₃), 29.1 (q; N-CMe ₃), 37.5 (s; C-CMe ₃), 52.2 (s; N-CMe ₃), 79.8 (d; C-2), 114.3, 121.5, 122.9, 124.0 (je d; CH von Ar), 135.3, 145.0 (je s; quaternäres C von Ar), 151.8 (s; C-3)	260 (88), 245 (10), 221 (8), 204 (66), 203 (80), 189 (20), 175 (30), 163 (58), 148 (100), 147 (87), 135 (52), 120 (37), 57 (57), 41 (54)
<u>5B_c</u>	3445 (NH), 1620, 1520 (Amidin-I, -II)	0.95 (s; 9 H, C-tBu), 1.49 (s; 9 H, N-tBu), 3.91 (s; 2 H, CH und NH) [nach D ₂ O-Zusatz 1 H], 6.65-7.0 (m; 3 H, Ar)	26.9 (q; C-CMe ₃), 29.1 (q; N-CMe ₃), 37.7 (s; C-CMe ₃), 52.5 (s; N-CMe ₃), 80.0 (d; C-2), 114.7, 121.5, 124.6 (je d; CH von Ar), 127.2, 134.2, 145.6 (je s; quaternäres C von Ar), 151.9 (s; C-3)	296 (45) / 294 (77), 279, 259 (je 5), 251 (31), 238 (49), 222, 209 (je 15), 193 (9), 182 (100), 168 (27), 154 (48), 147 (21), 138 (33), 127 (26), 111 (25), 99 (20), 90 (16), 84 (28), 75 (23), 69 (18), 57 (52), 41 (41)

a) Temperatur der Ionenquelle [°C]: 4a, 100; 4b, 80; 5Aa, 100; 5Ab, 70; 5Ba, 30; 5Bc, 70.

Tab. 3. Benzoxazole 4 und 2*H*-1,4-Benzoxazine 5A, B

Verb.	%	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	
<u>4a</u>	4	179	$C_{18}H_{20}N_2O$ (280.4)	Ber.	77.11	7.19	9.99
				Gef.	77.28	7.20	10.04
<u>4b</u>	2	151–152	$C_{19}H_{22}N_2O$ (294.4)	Ber.	77.52	7.53	9.52
				Gef.	77.39	7.57	9.50
<u>5Aa</u>	9	164	$C_{18}H_{20}N_2O$ (280.4)	Ber.	77.11	7.19	9.99
				Gef.	77.35	7.22	10.23
<u>5Ab</u>	6	149–150	$C_{19}H_{22}N_2O$ (294.4)	Ber.	77.52	7.53	9.52
				Gef.	77.48	7.56	9.50
<u>5Ba</u>	43	83	$C_{16}H_{24}N_2O$ (260.4)	Ber.	73.81	9.29	10.76
				Gef.	73.95	9.42	10.80
<u>5Bc</u>	16	142	$C_{16}H_{23}ClN_2O$ (294.8)	Ber.	65.18	7.86	9.50
				Gef.	64.90	7.86	9.36

Tab. 4. 3-(Arylimino)-2,4-di-*tert*-butyl-1,2-oxazetidine 3B

Verb.	%	Schmp. [°C]	Reaktions- bedingungen [°C / h] a)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	
<u>3Ba</u>	24	63 b)	110 / 24	$C_{16}H_{24}N_2O$ (260.4)	Ber.	73.81	9.29	10.76
					Gef.	73.73	9.34	10.80
<u>3Bb</u>	19	84 c)	110 / 24	$C_{17}H_{26}N_2O$ (274.4)	Ber.	74.41	9.55	10.21
					Gef.	74.09	9.60	10.21
<u>3Bc</u>	35	107 b)	110 / 24	$C_{16}H_{23}ClN_2O$ (294.8)	Ber.	65.18	7.86	9.50
					Gef.	65.16	7.84	9.38
<u>3Bd</u>	2 d)	98 e)	70 / 120	$C_{17}H_{26}N_2O_2$ (290.4)	Ber.	70.31	9.02	9.65
					Gef.	70.23	9.06	9.65
<u>3Be</u>	29	105 f)	80 / 6	$C_{16}H_{23}N_3O_3$ (305.4)	Ber.	62.93	7.59	13.76
					Gef.	62.56	7.59	13.81
<u>3Bf</u>	19 g)	65 h)	110 / 24	$C_{18}H_{28}N_2O$ (288.4)	Ber.	74.96	9.78	9.71
					Gef.	75.28	9.98	9.65

