

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

## Photochlorinations by Means of *tert*-Butyl Hypochlorite: Photochlorinations of Isomeric Dichlorotoluenes\*

The light-catalyzed, free-radical chlorination of toluene as well as *meta*- and *para*-chlorotoluenes by means of *tert*-butyl hypochlorite, yielding the corresponding benzyl chlorides was first reported by C. WALLING and B. B. JACKNOW in 1960.<sup>1,2</sup> Since the chlorinations are carried out under non-acidic conditions and room temperature by the visible-light irradiation of one molar equivalent of *tert*-butyl hypochlorite dissolved in three molar equivalents of the chlorotoluene to be chlorinated, the *tert*-butyl hypochlorite method represents a rapid and convenient synthesis of chlorobenzyl chlorides. The relative ease of chlorination is in accord with what one would expect on the basis of Hammett's equation:<sup>3</sup> *meta*-chlorotoluene has a much lower relative reactivity than does *para*-chlorotoluene.

Since several dichlorobenzyl chlorides were needed for work on another problem, the great attractiveness and simplicity of this reaction led us to investigate its application to the six isomeric dichlorotoluenes, with the expectation that at least some of the isomeric dichlorobenzyl chlorides would become easily accessible by this synthetic route. By application of reasoning referred to above, we expected predominantly *ortho-para* dichlorinated toluenes to give better yields than the *meta*-chlorinated isomers.

The experimental results showed our supposition to be correct. Good yields of the appropriate benzyl chloride were obtained in cases where the parent toluene bore no chlorine *meta* to the methyl group, as with 2,4- and with 2,6-dichlorotoluene, and in the case where the inhibiting influence of the *meta*-chlorine was counterbalanced by a *para*-chloro substituent, as in the case of 3,4-dichlorotoluene. The presence of one *meta*- and one *ortho*-chloro substituent in the parent toluene as in the case of 2,3- and 2,5-dichlorotoluene, gave only traces of the desired benzyl chloride, as shown by gas chromatographic<sup>4</sup> and infrared spectral analysis. The presence of two *meta*-chlorine substituents, as in the case of 3,5-dichlorotolu-

ene, caused the reaction to fail completely; in eight separate attempts, neither analytic method employed showed even traces of 3,5-dichlorobenzyl chloride. The greater selectivity of *tert*-butyl hypochlorite as a free-radical chlorinating agent, as compared to chlorine-atom and sulfur chloride chlorinations, was demonstrated by the fact that 2,3-, 2,5- and 3,5-dichlorotoluenes, in contrast to the results obtained by *tert*-butyl hypochlorite photochlorinations, gave good yields of the corresponding benzyl chlorides by way of the benzoyl peroxide catalyzed sulfur chloride chlorination of M. S. KHARASCH and H. C. BROWN<sup>5</sup>.

As expected, all six dichlorobenzyl chlorides obtained were mucous-membrane irritants. The fact that their degree of irritancy, as noted in every-day manipulative operations in the laboratory, seemed to parallel their ease of preparation via *tert*-butyl hypochlorite is worth mentioning; 3,5-dichlorobenzyl chloride is a relatively pleasant-smelling liquid which exhibits its irritant property only after a considerable induction period.

### Experimental

The chlorinations, usually on a one-tenth molar scale, were performed as described by C. WALLING and B. B. JACKNOW<sup>1</sup>. Three molar equivalents of the dichlorotoluene were used in order to minimize the formation of dichlorobenzal chlorides. The *tert*-butyl hypochlorite was dissolved in the dichlorotoluene, the solution was placed in a single-necked round-bottomed flask provided with a ground-glass joint; the flask was then equipped with a reflux condenser. Nitrogen, introduced through a capillary tube placed in the barrel of the

Table I. Physical Constants of Dichlorotoluenes and Dichlorobenzyl Chlorides

Dichlorotoluene b.p.	P	Dichlorobenzyl Chloride	
		b.p.	P
2,3-	90–91°	17 torr	2,3- 125.5–126.5° 17 torr
2,4-	43–45°	4	2,4- 77.5–78° 4
2,5-	46–48°	4	2,5- 78–79° 4
2,6-	43–44°	4.5	2,6- 78–79° 4.5
3,4-	54–55°	5.5	3,4- 91–92.5° 5.5
3,5-	44–45°	4	3,5- 130–131° 16.5

\* Submitted to the editor on March 10, 1965.

