

vement entre les conformères C et D. Si les seuls conformères permis étaient A et B leurs populations relatives seraient d'environ 80% de A pour 20% de B. Quoi qu'il en soit, ces résultats indiquent que pour le conformère le plus abondant de **5a** l'angle entre le plan du cycle imidazoline et la liaison H–C(4) est faible. Pour le radical iminonitroxyde **4a**, du fait de l'absence de symétrie du cycle azoté, il existe deux conformations de chacun des types A, B, C et D. Les conformations de type A ne sont plus prépondérantes (environ 40% dans le chloroforme si l'équilibre s'établit entre des conformations des types A et B).

Ainsi la différence de structure entre les radicaux libres **4a** et **5a** a une influence importante sur la conformation au niveau de la liaison C(4)–C(2'). Dans certaines conditions, les radicaux nitronyl-nitroxydes se transforment en d'autres types de radicaux libres dont la structure est actuellement à l'étude.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (N° 2845-73) et le Professeur *A. Buchs* et Monsieur *A. Glangetas* pour l'enregistrement des SM.

REFERENCES

- [1] *J. M. J. Tronchet et B. Baehler*, J. of Carbohydrates, Nucleosides, Nucleotides, sous presse.
 [2] *E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock & R. Darcy*, J. Amer. chem. Soc. *94*, 7049 (1972);
E. F. Ullman, L. Call & S. S. Tseng, *ibid.* *95*, 1677 (1973); *E. F. Ullman, L. Call & J. H. Osiecki*, J. org. Chemistry *35*, 3623 (1970).
 [3] *S. F. Nilsen* in J. K. Kochi Ed. 'Free radicals' vol. II p. 527, Wiley-Interscience New-York 1973; *E. G. Janzen*, Topics Stereochemistry *6*, 177 (1971).

127. Additionen von 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirin an 2-Formyl-cycloalkanone und Sulfinsäuren

von **B. Parthasarathi Chandrasekhar**, **Ursula Schmid**¹⁾, **Rudolf Schmid**, **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
 Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(8. III. 75)

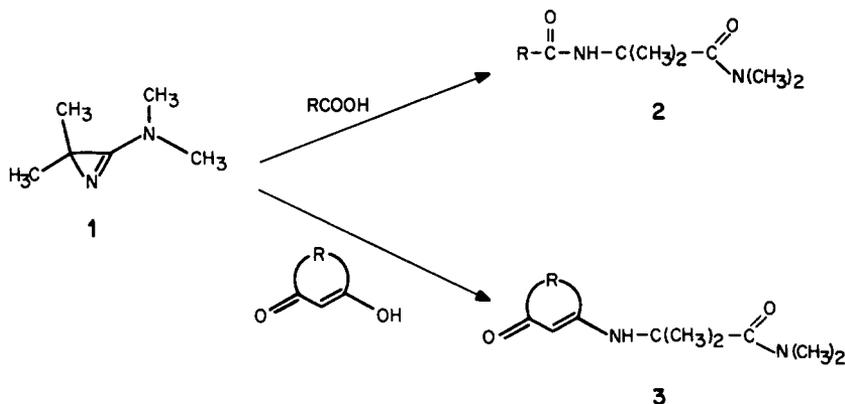
Summary. 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirine (**1**) reacts with the formyl-cycloalkanones **4–8** in boiling benzene to give the 1:1 adducts **13–17** in 60–99% yield (*Table*). These adducts are N'-[(2-oxo-cycloalkylidene)-methyl] derivatives of 2-amino-N,N-dimethylisobutyramide. The reaction mechanism (*Scheme 6*) is analogous to the mechanism of the reaction of **1** with carboxylic acids and cyclic enolisable 1,3-diketones [**1**].

Sulfonic acids and **1** undergo a similar reaction at –15° to yield 2-sulfinamido-N,N-dimethylisobutyramides (*Schemes 4 and 7*), while sulfonic acids and the azirine **1** lead to a dimeric salt of type **20**, which with sodium hydroxide gives the dihydropyrazine **21** (*Scheme 5*).

Vor kurzem wurde die Bildung von N'-Acyl-2-amino-N,N-dimethylisobutyramiden des Typs **2** und N'-(3-Oxo-cycloalken-1-yl)-2-amino-N,N-dimethylisobutyramiden des Typs **3** aus 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirin (**1**) und Carbonsäuren bzw. Cycloalkan-1,3-dionen publiziert [**1**] (*Schema 1*). In der vorliegenden Arbeit wird über analoge Reaktionen mit 2-Formyl-cycloalkanonen und Sulfinsäuren berichtet.

¹⁾ Zum Teil aus der geplanten Dissertation *U. Schmid*, Universität Zürich.

Schema 1



Die für die Additionsreaktionen verwendeten 2-Formyl-cycloalkanone **4–7**²⁾ (Tab.) wurden nach Literaturangaben hergestellt (spektrale Daten siehe exper. Teil). 5-Cyclopentyliden-2-formyl-cyclopentanon (**8**) [3] wurde in 75% Ausbeute erhalten, wenn die Formylierung von Cyclopentanon mit Ameisensäure-methylester in ätherischer Lösung in Gegenwart von Natriumhydrid durchgeführt wurde (vgl. exper. Teil). Die in [3] nicht ausgeschlossene alternative Struktur des Kondensationsproduktes, 2-(2-Formyl-cyclopentyliden)-cyclopentanon (**9**, Schema 2), ist allerdings aufgrund der Existenz einer intramolekularen Wasserstoffbrücke [7] (IR.- und NMR.-Evidenz, exper. Teil) wenig wahrscheinlich. Beim Isomeren **9** würde die H-Brücke zu einem achtgliedrigen Ring führen.