a) Carbodiimid-Bildung durch Cycloreversion [IR (Film): 2120–2150 cm⁻¹]; nicht nachweisbar (3Be), sehr gering (3Bc), mäßig (Ba, b), stark (3Bf), sehr stark (3Bd). — b) Aus Hexan. — c) Aus verd. Ethanol. — d) Wegen sehr starker Carbodiimid-Bildung vorzeitiger Reaktionsabbruch. — e) Aus Petrolether. — f) Aus verd. Methanol. — g) Neben 3% *3-tert-Butyl-3,4-dihydro-8-methyl-2(1H)-chinolinon*, Schmp. 128°C (aus Petrolether) [durch anschließende Elution mit Chloroform/Ethylacetat (9 + 1)]; weitere Daten sowie unabhängige Synthese dieser Verbindung s. Lit.^{13b}. — h) Nach Sublimation bei 70°C/0.2 Torr aus Methanol bei –90°C.

Tab. 5. Spektroskopische Daten von 3B

Verb.	IR (KBr) (C≡N) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)	MS (70 eV) ^{a)} m/e (rel. Intensität [%])
<u>3Ba</u>	1710	0.73 (s; 9 H, C- <u>tBu</u>), 1.38 (s; 9 H, N- <u>tBu</u>), 5.18 (s; 1 H, CH), 6.75-7.35 (m; 5 H, Ph)	25.1, 25.5 (je q; <u>OMe</u> ₃), 33.9 (s; <u>OMe</u> ₃), 61.5 (s; N- <u>OMe</u> ₃), 93.9 (d; C-4), 120.8, 123.6, 129.1 (je d; CH von Ph), 147.9 (s; quaternäres C von Ph), 162.7 (s; C-3)	260 (75), 204 (57), 189 (55), 174 (57), 173 (58), 159 (48), 158 (100), 142 (11), 118 (75), 104 (30), 91 (35), 86 (5), 77 (58), 57 (64), 56 (71), 41 (53)
<u>3Bb</u>	1715	0.75 (s; 9 H, C- <u>tBu</u>), 1.38 (s; 9 H, N- <u>tBu</u>), 2.30 (s; 3 H, Me), 5.20 (s; 1 H, CH), 6.76, 7.07 (AA'BB'-Signal, $J = 8$ Hz; 4 H, Ar)	20.8 (q; Me), 25.1, 25.5 (je q; <u>OMe</u> ₃), 33.9 (s; C- <u>OMe</u> ₃), 61.5 (s; N- <u>OMe</u> ₃), 94.0 (d; C-4), 120.6, 129.7 (je d; CH von Ar), 133.0, 145.3 (je s; quaternäres C von Ar), 162.7 (s; C-3)	274 (65), 218 (50), 203 (45), 188 (46), 187 (51), 173 (48), 172 (100), 162 (11), 142 (13), 132 (62), 118 (30), 104 (18), 91 (48), 86 (4), 77 (22), 70 (18), 65 (32), 57 (44), 56 (58), 41 (38)
<u>3Bc</u>	1715	0.77 (s; 9 H, C- <u>tBu</u>), 1.38 (s; 9 H, N- <u>tBu</u>), 5.16 (s; 1 H, CH), 6.79, 7.23 (AA'BB'-Signal, $J = 9$ Hz; 4 H, Ar)	25.2, 25.6 (je q; <u>OMe</u> ₃), 34.0 (s; C- <u>OMe</u> ₃), 61.7 (s; N- <u>OMe</u> ₃), 93.7 (d; C-4), 122.2, 129.2 (je d; CH von Ar), 128.7, 146.6 (je s; quaternäres C von Ar), 163.1 (s; C-3)	296 (27), 294 (55), 238 (60), 223 (63), 208 (55), 192 (100), 152 (71), 138 (36), 127 (41), 111 (40), 105, 99 (je 20), 90 (24), 86 (9), 75 (37), 69 (30), 57 (78), 56 (83), 41 (57)
