

Über die Synthese von substituierten 2-Aminopyrrolinen, 2. Mitt.¹

Von

W. Klötzer

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 17. März 1970)

Geminal dimethylsubstituierte N-Acylaziridine reagieren in Abhängigkeit von der Natur des Acylrestes mit Diphenylacetonitril (als Anion): N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin führt unter anormaler Dreiringöffnung am geminal substituierten (C)-Atom und Umlagerung des Carbäthoxyrestes unter Fünfringschluß zum N-2-Carbäthoxylamino-3,3-diphenyl-4,4-dimethyl-1-pyrrolin (**1**) als Hauptprodukt.

N-Tosyl-2,2-dimethylaziridin hingegen reagiert unter normaler 3-Ringöffnung am weniger substituierten (C)-Atom und Verbleib des Tosylrestes am ursprünglichen (N)-Atom zum N-1-Tosyl-2-imino-3,3-diphenyl-5,5-dimethylpyrrolidin (**10**).

N-Carbäthoxy-2-methylaziridin zeigt einen gemischten Reaktionsverlauf.

Die Entacylierung der N-Carbäthoxy- und N-Tosylderivate führt zu den subst. 2-Amino-pyrrolinen **3**, **9** und **11**.

Synthesis of Substituted 2-Amino-pyrrolines, II

Geminal dimethyl substituted N-acylaziridines react with diphenylacetone dinitrile (as anion), the course of the reaction depending on the nature of the acyl group. N-carbethoxy-2,2-dimethylaziridine undergoes abnormal aziridine ring opening at the gem.-substituted C atom and migration of the carbethoxy group accompanied by 5-membered ring closure to yield as major product N-2-carbethoxylamino-3,3-diphenyl-4,4-dimethylpyrrolidine-1 (**1**).

In contrast, N-tosyl-2,2-dimethylaziridine undergoes normal ring opening at the less substituted C-atom with retention of the tosyl group on the original N-atom to form N-1-tosyl-2-imino-3,3-diphenyl-5,5-dimethylpyrrolidine (**10**).

Deacylation of the N-carbethoxy- and N-tosyl derivatives yields the substituted 2-aminopyrrolines **3**, **9**, and **11**.

¹ 1. Mitt.: W. Klötzer, R. Franzmair und H. Bretschneider, Mh. Chem. **101**, 1263 (1970).

1. Reaktionen mit N-Carbäthoxyaziridinen

Wie kürzlich von *Stamm*² beschrieben, liefert die Umsetzung von Diphenylacetonitril-Natrium mit N-Carbäthoxyaziridin das dort als N-1-Carbäthoxy-2-imino-3,3-diphenyl-pyrrolidin bezeichnete Zwischenprodukt; anschließende Hydrolyse führte zum 3,3-Diphenyl-2-amino-1-pyrrolin.

Wir erweiterten diese Reaktion auf unsymmetrische N-Carbäthoxyaziridine, nämlich N-Carbäthoxy-2-methylaziridin und N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin.

Das N-Carbäthoxy-2-methylaziridin lieferte ein nicht näher untersuchtes Gemisch von N-Carbäthoxyverbindungen, das durch alkalische Hydrolyse in ein Gemisch aus 5-Methyl-3,3-diphenyl-2-amino-1-pyrrolin¹ und 4-Methyl-3,3-diphenyl-2-amino-1-pyrrolin¹ (Vers. 1) überging.

Das N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin (Vers. 2) ergab bei der gleichen Umsetzung als Hauptprodukt das 4,4-Dimethyl-3,3-diphenyl-2-carbäthoxyamino-1-pyrrolin (**1**) neben dem über sein Nitrat isolierbaren 2-(N-2-Hydroxy-2-methylpropyl)-carbamoyl-4,4-dimethyl-3,3-diphenyl-1-pyrrolin (**2**) (Vers. 3; vgl. Schema 1).

