

45. Triaziridine

8. Mitteilung¹⁾

Zur Acylierung von Dialkyl-triaziridinen

von Hans Hilpert, Lienhard Hoesch²⁾ und André S. Dreiding*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

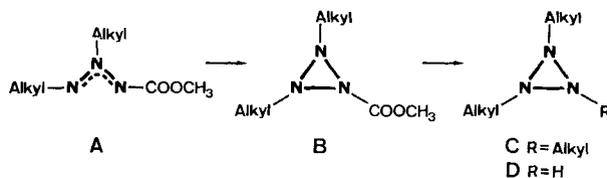
(19.1.87)

On the Acylation of Dialkyl-triaziridines

(2,3-*trans*)-Diisopropyl- (**1**) and (2,3-*cis*)-1,3-cyclopentylentriaziridine (**2**) were reacted with ClCOOCH_3 . In the case of **1**, with or without pyridine, an expected acylation at N(1) resulted in the methoxycarbonyl derivative **3**. In the case of **2**, the reaction in pyridine led to the γ - and α -dihydropyridyl derivatives **5** and **6**, respectively, where the acylpyridinium moiety had become attached by a ring C-atom to N(1); without pyridine, it afforded the *N*-cyclopentylcarbamates **13** and **14** by opening of the triaziridine ring and loss of N_2 . The mechanisms proposed for these reactions involve the initial attack of an electrophile at N(1) of **1** but at N(2) (or N(3)) of **2**. This difference is rationalized with steric factors, inasmuch as the hindrance to an attack at N(2) (or N(3)) is greater in **1** than in **2**, whereas this hindrance at N(1) is smaller in **1** than in **2**. The greater resistance to opening of the saturated N_3 -homocycle during acylation of the monocyclic triaziridine **1**, as compared to that of the tricyclic one **2**, is attributed to greater strain in the latter system.

1. Einleitung. – Vor kurzem [2] haben wir Transformationen der COOCH_3 -Gruppe von drei aus Aziminen **A** leicht zugänglichen [2] [3] Dialkyl-triaziridincarbonsäure-methylester **B** in andere Substituenten beschrieben [4] (*Schema 1*). Unter den so erhaltenen Triaziridinen **C** waren auch die Produkte **D** der COOCH_3 -Abspaltung. Um die Struktur dieser vorher noch unbekannt, nur an zwei N-Atomen substituierten Triaziridine **D** zu bestätigen und auch um das Verhalten des gesättigten N_3 -Homocyclus gegenüber Acylierung zu prüfen, haben wir zwei Vertreter von **D** mit ClCOOCH_3 behandelt, wobei die folgenden Resultate erzielt wurden.

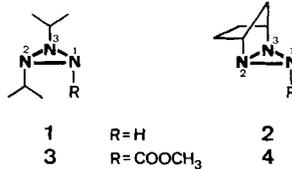
Schema 1



¹⁾ 7. Mitteilung: [1].

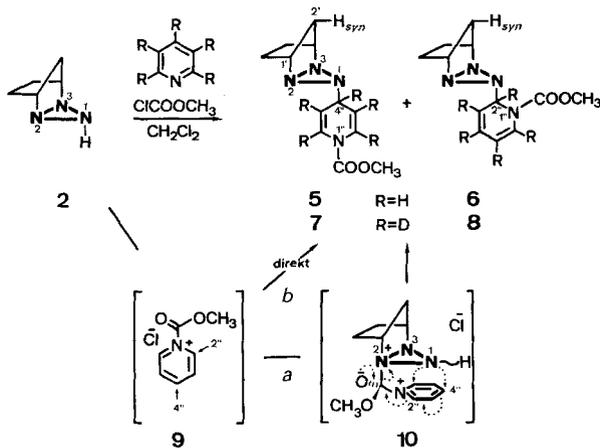
²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Zollikerstrasse 107, CH-8008 Zürich.

2. Versuche zur Methoxycarbonylierung der Dialkyl-triaziridine 1 und 2 ohne Ringöffnung. – Es wurden zwei unterschiedlich konfigurierte Dialkyl-triaziridine³⁾ eingesetzt, nämlich das (2,3-*trans*)-Diisopropyl- **1** und das (2,3-*cis*)-1,3-Cyclopropylen-Derivat **2** [4]. Behandlung von **1** mit ClCOOCH_3 mit oder ohne Pyridin führte nach 2 h bei RT. zur erwarteten Acylierung an N(1), wobei der schon früher bekannte [2] [3] Ester **3** entstand (85 bzw. 28%). Damit wird die in [4] angegebene Struktur des *trans*-Dialkyl-triaziridins **1** weiter belegt, und es ist auch gezeigt, dass der Triaziridin-Ring sich bei seiner Acylierung nicht öffnen muss.