<u>3Bd</u>	1715	0.76 (s; 9 H, C- <u>tBu</u>), 1.38 (s; 9 H, N- <u>tBu</u>), 3.76 (s; 3 H, Me), 5.22 (s; 1 H, CH), 6.83 (s; 4 H, Ar)		
<u>3Be</u>	1715	0.78 (s; 9 H, C- <u>tBu</u>), 1.40 (s; 9 H, N- <u>tBu</u>), 5.18 (s; 1 H, CH), 6.94, (d; C-4), 121.3, 125.2 (je d; CH von Ar), 143.6, 154.3 (je s; quaternäres C von Ar), 162.8 (s; C-3)	25.1, 25.7 (je q; <u>OMe</u> ₃), 34.1 (s; C- <u>OMe</u> ₃), 61.9 (s; N- <u>OMe</u> ₃), 93.3 (d; C-4), 121.3, 125.2 (je d; CH von Ar), 143.6, 154.3 (je s; quaternäres C von Ar), 162.8 (s; C-3)	288 (74), 232 (5), 202 (31), 201 (71), 187 (51), 186 (100), 146 (72), 131 (25), 118 (21), 105 (36), 91 (22), 86 (7), 77 (35), 57 (48), 56 (56), 41 (40)
<u>3Bf</u>	1725	0.77 (s; 9 H, C- <u>tBu</u>), 1.38 (s; 9 H, N- <u>tBu</u>), 2.21, 2.24 (je s; 3 H, Me), 4.73 (s; 1 H, CH), 6.7-7.05 (m; 3 H, Ar)	18.65, 18.73 (je q; Me), 24.9, 25.8 (je q; <u>OMe</u> ₃), 33.8 (s; C- <u>OMe</u> ₃), 60.8 (s; N- <u>OMe</u> ₃), 96.1 (d; C-4), 123.0, 128.0, 128.1 (je d; CH von Ar), 125.7, 129.5, 145.0 (je s; quaternäres C von Ar), 159.6 (s; C-3)	288 (74), 232 (5), 202 (31), 201 (71), 187 (51), 186 (100), 146 (72), 131 (25), 118 (21), 105 (36), 91 (22), 86 (7), 77 (35), 57 (48), 56 (56), 41 (40)

^{a)} Temperatur der Ionquelle [°C]: 3Ba,b,f, 30; 3Bc, 60.

Thermolyse von 3Ba: 0.3 g (1.15 mmol) **3Ba** wurden 15 min auf 200°C erhitzt. Das dabei erhaltene Destillat versetzte man mit 0.25 g (1.26 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ml Methanol/12 N HCl (24 + 1) und trennte nach 6 h bei 0°C 0.18 g (59%) *Pivaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* (2,4-Dinitrophenylhydrazon von **7**) ab; identifiziert durch Vergleich (Schmp., IR) mit authentischem Material. — Der Thermolyserückstand lieferte durch Destillation bei 82–84°C/3 Torr *tert-Butylphenylcarbodiimid* (**6**) [Lit.²¹⁾ 113–115°C/11 Torr], das nach Behandlung gemäß Lit.^{1a)} 0.11 g (50%) *N-tert-Butyl-N'-phenylharnstoff* mit Schmp. 162–164°C ergab [identifiziert durch Vergleich (Schmp., IR) mit authentischem Material²²⁾].