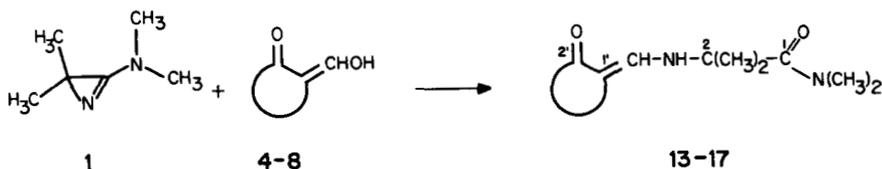
Umsetzung des Kondensationsproduktes **8** mit Hydrazinhydrat führte in 60% Ausbeute zu 6-Cyclopentyliden-1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*c*]pyrazol (**10**) [3]; Smp. 108,5–109,5° (Chloroform/Petroläther³⁾), dessen Struktur von uns aufgrund der spektralen Daten und durch die Überführung in 6-Cyclopentyl-1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*c*]pyrazol (**11**, Schema 2) bewiesen wurde. Die Konstitution von **11** folgt aus dem Massenspektrum (Basispik ($M - C_5H_9$)⁺) und dem UV.-Spektrum, das sehr ähnlich dem des bekannten Cyclopenta[*c*]pyrazols (**12**) [8] ist (vgl. exper. Teil).

Beim langsamen Mischen äquimolarer Mengen (5 mmol) der 2-Formyl-cycloalkanone **4–8** und des 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2*H*-azirins (**1**) [9] bei Raumtemperatur erwärmte sich das Gemisch leicht. Nach Zugabe von 10–15 ml trockenem Benzol wurde die Reaktionsmischung während 16 Std. auf 80° erhitzt, dann das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Aceton/Petroläther umkristallisiert. Die Strukturen der in 70–99% Ausbeute isolierten *N'*-[(2-Oxo-cycloalkyliden)-methyl]-2-amino-*N,N*-dimethylisobutyramide **13–17** (Tab.) wurden aus den spektralen Daten und den Analysen hergeleitet: Im Massenspektrum tritt in allen Fällen als Basispik ($M - \text{CON}(\text{CH}_3)_2$)⁺ auf (vgl. [1]). Die UV.-Spektren (Äthanol) von **13–15** weisen das erwartete Absorptionsmaximum bei 318–328 nm⁴⁾ (log $\epsilon \approx 4,3$) auf (vgl. [1] [11]); die Addukte **16** und **17** absorbieren bei 367 (4,27) und 250 (3,83), bzw. 355 (4,42) und

²⁾ 2-Formyl-cycloalkanone liegen in Lösung je nach Ringgrösse bevorzugt in der Hydroxymethylenketon-Form (5- und 7-Ring) oder in der Aldo-enol-Form (6-Ring) vor [2].

³⁾ In [3] wird für das Pyrazol **8** ein von unserem Wert abweichender Smp. von 168° angegeben.

⁴⁾ Die nach der Woodward-Regel berechneten Werte liegen für **13** bei 312 nm, für **14** und **15** bei 325 nm [10].

Tabelle. Additionsreaktionen von 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirin (**1**) mit 2-Formyl-cycloalkanonen


2-Formyl-keton	Produkt (R = C(CH ₃) ₂ -CON(CH ₃) ₂)	Ausbeute ^{a)} (%)	Smp. ^{b)} (°C)
 4 [4]	 13	81,5	158,5–159
 5 [5]	 14	71,5	158,7–160
 6 [6]	 15	99	94,7–96
 7 [4]	 16	70	140–141
 8 [3]	 17	60	134,5–136

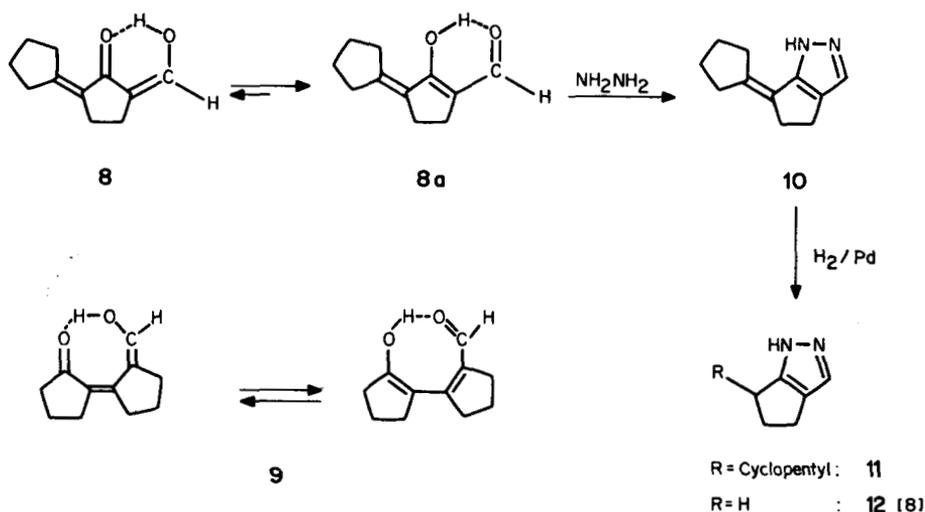
^{a)} Isolierte Ausbeuten, bezogen auf die in äquimolaren Mengen eingesetzten Edukte.