Hingegen führte die Behandlung von **2** unter diesen zwei Bedingungen nicht zu dem entsprechenden Produkt **4**. Mit ClCOOCH_3 in Pyridin entstanden bereits nach 10 min bei -20° die Dihydropyridyl-Derivate **5**³⁾ (15%) und **6**³⁾ (61%), bzw. in (D_5)Pyridin die deuterierten Verbindungen **7** und **8** (s. *Schema 2*). Die Spektraleigenschaften von **5** und **6** sind mit denjenigen von 1,4-Dihydro-4,4-dimethylpyridin-1-carbonsäure-ethylester (**11**)

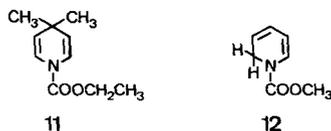
Schema 2



[5] bzw. 1,2-Dihydropyridin-1-carbonsäure-methylester (**12**) [6] vergleichbar. Die Konstitution von **5** folgt aus dem UV-Maximum bei 230 nm ($\epsilon = 21\,500$) (vgl. 232 nm ($\epsilon = 24\,000$) für **11**), aus den IR-Absorptionen bei 1725, 1690 und 1635 cm^{-1} (C=O und C=C; vgl. 1726, 1690 und 1636 für **11**) und aus der zweifachen Symmetrie (C_s), welche bei rascher Rotation um die Amid-Bindung⁴⁾ in den NMR-Spektren zum Ausdruck kommt.

³⁾ Die hier verwendete Atomnumerierung entspricht der in [4] verwendeten. Für systematische Numerierung, s. Namen im *Exper. Teil*. Für **5**–**8** stimmen diese beiden Numerierungen nicht überein. Damit unterscheiden sich gewisse Zuordnungen von NMR-Signalen hier von den entsprechenden im *Exper. Teil*.

⁴⁾ Die ^1H -NMR- von **5** und **6** wurden bei 55° , die ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **6** bei 30° und das ^{15}N -NMR-Spektrum von **5** bei 24° gemessen.



Man sieht nämlich nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Singulett bei 3,70 ppm für $\text{H-C}(1')/\text{H-C}(3')$, nur ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Dublett bei 60,7 ppm für $\text{C}(1')/\text{C}(3')$ und nur zwei $^{15}\text{N-NMR}$ -Signale, eines bei $-244,6$ ppm für $\text{N}(2)/\text{N}(3)$ und das andere bei $-252,0$ oder $-257,0$ ppm für $\text{N}(1)$ (eines dieser letzteren Signale stammt vom Dihydropyridin-Rest). Die $^{15}\text{N-NMR}$ - δ -Werte bestätigen den ungeöffneten Triaziridin-Ring in **5** (s. Fussnote 6 in [4]). Die Konstitution von **6** folgt aus dem UV-Maximum bei 286 nm ($\epsilon = 6200$) (vgl. 302 nm ($\epsilon = 3800$) für **12**), aus den IR-Absorptionen bei 1720, 1645 und 1575 cm^{-1} (C=O und C=C ; vgl. 1718, 1647 und 1585 für **12**) und aus der Asymmetrie des Moleküls, welche bei NMR-Messungen auch bei rascher Rotation um die Amid-Bindung⁴⁾ beobachtet wird: Zwar fallen die $^1\text{H-NMR}$ -Signale für $\text{H-C}(1')$ und $\text{H-C}(3')$ zusammen (3,63 ppm/br. s), nicht aber die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von $\text{C}(1')$ und $\text{C}(3')$ (60,8 und 60,7 ppm). Die Ähnlichkeit der übrigen NMR-Signale von **6** mit denen von **5** bestätigen auch für **6** den ungeöffneten Triaziridin-Ring. Bei langsamer Rotation um die Amid-Bindung⁵⁾ zeigen die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **5** und **6** eine Signal-Verdoppelung für gewisse H- und C-Atome am Dihydropyridin-Ring (s. *Exper. Teil*). Die zur Strukturaufklärung mit (D_5)Pyridin hergestellten deuterierten Substanzen **7** und **8** unterscheiden sich von **5** und **6** nur dadurch, dass sie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale für die fünf Dihydropyridin-Ringprotonen und im MS-Spektrum (chemische Ionisation) gewisse um 5 Masseneinheiten schwerere Peaks zeigen.

