

REAKTIONEN MIT PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN—XXXIV¹

VERHALTENSWEISEN DER SICH VON N-AMINO-AZIRIDINEN ABLEITENDEN P-N-YLIDE GEGENÜBER CARBONYLVERBINDUNGEN

E. KESCHMANN und E. ZBIRAL*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien, A-1090 Wien, Währingerstrasse 38

(Received in Germany 3 October 1974; Received in the UK for publication 11 March 1975)

Zusammenfassung—Die (Aziridin-1-ylimino)-triphenylphosphorane **1a** und **1b** reagieren mit Carbonsäurehalogeniden bzw. -pseudohalogeniden unter Bildung von Imidhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden, welche teilweise eine bemerkenswert hohe Stabilität aufweisen. Die Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit verschiedenen Isocyanaten liefert die durch einen Aziridinring substituierten Carbodiimide **6a**–**6f**. Aus **6a** bzw. **6b** entstehen durch Zugabe von Benzoylbromid die Ringöffnungsprodukte **7** bzw. **8**.

Abstract—The (aziridin-1-ylimino)-triphenylphosphoranes **1a** and **1b** react with acyl halides or -pseudohalides to form imidoyl halides or -pseudohalides some of which have considerably high stability. The reaction of **1a** or **1b** with several isocyanates yields the carbodiimide derivatives **6a**–**6f** which are substituted by an aziridine ring. Addition of benzoyl bromide to **6a** or **6b** produces the ring-opened compounds **7** or **8**.

Anlässlich der Untersuchungen zur Herstellung von cyclischen 3-Ring-Azidoniumionen² wurden (Aziridin-1-ylamino)-triphenylphosphoniumsalze aus Triphenyldibromphosphoran und N-Amino-aziridinen³ erstmals präpariert.² Es stellte sich heraus, dass dieser spezielle Typus von Aminophosphoniumsalzen, im Gegensatz zu einfachen Alkylaminophosphoniumsalzen, welche bei Einwirkung von OH⁻-Ionen in wässrigem Medium in Triphenylphosphinoxid und Alkylamin zerfallen, ohne Schwierigkeiten mit einer wässrigen Lösung von Na₂CO₃ in die entsprechenden P-N-Ylide bei Gegenwart von Benzol, welches dieselben aufnimmt, umgewandelt werden kann. Auf diese Weise kommt es—unter Einbeziehung der stabilisierenden Orbitale des Phosphors—zu einer interessanten Modifizierung der Reaktivität des Aminostickstoffs der Amino-aziridine. Während diese sowohl gegenüber Säuren⁴ als auch gegenüber Metallorganiken⁵ unbeständig sind, kann man ohne Schwierigkeit mit den im Titel angeführten Yliden hantieren. Im Gegensatz zur Kondensation der N-Amino-aziridine mit Carbonylverbindungen, bei welcher unter Freisetzung von einem Äquivalent Wasser Schiff'sche Basen mit bemerkenswerten valenzchemischen Eigenschaften⁶ gebildet werden, liess die neue Klasse von P-N-Yliden als entsprechendes "Kondensationsabfallprodukt" Triphenylphosphinoxid erwarten.

Die Möglichkeit⁴ der unmittelbaren Einpflanzung einer Diazogruppierung in ein Substratmolekül im Zuge eines cheletropen Eliminierungsprozesses unterscheidet sich grundsätzlich von allen anderen Methoden zur Präparation von Diazoverbindungen.⁶

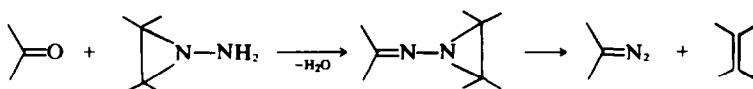
Mit dem Entstehen von Triphenylphosphinoxid aber eröffnet sich die Möglichkeit, vor allem solche Carbonyl-