^{b)} Umkristallisiert aus Aceton/Petroläther.

277 (3,81) nm (log ϵ). In den IR.-Spektren (KBr) der Produkte **13–17** treten in den Bereichen von 3420–3200 cm^{-1} die NH-Streckschwingung, und von 1660–1525 cm^{-1} mehrere intensive Banden für die tertiäre Amid- und für die vinyloge sekundäre Amid-Gruppe auf, die nicht im einzelnen zugeordnet werden können. Die Protonen der N(CH₃)₂- und C(CH₃)₂-Gruppen absorbieren im NMR.-Spektrum⁵⁾ bei 3,1–3,0 bzw.

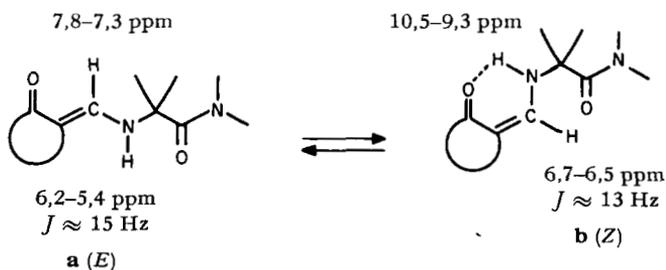
⁵⁾ NMR.-Spektren in Deuteriochloroform bei 100 MHz; chemische Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0; Kopplungskonstante J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett.

Schema 2



1,6–1,5 ppm als scharfe s (vgl. [1]). Die Resonanzpositionen der NH- und =CH-Protonen der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren (**a** und **b**) der Addukte **13–17** und die beobachteten Kopplungskonstanten sind in *Schema 3* aufgeführt. Sie stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten für sekundäre vinyloge Amide überein [12]. In allen Produkten **13–17** herrschen in den NMR.-Spektren die Signale des (*Z*)-Isomeren vor, das in CDCl_3 -Lösung, offenbar durch Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke, thermodynamisch stabiler als das (*E*)-Isomere ist. Im Falle von N' -[(2-

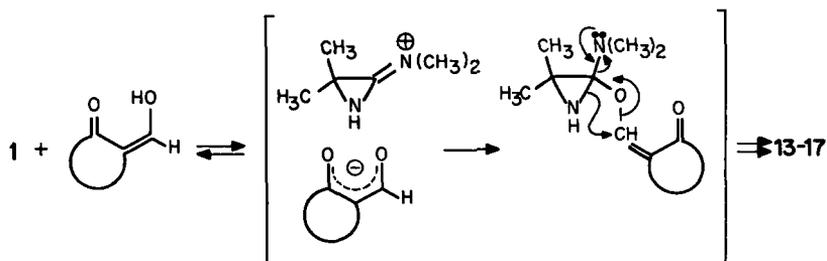
Schema 3



Oxo-cyclohexyliden)-methyl]-2-amino-*N,N*-dimethylisobutyramid (**14**) wurde das NMR.-Spektrum unmittelbar nach dem Auflösen der Kristalle aufgenommen. Dabei traten die Signale von (*E*)- und (*Z*)-**14** im Verhältnis von *ca.* 3:2 auf; 30 Min. später betrug das NMR.-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnis 1:5. Die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen von (*E*)-**14** absorbieren – wie in den Produkten **13**, **15–17** – bei etwas tieferem Feld als die entsprechenden Protonen von (*Z*)-**14** ($\Delta\delta = 0,03$ bzw. $0,05$ ppm). Es scheint somit – zumindest für das Produkt **14** – im kristallinen Zustand das (*E*)-Isomere stabiler zu sein.

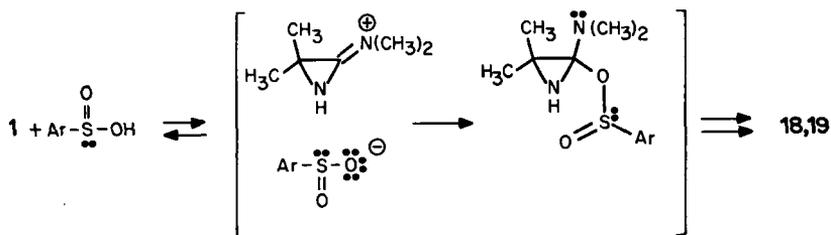
Diskussion. – 2-Formyl-cycloalkanone (2-Hydroxymethylen-cycloalkanone), deren Enolformen $pK_a \approx 6$ aufweisen (pK_a von **4**: 5,83, von **5**: 6,35 [14]), reagieren mit 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2*H*-azirin (**1**) in derselben Weise wie cyclische, enolisierte 1,3-Diketone mit pK_a -Werten von *ca.* 5,3 gemäss *Schema 6* [1].

Schema 6



Der gleiche Mechanismus liegt der Bildung der Sulfinamide **18** und **19** aus dem Dimethylaminoazirin **1** und Benzol- bzw. *p*-Toluol-sulfinsäure (pK_a 1,52 bzw. 1,66 [15]) zugrunde (*Schema 7*). Bei diesen Reaktionen reagiert das Sulfinat-Ion als O-Nucleophil⁶⁾. Das *p*-Toluolsulfinat-Ion lässt sich je nach den Bedingungen und den Alkylierungsmitteln sowohl am Sauerstoff (Sulfinsäureester) als auch am Schwefel (Sulfone) alkylieren [16a]. Beim Behandeln von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin mit *p*-

Schema 7



Toluolsulfinsäure bei Raumtemperatur entsteht 2,3-Diphenyl-2-*p*-toluolsulfonylaziridin, d. h. das Produkt des S-Angriffes [16b] (vgl. auch [17]).

