

23. Zur Imidazolbildung aus 2*H*-Azirinen bzw. Vinylaziden und Nitrilen unter Säurekatalyse

von Heinz Bader¹⁾ und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles,
CH-1705 Fribourg

(16. XI. 77)

Acid-Catalysed Formation of Imidazoles from 2*H*-Azirines or Vinylazides and Nitriles

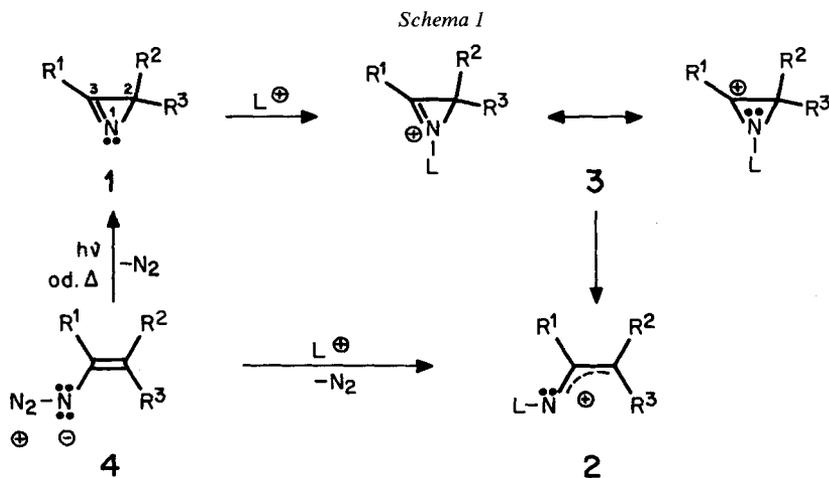
Summary

The reaction of 2*H*-azirines with nitriles in the presence of boron trifluoride etherate to yield the corresponding imidazoles is described. 2,3-Diphenyl-2*H*-azirine (**10**) gives 2-substituted 4,5-diphenyl imidazoles in moderate to good yields (see *Table 1*). The reaction of **10** with acrylonitrile only leads to the formation of 4,5-diphenyl-2-vinylimidazole (**17**). No products resulting from an addition to the C,C double bond are observed. 2*H*-Azirine **10** and ethyl cyanoacetate yield the expected imidazole **18** (30%) but also 2-cyanomethyl-4,5-diphenyloxazole (**20**; 7%) (see *Scheme 4*). The yield of imidazole formation mainly depends on the substituents in position 2 of the 2*H*-azirines (see *Scheme 6*), a change of the substituents in position 3 having only little influence. The best yields are observed with a phenyl group at C(2) of the 2*H*-azirines. These observations are in agreement with the occurrence of 1-azaallyl cations formed by ring opening of the 2*H*-azirines linked to the Lewis acid (boron trifluoride). Similar results are obtained with the corresponding vinyl azides with the exception of 1-azido-1-phenylethylene (**28**). Whereas the corresponding 3-phenyl-2*H*-azirine (**24**) gives 2,4-diphenylimidazole (**33**; *Scheme 6*) in the presence of benzonitrile and boron trifluoride etherate, the azide **28** yields only acetanilide (86%). In the presence of triethyloxonium tetrafluoroborate 2*H*-azirines and benzonitrile react to yield the corresponding 1-ethylimidazoles (see *Scheme 9*). This again demonstrates that 1-azaallyl cations must be intermediates which react with the nitrile presumably in a Ritter type reaction. ¹³C-NMR. spectra of 2*H*-azirines are also reported (*Table 2*).

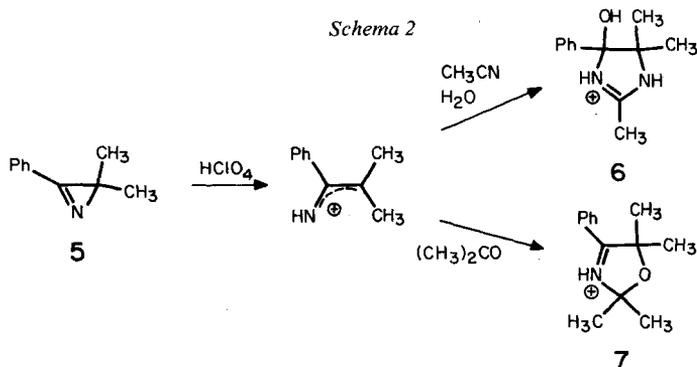
1. Einleitung. - 2*H*-Azirine **1** [1], die sich leicht aus Vinylaziden gewinnen lassen [2] [3], haben im letzten Jahrzehnt eine breite Anwendung als Reagenzien zur Synthese von Heterocyclen gefunden [4-7]. Uns interessierte in der vorliegenden Arbeit die thermische, durch Lewis-säuren katalysierte Öffnung der N(1),C(2)-Bindung der 2*H*-Azirine (*Scheme 1*) sowie die präparativen Möglichkeiten der

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation.

intermolekularen Weiterreaktion der dabei entstehenden 1-Azaallyl-Kationen (= Vinylnitrenium-Ionen) 2^2). Einfache Überlegungen zeigen, dass die Ringöffnung von 2*H*-Azirinen an der N(1), C(2)-Bindung durch *Lewis*säuren katalysiert werden kann: Zwischen Cyclopropan und Cyclopropan besteht eine Differenz in den Spannungsenergien von ca. 26 kcal/mol (vgl. [8]). 2*H*-Azirine und entsprechende Aziridine dürften eine vergleichbare Differenz der Spannungsenergien aufweisen (vgl. [9]). Komplexierung der 2*H*-Azirine **1** mit einer *Lewis*säure sollte demnach unter Abnahme von Ringspannung zu Kationen **3** mit einer ausgeprägten Lokalisierung der positiven Ladung an C(3) führen. Von 2-Aziridinylkationen des Typs **3** ist bekannt, dass sie leicht die Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zu 1-Azaallyl-Kationen des Typs **2** eingehen (vgl. [10]; bezüglich der Umwandlung von 1-Aziridinyll-Kationen in 2-Azaallyl-Kationen siehe [11]).



Tatsächlich gelang es *Leonhard & Zwanenburg* [12] schon früher, 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**5** ≡ **1** mit $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$) mit Acetonitril oder Aceton in Gegenwart von Perchlorsäure bei 0 bis -30° zu 5-Hydroxy-1-imidazolinium- bzw. 3-Oxazoliniumsalzen (**6** bzw. **7**) umzusetzen (Schema 2).



²⁾ In der Folge wird bei **2** grundsätzlich von Kationen gesprochen, auch wenn es sich um Zwitterionen handelt.

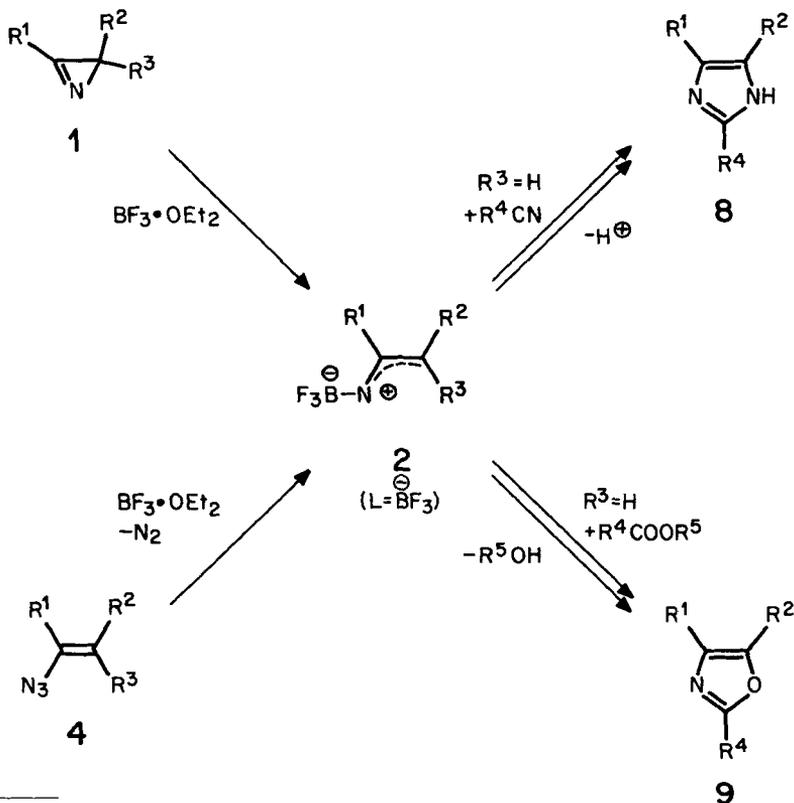
Auch die Bildung von 3,3,6,6-Tetramethylpiperazin-2,5-bis(dialkyliminium)salzen aus 2,2-Dimethyl-3-dialkylamino-2*H*-azirinen in Gegenwart starker Säuren verläuft sehr wahrscheinlich über 2-Dialkylamino-1-azaallyl-Kationen [13].

Im weiteren erwarteten wir, dass auch die synthetische Vorstufe der 2*H*-Azirine, nämlich die Vinylazide **4** (Schema 1), die thermisch oder photochemisch in **1** umgewandelt werden können, unter dem Einfluss von *Lewis*säuren unter Stickstoffabgabe 1-Azaallyl-Kation **2** bilden (vgl. [14]).

2. Resultate. - Wir fanden, dass bei der Umsetzung von **1** und **4** mit Nitrilen als Reaktionspartner und Lösungsmittel in Gegenwart von 2 Mol-Äquiv. Bortrifluorid-diäthylätherat Imidazole **8** in guten Ausbeuten entstehen [15] (Schema 3). Es gelang auch, die 2*H*-Azirine **1** mit Carbonsäure-estern zu Oxazolen **9** umzusetzen (Schema 3)³⁾. Für beide Reaktionen muss einer der Substituenten (R^3) an C(2) von **1** bzw. an C(2) von **4** ein Wasserstoffatom sein, um die Aromatisierung zu den Produkten **8** bzw. **9** durch Deprotonierung bzw. Alkoholabspaltung zu ermöglichen.