Beide Verbindungen ließen sich durch alkalische Hydrolyse in das auch nach einem anderen Verfahren in eindeutiger Weise erhaltene 4,4-Dimethyl-3,3-diphenyl-2-amino-1-pyrrolin¹ (**3**) überführen (Vers. 4, 5). Im Falle der Hydrolyse von **2** konnte darüber hinaus auch noch 2-Hydroxy-2-methylpropylamin³ über sein Benzoylderivat⁴ nachgewiesen werden (Vers. 5).

Bemerkenswert an diesem mit N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin erhaltenen Ergebnis ist zunächst, daß als primär isolierbares Reaktionsprodukt nicht das zu erwartende N-1-Carbäthoxyderivat (**4**), sondern das isomere N-2-Carbäthoxyderivat (**1**) erhalten wurde (vgl. Schema 1). Das N-1-Carbäthoxyderivat (**4**) erhielt man durch Carbäthoxylierung des 2-Aminopyrrolins **3** (Vers. 6).

Desgleichen lieferte die Tosylierung von **3** das N-1-Tosylderivat (**5**) (Vers. 7). Das N-1-Carbäthoxy-2-iminopyrrolidin (**4**) wurde zum N-1-Carbäthoxy-N-2-Tosylderivat (**6**) tosyliert, aus dem bei alkalischer Hydrolyse das zu **5** isomere N-2-Tosylderivat **7** entstand (Vers. 8).

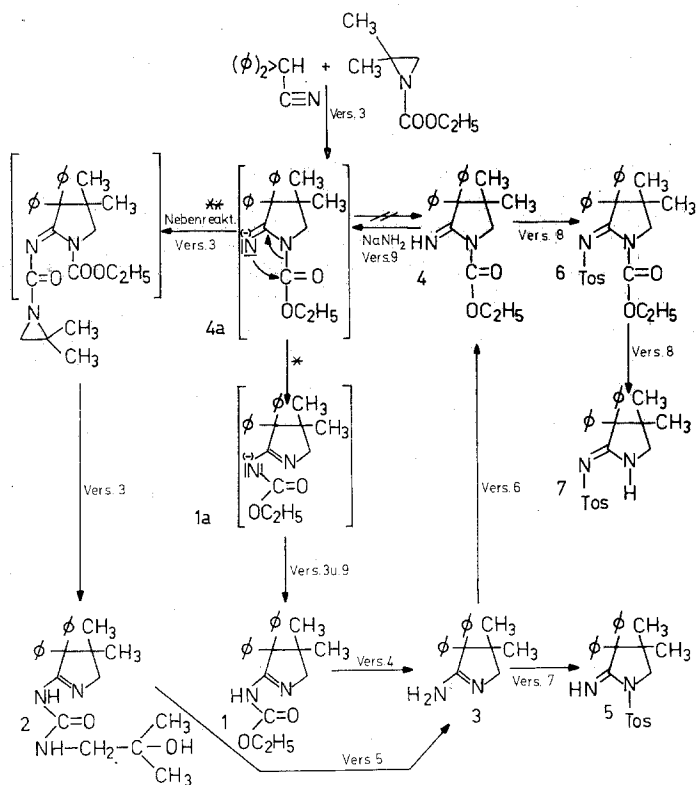
Die N-1-Carbäthoxyverbindung **4** ließ sich durch Behandlung mit NaNH_2 bei 20° in das N-2-Carbäthoxyderivat (**1**) verwandeln (Vers. 9). Damit ist auch die Entstehung der N-2-Carbäthoxyverbindung (**1**) bei ihrer Synthese aus Diphenylacetonitril im stark basischen anhydrischen Medium erklärt (vgl. Vers. 3).

² H. Stamm, Angew. Chem. **77**, 546 (1965).

³ F. Karrer und H. F. Meerwein, Helv. chim. Acta **18**, 1128 (1935).

⁴ A. Michael und G. H. Carlson, J. Org. Chem. **5**, 7 (1940).

Schema 1



* auch intermolekular möglich

** auch von 1a aus möglich

Für die Annahme von Azeniat-Ionen (1 a, 4 a) für diese Umlagerung spricht auch die Bildung des Harnstoffderivates 2, welches offenbar durch konkurrierende Acylierung mit dem im Ansatz vorhandenen N-Carbäthoxyaziridin, nachfolgende Hydrolyse und Öffnung des Dreirings bei der Aufarbeitung entstand (Schema 1).