<sup>1</sup> C. WALLING and B. B. JACKNOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6108.

<sup>2</sup> C. WALLING and B. B. JACKNOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6113.

<sup>3</sup> L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., 1940.

<sup>4</sup> A. C. PRONAY, *J. Chromatogr.* 1965, in press.

<sup>5</sup> M. S. KHARASCH and H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 2142.

condenser, was bubbled through the solution for 15 min before irradiation. Irradiation was accomplished by means of a focussed, tubular General Electric lightbulb, strength 40 watts, purchased from Edmund Scientific Co., Barrington (N.J.); which was placed at a distance of 15 cm from the reaction-flask. Decolorization of the reaction mixture, indicating completed reaction, was achieved in less than one-half hour in the case of 2,4- and 2,6-dichlorotoluenes, and about twice as long in the case of 3,4-dichlorotoluene. The solutions of the less active isomers never became colorless; rather than decolorizing, after 24 hours of irradiation, with constant nitrogen percolation, they tended to become darker, presumably due to secondary reactions of the *tert*-butyl hypochlorite and its decomposition products.

The reaction mixtures were separated by vacuum distillation without any preliminary workup. Distillation was effected through a vacuum-jacketed 12 cm micro-Vigreux column. The physical constants of the parent toluenes and the resulting benzyl chlorides are given in Table I. The identity of the benzyl chlorides was confirmed by means of gas chromatography<sup>4</sup> and infrared spectroscopy. The relevant relative gas chromatographic retention times are shown in Table II; the salient infrared absorption frequencies are shown in Table III. In case of the less active isomers, the gas chromatographic and infrared data obtained from the pot residue after completed distillation were compared with like data obtained from 2,3-, 2,5- and 3,5-dichlorobenzyl chloride which had been prepared by the method of M.S.KHARASCH.

The remaining isomers have been described previously<sup>4</sup>. The 3,4-system is included here to permit comparison with previous work. Each retention time represents an average of six determinations.

Table II. Retention Times of Substituted Toluenes and Benzyl Chlorides

150 cm × 3 mm column, 17% QF - 1 on Chromosorb W, 27 ml He/min, column 175°, detector 298°

2,3-Dichlorotoluene	1.00 min
2,3-Dichlorobenzyl Chloride	2.31
2,5-Dichlorotoluene	0.84
2,5-Dichlorobenzyl Chloride	1.89
3,4-Dichlorotoluene	1.00
3,4-Dichlorobenzyl Chloride	2.50
3,5-Dichlorotoluene	0.85
3,5-Dichlorobenzyl Chloride	1.82

Table III. Prominent Absorption Peaks in the Infrared Spectra of Some Dichlorotoluenes and Their Corresponding Benzyl Chlorides

2,3-Dichloro-		2,5-Dichloro-		3,5-Dichloro-	
Toluene	Benzyl Chloride	Toluene	Benzyl Chloride	Toluene	Benzyl Chloride
1582 cm <sup>-1</sup>	1449 cm <sup>-1</sup>	1464 cm <sup>-1</sup>	1464 cm <sup>-1</sup>	1585 cm <sup>-1</sup>	1585 cm <sup>-1</sup>
1449	1425	1383	1389	1563	1565
1408	1273	1096	1096	1433	1426
1376	1122	1085	1053	1115	1269
1185	1104	1052	816	1100	1214
1156	1052	873	739	899	1115
1101	789	809		845	1099
1058	774			796	858
861	743			668	801
770	729				719
739	685				670
702					