Die Reaktionsweise der Sulfonsäuren (pK_a der *p*-Toluolsulfonsäure: -5,4 [18]) mit dem Dimethylaminoazirin **1** entspricht derjenigen von **1** mit Perchlorsäure [9].

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren und Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

⁶⁾ Produkte, die sich von einem S-Angriff ableiten würden (Sulfone) wurden nicht isoliert.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die Smp. wurden auf dem Smp.-Apparat *Mettler* FP-2 bestimmt. Übrige Angaben s. [19].

1. Herstellung der 2-Formyl-cycloalkanone. – Die 2-Formyl-cycloalkanone **4–7** wurden nach Angaben der Literatur synthetisiert. Im folgenden sind ihre spektralen Daten zusammengefasst.

1.1. *2-Formyl-cyclopentanon* (**4**) [4]. Smp. 73,4–74,6° (aus Petroläther). – UV.: λ_{\max} 304 (S; 3,42), 269 (3,97). – IR. (KBr): 2630 (br., cheliertes OH), 1695 (C=O), 1600, 1540 (Ketoenol), 1195 (C–O); in CHCl_3 : 2880 (CHO), 1750, 1720, 1680 (C=O), 1608 (Ketoenol). – NMR. (100 MHz): 11,45 (br. s; Enol H); 7,28 (s; H an C(1')); 2,7–2,2 (m; je 2 H an C(3) und C(5)); 2,2–1,8 (m; 2 H an C(4)).

1.2. *2-Formyl-cyclohexanon* (**5**) [5]. Dest. 103–105°/40 Torr. – IR. (Film): 3200–2700 (br., cheliertes OH), 1710 (C=O), 1640, 1595 (Ketoenol). – NMR. (60 MHz): 13,6 (br. s; Enol H); 8,53 (s; H an C(1')); 2,45–2,0 (m; je 2 H an C(3) und C(6)); 1,95–1,5 (m; je 2 H an C(4) und C(5)).

1.3. *2-Formyl-cycloheptanon* (**6**) [6]. Dest. 50–60°/0,05 Torr. – IR. (Film): 3200–2700 (br., cheliertes OH), 1732 (C=O), 1640, 1580 (Ketoenol). – NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 14,43 (br. s; Enol H); 7,58 (s; H an C(1')), 2,6–2,1 (m; je 2 H an C(3) und C(7)); 2,0–1,3 (m; je 2 H an C(4), C(5) und C(6)).

1.4. *2-Formyl-1-tetralon* (**7**) [4]. Dest. 90–105°/0,02 Torr. – IR. (Film): 3200–2700 (br., cheliertes OH), 1640, 1605, 1565 (Ketoenol). – NMR. (CCl_4 , 60 MHz): 14,3 (br. s; Enol H); 8,05 (s; H an C(1')); 7,95–7,65 (m; H an C(8)); 7,4–6,9 (m; 3 arom. H); 3,0–2,1 (m; je 2 H an C(3) und C(4)).

1.5. *5-Cyclopentyliden-2-formyl-cyclopentanon* (**8**) (vgl. [3]). Zu einer Mischung von 25 g (1,05 mol) Natriumhydrid, 600 ml Äther und 2 ml Methanol wurden bei 10° unter intensivem Rühren 42 g (0,5 mol) frisch destilliertes Cyclopentanon und dann innerhalb von 30 Min. 45,0 g (0,75 mol) Ameisensäure-methylester getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT. gerührt, mit 10 ml Methanol versetzt und nach einer weiteren Stunde Rühren 100 ml Wasser zugegeben. Die Ätherphase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und die vereinigten Wasserphasen mit 85 ml 6N Salzsäure angesäuert. Nach Abkühlen auf ca. –10° wurde das ausgefallene Produkt abgenutscht und bei 100°/16 Torr sublimiert. Ausbeute 28,2 g (63,3%); Smp. 112–114°. Nach Umkristallisation aus Aceton schmolz **8** bei 111,5–112,5°. – UV.: λ_{\max} 345 (S; 3,72), 306 (4,18), 272 (S; 3,8). – IR. (KBr): 2580 (br., cheliertes OH), 1680 (C=O) 1638, 1575 (Ketoenol), 1195 (C–O); (in CHCl_3): 2875 (CHO), 1743, 1695, 1680 (C=O), 1632, 1560 (Ketoenol). – NMR. (100 MHz): 12,28 (br. s; Enol H; verschwindet beim Schütteln mit D_2O); 7,65 (s; H an C(1')); 3,0–2,65 (m; 2 H); 2,54 (schmales m; 4 H); 2,45–2,1 (m; 2 H); 1,9–1,6 (m; 4 H). – MS.: 178 (M^+ , 100), 177 (27), 149 (32).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (178,24) Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 73,85 H 7,81%