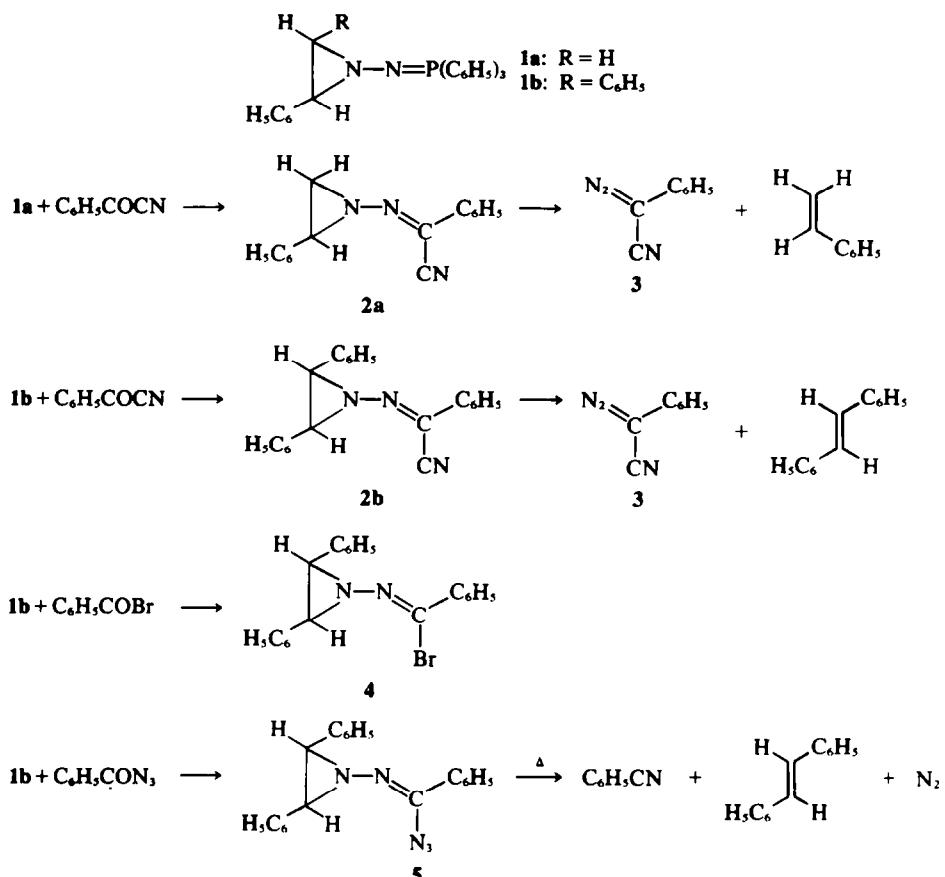
verbindungen in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen, welche gegenüber dem oben erwähnten Wasser empfindlich sind. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umwandlungen mit Säurecyaniden, -halogeniden und Isocyanaten; in einer anderen Arbeit wird über das Verhalten gegenüber Ketenen berichtet.

Als P-N-Ylidkomponente gelangte entweder die von Styrol sich ableitende Verbindung **1a** oder die auf *trans*-Stilben zurückführbare Verbindung **1b** zum Einsatz.

Bei der Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit Benzoylcyanid entsteht zunächst **2a** bzw. **2b**, welche bei Raumtemperatur in einer cheletropen Zerfallsreaktion, die IR-spektroskopisch registrierbar ist, in die Diazoverbindung **3** übergehen. Die aus **1b** und Benzoylbromid—in Analogie zum Resultat der Umsetzung von Säurehalogeniden mit anderen P-N-Yliden⁷—präparierbare Verbindung **4** zeichnet sich durch unerwartete Stabilität aus; sie liess sich thermisch nicht in die entsprechende Diazoverbindung umwandeln. Auch die Bildung von **5** erinnert an eine ähnliche Umsetzung von Säureaziden mit Iminophosphorananen, in deren Folge Imidazole bzw. deren valenztautomeren Tetrazole⁸ entstehen. Der bei der thermischen Belastung von **5** auftretende Zerfall in *trans*-Stilben, N₂ und Benzonitril erscheint deshalb bemerkenswert, weil dabei—in Alternative zu einem linearen Fragmentierungsschema—der Weg über das bisher unbekannte Phenylpentazin als Zwischenstufe führen könnte.