Um die präparativen Möglichkeiten der Imidazolbildung abzuklären, wurde eine Reihe von Nitrilen mit 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**10**) ($10 \equiv 1$ mit $R^1=R^2=Ph$,

Schema 3



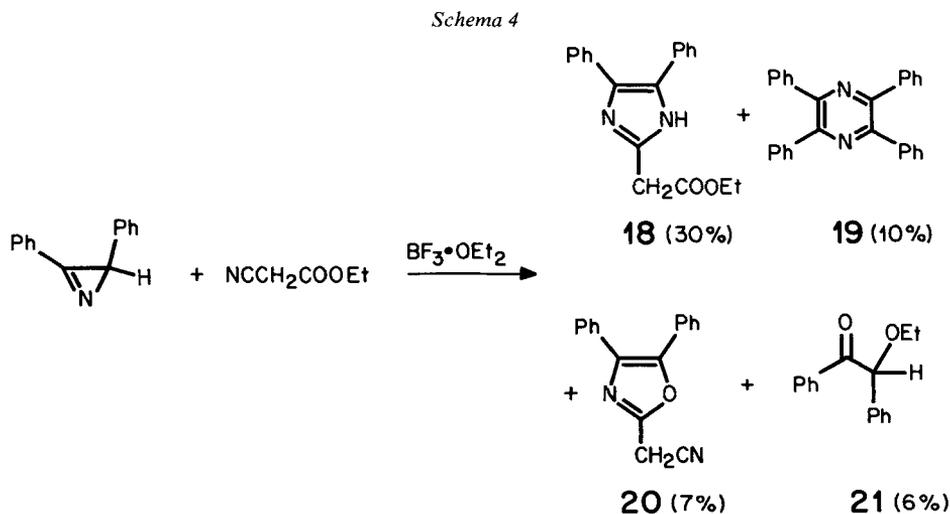
³⁾ Die Bildung von Oxazolen wird noch weiter untersucht. Über sie wird später berichtet werden.

Tabelle 1. Umsetzung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**10**) mit Nitrilen zu Imidazolen bei 0°

Nitril	Reak- tions- dauer [Min.]	Imidazol (Nr.) (Ausbeute)	Nitril	Reak- tions- dauer [Min.]	Imidazol (Nr.) (Ausbeute)
R = CH ₃	150	11 (71%)	R = PhCH ₂	135	15 (79%)
CH ₃ (CH ₂) ₉	80	12 (49%)	NC(CH ₂) ₄	180	16 (34%)
(CH ₃) ₃ C	240	13 (42%)	CH ₂ =CH	240	17 (51%)
Ph	130	14 (82%)	EtOOCCH ₂	110	18 (30%)

R³=H) in Gegenwart von Bortrifluorid-diäthylätherat umgesetzt (Tabelle 1), indem in der Regel auf 1 mmol **10** 25 ml Nitril und 2 mmol Bortrifluorid-diäthylätherat eingesetzt wurden. Bei der Reaktion mit Adipinsäuredinitril wurde nur das Monoadditionsprodukt **16** isoliert. Acrylonitril reagierte nur mit der C,N-Dreifachbindung unter Bildung von **17**⁴⁾.

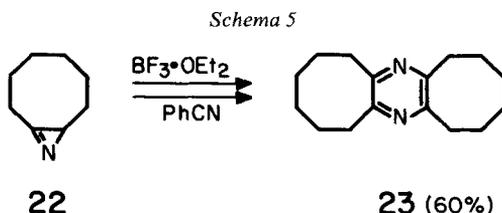
Die Umsetzung mit Cyanessigsäure-äthylester ergab neben dem Imidazol **18** und dem Pyrazin **19** auch das Oxazol **20** und Benzoin-äthyläther (**21**) (Schema 4)⁵⁾. Die Bildung von Pyrazinen durch Dimerisierung der 2H-Azirine, gefolgt von



4) Die rein thermische Umsetzung von Vinylaziden mit Acrylonitril oder Acrylsäure-methylester führt unter Addition an die C,C-Doppelbindung zu N-Vinylaziridin-2-carbonitrilen bzw. -carbonsäure-estern [16].

5) Daneben wurde ein Gemisch von mindestens zwei weiteren Produkten erhalten, bei denen es sich aufgrund der NMR.-Spektren (vgl. exper. Teil) um Kondensationsprodukte von **21** mit Cyanessigsäure-äthylester handeln könnte.

Dehydrierung (vgl. [13] [17] [18]) war ganz allgemein die bedeutendste Nebenreaktion. Bei der Umsetzung von 9-Azabicyclo[6.1.0]non-1(9)-en (**22**) mit Bortrifluorid-diäthylätherat in Benzonitril stellte das Pyrazin **23** sogar das einzige isolierbare Produkt dar (*Schema 5*). Der Benzoinäther **21** könnte aus der Reaktion des 1-Azaallyl-Kations **2** ($R^1=R^2=Ph$, $R^3=H$, $L=\overset{\ominus}{B}F_3$) mit Äthanol, gefolgt von Hydrolyse der Iminogruppe, hervorgegangen sein. Äthanol sollte im Reaktionsgemisch vorhanden sein, da es bei der Bildung des Oxazols **20** entsteht (vgl. *Schema 3*).



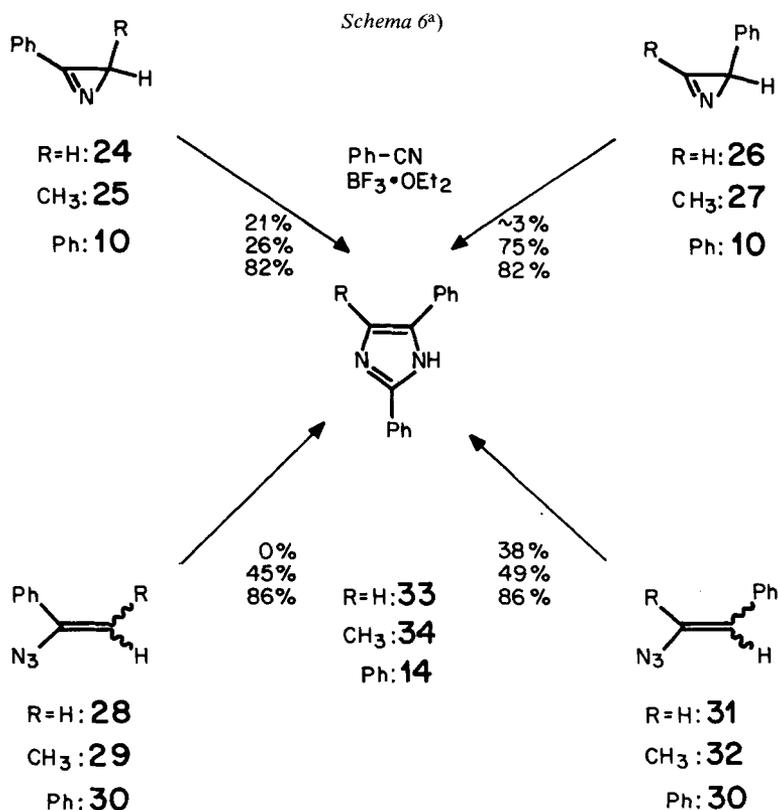
Die in *Tabelle 1* angegebenen Ausbeuten der Imidazole lassen sich nicht ausschliesslich mit elektronischen und sterischen Faktoren erklären. Da die eingesetzten Nitrile nicht nur als Reaktionspartner, sondern auch als Lösungsmittel dienen, kann auch ihr unterschiedliches Solvationsvermögen einen Einfluss auf die Reaktion ausüben. Ein Versuch, die Umsetzung von **10** mit nur 10fachem Benzonitril-Überschuss in Nitrobenzol als Lösungsmittel durchzuführen, ergab **14** (=Lophin) in nur 46% Ausbeute.

Weiteren Einblick in die Imidazolbildung ergaben Umsetzungen von Benzonitril mit verschiedenen substituierten 2*H*-Azirinen und ihren entsprechenden Vinylaziden in Gegenwart von Bortrifluorid-diäthylätherat. Die in *Schema 6* angegebenen Ausbeuten wurden bei grober Optimierung der Temperatur und Reaktionsdauer als höchste Ausbeuten an Imidazol erzielt (vgl. exper. Teil). Es lässt sich demnach bei den 2*H*-Azirinen und Vinylaziden ein Ausbeuteanstieg an Imidazol in der Substituentenreihenfolge H, CH₃, Ph feststellen. Substituenten in 2-Stellung der Azirine üben offenbar einen grösseren Einfluss auf die Imidazolbildung aus als solche in 3-Stellung. Wird nämlich die Phenylgruppe in 2-Stellung von **10** durch eine Methylgruppe ersetzt (\rightarrow Azirin **25**), so fällt die Ausbeute relativ um etwa 70%, wird jedoch die Phenylgruppe in 3-Stellung von **10** durch eine Methylgruppe ausgetauscht (\rightarrow Azirin **27**), so ist die relative Abnahme nur ca. 10%. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Annahme, dass die Azirine zu 1-Azaallyl-Kationen geöffnet werden, die dann mit Benzonitril reagieren⁶⁾.

Wird die gleiche Substituentenvariation bei **30** durchgeführt, dann ist für beide resultierenden Azide **29** und **32**⁷⁾ die Ausbeuteverminderung etwa gleich gross. Es kann daraus geschlossen werden, dass nicht die Reaktion der 1-Azaallyl-

6) Einfache HMO-Berechnungen ergeben für die Ringöffnung der aus 2,3-Diphenyl-(**10**), 3-Methyl-2-phenyl-(**27**) und 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**25**) gebildeten Azirinyli-Kationen vom Typ 3 folgende Werte für die Zunahme der totalen π -Energie: 1,1 β , 1,0 β bzw. 0,2 β .

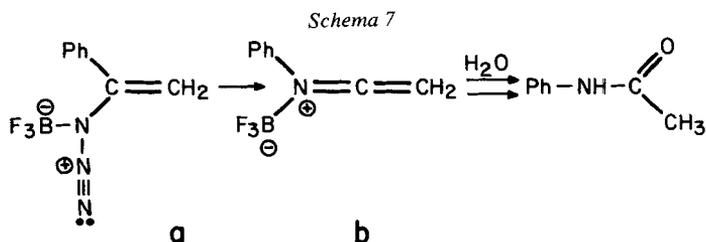
7) Die Abhängigkeit der Imidzolausbeute von der Konfiguration der Azide wurde nicht näher untersucht.



- a) Die Imidazolausbeuten sind neben den Reaktionspfeilen in der Reihenfolge R=H, CH₃, Ph aufgeführt. Zur besseren Übersicht wurden **10** und **30** je zweimal aufgeführt. Die aus den strukturisomeren Azirinen bzw. Vinylaziden entstehenden Imidazole sind wegen der Tautomerie nicht unterscheidbar.

Kationen **2** mit dem Benzonitril, sondern jeweils die Bildung von **2** der entscheidende Reaktionsschritt ist. Die Ringöffnung der 2*H*-Azirine **1** erlaubt es Substituenten in 2-Stellung, sich an der Konjugation zu beteiligen und damit die relative Stabilität der 1-Azaallyl-Kationen zu erhöhen. Bei den Vinylaziden **4** ist diese Konjugation schon vor der Stickstoffabspaltung gegeben. Darum ist der Einfluss der Substituenten kleiner. Die Möglichkeit, dass sich aus **4** zuerst **1** bildet, das dann in einem zweiten Schritt zu Imidazolen weiterreagiert, kann ausgeschlossen werden, da das Azirin **25** eine deutlich geringere Ausbeute an Imidazol **34** ergab als sein synthetischer Vorläufer, das Vinylazid (*E*)-**29**.