Die N-2-Acylstruktur von 1 und 2 ergibt sich aus den UV-Spektren, welche das Absorptionsmaximum der N-2-Acylverbindungen bei 240—289 m μ zeigen, das den N-1-Acylderivaten fehlt.

Auch die als N-1-Carbäthoxy-2-imino-3,3-diphenylpyrrolidin beschriebenen Verbindung² ist offenbar das Carbäthoxyisomere (UV: λ_{max} 244 m μ , $\epsilon = 12,7 \cdot 10^3$ (EtOH)).

Der zweite bemerkenswerte Befund an dieser Reaktion ist, daß die 4,4-Dimethylstruktur der Reaktionsprodukte 1 bzw. 3 die Öffnung des

Aziridinringes im basischen Milieu am geminal dimethylsubstituierten C-Atom beweist.

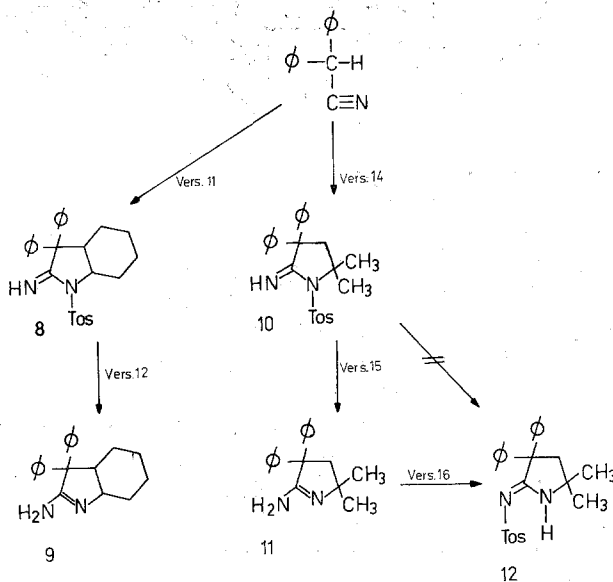
2. Reaktionen mit N-Tosylaziridinen

Die Reaktion von Diphenylacetonitril-Natrium mit N-p-Tosylcyclohexenimin ergab das N-1-Tosylderivat (8) (Vers. 11), welches zum 2-Amino-3,3-diphenyl-4,5-tetramethylen-1-pyrrolin (9) detosyliert wurde (Vers. 12; vgl. Schema 2).

Das N-p-Tosyl-2,2-dimethyl-aziridin (Vers. 13) führte bei der analogen Reaktion zu N-1-Tosyl-3,3-diphenyl-5,5-dimethyl-2-imino-pyrrolidin (10) (Vers. 14) und weiter zu 11 (Vers. 15):

Das N-Tosyl-2,2-dimethyl-aziridin zeigte somit im Vergleich zur entsprechenden N-Carbäthoxyverbindung ein in zweifacher Hinsicht anderes Verhalten. Während das N-Tosyl-2,2-dimethylaziridin unter erwarteter Ringöffnung am weniger substituierten C-Atom und ohne Umlagerung des N-Tosylrestes reagiert, setzt sich das entsprechende N-Carbäthoxyaziridin unter Ringöffnung am stärker substituierten C-Atom und Wanderung des N-Carbäthoxyrestes mit Diphenylacetonitrilanion um.

Schema 2



Die zum N-2-Tosylderivat (12) führende Tosylierung des 2-Amino-5,5-dimethyl-3,3-diphenyl-1-pyrrolins (11) (Vers. 16) steht im Wider-

spruch zum Befund, daß der erste Angriff von Acylierungsmitteln in 3 am N-1-Stickstoff zu 4 und 5 erfolgt; sie kann aber mit sterischer Hinderung am N-1 der Verbindung 11 erklärt werden. Eine Umlagerung des N-1-Tosylrestes in 10 an den N-2 zu 12, wie sie beim Carbäthoxyrest (vgl. Vers. 9) möglich ist, tritt unter vergleichbaren Bedingungen nicht ein.