2. Umsetzung der 2-Formyl-cyclopentanone mit Hydrazin. – 2.1. *1,4,5,6-Tetrahydrocyclopenta[c]pyrazol* (**12**) [8]. 1,12 g (10 mmol) **4** und 0,5 g (10 mmol) Hydrazinhydrat wurden in 5 ml Äthanol gelöst. Nach Zugabe eines Tropfens konz. Salzsäure erhitzte man 20 Min. unter Rückfluss, dampfte das Lösungsmittel ab (RV.), löste den Rückstand in Chloroform auf und filtrierte durch Kieselgel. Das gelbe Öl wurde bei 100–110°/0,01 Torr destilliert und nach dem Erstarren aus Petroläther/Chloroform umkristallisiert: Ausbeute 260 mg (24%); Smp. 59,5–60°. – UV.: λ_{\max} 224,5 (3,87). – IR. (CHCl_3): 3470 (freies NH), 3200 (br., NH assoziiert), 1583, 1472, 1445 und 1410 (5-Ring-Heterocyclus [20]). – NMR. (100 MHz): 10,52 (br. s; NH); 7,16 (s; H an C(3)); 2,9–2,3 (m; 6 H). – MS.: 108 (M^+ , 100), 107 (69), 93 (7), 81 (30), 80 (38).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ (108,13) Ber. C 66,64 H 7,46 N 25,89% Gef. C 66,35 H 7,41 N 26,17%

2.2. *6-Cyclopentyliden-1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[c]pyrazol* (**10**) (vgl. [3]). 0,890 g (5 mmol) **8** wurden wie unter 2.1 beschrieben mit 0,250 g (5 mmol) Hydrazinhydrat umgesetzt. Destillation bei 175–180°/0,05 Torr und Umkristallisation aus Petroläther/Chloroform lieferte 0,540 g (60%) **10** vom Smp. 108,5–109,5. – UV.: λ_{\max} 276,5 (3,95), 266 (4,11), 260 (S; 4,05); λ_{\min} 274 (3,93). – IR. (CHCl_3): 3460 (freies NH), 3200 (br., NH assoziiert), 1576, 1460, 1432 und 1405 (5-Ring-Heterocyclus [20]). – NMR. (100 MHz): 8,60 (br. s, verschwindet beim Schütteln mit D_2O ; NH);

7,18 (s; H an C(3)); 3,15–2,85 (m; 2 H); 2,85–2,45 (m; 4 H); 2,45–2,15 (m; 2 H); 2,0–1,5 (m; 4 H). – MS.: 174 (M^+ , 100), 173 (39), 159 (13), 146 (18), 145 (17), 133 (14), 131 (12), 108 (17), 107 (19).

$C_{11}H_{14}N_2$ (174,23) Ber. C 75,83 H 8,10 N 16,07% Gef. C 75,66 H 8,11 N 16,25%

2.3. *Hydrierung von 10*. 84,0 mg (0,48 mmol) **10** wurden in 30 ml Äthanol in Gegenwart von 60 mg 10proz. Pd/C während 24 Std. hydriert. Dabei wurde ein Moläquivalent Wasserstoff aufgenommen. Nach präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) und Destillation bei 80–100°/10⁻³ Torr isolierte man 60 mg (71%) 6-Cyclopentyl-1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[c]pyrazol (**11**). – UV.: λ_{max} 256 (S; 2,52), 225 (3,71). – IR. ($CHCl_3$): 3465 (freies NH), 3200 (NH assoziiert), 1585, 1468, 1458 und 1408 (5-Ring-Heterocyclus [20]). – NMR. (100 MHz): 11,24 (s; NH); 7,13 (s; H an C(3)); 3,15–2,8 (q-artiges m; H an C(6)); 2,8–2,4 (m; 2 H an C(4)); 2,4–1,2 (m; 11 H). – MS.: 176 (M^+ , 20), 175 (7), 109 (15), 108 (73), 107 (100), 81 (16), 80 (38).

3. **Additionsreaktionen von 2-Formyl-cycloalkanonen mit 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirin (1)**. – 5 mmol des Dimethylaminoazirins **1** wurden jeweils zur äquimolaren Menge der 2-Formyl-cycloalkanone **4–8** gegeben, wobei sich die Mischung leicht erwärmte. Das Gemisch wurde in 10–15 ml Benzol gelöst und 16 Std. auf 80° erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierte man die Addukte **13–15** aus Aceton/Petroläther um, während **16** und **17** vor der Umkristallisation durch Chromatographie an Kieselgel (Chloroform/Aceton 4:1) gereinigt wurden. Ausbeuten und Smp. siehe Tab. Im folgenden sind die spektralen Daten der Addukte zusammengestellt.

3.1. *N'-[(2-Oxo-cyclopentyliden)-methyl]-2-amino-N,N-dimethylisobutyramid (13)*. – UV.: λ_{max} 318,5 (4,34). – IR.: 3255 (NH), 1675 (C=O), 1630, 1590 und 1550 (tert. Amid, vinyloges Amid). – NMR. (100 MHz): 9,29 (br. d, $J \approx 13$ Hz; NH); 6,54 (d, $J = 13$ Hz; =CH); 3,04 (s; $N(CH_3)_2$); 2,52 (t, $J = 7$ Hz; 2 H an C(3')), 2,31 (t, $J = 7$ Hz; 2 H an C(5')), 2,1–1,8 (m; 2 H an C(4')), 1,53 (s; $C(CH_3)_2$). Neben diesen dem (Z)-Isomeren zuzuordnenden Signalen (vgl. [12]) traten mit geringer Intensität die folgenden Signale des (E)-Isomeren auf: 7,32 (d, $J = 15$ Hz; =CH); 5,82 (d, $J = 15$ Hz; NH); 3,07 (s; $N(CH_3)_2$); 1,58 (s; $C(CH_3)_2$). – MS.: 224 (M^+ , 5,5), 152 (100), 134 (6,5), 110 (6).