Das Azirin **26** ergab nur eine geringe Ausbeute an Imidazol **33**, da es unter den Reaktionsbedingungen zur Verharzung neigte. Die Reaktion mit 1-Azido-1-phenyläthylen (**28**) führte nicht zum erwarteten Imidazol **33**, sondern in 86% Ausbeute zu Acetanilid (Schema 7). Wahrscheinlich geht das komplexierte Azid **a** in einer Art Wolff-Umlagerung in den Keteniminiumkomplex **b** über, der dann bei der Auf-



arbeitung zu Acetanilid hydrolysiert wird⁸⁾. Dieser Reaktionsweg wurde bei keinem der anderen Vinylazide beobachtet. Da auch bei der Umsetzung von dem mit **28** vergleichbaren 3-Phenyl-2*H*-azirin (**24**) kein Acetanilid entstand, wird angenommen, dass die Phenylwanderung und Stickstoffabspaltung in **a** konzentriert erfolgt⁹⁾.

Die Vorstellung, dass 2*H*-Azirine in Gegenwart von Bortrifluorid mit Nitrilen über 1-Azaallyl-Kationen zu Imidazolen reagieren, stützte sich bisher im wesentlichen auf die Betrachtung der Substituenteneinflüsse in 2- bzw. 3-Stellung der 2*H*-Azirine. Es sind jedoch noch andere Reaktionswege in Erwägung zu ziehen. Dass die Reaktion von einem Lewisäure-komplexierten Nitril ausgeht, erscheint unwahrscheinlich, da protonierte Nitrile [21] um *ca.* 10 pK_a -Einheiten acider sein sollten als protonierte 3-Alkyl-2*H*-azirine [22]. Damit bleibt neben dem schon erwähnten Weg 1 (Schema 8), der über die 1-Azaallyl-Kationen **2** in einer Ein- oder Zweischnittreaktion *via* **35** zu den 4*H*-Imidazolium-Ionen **36** führt, noch Weg 2 zu überprüfen. Bei diesem greift das Nitril die Kationen **3** an C(3) an. Die dabei gebildeten Aziridine **39** könnten durch Cyclisierung und Ringöffnung *via* **40** in die zu **37** isomeren Imidazole **41** übergehen. Bei folgenden Umsetzungen werden Reaktionsweisen analog zu Weg 2 (Schema 8) beobachtet: 2*H*-Azirine und Carbonsäurechloride [23] (vgl. auch [19]), 2*H*-Azirine und Zink-enolate [24], 3-Dialkylamino-2*H*-azirine und acide Verbindungen mit $\text{pK}_a \leq 8$ [7] [13b] [25].

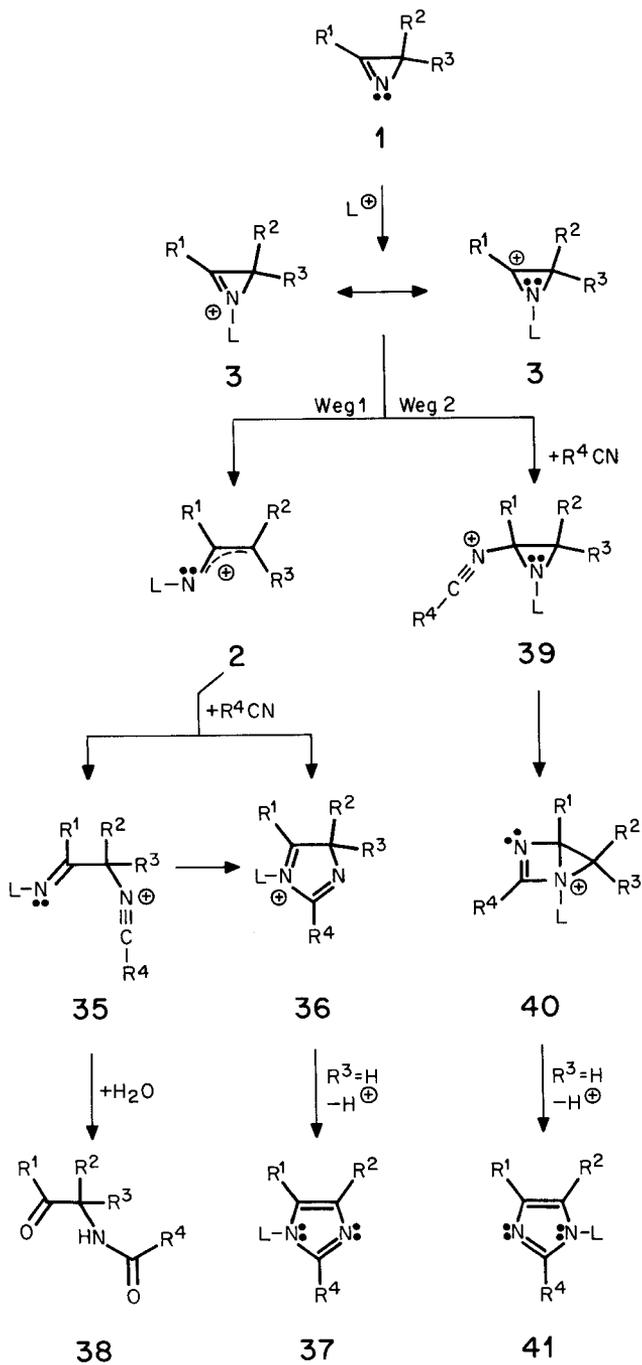
Werden in der Reaktion von **1** mit Nitrilen (s. Schema 1) als Säuren L^+ Bortrifluorid oder Protonensäuren verwendet, so entstehen nach der Aufarbeitung *N*-unsubstituierte Imidazole, die wegen der Tautomerie nicht unterscheidbar sind. Um die Imidazole **37** und **41** und damit auch die Wege 1 und 2 unterscheidbar zu machen, wurde anstelle von Bortrifluorid-diäthylätherat Triäthylloxonium-tetrafluorborat als potentieller Lieferant von Äthylkationen (L^+) eingesetzt.

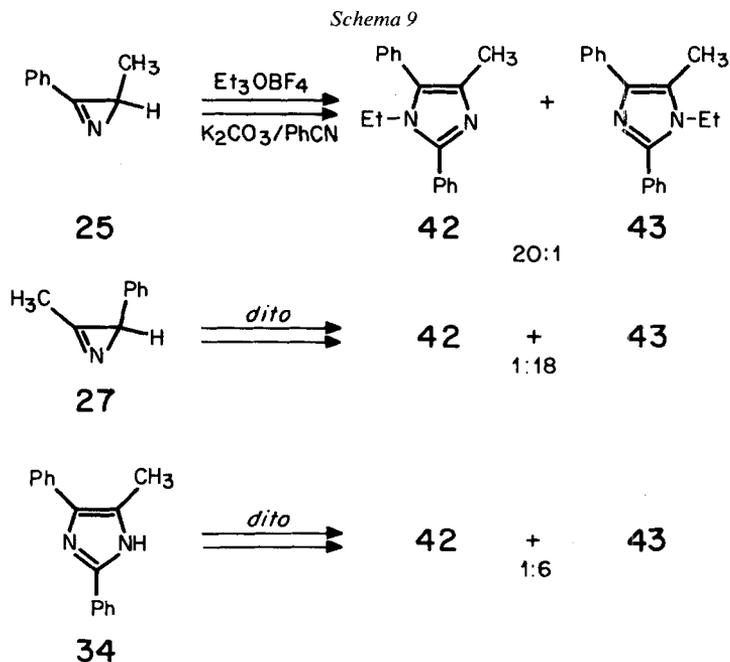
Die beiden strukturisomeren 2*H*-Azirine **25** und **27** (Schema 9) wurden je mit einer äquimolaren Menge Triäthylloxonium-tetrafluorborat in Benzonitril

⁸⁾ Das gleiche Ergebnis wird unter der Annahme erhalten, dass sich das Bortrifluorid am β -C-Atom von **28**, das auch als Diazo-enamin aufgefasst werden kann (vgl. [19]), anlagert. Eine solche Reaktionsweise von Vinylaziden wird bei ihrer protonenkatalysierten Hydrolyse beobachtet [20]. – Die Stickstoffabspaltung aus **28** in Gegenwart von Bortrifluorid-diäthylätherat scheint auch stark lösungsmittelabhängig zu sein, denn die erwähnte Umlagerung vollzieht sich in Benzonitril schon bei 20°. In siedendem Methylenchlorid hingegen wurde keine Stickstoffabspaltung beobachtet und in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildete sich 1-(1'-Phenylvinyl)-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (Smp. 59,5–60,5°) in 40% Ausbeute (vgl. [19]).

⁹⁾ Die in der vorläufigen Mitteilung [15] angegebene Beobachtung, dass auch aus **24** Acetanilid gebildet wird, trifft nicht zu.

Schema 8





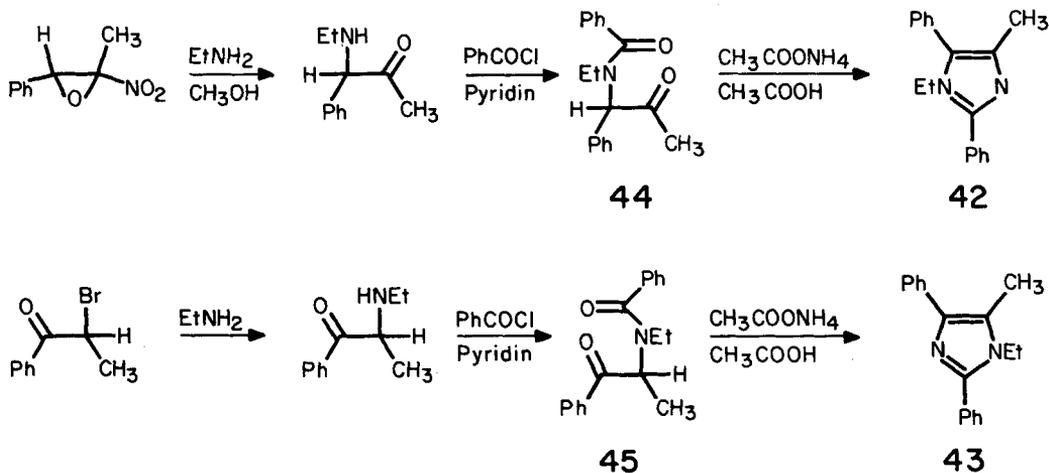
bei 20° in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat umgesetzt und das Rohprodukt nach der Aufarbeitung durch Hochdruckflüssigchromatographie analysiert. Wie die in *Schema 9* aufgeführten relativen Ausbeuten zeigen, entstand bei der Umsetzung von **25** nahezu nur 1-Äthyl-4-methyl-2,5-diphenylimidazol (**42**) und bei der von **27** überwiegend 1-Äthyl-5-methyl-2,4-diphenylimidazol (**43**). Die 2*H*-Azirine **25** und **27** müssen also nach Weg 1 über 1-Azaallyl-Kationen **2** mit Benzonitril reagiert haben, was damit sehr wahrscheinlich auch für die durch Bortrifluorid katalysierten Umsetzungen zutrifft. Dass neben dem über Weg 1 zu erwartenden Imidazol in geringen Mengen auch das isomere *N*-äthylierte Imidazol auftritt, könnte auf einer protonenkatalysierten Bildung des Imidazols **34** beruhen¹⁰⁾, denn Protonen werden im Aromatisierungsschritt **36**→**37** freigesetzt. Wie ein Kontrollversuch zeigte, führt die Äthylierung von **34** unter den Reaktionsbedingungen der Imidazolbildung zu einem (1:6)-Gemisch von **42** und **43**, d. h. das sterisch weniger gehinderte Imidazol **43** wird bevorzugt gebildet.