Die Zuweisung der Strukturen der N-Tosylverbindungen erfolgte auf Grund der IR-Spektren, welche für die N-1-Tosylverbindungen 5, 8 und 10 übereinstimmend ein λ C=N von 6,05 μ bis 6,08 μ und für λ SO₂ 7,45 μ und 8,52 μ ergaben. Die N-2-Tosylverbindungen 6, 7 und 12 zeigten übereinstimmende λ R—SO₂—N=C bei 6,25 μ .

Zusammenfassung

Aziridinringöffnungen am geminal substituierten tertiären C-Atom von N-Acyl-2,2-dimethyl-aziridinen wurden bisher beobachtet:

a) Im sauren Milieu unter Isomerisierung zu 5,5-Dimethyloxazolin^{5, 6}.

b) Ohne Katalyse unter pyrolytischen Bedingungen mit Isomerisierung zu Methallylamiden⁷.

c) In der vorliegenden Arbeit durch Einwirkung von Diphenylacetonitrilanion auf N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin unter Bildung von 4,4-Dimethyl-3,3-diphenyl-2-carbäthoxyamino-1-pyrrolin (1).

Die Aziridinringöffnung am weniger substituierten C-Atom von N-Acyl-2,2-dimethyl-aziridinen erfolgte:

d) durch Einwirkung eines nucleophilen Anions auf p-Nitrobenzoyl-2,2-dimethylaziridin unter Bildung von 4,4-Dimethyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolin⁵,

e) in der vorliegenden Arbeit durch Einwirkung von Diphenylacetonitrilanion auf N-Tosyl-2,2-dimethylaziridin unter Bildung von N-1-Tosyl-5,5-dimethyl-3,3-diphenyl-2-iminopyrrolidin (10).

Experimenteller Teil

Versuch 1

Zu einer Suspension von 8,4 g gepulv. NaNH₂ in 80 ml Toluol werden unter Rühren 39 g Diphenylacetonitril in 160 ml Toluol gegeben und der

⁵ H. W. Heine, M. E. Fetter und E. M. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2202 (1959); H. W. Heine, W. G. Kenyon und E. M. Johnson, l. c. **83**, 2570 (1961).

⁶ Vgl. auch Reaktionen mit N-Acyl-2-methyl-aziridinen: T. Nishiguchi, H. Tochio, A. Nabeya und Y. Iwakura, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5841 (1969).

⁷ P. E. Fanta, R. J. Smat, K. F. Piecz und L. Clemens, J. Org. Chem. **31**, 3113 (1966); P. E. Fanta und M. K. Kathan, J. Heterocycl. Chem. **1**, 293 (1964).

Ansatz $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90° (Bad), dann 30 Min. am sied. Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf 10° werden 23 g N-Carbäthoxy-2-methylaziridin zuge-
tropft. Nach 2täg. Stehen bei 20° wird 4 Stdn. am sied. Wasserbad erhitzt, abgekühlt, mit Salzsäure (40 ml konz. HCl + 120 ml Eis/ H_2O) vorsichtig unter Kühlung versetzt und 2 Stdn. bei 20° gerührt.

Nach Abtrennen der wäßr. Phase wird nochmals mit 50 ml 2*n*-HCl nachgeschüttelt und die vereinigten wäßr. Extrakte mit Wasser auf 600 ml verdünnt. Die trübe Lösung wird 3mal mit Äther extrahiert und dann alkalisiert. Die mit Äther isolierte Basenfällung (21,3 g Carbäthoxyderivate) wird mit 210 ml 10proz. alkohol. KOH 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen K_2CO_3 filtriert, eingedampft, in verd. HCl gelöst und nach der Filtration alkalisiert; man erhält so 16,5 g Basengemisch, Schmp. $130-150^\circ$.