The infrared spectra were obtained on Beckman IR-5 infrared spectrophotometer. The spectra taken of 2,4- and 3,4-dichlorotoluene as well as the spectrum of 3,4-dichlorobenzyl chloride were found to agree with the spectra of these compounds available in the literature.<sup>6</sup> Agreement was within 6–8 cm<sup>-1</sup>, or better. The spectra of 3,5-dichlorotoluene and of 3,5-dichlorobenzyl chloride have been published previously.<sup>7</sup>

**2,3-Dichlorotoluene.** The pot residue remaining after completed distillation of the photochlorinated reaction-mixture showed only two peaks not assignable to 2,3-dichlorotoluene; a small peak at 1273 cm<sup>-1</sup>, and a shoulder on the 770 cm<sup>-1</sup> peak of 2,3-dichlorotoluene, coming at 729 cm<sup>-1</sup>. The gas chromatogram, under conditions cited in Table II, showed a weak peak at 2.3 min. The irritancy of the residue was noted by a simple olfactory test; 2,3-dichlorotoluene does not possess an irritant odor.

**2,5-Dichlorotoluene.** In contrast to 2,3-dichlorotoluene the pot residue remaining after the distillation of the photochlorination of 2,5-dichlorotoluene gave an infrared spectrum essentially identical with that of 2,5-dichlorobenzyl chloride. Only one peak in this spectrum, coming at 873 cm<sup>-1</sup>, could be assigned to 2,5-dichlorotoluene. Even though the photochlorination of 2,5-dichlorotoluene by means of *tert*-butyl hypochlorite did not give useful amounts of 2,5-dichlorobenzyl chloride, the infrared evidence, which was supported by the gas chromatographic data, indicated that the yield of 2,5-dichlorobenzyl chloride was slightly better than the yield of the 2,3-isomer.

### Discussion and Summary

The reaction of *tert*-butyl hypochlorite with three of the six isomeric dichlorotoluenes represents a facile synthesis of the respective dichlorobenzyl chlorides. Preliminary data indicate that the following activity series prevails: 2,4-, 2,6-, 3,4-, 2,5- and 2,3-dichlorotoluenes react with *tert*-butyl hypochlorite in descending order, and 3,5-dichlorotoluene does not react at all. The reactions, which take place under non-acidic conditions, are being investigated from a quantitative point of view; the data will be the subject of a future communication.

The fact that an aromatic methyl group with two chloro substituents *ortho-para* or *ortho-ortho* to it may be readily chlorinated by this method, whereas one with two chloro substituents *meta-meta* with respect to it is not subject to chlorination at all should not be without significance in organic synthesis.

### Acknowledgment

One of us (A. C. P.) thanks Dr. D. E. H. FREAR, Pennsylvania State University, under whose aegis the inquiry into this problem first developed, for his constant encouragement.

A. C. PRONAY\*, Z. LUTHEY\*\*, E. ANDERSON\*\*  
and S. BAKER\*\*

Texas Woman's University, Department of Chemistry,  
Denton (Texas 76204, U.S.A.)

\* To whom inquiries should be addressed.

\*\* Participants, Summer Science Training Program, sponsored by the National Science Foundation, 1964.

<sup>6</sup> Sadtler Standard Spectra, Spectra # 628, 627, 630 resp., Sadtler Research Laboratories, 1517 Vine St., Philadelphia 2 (Pa., U.S.A.).

<sup>7</sup> A. C. PRONAY, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1963.