Die bisher unbekanntenen 1-Äthylimidazole **42** und **43** wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von *Davidson et al.* [26] wie in *Schema 10* angegeben auf unabhängigem und eindeutigem Weg synthetisiert.

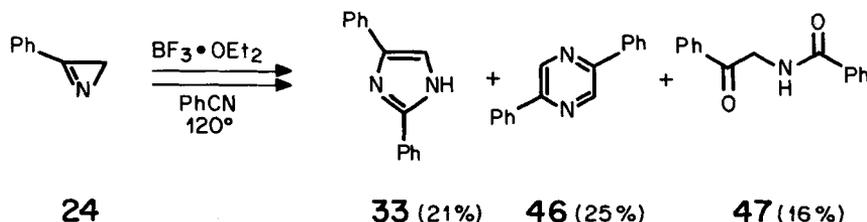
Offen bleibt die Frage, ob 1-Azaallyl-Kationen **2** in einer Einschrittreaktion mit Nitrilen reagieren - Orbitalsymmetrie-Argumente ((2+2)-Cycloaddition) sprechen dagegen - oder aber in einer Zweischnittreaktion, bei der die Bildung der

¹⁰⁾ Wurden die Umsetzungen von **25** und **27** in Benzonitril mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat ohne Kaliumcarbonat ausgeführt, stieg der Anteil am Imidazol **34** im Gemisch (vgl. auch die Versuche mit **10** im exper. Teil).

Schema 10

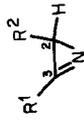


Schema 11



Nitrilium-Ionen **35** dem ersten Schritt der *Ritter-Reaktion* (vgl. [27]) entspricht. Bei der Umsetzung von 3-Phenyl-2*H*-azirine (**24**) mit Benzonitril in Gegenwart von Bortrifluorid-diäthylätherat wurde neben dem Imidazol **33** (21%) und dem Pyrazin **46** (25%) auch das Phenacylamid **47** (\equiv **38** mit $R^1=R^4=\text{Ph}$, $R^2=R^3=\text{H}$; 16%) isoliert (Schema 11), was für die Zweischnittreaktion über die Nitrilium-Ionen **35** spricht (Schema 8).

3. ^{13}C -NMR.-Daten der 2*H*-Azirine. - Über ^{13}C -NMR.-Spektren der 2*H*-Azirine **1** wurde unseres Wissens noch nichts berichtet (bezüglich ^1H -NMR.-Spektren von 2*H*-Azirinen vgl. [2] [3] sowie exper. Teil). In Tabelle 2 sind die ^{13}C -NMR.-Daten der in dieser Arbeit untersuchten 2*H*-Azirine zusammengestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Resonanzposition von C(2) durch Substituenten an C(2) in der Reihenfolge H, Methyl, Phenyl deutlich nach tieferem Feld verschoben wird. Den gleichen, aber abgeschwächten Effekt auf die chemische Verschiebung von C(2) üben auch Substituenten (H, Methyl, Phenyl) an C(3) aus. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung von C(2) in **24** (19,5 ppm) mit derjenigen von C(2) und C(3) in *N*-Methylaziridin (28,5 ppm [28a]) zeigt, dass das tetraedrische C-Atom in

Tabelle 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der 2H-Azirine^{a)} der allg. Formel

R ¹	R ²	Formel- nummer	C(3)	C-Atome in R ¹	C-Atome in R ²
Ph	H	24 19,5 (t, 179,7)	165,3 (s)	128,2 (s), 128,8 (d × m, 163), 129,3 (d × m, 163), 132,7 (d × t, 161,4 und 7,5)	-
Ph	CH ₃	25 27,3 (d × qa, 176,3 und 3,6)	172,0 (s)	125,5 (s), 129,0 (d × m, 164,6), 132,5 (d × t, 168,7 und 8,0)	18,9 (qa × d, 126,2 und 8,8)
Ph	Ph	10 34,3 (d, 182,5)	163,0 (s)	123,8 (s), 125,8 (d × m, 160), 126,7 (d × m, 160), 128,0 (d × m, 160), 140,7 (m, 7)	125,7 (d × m, 160), 126,9 (d × t, 160,6 und 7,0), 128,0 (d, 162,3), 140,5 (s)
H $\ddot{\text{C}}$	Ph	26 29,0 (d, 183)	159,5 (d, 242,6)	-	125,4 (d × m, 160), 126,5 (d × t, 160,3 und 7,2), 129,0 (d × m, 160), 141,1 (m, 6)
CH ₃	Ph	27 33,2 (d, 182,2)	163,9 (qa, 7)	12,6 (qa, 131,3)	125,4 (d × m, 160), 126,5 (d × t, 160,3 und 7,2), 129,0 (d × m, 160), 141,1 (m, 6)
-(CH ₂) ₆ -		22 29,0 (d, 175)	174,4 (m)	20,2 (t, 120), 24,5 (t, 127), 25,6 (t, 130), 28,4 (t, 130), 29,3 (t, 125), 30,9 (t, 122)	

^{a)} Aufnahmen in ca. 20proz. CDCl₃-Lösung; weitere Angaben siehe allgemeine Bemerkungen im exper. Teil.

^{b)} Messtemperatur -10°.

2*H*-Azirinen wie zu erwarten bei deutlich höherem Feld absorbiert. Interessanterweise wird in den 2*H*-Azirinen die chemische Verschiebung von C(3) durch Substituenten an C(2) (H, Methyl, Phenyl) wesentlich stärker beeinflusst als durch die direkt an C(3) gebundenen. Der stärkste entschirmende Effekt wird dabei beim Austausch von H gegen Methyl an C(2) beobachtet. Offenbar wirken Substituenten an C(2) stark auf die Elektronenverteilung in den 2*H*-Azirinen ein¹¹).

Die ¹*J*(C, H)-Kopplungskonstanten von C(2) sind signifikant grösser als die bei *N*-Alkylaziridinen [28] beobachteten und werden nur vom direkt gebundenen Substituenten beeinflusst. Da beim Azirin **26** für C(2) keine weitere Kopplung beobachtet wird, muss ²*J*(C, H) < 0,6 Hz sein (vgl. exper. Teil). Auch für C(3) muss ²*J*(C, H) < 0,6 Hz sein, da bei den Azirinen **10**, **24** und **25** Singulette für C(3) registriert werden. Die Kopplungskonstante ¹*J*(C, H) für C(3) beträgt beim Azirin **26** 242,6 Hz und ist damit nur um 10% kleiner als diejenige von Blausäure [30]. 2*H*-Azirine, die an C(3) ein Wasserstoffatom tragen, dürften deshalb mindestens die gleiche CH-Acidität aufweisen wie sie bei Cyclopropenen für H-C(1) gefunden wurde (vgl. [31]). Die ¹*J*(C, H)-Kopplungskonstanten für C(1) von alkylierten Cyclopropenen (vgl. [31a]) sind um ca. 12% kleiner als die von vergleichbaren Acetylenen (vgl. [32]).

Wir danken Herrn *F. Nydegger*, Organisch-chemisches Institut der Universität Fribourg, für die Ausführung von Elementaranalysen und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. UV.-Spektren: Angabe von λ_{\max} in nm (ϵ), $\min. = \lambda_{\min.}$ - IR.-Spektren bei Flüssigkeiten als Film, bei Festkörpern in KBr-Pillen, Angaben in cm^{-1} . - NMR.-Spektren: chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internen Standard (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett, *m* = Multipllett. ¹H-NMR.-Spektren (60 oder 90 MHz) wurden mit einem *Varian-T60*- oder *Varian-EM-390*-Gerät, ¹³C-NMR.-Spektren (25,2 MHz) mit einem *Varian-XL-100*-Gerät gemessen. Die ¹³C-NMR.-Spektren wurden in der Regel mit einer spektralen Breite von 5 kHz und einer «acquisition time» von 0,8 s gemessen. Dies ergibt 0,8 Datenpunkte pro Hz. - Massenspektren (MS.) mit einem *Du-Pont-21-491*-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 12 Torr. Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel HF₂₅₄ (*Merck*). Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an Platten der Dimension 20 × 20 cm, beschichtet mit ca. 30 g Kieselgel F₂₅₄ (*Woelm*). Säulenchromatographie mit Kieselgel (0,063–0,2 mm; *Woelm*).

1. Synthese der Vinylazide. - Von den Vinylaziden wurden **28**, **29** und (*E*)-**30** nach [33] [34] und (*Z*)-**30**, **31** und **32** nach [35] bereitet. Die Abspaltung von HI bzw. HBr erfolgte in allen Fällen mit Kalium-*t*-butylat in Äther bei 0–10°. Die Reaktion wurde mit DC. (Hexan/Äther 4:1) verfolgt. Die rohen Vinylazide wurden durch Säulenchromatographie an Alox (*Woelm* 200 W, neutral, Aktivität I) mit Hexan als Eluens gereinigt.

1.1. *1-Azido-1-phenyläthylen* (**28**). Aus Styrol in 45% Ausbeute. - IR.: 2205/2150/2115 (N₃), 1610 (C=C), 1600/1578/1494 (Aromat), 1295 (N₃). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,7–7,1 (*m*, 5 arom.

¹¹) Nach *Heilbronner et al.* [29] sind in 3*H*-Diazirinen die Orbitale (*n*₊ und *n*₋) der «einsamen» Elektronenpaare stark mit den ursprünglichen C, C- σ -Orbitalen gemischt. Auch scheint sich das bindende π -Orbital beim 3,3-Dimethyl-3*H*-diazirin weitgehend über die C(3), CH₃- σ -Bindungen zu erstrecken.

H); 5,37 (*d*, *J* = 2,5, 1H, H-C(2)); 4,90 (*d*, *J* = 2,5, 1H, H-C(2)). - MS.: 145 (M^+ , 16), 117 ($M^+ - N_2$, 76), 90 (13), 89 (13), 78 (31), 77 (100).