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen von **1a** bzw. **1b** mit Isocyanaten erfuhren ihre Aktualisierung durch die naheliegende Frage nach einer zu oben und Lit.⁴ analogen Austauschbarkeit des Oxosauerstoffes im kumulierten Doppelbindungssystem eines Isocyanates durch eine Diazoanordnung. Die Reaktion ist unmittelbar nach





Vereinigung der Komponenten, wie aus der IRspektroskopischen Indizierung folgt, beendet. Anstelle der markanten Isocyanatbande tritt eine solche bei 2070 bis 2090 cm⁻¹ auf, welche die längste Lebensdauer aufwies, wenn ein Alkylisocyanat zum Einsatz gelangte, hingegen gar nicht zu beobachten war, wenn man *p*-Nitrophenylisocyanat umsetzte und nach etwa 12 h verschwunden war, wenn Phenyl- oder α -Naphthylisocyanat zur Reaktion gebracht wurde. Anstelle der besagten Absorption trat dann bisweilen eine bei ca 2130 cm⁻¹ liegende Bande auf, welche die Bildung von Isonitril anzeigen. Die oben erwähnte Absorption bei 2070 bis 2090 cm⁻¹ war zunächst grundsätzlich sowohl mit einer Diazostruktur als auch mit einer auf dem Weg dorthin davorliegenden Carbodiimidstruktur vereinbar.

Dass es sich bei den primären Reaktionsprodukten um Carbodiimide 6 handelt, und nicht um eine Diazoiminoverbindung—eine solche wurde übrigens ein-

mal an einer anderen Stelle als Zwischenstufe formuliert⁹—folgt aus nachstehenden chemischen und spektroskopischen Evidenzen.

Bietet man unmittelbar nach Bildung von 6a aus 1b und C₆H₅NCO Benzoylbromid als Elektrophil an und arbeitet das Reaktionsgemisch unter hydrolytischen Bedingungen auf, so erhält man als definiertes Reaktionsprodukt nur das Diazen 7, während aus 6b (ausgehend von 1a und C₆H₅NCO) bei der gleichen Prozedur das Diazen 8 entsteht.

Würde die Bildung der Reaktionsprodukte 7 bzw. 8, deren eindeutige Strukturmöglichkeit im experimentellen Teil abgehandelt wird, auf eine Diazoiminoverbindung C₆H₅N=C=N₂—welche sowohl aus 6a als auch aus 6b in gleicher Weise entstehen müsste—zurückzuführen sein, dann wäre die jeweilige Bildung von 7 bzw. 8 nur unter neuerlicher Involvierter der zuvor im cheletropen Zerfall zu erwarten gewesenen Olefinkomponenten interpretier-

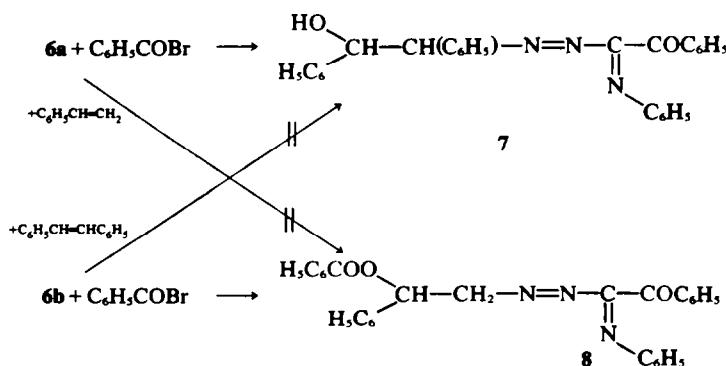


Tabelle 1.

Iminophosphoran	R-N=C=O	Reaktionsprodukt†
1b	R = C ₆ H ₅ ,	 6a
1a	R = C ₆ H ₅ ,	 6b
1b	R = α-Naphthyl	 6c
1a	R = p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ ,	 6d
1a	R = CH ₃ ,	 6e
1a	R = -(CH ₂) ₅ -	 6f

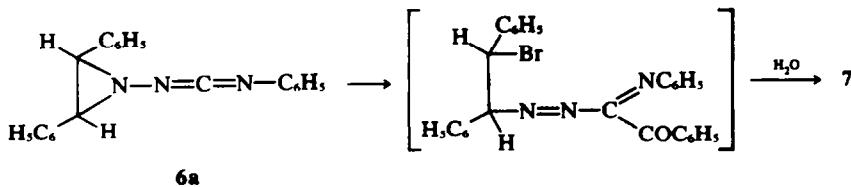
†Die Substanzen 6a bis 6f konnten nicht isoliert, sondern nur in Lösung untersucht werden.

bar. In einem solchen Fall müssten aber durch Zusatz der jeweils anderen Oleinkomponente beide Produkte entstehen. Die Tatsache des Ausbleibens einer derartigen Kreuzreaktion kann als entscheidendes chemisches Indiz für den Verbindungstyp 6 aufgefasst werden.