## Addition von Maleinimiden an Azine

## Vorläufige Mitteilung\*

## Summary

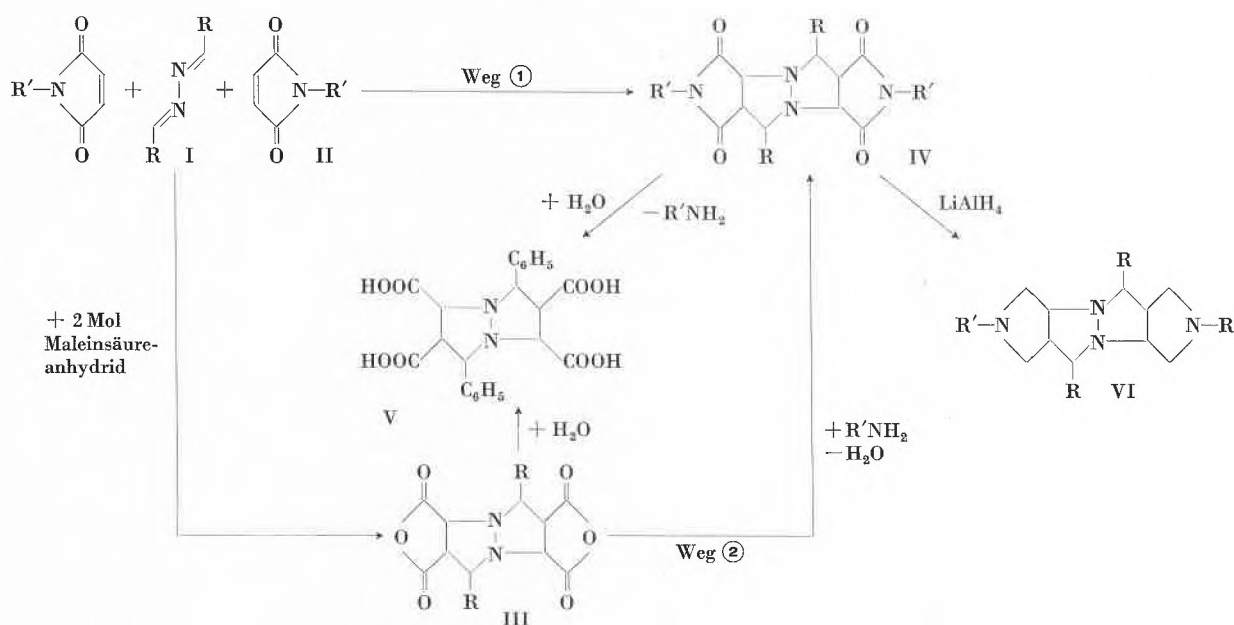
Aromatic aldzines add 2 moles of N-Alkylated maleinimides in the same manner as they add maleic anhydride in 1,3,2,4-position (criss-cross addition). The configuration of the 3 stereo-isomeres is discussed which are formed by addition of N-n-butylmaleinimide to benzaldazine with a yield of at least 65%. Only 3% of an 1:1-addition product could be isolated.

The addition of N-alkylated maleinimides to cycloaliphatic aldzines occurs, at least in certain instances, with displacement of hydrogen as a Michael-addition. With cycloaliphatic ketazines this type of addition prevails or happens exclusively.

A third type, described only recently, is the addition of one mol of a  $\beta$ -lactone to one mol of a benzaldazine in 1,3-position, with loss of  $\text{CO}_2$ , forming 1-benzyl-3-phenyl-2-pyrazolines.<sup>1</sup>

Die Anlagerung von 2 Molen Maleinsäureanhydrid an 1 Mol eines Benzaldazins (I) führt zur Bildung von substituierten Perhydro-pyrazolino[1,2-a]pyrazolen<sup>2,3</sup> (III). Diese Reaktion steht als 1,3-2,4- («criss-cross»)-bis-Addition sowohl zur 1,4-Dien-Addition (Diels-Alder-Reaktion) als auch zur 1,3-dipolaren-Addition in mechanistischer Beziehung<sup>4</sup>. Durch Addition N-substituierter Maleinimide (II) an substituierte Benzaldazine erhielten wir in analoger Weise in 2,5,9,12-Stellung substituierte 1,5,8,12-Tetraaza-4,6,11,13-tetraoxo-tetracyclo-[0,6,6,0,3<sup>7</sup>, 0<sup>10,14</sup>]decane (IV)<sup>5</sup>. Die angenommene Struktur gründet sich vor allem auf die Analogie zu den Addukten (III) aus Maleinsäureanhydrid und wurde in einigen Fällen