1.2. (E)-1-Azido-1-phenyl-1-propen ((E)-29). Aus (E)-1-Phenyl-1-propen in 84% Ausbeute. - IR.: 2100 (N_3), 1650 (C=C), 1595/1572/1492 (Aromat), 1265 (N_3). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 7,28 (*s*, 5 arom. H); 5,44 (*qa*, *J* = 7,0, 1H, H-C(2)); 1,68 (*d*, *J* = 7,0, 3H, 3H-C(3)). - MS.: 159 (M^+ , 12), 131 ($M^+ - N_2$, 85), 130 (100), 104 (90), 103 (98), 77 (39).

1.3. (Z)-1-Azido-1,2-diphenyläthylen ((Z)-30). Aus *cis*-Stilben in 44% Ausbeute, Smp. ca. 47° (Gasentwicklung; [33]: 44-46°). - IR.: 2120 (N_3), 1620 (C=C), 1595/1570/1490 (Aromat). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 7,8-7,1 (*m*, 10 arom. H); 5,98 (*s*, 1H, H-C(2)). - MS.: 193 ($M^+ - N_2$, 100), 165 (28), 90 (25), 89 (24).

1.4. (E)-1-Azido-1,2-diphenyläthylen ((E)-30). Dieses Azid wurde nicht isoliert, sondern jeweils direkt thermisch zum Azirin 10 umgesetzt.

1.5. (E)-1-Azido-2-phenyläthylen (31). Aus Styrol in 79% Ausbeute. - IR.: 2120 (N_3), 1630 (C=C), 1593/1570/1490 (Aromat), 1255 (N_3). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 7,18 (*s*, 5 arom. H); 6,54 (*d*, *J* = 13, 1H, H-C(1)); 6,18 (*d*, *J* = 13, 1H, H-C(2)). - MS.: 145 (M^+ , 1), 117 ($M^+ - N_2$, 100), 116 (14), 90 (39), 89 (26).

1.6. (E,Z)-2-Azido-1-phenyl-1-propen ((E)- und (Z)-32). Aus (E)-1-Phenyl-1-propen in 75% Ausbeute. - IR.: 2120/2100/2055 (N_3), 1647 (C=C), 1596/1571/1492 (Aromat), 1282/1265 (N_3). - 1H -NMR. (90 MHz, $CDCl_3$): 7,6-6,9 (*m*, 5 arom. H); 6,17 (*br. s*, 0,5 H, H-C(1) in (E)-32); 5,57 (*br. s*, 0,5 H, H-C(1) in (Z)-32); 2,08 (*d*, *J* = 1,2, 1,5 H, H-C(3) in (Z)-32); 1,99 (*d*, *J* = 1,0, 1,5 H, H-C(3) in (E)-32). - MS.: 159 (M^+ , 8), 131 ($M^+ - N_2$, 66), 130 (84), 117 (34), 116 (66), 115 (30), 104 (22), 103 (23), 91 (19), 90 (100), 89 (91), 77 (17).

1.7. 1-Azidocycloocten. Aus Cycloocten in 38% Ausbeute. - IR.: 2110 (N_3), 1660 (C=C), 1275 (N_3). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 5,23 (*t*, 1H, H-C(2)), 2,5-1,2 (*m*, 12 H). - MS.: 151 (M^+ , 35), 122 ($M^+ - N_2$, 62), 112 (20), 108 (23), 95 (73), 94 (58), 82 (27), 81 (42), 80 (81).

2. Synthese der 2H-Azirine. - Die bei den Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffe wurden über Calciumhydrid oder Natrium, Methylchlorid über Molekularsieb A3 getrocknet. Alle Bestrahlungen wurden in ca. 80 ml Lösung mit einer 150-W-Quecksilberhochdrucklampe durch ein Pyrexfilter ausgeführt. Die Reaktionen wurden mit DC. (Hexan/Äther 4:1) verfolgt.

2.1. 3-Phenyl-2H-azirin (24) [2] wurde durch 2stdg. Bestrahlen einer 0,13M Lösung von 28 in Pentan bei 0° erhalten. Reinigung durch Destillation, Sdp. 30,5°/0,5 Torr, Ausbeute 79%. - IR.: 1740 (C=N), 1600/1580/1490 (Aromat). - 1H -NMR. (60 MHz, CCl_4): 8,2-7,3 (*m*, 5 arom. H), 1,65 (*s*, 2 H, 2 H-C(2)). - ^{13}C -NMR.: Tabelle 2. - MS.: 117 (M^+ , 100), 90 (24), 89 (22), 77 (45).

2.2. 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (25) (vgl. [2]). Eine 0,21M Lösung von 29 in Toluol wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde i.RV. eingedampft und anschliessend bei RT./0,01 Torr in eine eisgekühlte Vorlage kondensiert, Ausbeute 90% (Photoreaktion von 29 in Cyclohexan nach [2] ergab nur 45% Ausbeute). - IR.: 1739 (C=N), 1600/1584/1491 (Aromat). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 8,0-7,3 (*m*, 5 arom. H); 2,30 (*qa*, *J* = 4,7, 1H, H-C(2)); 1,36 (*d*, *J* = 4,7, 3 H, $H_3C-C(2)$). - ^{13}C -NMR.: Tabelle 2. - MS.: 131 (M^+ , 100), 130 (77), 104 (80), 103 (86), 77 (23).

C_9H_9N (131,18) Ber. C 82,41 H 6,92 N 10,68% Gef. C 82,42 H 6,97 N 10,72%

2.3. 2,3-Diphenyl-2H-azirin (10) [33]. Das rohe Azid (E)-30 wurde in einer 0,03M Lösung in Hexan 2,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Lösung wurde i.RV. eingedampft, und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. 33% Ausbeute bezogen auf 1-Azido-2-jod-1,2-diphenyläthan, Smp. 63-64°. - IR.: 1739 (C=N), 1599/1579/1495 (Aromat). - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 8,1-7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,7-7,5 (*m*, 3 arom. H); 7,24 (*s*, 5 arom. H); 3,32 (*s*, 1H). - ^{13}C -NMR.: Tabelle 2. - MS.: 193 (M^+ , 100), 192 (18), 165 (22), 90 (18), 89 (18).

2.4. 2-Phenyl-2H-azirin (26) [3]. Eine 0,37M Lösung von 31 in Methylchlorid wurde 170 Min. bei -35° bestrahlt. Nach der Filtration wurde i.RV. bei 0° eingedampft. Das Rohprodukt (75%) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. - IR.: 1655 (C=N), 1603/1578/1493 (Aromat). - 1H -NMR. ($CDCl_3$, 60 MHz): 9,82 (*d*, *J* = 2, 1H, H-C(3)); 7,6-6,9 (*m*, 5 arom. H); 2,82 (*d*, *J* = 2, 1H, H-C(2)). - ^{13}C -NMR.: Tabelle 2.

2.5. 3-Methyl-2-phenyl-2H-azirin (27) [3]. Eine 0,31M Lösung des (E,Z)-Gemisches 32 in Methylchlorid wurde 210 Min. bei -35° bestrahlt. Das nach dem Eindampfen erhaltene Rohprodukt wurde durch präp. DC. (Hexan/Äther 4:1) gereinigt. Ausbeute 71%. - IR.: 1770/1760 (C=N), 1604/1597/

1579/1493 (Aromat). - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,5-6,9 (*m*, 5 arom. H); 2,85 (*s*, 1H); 2,43 (*s*, 3 H). - $^{13}\text{C-NMR}$.: Tabelle 2. - MS.: 131 (M^+ , 66), 130 (100), 116 (10), 104 (14), 91 (16), 90 (96), 89 (90), 77 (10).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ (131,18) Ber. C 82,41 H 6,92 N 10,68% Gef. C 82,21 H 6,97 N 10,82%

2.6. 9-Azabicyclo[6.1.0]non-1(9)-en (**22**) (vgl. [2]). Eine 0,2M Lösung von 1-Azidocycloocten in Benzol wurde 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Lösung entfärbte sich dabei. Das nach dem Eindampfen erhaltene Rohprodukt wurde destilliert, Sdp. 22°/0,2 Torr, Ausbeute 53%. - IR.: 1756 ($\text{C}=\text{N}$). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 3,1-2,4 (*m*, 2 H), 2,3-0,6 (*m*, 11H). - $^{13}\text{C-NMR}$.: Tabelle 2. - MS.: 124 (14), 123 (M^+ , 13), 122 (100), 108 (17), 95 (45), 94 (60), 82 (15), 81 (36), 80 (83).

3. Umsetzung der 2H-Azirine und Vinylazide mit Nitrilen. - Allgemeines Vorgehen: 2 mmol Bortrifluorid-diäthylätherat wurden in 10 ml Nitril gelöst und dazu unter Stickstoff eine Lösung von 1 mmol Azirin oder Vinylazid in 15 ml Nitril getropft. Dabei entstand meistens eine rote Lösung. Zur Aufarbeitung wurde diese zu 15 ml 5proz. wässriger NaHCO_3 -Lösung gegossen. Es wurde mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, i.RV. eingedampft und der Nitrilüberschuss i.HV. abdestilliert. Der Rückstand wurde jeweils wie angegeben weiter gereinigt.

3.1. 2-Methyl-4,5-diphenylimidazol (**11**) (vgl. [26]). 3.1.1. Aus dem Azirin **10** mit Acetonitril nach 150 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Benzol, Ausbeute 71%.

3.1.2. Aus dem Vinylazid (*E*)-**30** (verunreinigt mit max. 10% Azirin **10**) mit Acetonitril nach 230 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Benzol, Smp. 241,5-242,5° ([26]: 243,0°), Ausbeute 55%. - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1602/1587/1569/1541/1502 (arom. $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{N}$). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CF_3COOH): 7,46 (*s*, 10 arom. H); 2,83 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$). - MS.: 234 (M^+ , 100), 233 (50), 193 (7), 165 (24), 97 (9).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (234,30) Ber. C 82,02 H 6,02 N 11,95% Gef. C 82,07 H 6,21 N 12,14%

3.2. 2-Decyl-4,5-diphenylimidazol (**12**). Aus dem Azirin **10** mit Undecanitril nach 80 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Benzol, Smp. 153-155°, Ausbeute 49%. - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1609/1595/1541/1505 (arom. $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{N}$). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CF_3COOH): 7,45 (*s*, 10 arom. H); 3,15 (*t*, $J=7,8$, 2 H, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$); 1,94 (*m*, 2 H, 2 $\text{H}-\text{C}(2')$); 1,35 (*br. s.*, 14 H, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(9')$); 0,89 (*t*-artig, 3 H, 3 $\text{H}-\text{C}(10')$). - MS.: 360 (M^+ , 48), 289 (19), 248 (20), 247 (44), 234 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (360,55) Ber. C 83,28 H 8,94 N 7,76% Gef. C 83,31 H 9,10 N 7,96%

3.3. 2-(*t*-Butyl)-4,5-diphenylimidazol (**13**). 3.3.1. Aus dem Azirin **10** mit Pivalonitril nach 240 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Benzol, Ausbeute 42%.