$C_{12}H_{20}N_2O_2$ (224,29) Ber. C 64,25 H 8,98 N 12,48% Gef. C 64,51 H 8,98 N 12,42%

3.2. *N'-[(2-Oxo-cyclohexyliden)-methyl]-2-amino-N,N-dimethylisobutyramid (14)*. – UV.: λ_{max} 328 (4,27). – IR.: 3250 (NH), 1657, 1650, 1645 und 1525 (C=O, tert. Amid, vinyloges Amid). – NMR. (100 MHz): Das Spektrum ist zeitabhängig; direkt nach dem Auflösen der Kristalle in $CDCl_3$ wurde das Spektrum eines 3:2-Gemisches der an der Cyclohexyliden-Doppelbindung (E)- bzw. (Z)-Konfiguration aufweisenden Isomeren gemessen. Nach 30 Min. wurde das Spektrum eines (E)/(Z)-Gemisches von 1:5 beobachtet. (E)-**14**: 7,66 (d, $J = 15$ Hz; =CH; beim Schütteln mit $D_2O \rightarrow s$); 5,98 (d, $J = 15$ Hz; NH; verschwindet beim Schütteln mit D_2O); 3,10 (s; $N(CH_3)_2$); 2,5–2,2 (m; je 2 H an C(3') und C(6')); 1,9–1,4 (m mit s bei 1,60 für $C(CH_3)_2$; je 2 H an C(4') und C(5')). (Z)-**14**: 10,52 (br. d, $J \approx 13$ Hz; NH; verschwindet beim Schütteln mit D_2O); 6,53 (d, $J = 13$ Hz; =CH; beim Schütteln mit $D_2O \rightarrow s$); 3,07 (s; $N(CH_3)_2$); 2,5–2,2 (m; je 2 H an C(3') und C(6')); 1,9–1,4 (m mit s bei 1,55 für $C(CH_3)_2$; je 2 H an C(4') und C(5')). – MS.: 238 (M^+ ; 2,5), 166 (100), 149 (7), 148 (12), 124 (7), 116 (21), 56 (10).

$C_{13}H_{22}N_2O_2$ (238,33) Ber. C 65,51 H 9,30 N 11,75% Gef. C 65,44 H 9,31 N 11,82%

3.3. *N'-[(2-Oxo-cycloheptyliden)-methyl]-2-amino-N,N-dimethylisobutyramid (15)*. – UV.: λ_{max} 327 (4,22). – IR.: 3420 (NH), 1644, 1638, 1598 und 1552 (C=O, tert. Amid, vinyloges Amid). – NMR. (100 MHz): 10,00 (br. d, $J \approx 13$ Hz; NH); 6,51 (d, $J = 13$ Hz; =CH); 3,03 (s; $N(CH_3)_2$); 2,6–2,4 und 2,35–2,15 (2 m; je 2 H an C(3') und C(7')); 1,8–1,45 (m mit s bei 1,53 für $C(CH_3)_2$; je 2 H an C(4'), C(5') und C(6')). – MS.: 252 (M^+ , 5), 180 (100), 162 (6), 72 (5).

$C_{14}H_{24}N_2O_2$ (252,35) Ber. C 66,63 H 9,58 N 11,10% Gef. C 66,51 H 9,53 N 11,28%

3.4. *N'-[(1-Öxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methyl]-2-amino-N,N-dimethylisobutyramid (16)*. – UV.: λ_{max} 367 (4,27), 250 (3,83). – IR.: 3270 (NH), 1658, 1650, 1638 und 1550 (C=O, tert. Amid, vinyloges Amid), 1605, 1585 und 1525 (Aromat). – NMR. (60 MHz): 10,45 (br. d, $J \approx 13$ Hz; NH); 8,2–7,8 (m; 1 arom. H); 7,6–7,0 (m; 3 arom. H); 6,73 (d, $J = 13$ Hz; =CH); 3,03 (s; $N(CH_3)_2$); 2,9–2,4 (m; je 2 H an C(3) und C(4)); 1,56 (s; $C(CH_3)_2$). Neben diesen dem (Z)-Isomeren

zuzuordnenden Signalen (vgl. [12]) traten mit geringer Intensität die folgenden Signale des (*E*)-Isomeren auf: 7,80 (*d*, $J = 15$ Hz; =CH); 6,20 (*d*, $J = 15$ Hz; NH); 3,04 (*s*; N(CH₃)₂); 1,59 (*s*; C(CH₃)₂). MS.: 286 (*M*⁺, 3,5), 214 (100), 196 (8), 172 (5,5), 145 (5), 129 (5,5), 128 (6,5), 127 (4).

C₁₇H₂₂N₂O₂ (286,37) Ber. C 71,30 H 7,74 N 9,78% Gef. C 71,34 H 7,64 N 9,98%

3.5. *N'*-[(3-Cyclopentyliden-2-oxo-cyclopentyliden)-methyl]-2-amino-*N,N*-dimethylisobutyramid (17). - UV.: λ_{\max} 355 (4,42), 277 (3,81); λ_{\min} 302 (3,39). - IR.: 3200 (NH), 1685 (C=O), 1640, 1635 und 1565 (tert. Amid, vinyloges Amid). - NMR. (100 MHz): 9,73 (br. *d*, $J \approx 13$ Hz; NH; verschwindet beim Schütteln mit D₂O); 6,59 (*d*, $J = 13$ Hz; =CH; beim Schütteln mit D₂O \rightarrow *s*); 3,06 (*s*; N(CH₃)₂); 3,0-2,7 (*m*; 2 H); 2,52 (br. *s*; 4 H); 2,4-2,1 (*m*; 2 H); 1,85-1,6 (*m*; 4 H); 1,54 (*s*; C(CH₃)₂). Neben diesen dem (*Z*)-Isomeren zuzuordnenden Signalen (vgl. [12]) traten die folgenden Signale des (*E*)-Isomeren auf: 7,31 (*d*, $J = 15$ Hz; =CH); 5,39 (*d*, $J = 15$ Hz; NH); 1,58 (*s*; C(CH₃)₂). MS.: 290 (*M*⁺, 14), 218 (100).