Für die Bildung von **5** und **6** sind zwei Wege möglich (s. *Schema 2*): Nach *Weg a* greift $\text{N}(2)$ von **2** die aktivierte C=O -Gruppe von **9** an, wonach sich **10** rasch unter Verknüpfung von $\text{N}(1)$ mit $\text{C}(2'')$ oder $\text{C}(4'')$ des Pyridinium-Rings und unter Spaltung der $(\text{N}(2)-\text{C})$ -Bindung in **5** und **6** umlagert. Das Proton an $\text{N}(1)$ in **10** dürfte wegen der positiven Ladung an $\text{N}(2)$ beweglich sein (Wellenlinie) und könnte vor oder nach der Umlagerung $\text{10} \rightarrow \text{5/6}$ abgespalten werden. Nach *Weg b* greift $\text{N}(1)$ von **2** $\text{C}(2'')$ oder $\text{C}(4'')$ des Pyridinium-Rings **9** an, wobei sich nach Deprotonierung von $\text{N}(1)$ **5** und **6** direkt bilden. Wir ziehen *Weg a* vor, da ein Angriff des Alkyl-substituierten $\text{N}(2)$ gegenüber einem solchen des H-substituierten $\text{N}(1)$ von **2** auch bei der Methoxycarbonylierung ohne Pyridin (s. *Kap. 3*) und bei der Methylierung mit dem *Meerwein*-Salz (s. [4]) bevorzugt ist. Der *Weg a* wird durch die raschere Bildung von **6** gegenüber **5** (4:1) bestätigt, denn nach *Weg a* verläuft die Verknüpfung von $\text{N}(1)$ mit $\text{C}(2'')$ über einen Fünfring-, diejenige an $\text{C}(4'')$ aber über einen (gespannteren) Sechsenring-Übergangszustand, während nach *Weg b* der Angriff an $\text{C}(4'')$ gegenüber dem sterisch gehinderteren $\text{C}(2'')$ bevorzugt sein sollte.

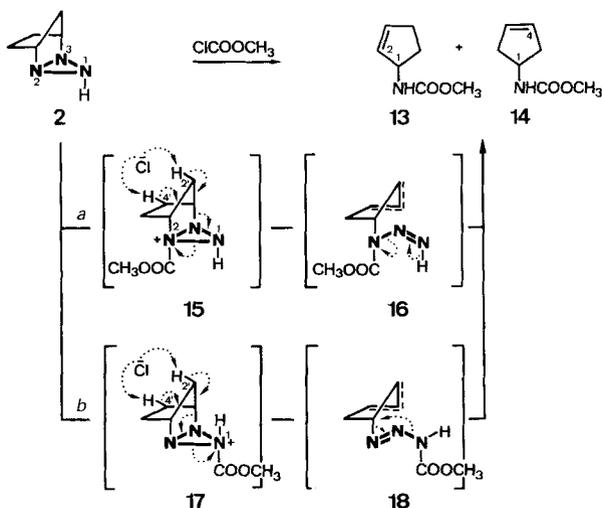
3. Versuche zur Methoxycarbonylierung des Dialkyl-triaziridins **2** mit Ringöffnung.

Bei der Behandlung von **2** mit ClCOOCH_3 ohne Pyridin fand eine tieferegreifende Veränderung statt: Unter Abspaltung von N_2 fielen die *N*-Cyclopentenyl-carbamate **13** (19%) und **14** (38%) an. Ihre Strukturen folgen aus den Massenspektren, aus den IR-Banden für NH bei 3445 und für C=O bei 1715 cm^{-1} , sowie aus den anisochronen bzw. isochronen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen für die zwei olefinischen H-Atome von **13** bzw. **14** (s. *Exper. Teil*).

⁵⁾ Gemessen bei -20° .