Das Basengemisch wird in 50 ml Alkohol (heiß) gelöst, mit 30 ml heißem Wasser versetzt und 14 Stdn. bei Zimmertemp. belassen; 5,0 g (Schmp. $148-153^\circ$) 5-Methyl-3,3-diphenyl-2-amino-1-pyrrolin (1)¹.

Die Mutterlauge wird um etwa 20% eingengt, wobei 1,5 g Zwischenfraktion, Schmp. $130-150^\circ$, kristallisieren.

Das Filtrat davon wird schwach essigsauer gemacht und mit verd. HNO_3 versetzt. Nach Stehen über Nacht isoliert man 4,5 g rohes Nitrat, welches aus 80 ml Wasser umgelöst wird.

Das aus dem gereinigten Nitrat hergestellte freie 3,3-Diphenyl-4-methyl-2-aminopyrrol-1-in (1,5 g) schmilzt bei 174° (aus Benzol/*P* $\bar{A}$) und ist identisch mit dem in der 1. Mitt.¹ beschriebenen.

Versuch 2

7,1 g 2,2-Dimethylaziridin werden in 30 ml Äther gelöst und mit einer Lösung von 14 g K_2CO_3 in 30 ml Wasser versetzt. In das heftig gerührte Gemisch wird bei $0-5^\circ$ 10,8 g Chlorameisensäureäthylester eingetropft. Nach 1 Stde. wird die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und fraktioniert. Man erhält so 12,5 g N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin, Sdp.₁₂ $55-57^\circ$, $n_D^{20} = 1,4245$.

NMR (CCl_4) $\delta = 1,90$ (S) CH_2 (2 H); $\delta = 1,25$ (S) gem. $(CH_3)_2$ (6 H).

In $CCl_4/CDCl_3$ bis $-80^\circ C$ unverändert.

$C_7H_{13}NO_2$. Ber. C 58,72, H 9,15, N 9,78.

Gef. C 58,21, H 9,05, N 9,86.

Versuch 3

Aus 69,5 g Diphenylacetonitril und 14,6 g $NaNH_2$ in 400 ml Toluol wird, wie in Vers. 1 angegeben, eine Lösung von Diphenylacetonitril-Natrium bereitet. Zur abgekühlten Lösung werden 47,5 g N-Carbäthoxy-2,2-dimethylaziridin unter Rühren zugetropft, der Ansatz 72 Stdn. bei 20° belassen und abschließend 30 Min. auf 45° erwärmt. Dann werden unter heftigem Rühren und Kühlen mit Eis 350 ml 3*n*-HCl (0°) zugetropft. Nach dem Abtrennen der wäßr. Phase wird nochmals mit 2*n*-HCl extrahiert, die vereinigten sauren Phasen durch Ausschütteln mit Äther gereinigt und dann alkalisiert. Der entstandene, mit öligen Anteilen durchsetzte Niederschlag wird filtriert und mit Äther gewaschen, wobei die öligen Anteile (A) ins Filtrat gehen.

Man erhält so als Rückstand 44,6 g 3,3-Diphenyl-4,4-dimethyl-2-carbäthoxylamino-1-pyrrolin (1), Schmp. $158-159^\circ$, der beim Umkristallisieren

aus 80proz. MeOH unverändert bleibt; IR: $\lambda_{\text{NH}} = 3,05 \mu$, $\lambda_{\text{C=O}} 6,1 \mu$, $\lambda_{\text{C=N}} 6,24 \mu$ (KBr); UV: $\lambda_{\text{max}} 247 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 13,9 \cdot 10^3$ (EtOH).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 74,97, H 7,19, N 8,33.

Gef. C 75,16, H 7,35, N 8,20.

Die Ätherlösung der öligen Anteile A hinterläßt 19,3 g eines zähen Öles, welches in einem Gemisch von 7 ml konz. HNO_3 + 180 ml Wasser unter Zusatz von 15 ml Alkohol heiß gelöst wird. Das nach 14 Stdn. isolierte Kristallinat wird aus Alkohol/Äther umgefällt, wobei man 7,0 g eines *Nitrates*, Schmp. $172\text{--}175^\circ$, erhält. Die daraus hergestellte freie *Base* 2, 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-carbamoyl]-4,4-dimethyl-3,3-diphenyl-1-pyrrolin, schmilzt bei $125\text{--}128^\circ$ (aus Benzol/*PÄ*).