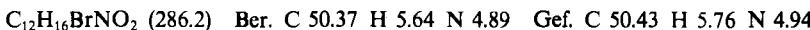
Hydrolyse von 3Ba: 0.182 g (0.7 mmol) **3Ba** wurden in 5 ml Tetrahydrofuran und 3 ml 3 N HCl 30 min rückfließend erwärmt. Anschließend machte man mit 2 N NaOH alkalisch und extrahierte wiederholt mit Ether. Nach Trocknung (MgSO₄) engte man ein und erhielt durch Kristallisation aus verd. Ethanol 0.158 g (81%) 2-(*tert*-Butylaminoxy)-3,3-dimethylbutyranilid (**8**), Nadeln mit Schmp. 110–112°C. — IR (KBr): 3320 (NH), 1665 und 1545 cm⁻¹ (Amid-I und -II). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09, 1.17 (je s; 9H, tBu), 3.83 (s; 1H, CH), 5.16 (br s; 1H, O—NH), 7.0–7.7 (m; 5H, Ph), 7.82 (br s; 1H, CO—NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.8 (q; CMe₃), 34.7 (s; C—CMe₃), 55.7 (s; N—CMe₃), 92.3 (d; CH), 119.6, 124.1, 128.9 (je d; CH von Ph), 137.5 (s; quartäres C von Ph), 169.9 (s; C=O). — MS (70 eV; 50°C): *m/e* = 278 (68%), 263 (54), 190, 176 (je 68), 162 (30), 150 (19), 142 (43), 134 (46), 120 (76), 93 (61), 83 (38), 71 (100), 57 (64), 56 (60), 43 (87).



Recyclisierung von 8: Eine Lösung von 0.1 g (0.36 mmol) **8** in 5 ml wasserfreiem Benzol wurde nach Zusatz von 0.075 g (0.36 mmol) PCl₅ 1.5 h rückfließend erwärmt. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Bestandteile (zuletzt bei 0.5 Torr) erhaltene bräunliche Öl [IR (Film): 3600–2400, 1700 cm⁻¹] versetzte man tropfenweise mit 0.14 g (1.4 mmol) Triethylamin in 3 ml Benzol und rührte weitere 30 min bei 20°C. Man filtrierte, engte ein und erhielt durch SC an Kieselgel [Dichlormethan/Ethylacetat (19 + 1)] kristallines **3Ba** (identisch mit dem aus **1a/b** gewonnenen Material).

Unabhängige Synthese von 4a: In Anlehnung an Lit.²³⁾ versetzte man eine intensiv gerührte Lösung von 2.0 g (16.8 mmol) **9** in 50 ml wasserfreiem Ether bei –80°C unter N₂ langsam mit 6.22 ml 2.7 M Butyllithium in Hexan. Unter gleichen Bedingungen wurden darauf 2.7 g (16.8 mmol) Neopentylidenanilin²⁴⁾ in 10 ml Ether zugetropft. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte weitere 3 h und extrahierte wiederholt mit Wasser (3 × 30 ml). Die mit Na₂SO₄ getrocknete organische Phase wurde auf 10 ml eingeengt und 12 h bei 0°C aufbewahrt. Das ausgesetzte Festprodukt lieferte nach Kristallisation aus Ethylacetat 0.48 g (10%) feine Nadeln (übereinstimmend mit dem aus **1a/b** erhaltenen Material).

Unabhängige Synthese von 5A a: 1) 2-Brom-2-hydroxy-3,3-dimethylbutyranilid (11): 12.7 g (0.116 mol) **10** und 11.7 g (0.116 mol) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurden bei 20°C langsam zu 29.9 g (0.116 mol) 2-Brom-3,3-dimethylbutyrylbromid²⁵⁾ in 30 ml THF gegeben. Nach 30 min saugte man ab, engte ein und reinigte durch Filtration über eine kurze Kieselgelsäule [Dichlormethan/Ethylacetat (9 + 1)]. Kristallisation des eingedampften Eluats aus Chloroform/Petrolether lieferte 21.2 g (64%); Prismen mit Schmp. 109°C. — IR (KBr): 3390 (NH), 3170 (br; OH), 1660 und 1555 cm⁻¹ (Amid-I und -II). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s; 9H, tBu), 4.30 (s; 1H, CH), 6.75–7.45 (m; 4H, Ar), 7.6–8.2, 8.38 (je br; 1H, OH bzw. NH).