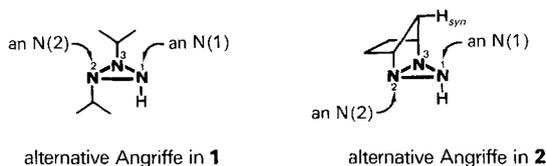
Für die Bildung von **13** und **14** sind zwei Wege möglich (s. *Schema 3*): Zunächst führt *Weg a* über das N(2)-acylierte Triaziridinium-Salz **15** zum Triazen **16**, *Weg b* aber über das N(1)-acylierte Triaziridinium-Salz **17** zum Triazen **18**. Die Deprotonierung unter Öffnung des N₃-Homocyclus bei den Übergängen **15**→**16** und **17**→**18** kann entweder an C(2') oder an C(4') stattfinden, was mit den gestrichelt gezeichneten Alternativlagen der Doppelbindung in **16** und **18** angedeutet ist. Durch N₂-Abspaltungen [7] würden dann

Schema 3



sowohl aus **16** als auch aus **18** die beiden Carbamate **13** und **14** gebildet. Wir schliessen *Weg b* aus, da eine Behandlung des Esters **4** mit konz. DCl/D₂O (welche auch zu (deutertem) **17** führen müsste) nach Verfolgung im ¹H-NMR-Spektrum keine Veränderung der Signale von **4** zeigte. Das Dialkyl-triaziridin **2** wird bei der hier behandelten Acylierung also an N(2) angegriffen (s. **15**), so wie es auch bei der Methylierung mit dem *Meerwein*-Salz festgestellt worden ist (s. [4]).

4. Überblick. – Unsere Resultate weisen auf zwei, durch stereochemische Aspekte bestimmte Reaktivitätsfaktoren des gesättigten N₃-Homocyclus hin: 1) Das gegenüber Elektrophilen reaktionsfähigste Zentrum in **1** ist N(1), in **2** jedoch N(2) oder N(3). Eine Erklärung dafür wäre, dass der Angriff an N(2) oder N(3) in **1** durch einen *cis*-gelegenen (*i*-Pr)-Rest behindert ist, in **2** jedoch nur durch ein *cis*-gelegenes H-Atom, während dem Angriff an N(1) in **1** ebenfalls nur ein (*cis*-*i*-Pr)-Rest, in **2** aber die *cis*-Dialkyl-Brücke mit



dem H_{syn} im Wege steht. Diese Überlegung setzt voraus, dass unter den verwendeten Acylierungsbedingungen eine Inversion an N(1) nicht, oder mindestens nicht rasch abläuft. 2) Im Falle von **2** wird der gesättigte N_3 -Homocyclus bei der Acylierung in Abwesenheit von Pyridin unter N_2 -Abspaltung zerstört, im Falle von **1** jedoch nicht. Als Erklärung wäre denkbar, dass die Spannung des Dreirings im tricyclischen System **2** grösser ist als diejenige im monocyclischen **1**.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. S. [4].

2. *Methoxycarbonylierung von 2-c,3-t-Diisopropyl-1-r(H),2,3-triaziridin* (= 1-r,2-t-Diisopropyl-1,2,3-c(H)-triaziridin **1**). 2.1. In Pyridin. Eine Lsg. von 26 mg (0,20 mmol) **1** und 0,2 ml Pyridin in 0,2 ml $CHCl_3$ wurde unter Rühren bei 0° mit 42 mg (0,44 mmol) $ClCOOCH_3$ versetzt und 2 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde vollständig eingengt und über Lobar-LC (Pentan/ Et_2O 9:1) gereinigt. Die 1. Fraktion enthielt 31,8 mg (85%) 1H -NMR-reinen 2,3-trans-Diisopropyltriaziridin-1-carbonsäure-methylester (**3**) als farbloses Öl, nach 1H -NMR und IR identisch mit **3** aus [2].

2.2. Ohne Pyridin. Behandlung von **1** wie in *Exper. 2.1* aber ohne Pyridin ergab 10,6 mg (28%) 1H -NMR-reines **3** als farbloses Öl (nach 1H -NMR identisch mit **3** [2]).

