

DIE REAKTIONEN VON 2,2-DICHLORAZIRIDINEN

Kunihiko Ichimura und Masaki Ohta

Laboratory of Organic Chemistry

Tokyo Institute of Technology

Meguro-ku, Tokyo, Japan

(Received 15 December 1965)

Eine jüngst erschienene Mitteilung<sup>1</sup> über die nucleophile Reaktionen von Monochloraziridinen und die Umwandlung von Dichloraziridinen mit Wasser und Methanol, veranlasst uns, über einige Ergebnisse zu veröffentlichen, die Untersuchungen vom nucleophilen Angriff an Dichloraziridinen (I und VII) betreffen; diese Dichlorverbindungen können als die Amidchloride unbeständiger  $\alpha$ -Laktame<sup>2</sup> gehalten werden und an den Kohlenstoff-2 des Aziridinrings vermutlich leicht mit nucleophilen Reagentien angegriffen werden, wie im Fall der allgemeinen Amidchloride.<sup>3</sup>

2,2-Dichloraziridine (I und VII), die nach Fields und Sandri hergestellt wurden,<sup>4</sup> lassen sich durch Carbonsäure ( $R=C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5CH=CH$ ) in kochendem Benzol in  $\alpha$ -Chlorphenyl-essigsäureanilide (II;  $X=H$ ,  $p-Cl$ ) (Ausbeute; 49-63%) und entsprechende Säurechloride (31-47%) reagieren.

Während Amidchloride sich allgemein mit Alkoholen unter Bildung von entsprechenden Alkylchloriden und Amiden umsetzen, ergibt die Umsetzung von I mit grossen Mengen Äthanol unter



Raumtemperatur, während sich IV selbst bei Raumtemperatur mit dem Amin nicht reagiert. Dass  $\alpha$ -Chlorimidchlorid (V) mit dem Amin unter dieser milden Bedingung IV liefert, deutet uns an, dass I im ersten Schritt nicht durch Amine an seinen Kohlenstoff-2 angegriffen wird, sondern es sich pyrolytisch zunächst zu  $\alpha$ -Chlorimidchlorid (V) umlagert, wie Heine und sein Mitarbeiter auf Grund der Isolierung von V bei der Pyrolyse von I in bezug auf der Hydrolyse von I erwähnt hatten.<sup>5</sup>

Ferner beobachteten wir, dass im Vergleich zu der ausschliesslichen Hydrolyse von I in IV<sup>4</sup> I unter Einfluss von Silbernitrat glatt bei Raumtemperatur in Mandelsäureanilid (30%) hydrolysiert wird, das bei Behandlung von IV unter der gleichen Bedingung nicht entsteht, indem aus 2,2-Dichlor-1,3,3-triarylaziridine (VII; Y=H, p-CH<sub>3</sub>) Benzilsäureanilide<sup>6</sup> (VIII; Y=H, p-CH<sub>3</sub>) glatt bei gelindem Kochen in Wasser/Dioxan erhältlich sind.

An die nucleophilen Umsetzung von den Dichloraziridinen anschliessend, fanden wir eine nutzbare Herstellungsmethode der Ketenimine, die in der Peptid-Synthese als Entwässerungsmittel dienen.<sup>7</sup>

Rührt man VII mit grossen Mengen Natriumjodid in Aceton bei Raumtemperatur, entsteht bemerkenswert Ketenimine (IX; Y=H, p-CH<sub>3</sub>) fast quantitativ, die mit den nach der bekannten Methode<sup>8</sup> dargestellten mittels den IR.-Spektren identisch sind. Was diese Umwandlung betrifft, berichteten Stevens und French, dass in kochendem Aceton  $\alpha$ -Chlorimidchloride mit Natriumjodid unter Bildung von Ketenimininen reagiert.<sup>8a</sup>



- (3) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem., 72, 836 (1960).
- (4) E. K. Fields und J. M. Sandri, Chem. and Ind., 1959, 1216.
- (5) H. E. Heine und A. B. Smith III, Angew. Chem., 75, 669 (1963).
- (6) H. Klinger, Ann., 389, 255 (1912).
- (7) Organic Reactions, Bd. 12, S. 213 (John Wiley and Sons, New York (1962)).
- (8) a) C. L. Stevens und J. C. French, J. Am. chem. Soc., 75, 657 (1953). b) C. L. Stevens und G. H. Singhal, J. org. Chem., 29, 34 (1964).