C₁₇H₂₆N₂O₂ (290,40) Ber. C 70,31 H 9,02 N 9,64% Gef. C 70,49 H 9,19 N 9,78%

4. Additionsreaktionen von Sulfinsäuren mit 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2*H*-azirin (1). - 4.1. 2-(*p*-Toluolsulfamid)-*N,N*-dimethylisobutyramid (19). Zu 111 mg (0,99 mmol) Dimethylaminoazirin 1 in 4 ml Acetonitril wurde bei ca. -15° unter Rühren eine Lösung von 157 mg (1 mmol) *p*-Toluolsulfinsäure in 8 ml Acetonitril getropft. Nach 14stdg. Rühren bei RT. konnte kein 1 mehr nachgewiesen werden. Nach präp. DC. an Kieselgel (Benzol/Aceton 1:1) und 2maliger Umkristallisation erhielt man 68 mg (25%) 19, Smp. 138,0-138,5° (aus Äthanol). - UV.: λ_{\max} 236 (3,96). - IR.: 3210 (NH), 1625 (tert. Amid), 1490 (Aromat), 1187, 1064 und 990 (Sulfamid, vgl. [13]), 811 (2 benachb. arom. H). - NMR. (100 MHz, Aceton-d₆): 7,63 (*AA'*-Teil eines *AA'BB'*-Systems, $J(AB) \approx 6$ Hz; 2 arom. H); 7,34 (*BB'*-Teil eines *AA'BB'*-Systems, $J(AB) \approx 6$ Hz; 2 arom. H); 5,67 (br. *s*; NH); 3,11 (*s*; N(CH₃)₂); 2,40 (*s*; arom. CH₃); 1,67 und 1,59 (2 *s*; C(CH₃)₂). - MS.: 196 ((*M* - CON(CH₃)₂)⁺, 26), 139 (100), 129 (6,5), 91 (12), 72 (42), 58 (18).

C₁₃H₂₀N₂O₂S Ber. C 58,18 H 7,51 N 10,43 S 11,94%
(268,37) Gef. ,, 58,00 ,, 7,58 ,, 10,33 ,, 11,86%

4.2. 2-(Benzolsulfamid)-*N,N*-dimethylisobutyramid (18). 106 mg (0,95 mmol) 1 und 135 mg (0,95 mmol) Benzolsulfinsäure wurden in 8 ml Acetonitril gelöst und 2 Std. bei RT. gerührt. Danach konnte kein 1 mehr nachgewiesen werden. Nach präp. DC. an Kieselgel (Benzol/Aceton 1:1) und 2maliger Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 92 mg (38%) 18, Smp. 126,2-126,6°. - UV.: λ_{\max} 233 (3,66). - IR.: 3185 (NH), 1620 (tert. Amid), 1495 (Aromat), 1184, 1057 und 984 (Sulfamid, vgl. [13]), 760 (5 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz, Aceton-d₆): 7,85-7,3 (*m*; 5 arom. H); 5,70 (br. *s*; NH); 3,08 (*s*; N(CH₃)₂); 1,65 und 1,56 (2 *s*; C(CH₃)₂). - MS.: 182 ((*M* - CON(CH₃)₂)⁺, 43), 129 (6,5), 125 (100), 97 (9), 77 (12), 72 (34).

C₁₂H₁₈N₂O₂S Ber. C 56,66 H 7,13 N 11,01 S 12,60%
(254,35) Gef. ,, 56,50 ,, 6,96 ,, 10,72 ,, 12,39%

5. Umsetzungen von Sulfonsäuren mit 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2*H*-azirin (1). - 5.1. Mit *p*-Toluolsulfonsäure. 263 mg (2,35 mmol) Dimethylaminoazirin 1 wurden in 4 ml Acetonitril gelöst und bei -20° eine vorgekühlte Lösung von 443 mg (2,4 mmol) wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure in 8 ml Acetonitril zugegeben. Nach ca. 1 Std. konnte durch DC. kein 1 mehr nachgewiesen werden. Der ausgefallene Festkörper wurde abzentrifugiert und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: Smp. 284-285°. Ausbeute an 3,3,6,6-Tetramethyl-piperazin-2,5-bisdimethyliminium-di-(*p*-toluolsulfonat) (20, R = *p*-CH₃-C₆H₄) 35%. - IR.: 3420 (br., freies NH), 3220 (br., assoz. NH), 1637 (C=N), 1206, 1190, 1040 und 1013 (RSO₃[⊖]). - NMR. (100 MHz, (CD₃)₂SO): 8,02 (br. *s*, verschwindet bei Zugabe von D₂O; 2 NH); 7,48 (*AA'*-Teil eines *AA'BB'*-Systems, $J(AB) \approx 8$ Hz; 2 \times 2 arom. H); 7,10 (*BB'*-Teil eines *AA'BB'*-Systems, $J(AB) \approx 8$ Hz; 2 \times 2 arom. H); 3,24 (*s*; 2 \times N(CH₃)₂); 2,28 (*s*; 2 \times arom. CH₃); 1,83 (*s*; 2 \times C(CH₃)₂). - MS.: 224 (C₁₂H₂₄N₄; 16), 172 (C₇H₆O₃S; 21), 154 (C₉H₁₈N₂; 62), 139 (C₈H₁₅N₂; 54), 111 (C₇H₁₃N; 100), 98 (21), 97 (20), 96 (16), 91 (41).