UV: $\lambda_{\text{max}} 253 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 11,9 \cdot 10^3$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 72,79, H 7,70, N 11,07.

Gef. C 72,80, H 7,75, N 11,25.

Versuch 4

20 g 4,4-Dimethyl-3,3-diphenyl-2-carbäthoxylamino-1-pyrrolin (**1**) werden mit 200 ml 10proz. alkohol. KOH 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration vom ausgeschiedenen K_2CO_3 wird abgedampft, der Trockenrest in *n*-HCl gelöst, filtriert und mit NaOH wieder alkalisiert, und das 3,3-Diphenyl-4,4-dimethyl-2-amino-1-pyrrolin aus 100 ml 50proz. Alkohol umkristallisiert: 14,2 g **3**, Schmp. $170\text{--}171^\circ$. Es ist identisch mit der in der 1. Mitt.¹ durch Reduktion von 3,3-Diphenyl-4,4-dimethyl-2-aminopyrrolin-5-on erhaltenen Verbindung.

Versuch 5

3,0 g des Harnstoffderivates **2** werden mit 30 ml 10proz. alkohol. KOH 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die dem Vers. 4 analoge Aufarbeitung ergibt 1,8 g 3,3-Diphenyl-4,4-dimethyl-2-amino-1-pyrrolin **3**, Schmp. 170 bis 171° (IR und DC sind identisch mit jenem von **3** aus Vers. 4).

Das alkalische Filtrat wird zuerst bei 0° , dann 8 Stdn. bei 20° mit einer Lösung von 1,2 g Benzoylchlorid in 30 ml Äther turbinert. Die Ätherlösung hinterläßt 600 mg N-Benzoylderivat des 2-Hydroxy-2-methyl-propylamins³, Schmp. 106° , welches mit der beschriebenen Verbindung⁴ identifiziert wurde.

Versuch 6

1,32 g **3** in 30 ml CHCl_3 werden mit 7 ml 10proz. K_2CO_3 -Lösung versetzt. Zur turbinierten Mischung werden bei 10° 0,55 ml Chlorameisensäureäthylester in 3 ml CHCl_3 zugetropft und 3 Stdn. bei 20° gerührt. Der Chloroformdampfrest wird mit *PÄ* versetzt, wobei 1,1 g N-1-Carbäthoxy-4,4-dimethyl-3,3-diphenyl-2-iminopyrrolidin **4** kristallisieren, Schmp. 85 bis 86° (aus 50proz. Alkohol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 74,97, H 7,19, N 8,33, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 13,39.

Gef. C 74,97, H 7,30, N 8,38, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 13,47.

4 ist in verd. HCl löslich. Im UV-Spektrum ist im Gegensatz zum Isomeren **1** (Vers. 3) keine Absorption über $210 \text{ m}\mu$ zu beobachten.

Versuch 7

Wie in Vers. 6 wird mit p-Toluolsulfochlorid das N-1-Tosyl-derivat **5** von **3** erhalten. Schmp. 160—163° (aus Alkohol).

IR: λ C=N 6,05 μ , λ —SO₂—N 7,48 μ , 8,55 μ (KBr).

C₂₅H₂₆N₂O₂S. Ber. S 7,66, Gef. S 7,80.

Versuch 8

672 mg N-1-Carbäthoxyverbindung **4** werden mit 5 ml absol. Pyridin und 600 mg p-Toluolsulfochlorid 5 Tage bei 20° gehalten. Nach dem Abziehen des Pyridins im Vak. wird der Rückstand in Äther gelöst, mit 0,5 n-HCl 2mal extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die Ätherlösung hinterläßt 700 mg N-2-Tosyl-N-1-carbäthoxy-4,4-dimethyl-3,3-diphenyl-2-iminopyrrolidin (**6**), Schmp. 136° (aus Alkohol). IR λ max C=O 5,75 μ , λ C=N 6,22 μ (KBr).