3.3.2. 1,0 g (5,2 mmol) **10** in 15 ml Pivalonitril wurden in 60 Min. zu einer Lösung von 1,5 g (10,6 mmol) Bortrifluorid-diäthylätherat in 10 ml Nitril getropft. Nach 150 Min. bei 20° wurde zu 75 ml 5proz. NaHCO_3 -Lösung gegossen und mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Übliche Aufarbeitung und Umkristallisation aus Benzol ergaben 700 mg (48%) farblose Kristalle vom Smp. 202-202,5°. In den Mutterlaugen befand sich noch mehr **13**, das nicht isoliert wurde. - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1603/1588/1568/1525/1500 (arom. $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{N}$). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CF_3COOH): 7,42 (*s*, 10 arom. H); 1,65 (*s*, 9 H, 3 CH_3). - MS.: 276 (M^+ , 43), 261 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (276,38) Ber. C 82,57 H 7,29 N 10,14% Gef. C 82,74 H 7,38 N 10,14%

3.4. 2,4,5-Triphenylimidazol (=Lophin; **14**) (vgl. [36]). 3.4.1. Aus dem Azirin **10** mit Benzonitril nach 130 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Benzol, Ausbeute 82%.

3.4.2. 400 mg (2,1 mmol) Azirin **10** in 2,5 ml Nitrobenzol wurden in 5 Min. zu einer Lösung von 600 mg (4,2 mmol) Bortrifluorid-diäthylätherat in 2,14 g (21 mmol) Benzonitril getropft. Nach 60 Min. bei 100° wurde zu 15 ml 5proz. NaHCO_3 -Lösung gegossen und mit 70 ml Äther extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Dann wurde mit Chlorwasserstoff das Hydrochlorid von **14** gefällt. Freisetzen der Base und Umkristallisieren aus Benzol ergaben 275 mg (46%) **14**.

3.4.3. Aus dem Vinylazid (*Z*)-**30** mit Benzonitril nach 7 Std. bei 20°, Umkristallisieren aus Benzol, Smp. 274,5-275° ([36]: 274,0°), Ausbeute 86%. - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1606/1591/1564/1540/1508 (arom. $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{N}$). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CF_3COOH): 8,2-7,3 (*m*, arom. H). - MS.: 296 (M^+ , 100), 295 (31), 165 (16).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (296,37) Ber. C 85,10 H 5,44 N 9,45% Gef. C 84,91 H 5,72 N 9,39%

3.5. 2-Benzyl-4,5-diphenylimidazol (**15**) (vgl. [37]). Aus dem Azirin **10** mit Benzylcyanid nach 135 Min. bei 0°. Umkristallisieren aus Dioxan, Smp. 245–246° ([37]: 247–248°), Ausbeute 79%. - IR.: 3600–2200 (C–H und N–H), 1607/1591/1540/1503 (arom. C=C und C=N). - ¹H-NMR. (90 MHz, CF₃COOH): 7,42 (s, 15 arom. H); 4,49 (s, CH₂-Ph). - MS.: 310 (M⁺, 100), 309 (36).

C₂₂H₁₈N₂ (310,40) Ber. C 85,12 H 5,84 N 9,02% Gef. C 84,89 H 5,88 N 9,30%

3.6. 2-(4'-Cyanobutyl)-4,5-diphenylimidazol (**16**). Aus dem Azirin **10** mit Adipinsäuredinitril nach 180 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser 7:3, Smp. 159,5–160,5°, Ausbeute 34%. - IR.: 3600–2200 (C–H und N–H), 2255 (C≡N), 1609/1593/1541/1508 (arom. C=C und C=N). - ¹H-NMR. (90 MHz, CF₃COOH): 7,45 (s, 10 arom. H), 3,28 (t, J=7,8, 2 H, 2 H-C(1')); 2,64 (t, J=6,5, 2 H, 2 H-C(4')); 2,4–1,7 (m, 4 H, 2 H-C(2'), -C(3')). - MS.: 301 (M⁺, 100), 248 (29), 247 (33), 235 (17), 234 (93), 233 (52), 165 (13), 103 (17).

C₂₀H₁₉N₃ (301,39) Ber. C 79,70 H 6,35 N 13,94% Gef. C 79,70 H 6,33 N 14,18%

3.7. 4,5-Diphenyl-2-vinylimidazol (**17**). Aus dem Azirin **10** mit Acrylonitril nach 240 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus Chloroform, Smp. 238–239°, Ausbeute 51%. - IR.: 3600–2200 (C–H und N–H), 1636 (C=C), 1602/1581/1562/1520/1501 (arom. C=C und C=N). - ¹H-NMR. (90 MHz, CF₃COOH): 7,46 (s, 10 arom. H); 6,86 (d×d, J(1',2'; trans)=17,7, J(1',2'; cis)=11,7, 1H, H-C(1')); 6,45 (d, J(1',2'; trans)=17,7, H-C(2')); 6,09 (d, J(1',2'; cis)=11,7, H-C(2')). - MS.: 246 (M⁺, 100), 245 (48), 165 (43).

C₁₇H₁₄N₂ (246,32) Ber. C 82,90 H 5,73 N 11,37% Gef. C 82,49 H 5,69 N 11,47%

3.8. Umsetzung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**10**) mit Cyanessigsäure-äthylester. 3.8.1. (4',5'-Diphenylimidazol-2'-yl)essigsäure-äthylester (**18**). Aus dem Azirin **10** mit Cyanessigsäure-äthylester nach 110 Min. bei 0°, Umkristallisieren aus CCl₄, Ausbeute 30%.

3.8.2. Isolieren von Nebenprodukten. 1 g (5,2 mmol) Azirin **10** in 25 ml Cyanessigsäure-äthylester wurde bei RT. in 90 Min. zu einer Lösung von 1,5 g (10,6 mmol) Bortrifluorid-diäthylätherat in 25 ml Cyanessigsäure-äthylester getropft. Nach 45 Min. wurde zu 75 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung gegossen und das Gemisch mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 10 ml Tetrachlorkohlenstoff zum öligen Destillationsrückstand gegeben, wobei 290 mg Imidazol **18** ausfielen. Das Filtrat wurde eingedampft und durch Säulenchromatographie (CHCl₃) weiter aufgetrennt. Präp. DC. (Hexan/Äther 1:1) der 1. Fraktion (mindestens 2 Verbindungen) ergab ca. 100 mg 2,3,5,6-Tetraphenylpyrazin (**19**) von Rf. 0,75, welches durch Vergleich der Spektraldaten [38] identifiziert wurde, und 220 mg gelbes Öl vom Rf. 0,65. Das Öl (vgl. ⁵) wurde durch 2malige präp. DC. (Hexan/Dioxan 5:1 und Hexan/Äther 10:1) gereinigt. Es verfärbte sich beim Stehenlassen an der Luft rasch. - IR. (Film): 3055, 3020, 2970, 2925, 2890, 2865, 2220, 1725, 1590, 1490, 1450, 1440, 1370, 1240, 1100, 1075, 1030, 1020, 850, 740, 705. - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 7,21 (s, 10 H); 7,12–6,67 (m, 2 H), 6,46 und 5,74 (2 s, zusammen 1 H); 4,35, 3,96, 3,67, 3,65 (4 qa, J=7,2, zusammen 4 H), 1,35, 1,24, 1,17, 0,96 (4 t, J=7,2, zusammen 6 H). Entkopplungsexperimente: es koppelt qa bei 4,35 mit t bei 1,35, qa bei 3,96 mit t bei 0,96, qa bei 3,67 mit t bei 1,24 und qa bei 3,65 mit t bei 1,17. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 171,5, 169,5, 161,7, 161,0, 137,5, 136,9, 134,7, 133,9, 129,3, 128,6, 128,2, 128,1, 127,9, 127,6, 127,4, 127,2, 126,8, 126,5, 108,2, 83,0, 77,7, 65,3, 65,1, 62,6, 62,1, 15,0, 14,0, 13,5. - MS.: 231 (3), 229 (5), 227 (3), 203 (6), 201 (9), 199 (6), 165 (5), 163 (9), 161 (6), 147 (14), 145 (15), 121 (34), 119 (100), 117 (94), 84 (14), 82 (13).

Die 2. Fraktion (ca. 80 mg, nur eine Substanz) ergab nach präp. DC. (Hexan/Äther 1:1) und Umkristallisieren aus Hexan in 6% Gesamtausbeute (R,S)-2-Äthoxy-1,2-diphenyläthanon (**21**) vom Smp. 60,5–61,0° ([39]: 62°). - IR. (Film): 3065, 3030, 2980, 2935, 2880, 1690 (C=O), 1598/1580/1495 (Aromat), 1115 (C–O–C), 760/700 (monosubst. Aromat). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,2–7,8 (m, 2 arom. H); 7,7–7,1 (m, 8 arom. H); 5,57 (s, 1H, H-C(2)); 3,61 (qa, J=7, 2 H, CH₃CH₂O); 1,25 (t, J=7, 3 H, CH₃CH₂O). - ¹³C-NMR. (CDCl₃, off resonance): 197,4 (s, C=O), 136,5/134,9/132,9/129,7/129,0/128,8/128,6/128,2/127,3/127,1 (aromat. C); 85,3 (d, C(2)); 65,4 (t, CH₂O); 15,3 (qa, CH₃). - MS.: 241 (M⁺+1, 2), 136 (10), 135 (PhCOCHOH, 100), 107 (PhCHOH, 86), 105 (PhCO, 27), 79 (38), 77 (13).

C₁₆H₁₆O₂ (240,31) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 80,07 H 6,79%

Die 3. Fraktion (ca. 100 mg) wurde durch präp. DC. (Hexan/Äther 1:1) und Umkristallisieren aus CCl₄ gereinigt: 2-Cyanomethyl-4,5-diphenyloxazol (**20**) vom Smp. 107,5–109,0° in ca. 7% Gesamt-

ausbeute. - UV. (Methanol): 224 (18900), 282 (12700); min. 246 (7300). Vgl. UV. (Methanol) von 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol [40]: 220 (16200), 285 (11700); min. 248 (6300). - IR.: 3060/3030/2950/2980/2910 (C-H), 2265 (C≡N), 1604/1595/1580/1571/1505/1452 (arom. C=C, C=N, C-O), 1407, 1220, 1060, 1030, 785, 767/698 (monosubst. Aromat). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,8-7,1 (*m*, 10 arom. H); 3,97 (*s*, 2 H, CH₂CN). - MS.: 261 (11), 260 (*M*⁺, 52), 232 (12), 231 (10), 165 (22), 135 (100), 121 (20), 119 (64), 117 (67), 107 (51), 105 (44), 97 (14), 95 (12), 79 (30), 77 (32).