Der Umsatz von 6 mit Säurebromid dürfte gemäß nachstehendem Schema mithin als elektrophile Attacke am Aziridinring¹⁰ anzusehen sein, bei welcher der Acylrest im Sinne der angeführten Polarisierung sich an das Carbodiimid-C-Atom begibt, während das Bromid das elektronendefiziente benzylische Zentrum absättigt, wo es im Zuge der hydrolytischen Aufarbeitung durch OH unter Bildung von 7 ausgetauscht wird.

Ganz analog ist die Bildung von 8 zu erklären, bei welcher anstelle des OH-Nucleophils ein Benzoat tritt.

Auch aus der Verfolgung der Umsetzung von 1b mit C₆H₅NCO anhand des 100 MHz-NMR-Spektrums lässt sich bei paralleler Beobachtung der Abnahme der Absorptionsbande bei 2070 cm⁻¹ im IR-Spektrum zweifelsfrei die Aussage ableiten, dass 6a—and per Analogie schliessen wir dies für alle anderen Vertreter—eine Carbodiimidstruktur darstellt und keine Diazoiminoverbindung. Dies ergibt sich aus dem Studium des typischen AB-Spektrummusters für die beiden Protonen des Aziridinringsystems im P-N-Ylid von 1b, aus dem nicht sehr davon verschiedenen Analogiemuster von 6a (vgl. Abb. 1)



und dessen, zeitlich mit der im IR-Spektrum beobachtbaren Bandenabnahme bei 2070 cm^{-1} zusammenfallenden Verschwinden.

Aufgrund einer halbquantitativen Bestimmung des aus **6a** sich bildenden Phenylisocyanids durch Vergleich mit dem IR-Spektrum einer entsprechenden Standardlösung liess sich eine Bildungsrate von etwa 40% ermitteln.

Ob nun jeweils dem Isonitril eine durch eine cheletrope Fragmentierung in geringer Stationärmenge auftretende Diazoiminoverbindung vorgelagert ist, oder ob diese im Zuge einer konzertierten Zerfallsreaktion von **6** in drei Komponenten entsteht, muss zur Zeit unbeantwortet bleiben.

Auch die Umsetzung des Pentamethylendiisocyanats mit nur einem Mol **1a**, welche unter dem Aspekt der Chancenerhöhung für eine Reaktion einer eventuell gerade gebildeten Diazoiminostuktur mit der noch intakten zweiten Isocyanatgruppe¹¹ vorgenommen wurde, lieferte nur das bifunktionelle Carbodiimid **6f**.

Die oben erwähnten IR-Banden für **6a–6f** entsprechen in ihrer Lage genau denjenigen von Dialkylaminocarbodiimiden des Typs R-N=C=N-N-.¹²

Im Gegensatz zu unserem Verbindungstyp mit einem N-Aziridinylrest sind dieselben jedoch thermisch stabile Verbindungen. Auch dieser zuletzt angeführte Befund unterstreicht die chemische Sonderstellung der N-Aziridinylcarbodiimide **6**.

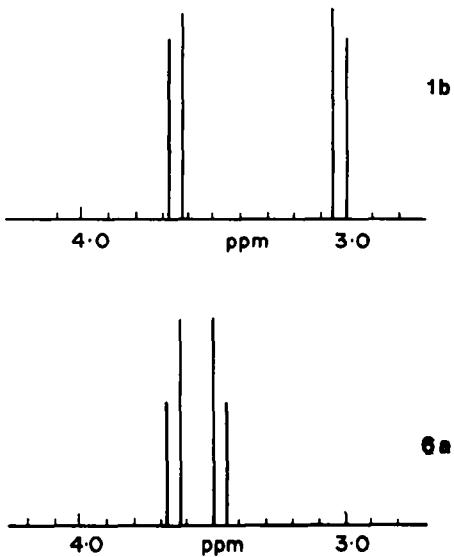


Abb. 1. NMR-Spektren der Aziridinringprotonen von **1b** und **6a**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Apparat bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian-Spektrometer A-60 bzw. XL-100. Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, Deuteriochloroform verwendet. Die Aufnahme der IR-Spektren wurde mit einem Gerät Perkin-Elmer Infracord 237 durchgeführt. Die Massenspektren wurden mittels eines Varian-CH7-Gerätes gemessen. Die Chromatographie wurde auf Stufensäulen (1. Stufe: $\varphi = 28$, $l = 160\text{ mm}$; 2. Stufe: $\varphi = 23$, $l = 165\text{ mm}$; 3. Stufe: $\varphi = 18$, $l = 165\text{ mm}$; 4. Stufe: $\varphi = 13$, $l = 165\text{ mm}$) mit Kieselgel (0.05–0.2 mm; Fa. Merck) durchgeführt. Die Trennung wurde mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ (Fa. Merck) verfolgt. Zum Sichtbarmachen wurde UV-Licht benutzt.