Reaktionsschema 1



- Weg ① a)  $\text{R} = \text{XC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{X} = \text{H}, p\text{-CH}_3\text{O}, p\text{-Cl}, o\text{-Cl}, o, p\text{-Cl}_2, o\text{-NO}_2, p\text{-(CH}_3)_2\text{N}, p\text{-CH}_3\text{COO}$   
 $\text{R}' = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Hex}, \text{Cyclohexyl}, 3\text{-Methoxypropyl}, \text{-CH}_2\text{COOEt}; \text{Phenyl}, \text{Benzyl}$   
 b)  $\text{R} = \alpha\text{- und } \gamma\text{-Pyridyl}, \text{Furfyl}; \text{R}' = \text{Pr}, \text{Bu}$

- Weg ②  $\text{R} = \text{Phenyl}, p\text{-Cl-phenyl}$   
 $\text{R}' = \text{OH}, \text{Hexyl}, \text{Cyclohexyl}, \text{Benzyl}, (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$

\* Teilweise und zusammen mit der bereits veröffentlichten Kurzen Mitteilung «Darstellung von substituierten 2-Pyrazolinen durch Addition von  $\beta$ -Lactonen an Azine»<sup>1</sup> unter dem Titel «Addition von Dienophilen an Azine» vorgetragen auf der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Zürich am 8. Oktober 1964.

<sup>1</sup> L. ZIRNGEL und T. WAGNER-JAUREGG, *Chimia* 18 (1964) 394.

<sup>2</sup> T. WAGNER-JAUREGG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 63 (1930) 3219.

<sup>3</sup> M. HÄRING und T. WAGNER-JAUREGG, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 853.

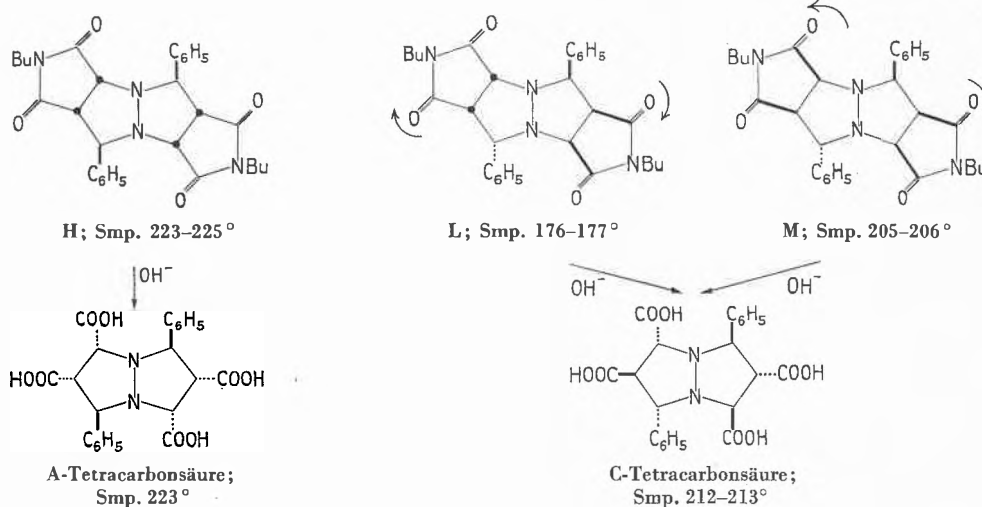
<sup>4</sup> R. HUISGEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742.