C₁₇H₁₂N₂O (260,30) Ber. C 78,44 H 4,65 N 10,76% Gef. C 78,16 H 4,64 N 10,59%

Die 4. Fraktion enthielt ein Gemisch von mehreren Substanzen, welche nicht weiter aufgetrennt wurden, und die 5. Fraktion ergab nach Umkristallisieren aus CCl₄ 190 mg (d.h. gesamthaft 30%) Imidazol **18** vom Smp. 147,5-149°. - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1740 (C=O), 1610/1595/1542/1509 (arom. C=C und C=N). - ¹H-NMR. (90 MHz, CF₃COOH): 7,48 (*s*, 10 arom. H); 4,46 (*qa*, *J* = 7,2, 2 H, CH₃CH₂O); 4,44 (*s*, 2 H, CH₂COOEt); 1,41 (*t*, *J* = 7,2, 3 H, CH₃CH₂O). - MS.: 306 (*M*⁺, 100), 233 (31).

3.9. 2,4(5)-Diphenylimidazol (**33**) (vgl. [41]). 3.9.1. Aus 3-Phenyl-2H-azirin (**24**) mit Benzonitril nach 15 Min. bei 120°. Aufarbeitung mit präp. DC. (CCl₄/Äthanol 9:1). 1. Fraktion: 2,5-Diphenylpyrazin in 25% Ausbeute, Smp. 193-196° ([42]: 194°). - IR.: 3050, 1600, 1580, 1510, 1471, 1450, 1342, 1320, 1165, 1078, 1071, 1031, 1016, 912, 760, 690. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 9,13 (*s*, 2 H); 8,3-7,9 (*m*, 4 H); 7,8-7,4 (*m*, 6 H). - MS.: 232 (*M*⁺, 41), 175 (*M*⁺-Phenyl, 25), 163 (20), 102 (100), 96 (36), 95 (41), 91 (25), 83 (16), 81 (23), 77 (18).

2. Fraktion: *N*-Phenacylbenzamid (**47**) in 16% Ausbeute, Umkristallisieren aus Methanol, Smp. 122° ([43]: 125-126°). - IR.: 3355 (N-H), 3055/3030/2955/2910/2860 (C-H), 1690 (C=O, Keton), 1635 (C=O, Amid), 1600/1579/1485/1450 (Aromat), 1522 (Amid), 1365, 1225, 1005, 930, 805, 760, 719, 691. - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 8,1-7,2 (*m*, 11 H), 4,94 (*d*, *J* = 4,5, 2 H, PhCOCH₂). - MS.: 239 (*M*⁺, 13), 211 (*M*⁺-CO, 24), 134 (*M*⁺-PhCO, 100), 77 (Ph, 16).

3. Fraktion: 2,4(5)-Diphenylimidazol (**33**), Umkristallisieren aus Benzol, Ausbeute 21%.

3.9.2. Aus 2-Phenyl-2H-azirin (**26**) mit Benzonitril nach 85 Min. bei 80°. Neben viel harzigem Material wurden Spuren **33** isoliert und aufgrund des MS. identifiziert.

3.9.3. Aus 1-Azido-1-phenyläthylen (**28**) mit Benzonitril nach 90 Min. bei 20° entstand kein Imidazol **33**, sondern in 86% Ausbeute Acetanilid, Smp. 113-113,5° (Misch-Smp. mit authentischem Acetanilid (Fluka AG) zeigte keine Depression).

3.9.4. Aus (E)-1-Azido-2-phenyläthylen ((E)-**31**) mit Benzonitril nach 180 Min. bei 60°, Ausbeute 38% **33**, Umkristallisieren aus Benzol, Smp. nach 24stdg. Kochen unter Rückfluss in Aceton (vgl. [44]) von 165,5-168,5° ([44]: 168°). - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1610/1587/1563/1493 (arom. C=C und C=N). - ¹H-NMR. (90 MHz, CF₃COOH): 8,1-7,4 (*m*). - MS.: 220 (*M*⁺, 100), 219 (6), 117 (8), 90 (7), 89 (8), 78 (8).

C₁₅H₁₂N₂ (220,27) Ber. C 81,79 H 5,49 N 12,71% Gef. C 81,58 H 5,25 N 12,49%

3.10. 4(5)-Methyl-2,5(4)-diphenylimidazol (**34**) (vgl. [45]). 3.10.1. Aus 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (**25**) mit Benzonitril nach 150 Min. bei 80°, Umkristallisieren aus Chloroform, Ausbeute 26%.

3.10.2. Aus 3-Methyl-2-phenyl-2H-azirin (**27**) mit Benzonitril nach 170 Min. bei 80°, Umkristallisieren aus Chloroform, Ausbeute 75%.

3.10.3. Aus (E)-1-Azido-1-phenyl-1-propen ((E)-**29**) mit Benzonitril nach 140 Min. bei 90°, Umkristallisieren aus Benzol, Ausbeute 45%.

3.10.4. Aus (E,Z)-1-Azido-1-phenyl-1-propen ((E)- und (Z)-**32**) mit Benzonitril nach 210 Min. bei 90°, Umkristallisieren von **34** aus Chloroform, Smp. 213,5-214,5° ([45]: 213-214°), Ausbeute 49%. - UV. (Methanol): 301 (19800), 217 (12300), 272 Sch. (12100); min. 243 (4100), 215 (12100). - IR.: 3600-2200 (C-H und N-H), 1615/1598/1579/1545/1506 (arom. C=C und C=N). - ¹H-NMR. (90 MHz, CF₃COOH): 8,0-7,3 (*m*, 10 arom. H), 2,56 (*s*, 3 H, H₃C-C(4) bzw. -C(5)). - MS.: 234 (*M*⁺, 100), 233 (33), 130 (22), 104 (18), 103 (14), 89 (11).

C₁₆H₁₄N₂ (234,30) Ber. C 82,02 H 6,02 N 11,95% Gef. C 81,89 H 6,02 N 11,67%

3.11. Umsetzung von 9-Azabicyclo[6.1.0]non-1(9)-en (**22**) mit Benzonitril 80 Min. bei 80-90° ergab in 60% Ausbeute 2,11-Diazatricyclo[10.6.0.0^{3,10}]octadeca-1(12),2,10-trien (**23**). Reinigung durch präp. DC. (Essigester) und Umkristallisieren aus Äther, Smp. 116-117° ([2]: 115-116°).

4. Synthese der Vergleichssubstanzen. - 4.1. *1-Äthyl-4-methyl-2,5-diphenylimidazol (42)*. 4.1.1. *1-(N-Äthylamino)-1-phenyl-2-propanon*. 89,5 g (0,5 mol) 2-Nitro-2-methyl-3-phenyloxiran [46] wurden in eine Lösung von 39,5 g (0,88 mol) Äthylamin in 50,5 g Wasser und 900 ml Methanol gegeben. Diese Mischung wurde 3 Std. gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temp. 40° nicht überstieg. Dann wurde auf 5 l Eis/Wasser gegossen und total mit 3 l Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde auf ca. 600 ml eingengt und über MgSO₄ getrocknet. Beim Einleiten von HCl-Gas fiel eine klebrige Masse aus, die nach dem Abdekantieren des Äthers durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt wurde: 29,0 g (27%) Hydrochlorid in farblosen Kristallen, Smp. 192,5-194° (Zers.). - IR.: 3155/2920/2760/2660/2495/2340 (C-H und N-H), 1720 (C=O), 1580 (N-H). - ¹H-NMR. (60 MHz, CF₃COOH): 8,4-7,3 (br. Signal überlagert von *m* bei 7,7-7,3, 7 H, NH₂⁺ und 5 arom. H); 5,34 (*d* × *d*, *J* = 7 und 5, 1 H, H-C(1)); 3,19 (*s* × *t*, *J* = 7, 2 H, CH₃CH₂N); 2,28 (*s*, 3 H, 3 H-C(3)); 1,43 (*t*, 3 H, CH₃CH₂N). - MS.: 178 (*M*⁺, 1), 135 (10), 134 (100), 106 (9), 79 (14).

C₁₁H₁₆ClNO (213,71) Ber. C 61,82 H 7,55 N 6,55% Gef. C 61,94 H 7,71 N 6,68%

¹H-NMR. der freien Base (60 MHz, CDCl₃): 7,28 (*s*, 5 arom. H); 4,39 (*s*, 1 H, H-C(1)); 2,50 (*qa*, *J* = 6,8, 2 H, CH₃CH₂N); 2,38 (*s*, 1 H, HN); 2,02 (*s*, 3 H, 3 H-C(3)); 1,07 (*s*, 3 H, CH₃CH₂N).

4.1.2. *1-(N-Äthyl-N-benzoylamino)-1-phenyl-2-propanon (44)*. 7,5 g (0,035 mol) Hydrochlorid (s. 4.1.1.) wurden zu 11 ml Pyridin gegeben und auf dem Ölbad erwärmt. Nach 15 Min. bei 110° färbte sich die Suspension gelbbraun. Es wurden rasch 1,5 ml Benzoylchlorid zugegeben. Nach Abkühlen mit Eis/Wasser wurden nochmals 3,5 ml Benzoylchlorid zugepfropft. Nach 16 Std. Rühren bei 20° wurden mit 25 ml Eiswasser versetzt, das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen, und mit 2N Salzsäure, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Die Ätherphase wurde getrocknet, i.RV. eingedampft und das Rohprodukt aus Methanol kristallisiert, Smp. 82,5-83,5°, Ausbeute 3,9 g (40%). Das Produkt veränderte sich beim Aufbewahren. - ¹H-NMR. (60 MHz, d₆-Aceton): 7,6-7,2 (*m*, 10 arom. H); 5,5 (*s*, 1 H-C(1)); 3,39 und 3,27 (2 *qa*, *J* = 7, 2 H, CH₃CH₂N); 2,15 (*s*, 3 H, 3 H-C(3)); 0,85 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂N). - MS.: 281 (*M*⁺, 0,5), 239 (14), 238 (*M*⁺ - CH₃CO, 47), 105 (PhCO, 100), 77 (20).

4.1.3. *Imidazol 42*. 2,8 g (0,01 mol) **44** wurden zusammen mit 15 g Ammoniumacetat und 100 ml Essigsäure 140 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde zu 1 l Wasser gegossen, filtriert und das Filtrat mit konz. Ammoniaklösung alkalisch gestellt. Dann wurde mit 500 ml Äther extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert: 1,9 g (73%) farbloses Öl. - UV. (Methanol): 278 (13130), 206,5 (16330); min. 237 (4560). - IR.: 3070, 3040, 2980, 2930, 2880, 1608, 1580, 1495, 1472, 1448, 1402, 1380, 1355, 1315, 1080, 1031, 789, 778, 763, 706. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,8-7,1 (*m*, 10 arom. H); 3,96 (*qa*, *J* = 7, 2 H, CH₃CH₂N); 2,24 (*s*, 3 H, H₃C-C(4)); 0,92 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂N). - MS.: 262 (*M*⁺, 100), 233 (*M*⁺ - C₂H₅, 13), 104 (9), 89 (10).