Darstellung der Iminophosphorane **1a** und **1b**

Zur Herstellung der P-N-Ylide wurden 2.0 g des jeweiligen (Aziridin-1-ylamino)-triphenylphosphoniumbromids mit 15 ml Benzol überschichtet und nach Zugabe von 10 ml 10% Na₂CO₃-Lösung bei R.T. so lange gerührt, bis der Grossteil des Phosphoniumbromids in das benzollösliche Ylid umgewandelt wurde (ca. 10 min). Die Benzolphase wurde hierauf abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Benzol *i. Vak.* abgedampft, der Rückstand wurde zur Entfernung von H₂O-Restmengen mit 10 ml abs. Benzol aufgenommen, und nach dem Wegdampfen im Wasserstrahlvakuum entfernte man das restliche Benzol und der Ölzpumpe. Der leere Rückstand wurde gewogen und gleich darauf zur Umsetzung weiterverwendet.

(2 - *Phenyl-aziridin - 1 - ylimino*-triphenylphosphoran (**1a**) hergestellt aus (2 - Phenyl - aziridin - 1 - ylimino)-triphenylphosphoniumbromid.² NMR: $\delta = 2.08$ (d; 1H, $J = 4\text{ Hz}$), 2.36 (d; 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$), 2.60–2.91 (m; 1H), 6.86–8.06 ppm (m; 20H, Phenyl).

(trans - 2,3 - *Diphenyl-aziridin - 1 - ylimino*-triphenylphosphoran (**1b**). Zur Bestimmung des Gehaltes von **1b** in dem durch Behandlung von (trans - 2,3 - Diphenyl-aziridin - 1 - ylimino)-triphenylphosphoniumbromid² mit Na₂CO₃-Lösung erhaltenen Öls wurde von diesem ein 100-MHz-NMR-Spektrum nach Zugabe von Toluol als innerem Standard aufgenommen und daraus ein Ylidgehalt von 50% ermittelt. NMR: $\delta = 3.00$ (d; 1H, $J = 5\text{ Hz}$), 3.63 (d; 1H, $J = 5\text{ Hz}$, AB-System), 6.98–7.90 ppm (m, 25H, Phenyl).

Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit Säurehalogeniden bzw. pseudohalogeniden

Die nach der oben angegebenen Methode hergestellten P-N-Ylide **1a** bzw. **1b** wurden in abs. Benzol gelöst (ca 10 ml/mmol), mit der 0.9 fachen molaren Menge der Acylkomponente, gelöst in abs. Benzol (ca 10 ml/mmol), versetzt und 24 h bei R.T. stehen gelassen. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels *i. Vak.* verbliebene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Petroläther/Aceton = 9:1) aufgetrennt.

(2 - *Phenyl-aziridin - 1 - yl*-benzimidcyanid (**2a**). Ausbeute: 95%; $R_f = 0.46$. NMR: $\delta = 2.53$ –2.80 (m; 2H, H₃), 3.23–3.53 (m; 1H, H₂), 7.08–8.00 ppm (m; 10H, Phenyl). IR (CH₂Cl₂): 2210, (2070) cm⁻¹. Die in diesem Spektrum beobachtete, dem Zerfall in die Diazoverbindung **3** zugeschriebene Bande bei 2070 cm^{-1} war nach mehrtägiger Lagerung von **2a** bei R.T. deutlich vergrössert festzustellen. Wegen des Zerfalls von **2a** in **3** und Styrol konnte keine analysenreine Probe von **2a** erhalten werden.