<sup>5</sup> Schweizer Patentanmeldung Nr. 4623 der Siegfried AG vom 11. April 1963.

durch unabhängige Synthese (Weg 2 des Reaktionsschemas 1) über diese Addukte III, die IR- sowie die NMR-Spektren<sup>6</sup> bestätigt.

Die Reaktionen führten wir vorwiegend durch mehrstündiges Erhitzen in Xylol durch. Die Ausbeuten waren sehr unterschiedlich; unter 9 von 27 untersuchten Paaren Azin/Maleinimid lagen sie zwischen 30 und 70% der Theorie, sonst niedriger. In einigen Fällen konnten die Endprodukte erst nach Säulenchromatographie des rohen Reaktionsgemisches vom nicht umgesetzten Azin abgetrennt werden. Meist faßten wir zwei Isomere, eines davon etwa zwischen 150 und 190°, das andere, gewöhnlich in kleinerer Ausbeute entstehende, über 220° schmelzend. Auch die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Benzaldazin liefert zwei Stereoisomere, doch überwiegt in diesem Fall die hochschmelzende Form<sup>7</sup>.

Bei der Addition von Benzaldazin (I, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) an N-Butylmaleinimid im siedenden Xylol oder im Schmelzfluß bei 200° erhielten wir mit einer Gesamtbeute von mindestens 65% drei Isomere 1:2-Additionsprodukte mit



den Schmelzpunkten 176–177°, 205–206° und 223–225°, unkor., von denen das höchstschmelzende nur in geringer Menge auftritt. Außerdem konnten etwa 3% eines 1:1-Additionsproduktes vom Smp. 141–142° isoliert werden; nach Dr. S. W. TAM scheint das NMR-Spektrum in diesem Fall für Addition in 1,2-Stellung, unter Bildung eines Azetidinringes, zu sprechen.

Das niedrig- und das mittelschmelzende der 1:2-Imide geben bei der Verseifung über die Diamid-dicarbonsäure die gleiche Tetracarbonsäure (C). Sie schmilzt bei 212 bis 213°, demnach zwischen der von KOVACS *et al.*<sup>7</sup> aus

den beiden isomeren Benzaldazin-Maleinsäureanhydrid-Additionsprodukten durch Verseifung erhaltenen A- und B-Tetracarbonsäuren (Smp. 223° und 205°). Gegen eine Identität einer dieser beiden Säuren mit unserer Tetracarbonsäure C spricht außer dem Schmelzpunkt die Tatsache, daß es uns nicht gelang, die C-Säure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu anhydrieren.

STILLE und ANYOS<sup>8</sup> teilten kürzlich mit, daß es möglich ist, durch alkalische Verseifung das oben erwähnte höchstschmelzende Imid (IV: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R'=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) in die von KOVACS *et al.*<sup>7</sup> früher aus dem hochschmelzenden Anhydrid III (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhaltene A-Tetracarbonsäure (V) überzuführen. Damit ist eine weitere Verknüpfung der Imid- mit der Anhydrid-Reihe gegeben (siehe Reaktionsschema 1).

Zur Erklärung der Isomerie der Anlagerungsprodukte muß die verschiedene sterische Verknüpfung der vier kondensierten Ringe und die unterschiedliche räumliche Stellung der Phenylgruppen in Betracht gezogen werden. Gemäß einer Deutung der NMR-Spektren durch Dr. S. W. TAM kommen für die drei isomeren Benzaldazin-N-Butylmaleinimid-Additionsprodukte die Konfigurationen H, L und M in Frage:

Die zugeteilten Konfigurationen erklären vielleicht die Verhältnisse bei der alkalischen Verseifung. Im hochschmelzenden Imid (H) stehen die Phenyl- und die Carbonylgruppen alternierend auf verschiedenen Seiten des Perhydro-pyrazolino-[1,2-a]pyrazol-Ringsystems. Die alkalische Verseifung erfolgt ohne räumliche Inversion zu einer anhydrierbaren *cis,cis*-Tetracarbonsäure (A). In den Imiden L und M stehen sich dagegen einige Phenyl- und Carbonylgruppen räumlich nahe. Nimmt man an, daß es an diesen Stellen zu einer Inversion der bei der Verseifung gebildeten Carboxylgruppe kommt (durch krumme Pfeile angedeutet), dann würde eine nicht anhydrierbare *trans-trans*-Tetracarbonsäure (C) entstehen.