C₂₈H₃₀N₂O₄S. Ber. S 6,53. Gef. S 6,56.

150 mg **6** werden mit 1 ml 2n-NaOH und 8 ml Alkohol 35 Min. am Wasserbad erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man 100 mg N-2-Tosyl-4,4-dimethyl-3,3-diphenyl-2-iminopyrrolidin (**7**), Schmp. 208 bis 210° (aus Alkohol).

IR: λ C=N 6,25 μ , λ SO₂—N 7,83 μ , 8,70 μ (KBr).

C₂₅H₂₆N₂O₂S. Ber. S 7,66. Gef. S 7,64.

Versuch 9

336 mg N-1-Carbäthoxyverbindung **4** werden in 3 ml Toluol gelöst und mit 0,04 g NaNH₂ (in der Toluollösung zerrieben) versetzt. Der Ansatz wird unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Stdn. gerührt, darauf mit verd. HCl versetzt (Harzabscheidung) und die Schichten getrennt. Die filtrierte wäßrige saure Phase wird mit Na₂CO₃ alkalisiert, wobei sich 150 mg **1** abscheiden. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man das N-2-Carbäthoxy-4,4-dimethyl-3,3-diphenyl-2-amino-1-pyrrolin (**1**) rein, Schmp. 157—159°. Die Verbindung ist identisch mit **1** aus Vers. 3.

Versuch 10

8 g Cyclohexenimin⁸ in 40 ml Äther werden mit 90 ml 2n-NaOH unterschichtet und unter Turbinieren mit einer Lösung von 17 g p-Toluolsulfochlorid in 150 ml Äther langsam versetzt. Nach mindestens 20stdg. Rühren bei 20° wird die Ätherschicht aufgearbeitet. Man erhält so 17 g N-p-Tosylcyclohexenimin, Schmp. 61—62° (aus PÄ).

C₁₃H₁₇NO₂S. Ber. N 5,57, S 12,76. Gef. N 5,42, S 12,71.

Versuch 11

19,3 g Diphenylacetonitril, in 200 ml Toluol gelöst, werden zu 4,0 g gepulv. NaNH₂ in 30 ml Toluol unter Rühren gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Darauf wird bei

⁸ O. E. Paris und P. E. Fanta, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3009 (1953).

0° eine Lösung von 12,5 g N-Tosylcyclohexenimin in 250 ml Toluol innerhalb 20 Min. (Rühren) zugegeben. Nach 14stdg. Stehen bei 20° wird 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten 2mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Toluolschicht wird getrocknet und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Äther versetzt, wobei 14,5 g 1-Tosyl-2-imino-3,3-diphenyl-4,5-tetramethylenpyrrolidin (8) auskristallisieren. Das Rohprodukt wird mit 200 ml *n*-NaOH und 20 ml Alkohol 30 Min. am siedenden Wasserbad digeriert und ist nach Umlösen aus Benzol/Äther analysenrein; Schmp. 207°.

IR: λ C=N 6,03 μ , λ SO₂—N < 7,4 μ , 8,55 μ (KBr).

C₂₇H₂₈N₂O₂S. Ber. N 6,30, S 7,23. Gef. N 6,25, S 7,08.

Versuch 12

10 g rohes 8 werden mit 90 ml 11proz. HCl in Eisessig im Autoklaven mit Glaseinsatz 7 Stdn. auf 150—160° (Ölbadtemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand mit einer Mischung aus 50 ml *n*-HCl und 50 ml Alkohol 1 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Alkohols im Vak. wird mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Tierkohle geschüttelt und filtriert. Die klare Lösung wird bei 60° alkalisiert und die sofort kristallisierende Base filtriert. Nach dem Waschen mit Wasser und 20 ml Äther erhält man 3,0 g 2-Amino-3,3-diphenyl-4,5-tetramethylen-1-pyrrolin (9), aus 80proz. Alkohol: Schmp. 195—198° (2,5 g). IR λ C=N 6,05 μ , λ NH 2,95 μ (KBr).