3. *Versuch zur Methoxycarbonylierung von 2-t,3-t-(1,3-Cyclopentylen)-1-r(H),2,3-triaziridin* (= 2,3,4-Triazatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan; **2**). 3.1. In Pyridin. Eine Lsg. von 22,3 mg (0,2 mmol) **2** in 0,2 ml Pyridin und 1,0 ml CH_2Cl_2 wurde unter Rühren bei -20° mit 84 mg (0,88 mmol) $ClCOOCH_3$ versetzt und 10 min bei -20° gerührt. Die kalte Suspension wurde sofort mit 50 ml Et_2O über 5 g SiO_2 (Si 60, 63–200 μm) filtriert, das Filtrat eingengt und 30 min bei RT./0,01 Torr getrocknet. Der Rückstand wurde mit Lobar-LC (Pentan/ Et_2O 4:1) aufgetrennt und die zurückbleibenden Öle der eingengten zwei Fraktionen durch Kratzen verfestigt. Die 1. Fraktion enthielt 7,4 mg (15%) 4-[2-t,3-t-(1,3-Cyclopentylen)triaziridin-1-r-yl]-1,4-dihydropyridin-1-carbonsäure-methylester (**5**) als farbloses, mikrokristallines Pulver. Schmp. 87–87,5°. UV (EtOH): 230 (21 500). IR ($CHCl_3$): 2990m, 2955w, 2865w, 1725s (C=O), 1690s, 1635w, 1445s, 1420w, 1385m, 1340s, 1325s, 1310m, 1300m, 1130m, 970m. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3^6$, 55°): 6,97 (br. d, $J = 8$, H-C(2), H-C(6)); 5,02 (dd, $J = 8$, 4, H-C(3), H-C(5)); 3,81 (s, CH_3O); 3,70 (br. s, H-C(1''), H-C(3'')); 3,22 (tt, $J = 4$, 1, H-C(4)); 1,74 (dt, $J = 10,5$, 2,5, H_{syn} -C(2'')); 1,64–1,34 (m, 2 H-C(4''), 2 H-C(5'')); 0,62 (d, $J = 10,5$, H_{anti} -C(2'')). 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3^6$, -20°): 7,09, 6,96 (je br. d, $J = je$ 8,5, H-C(2), H-C(6)); 5,08, 5,00 (je ddd, $J = je$ 8,5, 4, 2,5, H-C(3), H-C(5)); 3,84 (s, CH_3O); 3,77 (br. s, H-C(1''), H-C(3'')); 3,19 (tt, $J = 4$, 1, H-C(4)); 1,73 (dt, $J = 10,5$, 2,5, H_{syn} -C(2'')); 1,66–1,38 (m, 2 H-C(4''), 2 H-C(5'')); 0,68 (d, $J = 10,5$, H_{anti} -C(2'')). ^{13}C -NMR (25,1 MHz, $CDCl_3^6$, 30°): 151,8 (s, C=O); 124,8 (d, C(2), C(6)); 104,4 (d, C(3), C(5)); 60,7, 58,4 (je d, Intensität ca. 2:1, C(1''), C(3'') bzw. C(4)); 53,5 (q, CH_3O); 26,0, 24,2 (je t, Intensität ca. 2:1, C(4''), C(5'') bzw. C(2'')). ^{13}C -NMR (PND und DEPT, 50 MHz, $CDCl_3^6$, -20°): 151,7 (C=O); 124,9, 124,6 (C(2), C(6)); 104,4, 103,9 (C(3), C(5)); 60,7, 58,5 (Intensität ca. 2:1, C(1''), C(3'') bzw. C(4)); 53,7 (CH_3O); 26,0, 24,2 (Intensität ca. 2:1, C(4''), C(5'') bzw. C(2'')). ^{15}N -NMR (40 MHz, $CDCl_3^6$, +Cr(acac)₃, 24°): -244,6, -252,0, -257,0 (Intensität ca. 1,5:1:1, N(2''), N(3'') bzw. N(1''), N(1)). CI-MS: 249 (1, $M^{+} + 1$), 138 (100, $C_7H_8NO_2$), 94 (32), 80 (38). Anal. ber. für $C_{12}H_{16}N_4O_2$ (248,29): C 58,05, H 6,50, N 22,57; gef.: C 58,31, H 6,70, N 22,73.

Die 2. Fraktion enthielt 30,3 mg (61%) 2-[2-t,3-t-(1,3-Cyclopentylen)triaziridin-1-r-yl]-1,2-dihydropyridin-1-carbonsäure-methylester (**6**) als farbloses, mikrokristallines Pulver, Schmp. 80–82°. UV (EtOH): 286 (6200). IR ($CHCl_3$): 2985m, 2950w, 2860w, 1720s (br.; C=O), 1645w, 1575w, 1440s, 1390m, 1335s, 1320s, 1295m, 1275s, 1120m, 1030w, 990m. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3^6$, 55°): 6,94 (dd, $J = 8$, 1, H-C(6)); 6,16 (dd, $J = 9,5$, 6, H-C(4)); 5,63 (ddt, $J = 9,5$, 6, 1, H-C(3)); 5,39 (ddd, $J = 8$, 6, 1, H-C(5)); 4,96 (d, $J = 6$, H-C(2)); 3,83 (s, CH_3O); 3,63 (br. s, H-C(1''), H-C(3'')); 1,63 (dt, $J = 10,5$, 2,5, H_{syn} -C(2'')); 1,58–1,30 (m, 2 H-C(4''), 2 H-C(5'')); 0,54 (d, $J = 10,5$, H_{anti} -C(2'')). 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3^6$, -20°): 7,03, 6,91 (je br. d, $J = je$ 8,

