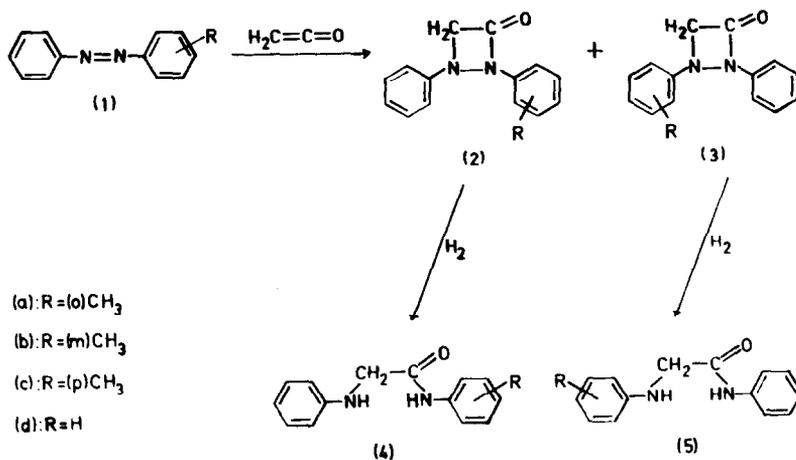


1.2-DIAZETIDINE: II. MITTEILUNG¹⁾: PROTONENRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR INVERSION AM N-1-ATOM VON DIAZETIDINONEN

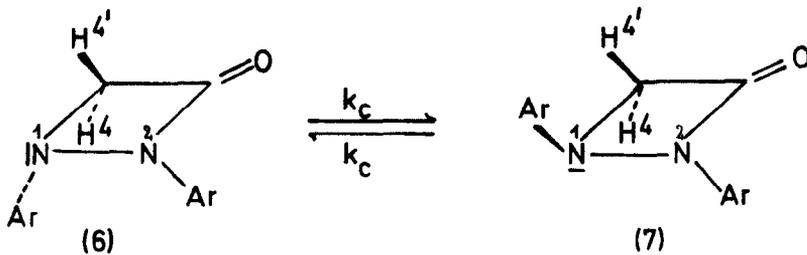
E. Fahr, W. Fischer²⁾, A. Jung³⁾ und Liselotte Sauer⁴⁾,
 Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
 A. Mannschreck,
 Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 4 November 1966)

Bei der Umsetzung der unsymmetrischen Azoverbindungen (1a) bis (1c) mit Keten unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung⁵⁾ entstehen die Diazetidinone (2b) bis (2c) und (3a) bis (3c) (Tabelle), deren Struktur durch katalytische Hydrierung zu (4) bzw. (5) bewiesen wurde⁶⁾.



Durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz-Spektren läßt sich zeigen, daß in den Diazetidinenone eine relativ langsame Inversion am N-1-Atom - dem Gleichgewicht (6) \rightleftharpoons (7) entsprechend - stattfindet⁷⁾.



Die Methylenabsorption von (2c) erscheint in Aceton bei $+35^{\circ}$ als scharfes Singulett ($\tau=5.16$), bei -50° jedoch als AB-Spektrum ($\tau_A=4.75$, $\tau_B=5.43$, $\Delta\nu_{AB}=41$ Hz, $J_{AB}=13$ Hz). Aus $\Delta\nu_{AB}$, J_{AB} und der Aufspaltungstemperatur $T_c = -11^{\circ}\text{C}$ erhält⁸⁾ man die Geschwindigkeitskonstante $k_c = 115 \text{ sec}^{-1}$ und daraus die freie Enthalpie der Aktivierung $\Delta G_c^{\ddagger} = (12.8 \pm 0.3) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ bei -11°C . Ähnliche Werte fanden wir für die übrigen Diazetidione (Tabelle).

Das am Cyclobutan⁹⁾ beobachtete Umklappen des nicht-ebenen Ringsystems braucht für die Diazetidione nicht in Betracht gezogen zu werden, da hier die Amid-Mesomerie eine Planarität erzwingen dürfte. Aus diesem Grunde ist auch anzunehmen, daß die Bindung zwischen dem N-2-Atom und dem Phenylkern in der Ringebene liegt, so daß keine N-2-Inversion möglich ist.