(trans - 2,3 - *Diphenyl-aziridin - 1 - yl*-benzimidcyanid (**2b**). Ausbeute 88%; $R_f = 0.40$. NMR: $\delta = 4.01$ (s; 2H, Aziridinring), 7.09–7.83 ppm (m; 15H, Phenyl). IR (CH₂Cl₂): 2215, (2070) cm⁻¹. Für die Bande bei 2070 cm^{-1} gilt dieselbe Feststellung wie oben. C₂₂H₁₄N₃ (323.4) Ber. C, 81.73; H, 5.27; N, 13.00; Gef. C, 81.74; H, 5.46; N, 12.34.

(trans - 2,3 - *Diphenyl-aziridin - 1 - yl*-benzimidbromid (**4**). Ausbeute: 90%; $R_f = 0.78$. NMR: $\delta = 3.86$ (m; 2H, Aziridinring), 7.03–7.89 ppm (s; 15H, Phenyl).

(trans - 2,3 - *Diphenyl-aziridin - 1 - yl*-benzimidazid (**5**). $R_f = 0.81$. NMR: $\delta = 3.84$ (s; 2H, Aziridinring), 7.08–7.89 ppm (m; 15H, Phenyl) IR (CH₂Cl₂): 2130, 1695 cm⁻¹. Zur Alternativdarstellung von **5** wurde das Imidbromid **4** in abs. Benzol drei Tage bei R.T. mit NaN₃ gerührt. Nach Abfiltrieren der Salze und Abdampfen des Lösungsmittels *i. Vak.* wurde **5** durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petroläther/Aceton = 9:1) isoliert; Ausbeute 94%. Die Verbindungen **4** und **5** konnten nicht weiter gereinigt und daher nicht analysenrein erhalten werden. Zur thermischen Zersetzung wurde **5** 6 h in abs. Benzol unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit war die Azidbande im IR-Spektrum verschwunden. Aus dem Reaktionsgemisch wurden Benzonitril und *trans*-Stilben isoliert und mittels ihrer IR-, NMR- und Massenspektren nachgewiesen.

Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit Isocyanaten

Die Lösung der P-N-Ylide **1a** bzw. **1b** in abs. Benzol (ca 10 ml/mmol) wurde unter Kühlung mit der benzolischen Lösung (ca 10 ml/mmol) der 0.9 fachen molaren Menge der Isocyanat-

komponente versetzt. Unmittelbar danach wurde der Reaktionsablauf IR-spektroskopisch in der benzolischen Lösung verfolgt.

N-(trans - 2,3 - Diphenyl-aziridin - 1 - yl)-N'-phenyl-carbodiimid (**6a**). IR: 2070 cm⁻¹. Die Reaktion von **1b** mit Phenylisocyanat wurde auch 100-MHz-NMR-spektroskopisch verfolgt (CDCl₃ als Lösungsmittel). Dabei wurde statt des AB-Systems von **1b** ein neues AB-System festgestellt, welches der Verbindung **6a** zuzuschreiben ist: δ = 3.48 (d; 1H, J = 5 Hz), δ = 3.65 ppm (d; 1H, J = 5 Hz, AB-System). Die Ausbeuteabschätzung erfolgte mittels Zugabe von Toluol als innerem Standard und ergab 50%.

Zur Bestimmung der sich aus **1b** bildenden Phenylisocyanidmenge, welche nach 12 hr das Maximum erreichte, wurde die Umsetzung von **1b** mit PhNCO in CHCl₃ durchgeführt und die bei 2130 cm⁻¹ auftretende Bande mit dem IR-Spektrum einer Lösung von Phenylisocyanid in bekannter Konzentration verglichen. Daraus wurde eine Ausbeute von 40% ermittelt.

N-(2 - Phenyl-aziridin - 1 - yl)-N'-phenyl-carbodiimid (**6b**). IR: 2070 cm⁻¹.

N-(trans - 2,3 - Diphenyl-aziridin - 1 - yl)-N'-α-naphthyl-carbodiimid (**6c**). IR: 2090 cm⁻¹.

N-(2 - Phenyl-aziridin - 1 - yl)-N'-(4 - methoxyphenyl)-carbodiimid (**6d**). IR: 2075 cm⁻¹.

N-(2 - Phenyl-aziridin - 1 - yl)-N'-methyl-carbodiimid (**6e**). IR: 2090 cm⁻¹.

[N,N'-Di-(2 - phenyl-aziridin - 1 - yl)]-pentamethylen-bis-carbodiimid (**6f**). IR: 2080 cm⁻¹.