⁶) Das Lsgm. wurde vorgängig über basisches Al_2O_3 filtriert.

Verhältnis 45:55, H–C(6)); 6,23 (*dd*, $J = 9,5, 6$, H–C(4)); 5,76–5,58 (*m*, H–C(3)); 5,58–5,38 (*m*, H–C(5)); 4,85, 4,81 (je *d*, $J = 6$, Verhältnis 55:45, H–C(2)); 3,87 (*s*, CH₃O); 3,70 (br. *s*, H–C(1''), H–C(3'')); 1,70–1,30 (*m*, H_{syn}–C(2''), 2 H–C(4''), 2 H–C(5'')); 0,60 (*d*, $J = 10,5$, H_{anti}–C(2'')). ¹³C-NMR (PND und DEPT, 50 MHz, CDCl₃⁶, 30°): Die (C=O)-Absorption ist nicht sichtbar, da sie bei 30° vermutlich nahe am Koaleszenz-Punkt liegt und daher breit ist. 125,7, 125,0 (C(4), C(6)); 116,2, 105,3 (C(3), C(5)); 70,3 (C(2)); 60,8, 60,7 (C(1''), C(3'')); 53,3 (CH₃O); 25,8, 23,7 (Intensität ca. 2:1, C(4''), C(5'') bzw. C(2'')). ¹³C-NMR (PND und DEPT, 50 MHz, CDCl₃⁶, –20°): 154,9, 153,9 (C=O); 125,8, 125,2, 125,1, 124,8 (C(4), C(6)); 116,2, 115,7, 105,4 (Intensität ca. 1:1:2, C(3), C(5)); 70,5, 70,0 (C(2)); 60,6, 60,5 (C(1''), C(3'')); 53,5 (CH₃O); 25,7, 23,7 (Intensität ca. 2:1, C(4''), C(5'') bzw. C(2'')). CI-MS: 249 (1, M⁺ + 1), 138 (100, C₇H₈NO₂), 94 (26), 80 (30). Anal. ber. für C₁₂H₁₆N₄O₂ (248,29): C 58,05, H 6,50, N 22,57; gef.: C 58,28, H 6,44, N 22,69.

3.2. In (D₃)Pyridin. Behandlung von **2** genau wie in *Exper. 3.1* (gleiche Mengen), aber in (D₃)Pyridin ergab in gleichen Ausbeuten 4-[2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentylen)-1-*r*-yl]-1,4-dihydro[2,3,4,5,6-²H₅]pyridin-1-carbonsäure-methylester (**7**), Schmp. 84–86°, und 2-[2-*t*,3-*t*-(1,3-Cyclopentylen)-1-*r*-yl]-1,2-dihydro[2,3,4,5,6-²H₅]pyridin-1-carbonsäure-methylester (**8**), Schmp. 83–84°, beide als farblose, mikrokristalline Pulver.

7: UV (EtOH): 230 (21 000). IR (CHCl₃): 2990*m*, 2955*w*, 2865*w*, 1725*s* (C=O), 1705*m* (sh), 1650*m*, 1600*w*, 1445*s*, 1360*s*, 1325*s*, 1100*m*, 1035*m*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, 33°): 3,82 (*s*, CH₃O); 3,70 (br. *s*, H–C(1''), H–C(3'')); 1,90–1,34 (*m*, H_{syn}–C(2''), 2 H–C(4''), 2 H–C(5'')); 0,63 (*d*, $J = 10,5$, H_{anti}–C(2'')). CI-MS: 254 (1, M⁺ + 1), 143 (100, C₇H₃D₃NO₂), 99 (30), 85 (37).