C₂₆H₄₀N₄O₆S₂ Ber. C 55,44 H 6,97 N 9,85 S 11,27%
(568,73) Gef. ,, 55,43 ,, 7,26 ,, 10,05 ,, 11,58%

57 mg (0,1 mmol) **20** ($R = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) wurden in 20 ml 2*N* Natronlauge gelöst, die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphasen über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei 80–100°/10⁻² Torr destilliert. Man erhielt 18 mg (80%) 2,5-Bis-dimethylamino-3,3,6,6-tetramethyl-3,6-dihydropyrazin (**21**) als farbloses Öl, das bei 0° erstarrte. – IR. (CCl₄): 1629 (C=N), 1384 und 1361 (C(CH₃)₂), 1112 (C–N); weitere intensive Banden bei 1485, 1471, 1343 und 948. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 2,76 (s; 2 × N(CH₃)₂); 1,33 (s; 2 × C(CH₃)₂). – MS.: 224 (*M*⁺, 5), 194 (3), 154 (63), 139 (70), 111 (100), 98 (26), 97 (20), 96 (33).

5.2. Mit Methansulfonsäure. Umsetzung des Dimethylaminoazirins **1** mit Methansulfonsäure (Bedingungen wie unter 5.1 beschrieben) ergab in ca. 30% Ausbeute das Piperazin-bis-dimethyliminium-Salz **20** ($R = \text{CH}_3$). – IR. (KBr): 3420 (br., freies NH), 3220 (br., assoz. NH), 1638 (C=N), 1210, 1194, 1060 und 1055 (RSO₃[⊖]). – NMR. (60 MHz, CF₃COOD): 3,47 (br. s; 2 × N(CH₃)₂); 3,07 (s; 2 × CH₃SO₃[⊖]); 2,05 (s; 2 × C(CH₃)₂). – MS.: 224 (32), 154 (72), 139 (52), 111 (100), 96 (40).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$	Ber. C 40,38	H 7,70	N 13,46	S 15,33%
(416,54)	Gef. „ 40,20	„ 7,69	„ 13,73	„ 15,44%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet & L. Ghosez, *Tetrahedron* **30**, 3737 (1974).
- [2] E. W. Garbisch, jr., *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1696 (1963); **87**, 505 (1965); E. W. Garbisch, jr. & J. G. Russell, *Tetrahedron Letters* **1967**, 29; vgl. auch S. Forsén & M. Nilsson in *J. Zabicky's 'The Chemistry of the Carbonyl Group'*, Vol. 2, Interscience, London 1970, p. 157.
- [3] W. Treibs & A. Bhramaramba, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1867.
- [4] W. S. Johnson & W. S. Shelberg, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1745 (1945).
- [5] C. Ainsworth, *Organic Synthesis, Coll. Vol. 4*, p. 536.
- [6] V. Prelog, L. Ruzicka & O. Metzler, *Helv.* **30**, 1883 (1947); vgl. auch W. Treibs & H. J. Neupert, *Liebigs Ann. Chem.* **595**, 219 (1955).
- [7] L. Pauling, «Die Natur der chemischen Bindung», Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 449ff; vgl. auch W. Luck, *Naturwissenschaften* **52**, 25, 49 (1965); W. A. P. Luck, *ibid.* **54**, 601 (1967); P. Schuster, *Z. f. Chemie* **13**, 41 (1973).
- [8] L. Bardou, J. Elguero & R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 289; C. Ainsworth, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5242 (1957); vgl. auch O. Wallach & A. Steindorff, *Liebigs Ann. Chem.* **329**, 109 (1903).
- [9] M. Rens & L. Ghosez, *Tetrahedron Letters* **1970**, 3765.
- [10] I. Fleming & D. H. Williams, 'Spectroscopic Methods in Organic Chemistry', McGraw-Hill, London 1966, p. 23.
- [11] D. L. Ostercamp, *J. org. Chemistry* **35**, 1632 (1970).
- [12] T. Clerc & E. Pretsch, «Kernresonanzspektroskopie», Teil I, S. 54, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1973.
- [13] R. Studel, *Z. Naturforsch.* **25b**, 156 (1970); R. Keat, D. S. Ross & D. W. A. Sharp, *Spectrochim. Acta* **27A**, 2219 (1971).
- [14] G. Schwarzenbach & E. Felder, *Helv.* **27**, 1701 (1944).
- [15] R. R. Coats & D. T. Gibson, *J. chem. Soc.* **1940**, 442.
- [16] a) J. S. Meek & J. S. Fowler, *J. org. Chemistry* **33**, 3422 (1968); b) *ibidem*, *ibid.* **33**, 3418 (1968).
- [17] P. Messinger, *Arch. Pharm.* **307**, 348 (1974).
- [18] J. Bessière, *Analyt. chim. Acta* **52**, 55 (1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 124163 (1970)].
- [19] N. S. Narasimhan, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 1351 (1973).
- [20] H. J. Hediger, «Infrarotspektroskopie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1971, S. 130.