C₁₈H₁₈N₂ (262,36) Ber. C 82,41 H 6,92 N 10,68% Gef. C 82,17 H 6,95 N 10,41%

4.2. *1-Äthyl-5-methyl-2,4-diphenylimidazol (43)*. 4.2.1. *α-(N-Äthyl-N-benzoylamino)propiofenon (45)*. 7,5 g (0,035 mol) *α-(N-Äthylamino)propiofenon*-hydrochlorid [47] wurden zusammen mit 22 ml Pyridin auf 90° erwärmt. Zu dieser Suspension wurden 1,5 ml Benzoylchlorid getropft und nach Abkühlen mit Eis/Wasser weitere 4,5 ml Benzoylchlorid zugegeben. Nach 16 Std. Rühren wurde wie bei 4.1.2. aufgearbeitet: 9,4 g (96%) **45** vom Smp. 106,5-107,5°. - IR.: 3060, 3030, 2985, 2945, 2900, 1700 (C=O, Keton), 1622 (C=O, Amid), 1600/1579/1501 (Aromat), 1470 (C-H), 1440 (Amid), 1330, 1295, 1235, 1200, 1108, 975, 795, 785, 755, 720, 705, 700, 675. - ¹H-NMR. (60 MHz, d₆-Aceton): 8,1-7,0 (*m*, 10 arom. H); 5,57 (*qa*, *J* = 6,6, 1 H, H-C(2)); 3,34 und 3,31 (2 *qa*, *J* = 6, 2 H, CH₃CH₂N); 1,54 (*d*, *J* = 6,6, 3 H, 3 H-C(3)); 1,04 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂N). - MS.: 176 (*M*⁺ - PhCO, 20), 122 (20), 105 (PhCO, 100), 77 (29).

4.2.2. *Imidazol 43* wurde wie **42** hergestellt. Ausgehend von 2,8 g (0,01 mol) **45** wurden 2,6 g rohes **43** als gelbes Öl erhalten, welches mit Äther zur Kristallisation gebracht wurde. Umkristallisieren aus Äther, Smp. 76,5-77,5°, Ausbeute: 1,6 g (62%). - UV. (Methanol): 266 (17080), 217 Sch. (14510), 207 (23150); min. 235 (6070). - IR.: 3060, 2990, 1600, 1492, 1445, 1407, 1355, 1078, 783, 772, 728, 706. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,8-7,2 (*m*, 10 arom. H); 3,97 (*qa*, *J* = 7, 2 H, CH₃CH₂N); 2,47 (*s*, 3 H, H₃C-C(5)); 1,31 (*t*, *J* = 7, 3 H, CH₃CH₂N). - MS.: 262 (*M*⁺, 100), 261 (30), 234 (20), 233 (12), 130 (10).

C₁₈H₁₈N₂ (262,36) Ber. C 82,41 H 6,92 N 10,68% Gef. C 82,42 H 6,95 N 10,63%

5. Umsetzungen der 2H-Azirine mit Triäthylxonium-tetrafluorborat zu N-äthylierten Imidazolen. -

5.1. *1-Äthyl-2,4,5-triphenylimidazol*. Zu einer Suspension von 1,7 g (13 mmol) K_2CO_3 und 0,99 g (5,2 mmol) $(C_2H_5)_3OBF_4$ [48] in 10 ml Benzonitril wurde bei RT. eine Lösung von 0,5 g (2,6 mmol) Azirin **10** in 10 ml Benzonitril getropft. Nach 225 Min. wurde auf 30 ml $NaHCO_3$ -Lösung gegossen. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und i.R.V. eingengt. Nach dem Abdestillieren des Nitrilüberschusses wurden mit präp. DC. ($CHCl_3$ /Essigester 15:1) neben ca. 190 mg Lophin (**14**), 200 mg (24%) N-Äthyllophin isoliert.

5.2. *Parallelversuche mit den 2H-Azirinen 25 und 27 und dem Imidazol 34*. Zu einer Suspension von 1 g K_2CO_3 und 1,2 mmol $(C_2H_5)_3OBF_4$ in 10 ml Benzonitril wurden bei RT. 1,1 mmol Azirin **25** oder **27** bzw. Imidazol **34**, gelöst in 25 ml Benzonitril, getropft. Nach 150 Min. wurden 20 ml Wasser zugegeben und das Gemisch 2mal mit 15 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen wurde bei 60°/0,1 Torr eingedampft. Der Rückstand wurde in 15 ml Methylenchlorid gelöst und mit einem Hochdruckflüssigkeitschromatographen (Typ: *Siemens S101*, UV.-Detektor bei 265 nm) auf einer 25-cm-Kieselgel-Säule (*Spherisorb S10W*) mit Hexan/Dioxan 9:1 analysiert. Die Pike von **42** und **43** wurden durch Zumischen der reinen Imidazole identifiziert und die Mengenverhältnisse aus den Pikflächen nach der Korrektur mit den molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ bei 265 nm 11700 für **42** und 17200 für **43**) bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Umsetzung von 2-Methyl-3-phenyl- und 3-Methyl-2-phenyl-2H-azirin (**25** bzw. **27**) bzw. 4(5)-Methyl-2,5(4)-diphenylimidazol (**34**) mit Triäthylxonium-tetrafluorborat^{a)}

Edukt	25	27	34
Verhältnis 42:43	20:1	1:18	1:6

a) Im Reaktionsgemisch aus **27** liess sich qualitativ auch Imidazol **34** nachweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. W. Fowler, *Adv. heterocyclic Chemistry* 13, 45 (1971).
- [2] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2869 (1968).
- [3] K. Isomura, S. Kobayashi & H. Taniguchi, *Tetrahedron Letters* 1968, 3499.
- [4] D. J. Anderson & A. Hassner, *Synthesis* 1975, 483.
- [5] A. Padwa, *Accounts chem. Res.* 9, 371 (1976).
- [6] P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
- [7] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer & W. E. Oberhänsli, *Helv.* 60, 2476 (1977), und dort zitierte Lit.
- [8] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969); vgl. auch L. N. Ferguson, 'Highlights of Alicyclic Chemistry', Franklin Publ. Comp. Inc., Palisade N.J. 1973, Part I, S. 100ff.
- [9] W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre & J. A. Pople, *Topics in Current Chemistry* 40, 1 (1973).
- [10] R. E. Brooks, J. O. Edwards, G. Levey & F. Smyth, *Tetrahedron* 22, 1279 (1966); vgl. auch J. A. Deyrup & R. B. Greenwald, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4538 (1965).
- [11] P. G. Gassman, D. K. Dygos & J. E. Trent, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 2084 (1970).
- [12] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4456 (1967).
- [13] a) M. Rens & L. Ghozez, *Tetrahedron Letters* 1970, 3765; b) B. P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 58, 1191 (1975).
- [14] G. L'abbé, *Angew. Chem.* 87, 831 (1975).
- [15] H. Bader & H.-J. Hansen, *Chimia* 29, 269 (1975).
- [16] Y. Nomura, H. Hatanaka & Y. Takeuchi, *Chemistry Letters* 1976, 901.
- [17] J. A. Deyrup & W. A. Szabo, *Tetrahedron Letters* 1976, 1413.
- [18] H. Alper & J. E. Prickett, *Chem. Commun.* 1976, 983.
- [19] A. N. Thakore, J. Buchshriber & A. C. Oehlschlager, *Canad. J. Chemistry* 51, 2406 (1973).
- [20] A. Hassner, E. S. Ferdinandi & R. J. Isbister, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1672 (1970).

- [21] *E. M. Arnet*, *Progress phys. org. Chemistry I*, 223 (1963).
- [22] *P. Hoet*, Dissertation, Université Catholique de Louvain 1975.
- [23] *A. Hassner, S. S. Burke & J. Cheng-Fan I*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 4692 (1975).
- [24] *B. Kryczka & A. Laurent*, *Tetrahedron Letters* 1977, 31.
- [25] *P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet & L. Ghosez*, *Tetrahedron* 30, 3737 (1974).
B. P. Chandrasekhar, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 60, 2270 (1977).
- [26] *D. Davidson, M. Weiss & M. Jelling*, *J. org. Chemistry* 2, 328 (1937).
- [27] *L. I. Krimen & D. J. Cota*, *Organic Reactions* 17, 213 (1969).
- [28] a) *G. E. Maciel & G. B. Savitsky*, *J. phys. Chemistry* 69, 3925 (1965); b) *T. Yonezawa & I. Morishima*, *J. mol. Spectrosc.* 27, 210 (1968).
- [29] *E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck & W. Seitz*, *Angew. Chem.* 82, 879 (1970).
- [30] *G. A. Olah & T. E. Kiovsky*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4666 (1968).
- [31] a) *G. L. Closs & R. B. Larrabee*, *Tetrahedron Letters* 1965, 287; *G. L. Closs*, *Proc. chem. Soc.* 1962, 152; b) *A. J. Schipperijn & P. Smael*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 92, 1121 (1973).
- [32] *G. E. Maciel, J. W. Melver jr., N. S. Oslund & J. A. Pople*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1 (1970).
- [33] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2077 (1967).
- [34] *A. Hassner & F. W. Fowler*, *J. org. Chemistry* 33, 2686 (1968).
- [35] *A. Hassner & F. Boerwinkle*, *Tetrahedron Letters* 1969, 3309.
- [36] *E. Waser & A. Gratsos*, *Helv.* 11, 944 (1928).
- [37] *H. Schubert, W. v. Berg & H. Andrä*, *Wiss. Z. Martin-Luther-Universität (Halle-Wittenberg) Math.-Nat. XI*, 603 (1962).
- [38] *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W. E. Oberhänsli*, *Helv.* 59, 2149 (1976).
- [39] *W. Madelung & M. E. Oberwegner*, *Ann. Chem.* 490, 228 (1931).
- [40] *R. Gompper & H. Herlinger*, *Chem. Ber.* 89, 2816 (1956).
- [41] *A. C. Davis & A. L. Levy*, *J. chem. Soc.* 1951, 3479.
- [42] *S. Gabriel*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41, 1127 (1908).
- [43] *V. A. Petrow, M. V. Stack & W. R. Wragg*, *J. chem. Soc.* 1943, 316.
- [44] *P. G. Haines & E. C. Wagner*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 2793 (1949).
- [45] *P. P. E. Strzybny, T. van Es & O. G. Backeberg*, *J. org. Chemistry* 28, 3381 (1963).
- [46] *H. Newan & R. B. Angier*, *Tetrahedron* 26, 825 (1970).
- [47] *J. F. Hyde, E. Browing & R. Adams*, *J. Amer. chem. Soc.* 50, 2286 (1928).
- [48] *H. Meerwein*, *Org. Synth.* 46, 113 (1966).