8: UV (EtOH): 286 (6300). IR (CHCl₃): 2985*m*, 2950*w*, 2860*w*, 1720*s* (br.; C=O), 1605*w*, 1555*w*, 1440*s*, 1340*s* (br.), 1095*m*, 1030*m*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, 33°): 3,84 (*s*, CH₃O); 3,64 (br. *s*, H–C(1''), H–C(3'')); 1,80–1,30 (*m*, H_{syn}–C(2''), 2 H–C(4''), 2 H–C(5'')); 0,56 (*d*, $J = 10,5$, H_{anti}–C(2'')). CI-MS: 254 (1, M⁺ + 1), 143 (100, C₇H₃D₃NO₂), 99 (30), 85 (36).

3.3. Ohne Pyridin. Eine Lsg. von 44,6 mg (0,40 mmol) **2** in 2 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0° mit 168 mg (1,76 mmol) ClCOOCH₃ versetzt und 30 min bei RT. gerührt (Gas-Entwicklung). Die Lsg. wurde eingeeengt, der Rückstand mit *Lobar-LC* (Pentan/Et₂O 2:3) gereinigt und mit präp. HPLC (*Zorbax Sil*, Si 60, 7 µm, 21,2 × 250 mm, Hexan/Et₂O 2:1, 20 ml/min) in zwei Fraktionen aufgetrennt: Die 1. Fraktion ergab nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 82°/11 Torr 10,9 mg (19%) (*Cyclopent-2-enyl*)carbaminsäure-methylester (**13**) als farbloses Öl. UV (EtOH): 202 (1600). IR (CHCl₃): 3445*m* (NH), 3060*w*, 3005*w*, 2955*w*, 2860*w*, 1715*s* (C=O), 1505*s*, 1455*m*, 1360*m*, 1335*w*, 1300*w*, 1105*w*, 1055*m*. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 23°): 5,97–5,87, 5,73–5,63 (je *m*, H–C(2), H–C(3)); 4,74, 4,63 (je br. *s*, NH, H–C(1)); 3,65 (br. *s*, CH₃O); 2,55–2,15, 1,57–1,43 (je *m*, 3 H, 1 H, 2 H–C(4), 2 H–C(5)). MS (70 eV): 141 (22, M⁺), 140 (23), 126 (87, M⁺ – CH₃), 109 (27), 108 (39), 82 (97), 81 (26), 80 (38), 76 (46), 68 (12), 67 (100), 66 (89), 65 (45), 59 (30), 55 (26), 54 (29), 53 (26), 52 (11), 51 (11), 43 (22), 42 (17), 41 (48), 40 (28), 39 (71). Anal. ber. für C₇H₁₁NO₂ (141,17): C 59,55, H 7,85, N 9,92; gef.: C 59,82, H 7,81, N 10,12.

Die 2. Fraktion ergab nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 85°/11 Torr 21,2 mg (38%) (*Cyclopent-3-enyl*)carbaminsäure-methylester (**14**) als farbloses Öl. UV (EtOH): 201 (740). IR (CHCl₃): 3445*m* (NH), 3060*w*, 3005*w*, 2955*w*, 2910*w*, 2850*w*, 1715*s* (C=O), 1510*s*, 1455*m*, 1365*m*, 1350*m*, 1285*w*, 1120*w*, 1105*w*, 1055*m*. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 23°): 5,72 (br. *s*, H–C(3), H–C(4)); 4,86, 4,33 (je br. *s*, NH, H–C(1)); 3,66 (br. *s*, CH₃O); 2,73 (*dd*, $J = 15, 8$, H–C(2), H–C(5) beide *trans* zu H–C(1)); 2,18 (*dd*, $J = 15, 4$, H–C(2), H–C(5) beide *cis* zu H–C(1)). MS (70 eV): 141 (5, M⁺), 126 (9, M⁺ – CH₃), 109 (20), 108 (9), 82 (44), 81 (36), 80 (35), 76 (100), 67 (40), 66 (74), 65 (16), 59 (19), 55 (14), 54 (28), 53 (17), 42 (13), 41 (23), 40 (13), 39 (40). Anal. ber. für C₇H₁₁NO₂ (141,17): C 59,55, H 7,85, N 9,92; gef.: C 59,79, H 7,70, N 10,17.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 381.
- [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2682.
- [3] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1691.
- [4] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 2087.
- [5] K. Hesse, S. Hünig, H. Wenner, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2079.
- [6] F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1321.
- [7] D. Y. Curtin, J. D. Druliner, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1552; H. Hilpert, N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, in Vorbereitung.