Umsetzungen von **6a** bzw. **6b** mit Benzoylbromid

Ca. 10 Min nach Vereinigung der Ylidkomponente **1a** bzw. **1b** und Phenylisocyanat in abs. Benzol wurde der Reaktionslösung die äquivalente Menge von Benzoylbromid in abs. Benzol (*ca* 10 ml/mmol) zugegeben. Man liess das Gemisch bei R.T. über Nacht stehen, setzte dann Wasser zu und hielt die Mischung 15 Min am Rückfluss. Aus der organischen Phase wurde nach deren Abtrennung das Benzol *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, zur Entfernung der Benzoësäure mit NaHCO₃-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels *i. Vak.* wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid/Methanol = 100:4) aufgetrennt. Im Fall der Umsetzung von **6a** mit Benzoylbromid fiel die Verbindung **7** schon teilweise beim Einengen der CH₂Cl₂-Lösung als feinkristalliner Niederschlag aus.

[(2 - Hydroxy - 2 - phenyl - 1 - phenyl) - äthyl] - [benzoyl - (N - phenylimino)-methenyl]-diazen (**7**). R_f = 0.20; Schmp. (Äthanol): 265–267°; Ausbeute 18%. NMR (DMSO-d₆): δ = 5.03 (d; 1H, J = 9.5 Hz), 5.56 (dd; 1H, J₁ = 3.5 Hz, J₂ = 9.5 Hz), 6.14 (d; 1H, OH, J = 3.5 Hz), 7.04–7.68 ppm (m; 20H, Phenyl). Die NMR-Messung bei 90°C ergab eine starke Verbreiterung und Verschiebung des OH-Signals. IR (KBr): 1665 cm⁻¹. MS: *m/e* = 433, 327, 277, 237, 180, 105, 77. C₂₈H₂₃N₃O₂ (433.5) Ber. C, 77.57; H, 5.36; N, 9.69; O, 7.38; Gef. C, 77.34; H, 5.28; N, 9.71; O, 7.80.

[(2-Benzoyloxy - 2 - phenyl)-äthyl]-[benzoyl-(N-phenylimino)-methenyl]-diazen (**8**). R_f = 0.35; Schmp. (Äthanol): 266–269°; Ausbeute 9%. NMR (CDCl₃): 3.94–4.70 (m; 2H), 6.49 (m; 1H), 6.78–8.04 ppm (m; 20H, Phenyl). IR (CHCl₃): 1725, 1675 cm⁻¹. MS: *m/e* = 461, 316, 237, 180, 105, 77. Der genaue Wert für M^{*} wurde mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestimmt und beträgt 461.174. C₂₈H₂₃N₃O₃ (461.5) Ber. C, 75.46; H, 5.33; N, 9.10; Gef. C, 75.10; H, 5.18; N, 8.97.

Danksagungen—Der CIBA-GEIGY AG, Basel, sei für die Unterstützung unserer Arbeiten aufrichtig gedankt. Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich, A-1010 Wien, Liebiggasse 5, förderte diese Arbeit grosszügig mit dem Projekt Nr. 2093/1974.

LITERATUR

- ¹XXXIII Mitt. E. Hugl, G. Schulz und E. Zbiral, *Liebigs Ann.* 278 (1973).
- ²E. Zbiral und E. Keschmann, *Liebigs Ann. Chem.* 758, 72 (1972).
- ³L. A. Carpino und R. K. Kirkley, *J. Am. chem. Soc.* 92, 1784 (1970).
- ⁴D. Felix, R. K. Müller, K. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 55, 1276 (1972).
- ⁵Unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁶M. Regitz, *Synthesis* 351 (1972).
- ⁷E. Zbiral und E. Bauer, *Phosphorus*, Vol. 2, 35 (1972).
- ⁸E. Zbiral und J. Stroh, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 29 (1969).
- ⁹K. Ley und V. Eholzer, unveröffentlichte Resultate (1965); J. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, S. 20. Academic Press (1971).
- ¹⁰S. Hillers, A. V. Eermeev, M. Lidaks, V. A. Pestunovich, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* (1) 8–11 (1970), [C. A. 72, 100391 h (1970)].
- ¹¹J. C. Sheehan und P. T. Izzo, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1985 (1948).
- ¹²W. S. Wadsworth, Jr. und W. D. Emmons, *J. Org. Chem.* 29, 2816 (1964).