2) 2-*tert*-Butyl-2H-1,4-benzoxazin-3(4H)-on (12): Abweichend von Lit.²⁶⁾ erwärmte man 21.2 g (74.1 mmol) **11** in 77.8 ml N NaOH 1 h auf 100°C. Beim Abkühlen auf 0°C kristal-

lisierten allmählich 6.93 g (46%); Nadeln mit Schmp. 162°C (aus verd. Ethanol). — IR (KBr): 3200, 3145 (NH), 1680 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (s; 9H, tBu), 4.33 (s; 1H, CH), 6.7—7.05 (m; 4H, Ar), 9.40 (br s; 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.5 (q; CMe₃), 36.9 (s; CMe₃), 84.2 (d; C-2), 115.5, 116.0, 121.7, 124.1 (je d; CH von Ar), 126.0, 144.1 (je s; quaternäres C von Ar), 166.6 (s; C-3).

C₁₂H₁₅NO₂ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82 Gef. C 70.13 H 7.42 N 6.79

3) 2-*tert*-Butyl-2*H*-1,4-benzoxazin-3(4*H*)-thion (13): In Anlehnung an Lit.^{12b)} wurden 5.5 g (26.8 mmol) **12** mit 7.16 g (16.1 mmol) P₄S₁₀ in 60 ml wasserfreiem Xylol 4 h rückfließend erhitzt. Nach Einengen auf ca. ein Viertel und Abkühlen auf 0°C schieden sich 4.6 g (78%) kristallines Produkt ab; gelbliche Nadeln mit Schmp. 134°C (aus Chloroform/Petroleumether). — IR (KBr): 3180, 3130 (NH), 1545 cm⁻¹ (Amid-II). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s; 9H, tBu), 4.85 (s; 1H, CH), 6.8—7.1 (m; 4H, Ar), 10.50 (br s; 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.6 (q; CMe₃), 38.2 (s; CMe₃), 90.0 (d; C-2), 115.0, 116.3, 121.8, 126.1 (je d; CH von Ar), 126.0, 145.2 (je s; quaternäres C von Ar), 191.2 (s; C-3).

C₁₂H₁₅NOS (221.3) Ber. C 65.12 H 6.83 N 6.33 Gef. C 64.69 H 6.77 N 6.28

4) **5Aa**: 1.0 g (4.52 mmol) **13** wurde in 4.21 g (45.2 mmol) Anilin 4 h auf 220°C erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Amins i. Vak. (zuletzt bei 60°C/0.2 Torr) nahm man in Benzol auf, filtrierte und engte ein. Den Rückstand löste man in 60 ml warmer 2 n HCl, machte mit 2 n NaOH alkalisch und saugte das Produkt nach 1 h ab. Ausb. 0.67 g (53%); Material übereinstimmend mit der aus **1a/2a** erhaltenen Substanz.

2-tert-Butyl-3-[4-methylphenyl]amino-2*H*-1,4-benzoxazin (5A'b): Entsprechend der zu **5Aa** führenden Vorschrift 4) wurde 1.0 g (4.52 mmol) **13** mit 4.84 g (45.2 mmol) *p*-Toluidin umgesetzt. Ausb. 0.64 g (48%); Schmp. 161°C (durch Umfällen mit 2 n HCl/2 n NaOH). — IR (KBr): 3360 (NH), 1620 und 1530 cm⁻¹ (Amidin-I und -II). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (s; 9H, tBu), 2.34 (s; 3H, Me), 4.36 (s; 1H, CH), 5.55 (br s; 1H, NH), 6.89 (s; 4H, Ar), 7.17, 7.30 (AA'BB'-Signal, J = 9 Hz; 4H, Ar). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8 (q; Me), 26.8 (q; CMe₃), 38.1 (s; CMe₃), 81.4 (d; C-2), 115.2, 120.5, 120.9, 121.7, 123.9, 129.8 (je d; CH von Ar), 131.2, 133.2, 139.2, 144.9 (je s; quaternäres C von Ar), 149.4 (s; C-3). — MS (70 eV; 100°C): m/e = 294 (45%), 279 (2), 265 (10), 238 (100), 222 (13), 209 (31), 131 (22), 120 (31), 118 (23), 107 (67), 93 (76), 91 (51), 84 (32), 77 (21), 65 (49), 57 (36), 41 (46).