N-n-Butylisomaleinimid gibt bei der Umsetzung mit Benzaldazin in siedendem Xylol das gleiche tief- und das gleiche hochschmelzende Additionsprodukt wie N-n-Butylmaleinimid, aber nur mit der sehr geringen Aus-

<sup>6</sup> Wir verdanken die Aufnahme und Deutung der NMR-Spektren Herrn Professor B. BAK, Kopenhagen, und Herrn Dr. S. W. TAM am Institut für organische Chemie der Universität Basel (Prof. Dr. C. A. GROB).

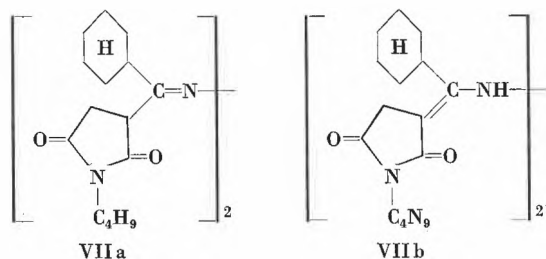
<sup>7</sup> J. KOVACS, V. BRUCKNER und I. KANDEL, *Acta Chim. Hung.* 1 (1951) 230.

<sup>8</sup> J. K. STILLE und T. ANYOS, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 1487.

beute von etwa 0,1%. Es addiert sich demnach die Isoverbindung bedeutend schlechter als das symmetrische Imid und vermutlich erst nach entsprechender Isomerisierung.

Einige der Imide IV reduzierten wir mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Iminen (VI); diese geben wasserlösliche, methansulfosaure Salze, während die Hydrochloride in einigen Fällen schwer löslich sind.

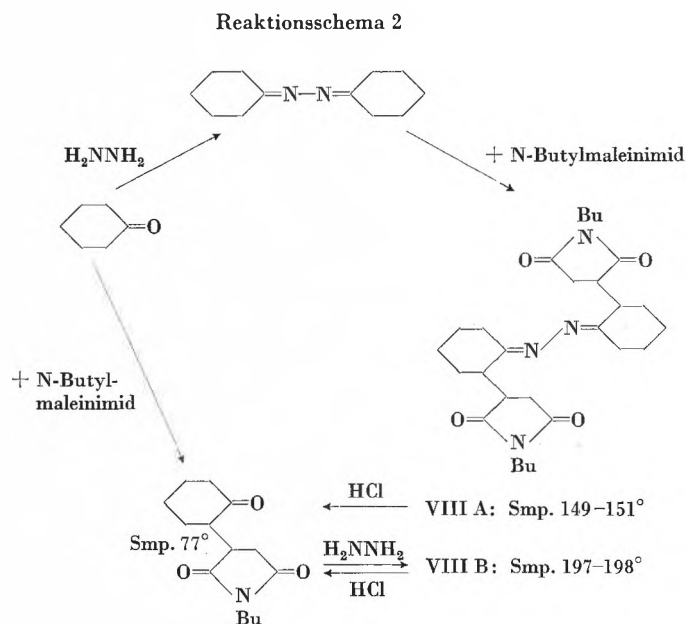
Das tief- und das mittelschmelzende, dagegen nicht das hochschmelzende Benzaldazin-Butylmaleinimid-Addukt (IV) ließen sich mit Wasserstoff in Gegenwart von  $\text{PtO}_2$  reduzieren. Die erhaltenen beiden Dodecahydro-Produkte vom Smp.  $133\text{--}137^\circ$  und  $107\text{--}108^\circ$  sind mit keinem der beiden Isomeren identisch, die durch Addition von 2 Molen N-Butylmaleinimid an 1 Mol Hexahydrobenzaldazin in schlechter Ausbeute (5% und 9,5%) entstehen. Davon gibt das bei  $174\text{--}175^\circ$ , nicht aber das bei  $240\text{--}241^\circ$  schmelzende Isomere bei der Hydrolyse mit konz. HCl in Dioxanlösung bei Zimmertemperatur Hydrazin-Hydrochlorid. Wir nehmen an, daß zumindest dem niedrigerschmelzenden Isomeren nicht die Struktur IV zukommt, sondern die eines unter Verschiebung von Wasserstoff nach Art einer Michael-Addition entstandenen Derivates des N-Butyl-bernsteinsäureimids, gemäß VIIa oder VIIb:



