

1.2-DIAZETIDINE^{*})

I. MITTEILUNG: DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON 1.2-DIAZETIDINONEN

W. Fischer¹⁾ und E. Fahr

Institut für Organische Chemie der Universität

Würzburg

(Received 1 August 1966)

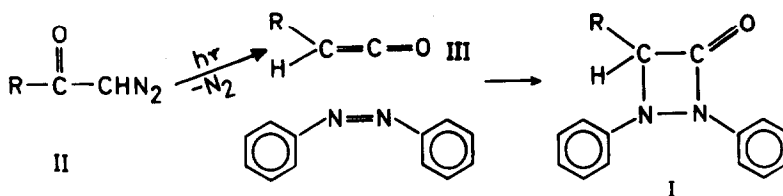
Obwohl der erste Vertreter des 1.2-Diazetidid-Systems bereits 1912 von H. Staudinger²⁾ beschrieben wurde, liegt bis jetzt keine systematische Untersuchung dieser Substanzklasse vor.³⁾ Wir berichten als erstes im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Darstellung und spektroskopischen Eigenschaften der 1.2-Diazetididine I.

Zur Darstellung der Diazetididine Ia-1 wurden die Diazoketone IIa-1 in Methylenchlorid-Lösung in Gegenwart von Azobenzol - in Anlehnung an ein von L. Horner, E. Spietschka und A. Gross⁴⁾ beschriebenes Verfahren - mit einem Hg-Hochdruckbrenner vom Typ S 81, Quarzlampengesellschaft Hanau, bestrahlt (Tabelle). Bei der Reaktion entstehen primär die Aldoketene III, die sich an das Azobenzol zu I addieren.

Die Diazetididine I sind schwach gelbe (Ia-c) bis farblose (Id-1) kristalline Substanzen, die sich aus Äthanol unzersetzt umkristallisieren lassen.⁵⁾

Diazetidion I R=	Ausb. a) (6)	Schmp. (°C) b)	C=O-Frequenz c)		d)	UV-Maxima (m μ) und log ξ e)
			KBr	CHCl ₃		
a: (o)NO ₂ -C ₆ H ₄	5	142	1770	1788	3.56	264 (4.23)
b: (m)NO ₂ -C ₆ H ₄	43	125	1770	-	-	264 (4.22)
c: (p)NO ₂ -C ₆ H ₄	47	125	1786	1785	4.46	270 (4.36)
d: (o)Cl-C ₆ H ₄	9	128	1770	1784	-	267 (4.05)
e: (m)Cl-C ₆ H ₄	13	96	1770	1783	4.62	266 (4.06)
f: (p)Cl-C ₆ H ₄	42	131	1770	1780	4.62	266 (4.08)
g: (o)Br-C ₆ H ₄	20	129	1770	1782	4.05	267 (4.06)
h: (p)Br-C ₆ H ₄	48	135	1776	1783	4.66	265 (4.05)
i: (p)CH ₃ -C ₆ H ₄	42	106	1764	1780	4.65	267 (4.11)
j: α -Naphthyl	30	147	1789	1783	3.83	268 (4.18) f)
k: (m)CH ₃ O-C ₆ H ₄	57	142	1773	1782	4.60	270 (4.08)
l: (p)CH ₃ O-C ₆ H ₄	53	116	1767	1780	4.68	268 (4.16)
m: C ₆ H ₅	4)	92 ⁴⁾	1776	1780	4.64	267 (4.08)

a) In $\%$ d.Th. bezogen auf das eingesetzte Diazoketon; b) Von allen Diazetidinen wurden zutreffende Elementar-Analysen erhalten; c) In cm⁻¹; d) Signal des H-Atoms am C-4-Atom (in $\hat{\nu}$), gemessen in CDCl₃ mit TMS als internen Standard; e) Aufgenommen in CH₂Cl₂ mit Ausnahme von Ib (in Methanol); f) Weitere Banden bei 276 (4.23), 286 (4.22) und 297 m μ (4.00).



Im IR-Spektrum (aufgenommen in $CHCl_3$ -Lösung in Kompensation, IR-10 der Firma Beckman Instruments mit Sekundär-Schreiber) zeigen die Diazetidone die Frequenz der C=O-Gruppierung zwischen 1780 und 1788 cm^{-1} . Die Werte entsprechen denen der Cyclobutanone (1780 - 1798 cm^{-1})⁷⁾, liegen jedoch deutlich höher als die von Azetidinen (1730 - 1760 cm^{-1})⁸⁾. Die Verschiebung der C=O-Frequenz zu niedrigen Werten, die bei der Einführung eines N-Atoms in den Cyclobutan-Ring durch die Amid-Resonanz ausgelöst wird, wird also durch die Einführung eines zweiten N-Atoms wieder kompensiert.

Der Substituent am C-4-Atom beeinflusst die C=O-Frequenz auf induktivem Wege; und zwar wird die Frequenz bei den m- und p-phenyl-substituierten Resten mit zunehmendem Wert der Hammett-schen σ -Konstanten zu höheren Werten verschoben. In KBr vermessen überstreicht die C=O-Frequenz einen größeren Bereich (1764 - 1789 cm^{-1}).

Das Signal des H-Atoms am C-4-Atom liegt im NMR-Spektrum zwischen $\tau=3.56$ und 4.68 . Hier wird durch sterische Effekte des Substituenten am C-4-Atom das Signal zu kleineren τ -Werten verschoben. So zeigen die sterisch weniger behinderten m- und p-phenyl-substituierten Diazetidone τ -Werte

zwischen 4.46 und 4.68, die o-phenyl-substituierten Ia und Ig dagegen einen τ -Wert von 3.56 bzw. 4.05. Beim α -naphthyl-substituierten Diazetidion Ij liegt das Signal dementsprechend bei $\tau=3.83$.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung von Forschungshilfen.

*) 1.2-Diazacyclobutane.

1) Teil der in Arbeit befindlichen Dissertation, Univ.

Würzburg.

2) H. Staudinger, "Die Ketene", Verlag F. Enke, Stuttgart 1912.

3) J. H. Hall und R. Kellogg, J. org. Chemistry **31**, 1079 (1966),

berichteten kürzlich über die thermische Zersetzung von Tetraaryl-diazetidinen.

4) L. Horner, E. Spietschka und A. Gross, Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 (1951).

5) Über die Reaktionen dieser Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet.

6) Die mäßigen Ausbeuten sind z.T. darauf zurückzuführen, daß sich die Diazetidione unter dem Einfluß der UV-Strahlung u.a. unter Rückbildung von Azobenzol zersetzen. Die Verwendung von Filter-Lösungen, die den Strahlungsanteil mit 300 m μ herausfiltrieren, führten zu keiner Ausbeuteverbesserung.

7) J. M. Conia, J. Gore, J. Salaün und L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France **1964**, 1976.

8) Siehe L. J. Bellamy "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", S. 214, Methuen & Co 1960.