C₁₉H₂₂N₂O (294.4) Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.52 Gef. C 77.79 H 7.57 N 9.56

CAS-Registry-Nummern

1a: 71260-84-9 / **1b:** 72624-86-3 / **1c:** 104351-28-2 / **1d:** 104351-29-3 / **1e:** 104351-30-5 / **1f:** 104351-31-7 / **2a:** 586-96-9 / **2b:** 917-95-3 / **3Ba:** 104351-21-5 / **3Bb:** 104351-22-6 / **3Bc:** 104351-23-7 / **3Bd:** 104351-24-8 / **3Be:** 104351-25-9 / **3Bf:** 104351-26-0 / **4a:** 104351-12-4 / **4b:** 104351-17-9 / **5Aa:** 104351-18-0 / **5Ab:** 104351-19-1 / **5A'b:** 104351-27-1 / **5Ba:** 104351-20-4 / **5Bb:** 104351-39-5 / **5Bc:** 104373-41-3 / **6:** 2219-34-3 / **7:** 630-19-3 / **8:** 104351-13-5 / **9:** 273-53-0 / **10:** 95-55-6 / **11:** 104351-14-6 / **12:** 104351-15-7 / **13:** 104351-16-8 / PhNHC(O)NHtBu: 15054-54-3 / PhN = CHtBu: 26029-60-7 / BrC(O)CHBr_tBu: 74702-95-7 / PhNH₂: 62-53-3 / 4-MeC₆H₄NH₂: 106-49-0 / PhN = C(Cl)CH₂tBu: 104351-32-8 / 4-MeC₆H₄N = C(Cl)CH₂tBu: 104351-33-9 / 4-C(Cl)C₆H₄N = C(Cl)CH₂tBu: 104351-34-0 / 4-MeOC₆H₄N = C(Cl)CH₂tBu: 104351-35-1 / 4-O₂NC₆H₄N = C(Cl)CH₂tBu: 104351-36-2 / 2,6-Me₂C₆H₃N = C(Cl)CH₂tBu: 104351-37-3 / 3-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-8-methyl-2(1*H*)-chinolinon: 104351-38-4

- ¹⁾ ^{1a)} M. W. Barker und J. T. Gill, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 1203 (1970). — ^{1b)} M. W. Barker, L. L. Combs und J. T. Gill, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 77 (1972). — ^{1c)} M. W. Barker und C. J. Wierengo, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 633 (1974).
- ²⁾ L. L. Combs, M. W. Barker und J. K. Young, *Spectrosc. Lett.* **5**, 179 (1972); S. I. Perumal, *Indian J. Chem., Sect. B* **23**, 293 (1984).
- ³⁾ G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83**, 455 (1971) [dort S. 468]; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 435 (1971) [S. 447].
- ⁴⁾ R. W. Freerksen, S. J. Selikson, R. R. Wroble, K. S. Kyler und D. S. Watt, *J. Org. Chem.* **48**, 4087 (1983).
- ⁵⁾ R. E. Banks, R. N. Haszeldine und D. R. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5602.
- ⁶⁾ N. P. Gambaryan, *Usp. Khim.* **45**, 1251 (1976); dort S. 1254 [*Chem. Abstr.* **85**, 158 789d (1976)].
- ⁷⁾ ^{7a)} P. D. Del'tsova, N. P. Gambaryan, Yu. V. Zeifman und I. L. Knunyants, *Zh. Org. Khim.* **8**, 856 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 34213b (1972)]; P. D. Del'tsova und N. P. Gambaryan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, 858 [*Chem. Abstr.* **85**, 123 732c (1976)]. — ^{7b)} L. Ghosez und C. de Perez, *Angew. Chem.* **83**, 171 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 184 (1971); E. Sonveaux und L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5417 (1973); M. W. Barker und J. D. Rosamond, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 241 (1974). — ^{7c)} A. Dondoni, A. Battaglia, P. Giorgianni, G. Gilli und M. Sacerdoti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 43; A. Dondoni, A. Battaglia und P. Giorgianni, *J. Org. Chem.* **45**, 3766 (1980); **47**, 3998 (1982).
- ⁸⁾ D. Moderhack und K. Stolz, *J. Org. Chem.* **51**, 732 (1986).
- ⁹⁾ Man beachte die geringere Stabilität 2-arylsubstituierter Oxazetidine des Typs I^{1,3,4)}; s. a. Lit. ^{13b)}, dort S. 22.
- ¹⁰⁾ Im Gegensatz zum Verhalten der isomeren 4-Imino-1,2-oxazetidine (II): ^{10a)} D. Moderhack und M. Lorke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 831. — ^{10b)} D. Moderhack und M. Lorke, *Angew. Chem.* **92**, 46 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 45 (1980). — ^{10c)} D. Moderhack, M. Lorke und D. Schomburg, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1685.
- ¹¹⁾ D. Geffken, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 894.
- ¹²⁾ ^{12a)} Den Spektren von **5A'b** und **5Ba** fehlt jeweils das zweite Dublett im Bereich von 115 ppm (C-5 von **12**) sowie ein Singulett bei ca. 126 ppm (C-4a von **12**); siehe hierzu auch J. Llinares, J.-P. Galy, R. Faure, E.-J. Vincent und J. Elguero, *Can. J. Chem.* **57**, 937 (1979). — ^{12b)} Die Anwendung ¹H-NMR-spektroskopischer Kriterien nach M. Mazharuddin und G. Thyagarajan [*Tetrahedron* **25**, 517 (1969)] gestattete hier keine Entscheidung.
- ¹³⁾ ^{13a)} Vgl. A. Dondoni, *Heterocycles* **14**, 1547 (1980); F. Bernardi, A. Bottone, A. Battaglia, G. Distefano und A. Dondoni, *Z. Naturforsch., Teil A* **35**, 521 (1980); A. Dondoni, A. Battaglia, F. Bernardi und P. Giorgianni, *J. Org. Chem.* **45**, 3773 (1980). — ^{13b)} K. Stolz, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1986.
- ¹⁴⁾ T. L. Gilchrist, C. J. Harris, M. E. Peek und C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 962; s. a. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 2161.
- ¹⁵⁾ Vertreter mit Substitutionsmuster gemäß III sind unbekannt. — Alkylierungsversuche an den genannten Benzoxadiazinen verließen erfolglos (T. L. Gilchrist, Privatmitteilung).
- ¹⁶⁾ V. Nair, Azirines, Small Ring Heterocycles, Part 1 (Edit. A. Hassner), S. 215–332, Wiley/Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto und Singapur 1983.
- ¹⁷⁾ D. G. McCarthy und A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 579.
- ¹⁸⁾ J. Firl, K. Schink und H. Schaschke, *Chem. Lett.* **1979**, 851.
- ¹⁹⁾ W. Adam, O. De Lucchi, H. Quast, R. Recktenwald und F. Yany, *Angew. Chem.* **91**, 855 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 788 (1979).
- ²⁰⁾ J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* **36**, 3055 (1971).
- ²¹⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **104**, 1335 (1971).
- ²²⁾ R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1633.
- ²³⁾ P. Jutzi und U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **246**, 159 (1983).
- ²⁴⁾ W. R. Abrams und R. G. Kallen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7777 (1976).
- ²⁵⁾ A. H. Horneyer, F. C. Whitmore und V. H. Wallingford, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4209 (1933).
- ²⁶⁾ K. W. Wheeler, *J. Med. Pharm. Chem.* **5**, 1378 (1962).

[121/86]