C₂₀H₂₂N₂. Ber. C 82,72, H 7,64, N 9,65.
Gef. C 82,79, H 7,42, N 9,64.

Versuch 13

14,2 g 2,2-Dimethylaziridin in 100 ml Äther werden mit einer Lösung von 28 g K₂CO₃ in 80 ml Wasser unterschichtet und unter Turbinieren mit 38 g *p*-Toluolsulfochlorid in 200 ml Äther langsam versetzt. Nach 20 Stdn. Rühren wird die Ätherschicht aufgearbeitet. Man erhält 38 g N-Tosyl-2,2-dimethylaziridin, Schmp. 97—99° (aus *P*Ä). NMR (CCl₄) δ = 2,29 (S) CH₂ (2 H); δ = 1,50 (S) gem. (CH₃)₂ (6 H).

In CCl₄/CDCl₃ tritt bei —80° (beginnend bei —70°) Aufspaltung des Methyl- und Methylen-signales ein.

C₁₁H₁₅NO₂S. Ber. S 14,24. Gef. S 14,34.

Versuch 14

Wie in Vers. 11 wird aus 19,3 g Diphenylacetonitril und 4,0 g NaNH₂ die Na-Verbindung des Diphenylacetonitrils bereitet und mit 12,0 g N-Tosyl-2,2-dimethylaziridin (aus Vers. 13) umgesetzt. Die mit Wasser gewaschene Toluollösung wird im Vak. abgezogen und der Rückstand mit 150 ml Äther digeriert. Man erhält so 15,7 g N-1-Tosyl-5,5-dimethyl-3,3-diphenyl-2-iminopyrrolidin (10), Schmp. (aus Alkohol) 175—178°.

IR: λ C=N 6,08 μ (KBr).

C₂₅H₂₆N₂O₂S. Ber. C 71,74, H 6,25, N 6,69, S 7,66.
Gef. C 71,43, H 6,29, N 6,59, S 7,62.

Versuch 15

5,0 g **10** werden mit 45 ml 11proz. HCl in Eisessig 7 Stdn. im Glasautoklaven auf 160° (Bad) erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Kohle geschüttelt, filtriert und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Methanol gelöst, die Lösung mit 2*n*-NaOH alkalisiert und mit Wasser auf 300 ml verdünnt. Man erhält so 2,6 g 5,5-Dimethyl-3,3-diphenyl-2-amino-1-pyrrolin (**11**), Schmp. 193—195° (aus Alkohol). IR: λ C=N 6,03 μ , λ NH 2,91 μ (KBr).

C₁₈H₂₀N₂. Ber. C 81,78, H 7,63, N 10,60.
Gef. C 81,78, H 7,74, N 10,64.

NMR (DMSO-d₆)
 $\delta = 7,26$ (S) 2 C₆H₅ (10 H),

 $\delta = 2,57$ (S) —CH₂— (2 H),

 $\delta = 1,02$ (S) C $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (6 H)

gegenüber der isomeren 4,4-Dimethylverbindung **3** (vgl. 1. Mitt.¹) ist das Signal für die geminalen CH₃-Gruppen erwartungsgemäß nach niederem Feld, jenes für die CH₂-Gruppe nach höherem Feld verschoben.

Versuch 16

530 mg **11** in 15 ml CHCl₃ und 4 ml 10proz. wäbr. K₂CO₃-Lösung werden unter Turbinieren mit 0,45 g p-Toluolsulfochlorid versetzt und der Ansatz 5 Stdn. weitergerührt. Die wie üblich behandelte CHCl₃-Lösung hinterläßt 0,75 g N-2-Tosylimino-5,5-dimethyl-3,3-diphenyl-pyrrolidin (**12**), Schmp. 168—170° (aus Alkohol). IR: λ $\diagup$ C=N—SO₂— 6,25 μ (KBr).

C₂₅H₂₆N₂O₂S. Ber. C 71,74, H 6,26, N 6,69, S 7,66.
Gef. C 71,54, H 6,28, N 6,54, S 7,59.

Die Verbindung ist nicht identisch mit **10** aus Vers. 14.