TABELLE: DIAZETIDINONE (2b) und (2c), (3a) bis (3d).

Schmp.	Ausb. ^{a)}	C=O- Frequenz ^{b)}	$\Delta v_{AB}^{(c)}$	J_{AB}	T_c	ΔG_c^\ddagger	
[°C]			[Hz]	[Hz]	[°C]	[kcal·Mol ⁻¹]	
(2b)	121	36	1776	42	13.5	~- 2	13
(2c)	113	7	1776	41	13	-11	12.8±0.3
(3a)	80	81	1779	51	13.5	~+50	16
(3b)	75	29	1776	42	13.5	+ 2	13.4±0.2
(3c)	85	50	1779	43	14	+ 7	13.7±0.2
(3d) ^{d)}			1776	41	14	- 1	13.3±0.2

a) Ausbeute in % d.Th., bezogen auf die eingesetzte Azoverbindung.

b) Aufgenommen in KBr.

c) 60 MHz. (3a) wurde in D₅-Pyridin aufgenommen, die übrigen Verbindungen sind in Aceton gemessen.

d) Dargestellt nach Lit. 5.

Die Verlangsamung der Inversion beim Übergang von den Azetidinen^{7a)} zu den Diazetidinen ist bei den entsprechenden Dreiring-Verbindungen ebenfalls bekannt: Aziridine^{7a,b)} invertieren rascher als Diaziridine, an denen ΔG^\ddagger -Werte von mehr als 21 kcal·Mol⁻¹ gemessen wurden^{7c)}. Die Erschwerung des Vorgangs (6)→(7) beim o-Methylderivat (3a) führen wir auf eine zusätzliche sterische Hinderung im Übergangszustand zurück.

Wir danken dem Fonds der Chemie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.

- 1) I.Mitteilung: W.Fischer und E.Fahr, Tetrahedron Letters (London) 1966, 5245.
- 2) Teil der Dissertation, Univ.Würzburg 1966.
- 3) Teil der Diplomarbeit, Univ.Würzburg 1963.
- 4) Teil der Diplomarbeit, Univ.Würzburg 1966.
- 5) S. dazu G.O.Schenck und N.Engelhard, Angew.Chem. 68,71 (1956).
- 6) Die Struktur der Hydrierungsprodukte wurde auf folgendem Wege bewiesen:
 - (4): Umsetzen von Chloressigsäurechlorid mit den entsprechenden Toluidinen zu $\text{Cl-CH}_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, dann Einwirkung von Anilin zu (4).
 - (5): Umsetzung von Chloressigsäure-anilid mit den entsprechenden Toluidinen.
- 7) Analoge NMR-spektroskopisch nachweisbare Inversion am N-Atom wurde an folgenden Systemen gefunden: Aziridine^{a, b}), Diaziridine^c), Oxaziridine^d), 1-Äthyl-azetidin^a), Oxazetidine^e), $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N-OCH}_3$ ^f) und sterisch gehinderte Dihydrochinolone^g).
 - a) A.T.Bottini und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 80,5203 (1958).
 - b) T.J.Bardos, C.Szantay und C.K.Navada, J.Amer.chem.Soc. 87,5796 (1965), A.B.Turner, H.W.Heine, J.Irving und J.B.Bush, jr., ebenda 87,1050 (1965); dort weitere Literaturhinweise.
 - c) A.Mannschreck, R.Radeglia, E.Gründemann und R.Ohme, in Vorbereitung.
 - d) W.D.Emmons, J.Amer.chem.Soc. 79,5739 (1957).
 - e) J.Lee und K.G.Orrell, Trans.Faraday Soc. 61,2342 (1965)
 - f) D.L.Griffith und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87,4089 (1965).
 - g) W.N.Speckamp, U.K.Pandit, P.K.Korver, P.J.van der Haak und H.O.Huisman, Tetrahedron (London) 22,2413 (1966).
- 8) R.J.Kurland, M.B.Rubin und W.B.Wise, J.chem.Physics 40, 2426 (1964).
- 9) J.B.Lambert und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87,3884, 3891 (1965).