Auf Grund des IR-Spektrums (sehr schwache Bande bei  $2,91 \mu$  in KBr und  $\text{CHCl}_3$  und eine nur mittelstarke Bande bei  $6,06 \mu$ ) halten wir die Strukturformel VIIa für das Isomere vom Smp.  $174\text{--}175^\circ$  als wahrscheinlicher.

Einen ähnlichen Reaktionstypus konnten wir schon früher für die Anlagerung von Acrylester an Cyclohexanonazin nachweisen<sup>2</sup>. Daß dieses Azin in derselben Art auch mit N-Butylmaleinimid reagiert, beweist der gemäß Schema 2 verifizierte Reaktionszyklus.

Das Auftreten von Stereoisomeren erklärt sich daraus, daß die Strukturformel VIII außer vier Asymmetriezentren eine Azingruppe enthält, welche das Auftreten von *cis-trans*-Isomeren ermöglicht. Eine tiefschmelzende Form (VIII A) wurde bei der Addition des Azins an das Imid mit 8% Ausbeute gefaßt: ein höherschmelzendes Isomeres (VIII B) mit 5% der Theorie.



Auch Cyclopentanonazin addiert 2 Moleküle N-Butylmaleinimid, wobei mit 22% Ausbeute ein Produkt vom Smp.  $217\text{--}218^\circ$  entsteht. Da es, ebenso wie das entsprechende Cyclohexanonazin-Addukt, bei milder Hydrolyse Hydrazin absplattet, nehmen wir an, daß es ein Fünfringhomologes von VIII ist. Das IR- und NMR-Spektrum bestätigen diese Annahme.

Die Anlagerung von 2 Mol N-Phenylmaleinimid an 1 Mol Cyclopentanonazin liefert zwei isomere Produkte vom Smp.  $190^\circ$  und  $240^\circ$ , mit einer Ausbeute von 47 bzw. 16%. Vom niedrigerschmelzenden Isomeren konnte ein NMR-Spektrum aufgenommen werden: auch dieses spricht für eine Struktur vom Typus VIII.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aromatische Aldazine N-alkylierte Maleinimide in gleicher Weise wie Maleinsäureanhydrid im molaren Verhältnis 1 : 2 in 1,3-2,4-Stellung anlagern (bicyklische 1,3-2,4-Addition). Die Konfiguration der aus Benzaldazin und N-Butylmaleinimid gebildeten drei Raumisomeren wird erörtert. In sehr geringer Menge konnte ein 1:1-Additionsprodukt gefaßt werden.

An cycloaliphatische Aldazine erfolgt die Anlagerung N-alkylierter Maleinimide zumindest teilweise, an cycloaliphatische Ketazine vorwiegend oder ausschließlich unter Wasserstoffverschiebung nach Art einer Michael-Addition.

Als weiteren neuen Typus beschrieben wir kürzlich die Addition von einem Mol eines  $\beta$ -Lactons an 1 Mol eines Benzaldazins in 1,3-Stellung, unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung und Bildung von 1-Benzyl-3-phenyl-2-pyrazolin<sup>1</sup>.

T. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL  
Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen