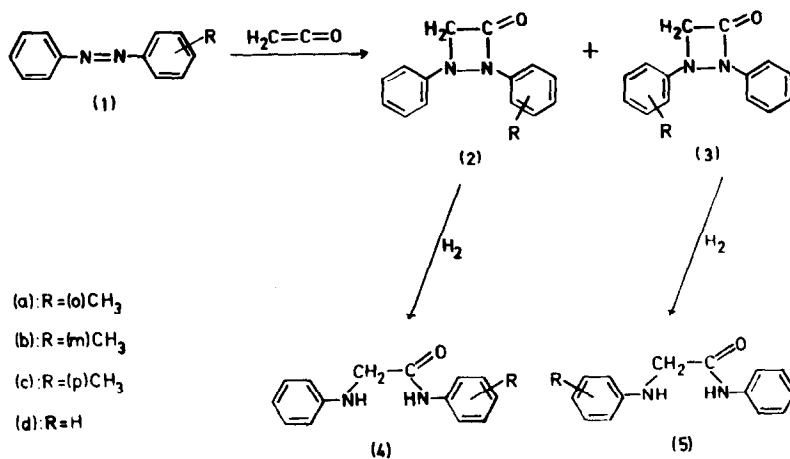


1.2-DIAZETIDINE: II. MITTEILUNG<sup>1)</sup>: PROTONENRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN ZUR INVERSION AM N-1-ATOM VON DIAZETIDINONEN

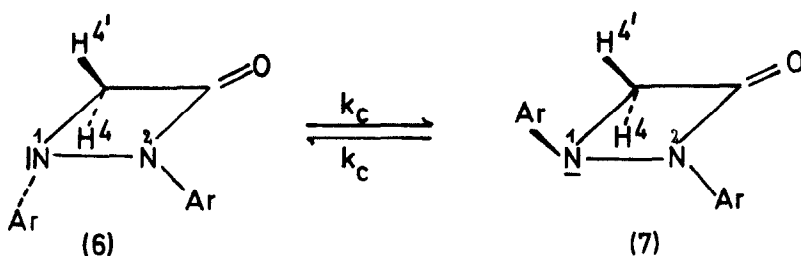
E.Fahr, W.Fischer<sup>2)</sup>, A.Jung<sup>3)</sup> und Liselotte Sauer<sup>4)</sup>,  
 Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
 A.Mannschreck,  
 Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 4 November 1966)

Bei der Umsetzung der unsymmetrischen Azoverbindungen (1a) bis (1c) mit Keten unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung<sup>5)</sup> entstehen die Diazetidinone (2b) bis (2c) und (3a) bis (3c) (Tabelle), deren Struktur durch katalytische Hydrierung zu (4) bzw. (5) bewiesen wurde<sup>6)</sup>.



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 - stattfindet<sup>7)</sup>.



Die Methylenabsorption von (2c) erscheint in Aceton bei  $+35^{\circ}$  als scharfes Singulett ( $\tau=5.16$ ), bei  $-50^{\circ}$  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  $T_c = -11^{\circ}\text{C}$  erhält<sup>8)</sup> 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  $-11^{\circ}\text{C}$ . Ähnliche Werte fanden wir für die übrigen Diazetidione (Tabelle).

Das am Cyclobutan<sup>9)</sup> 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. <sup>a)</sup>	C=O-Frequenz <sup>b)</sup>	$\Delta v_{AB}^{(c)}$	$J_{AB}$	$T_c$	$\Delta G_c^\ddagger$	
[°C]			[Hz]	[Hz]	[°C]	[kcal·Mol <sup>-1</sup> ]	
(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) <sup>d)</sup>			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 D<sub>5</sub>-Pyridin aufgenommen, die übrigen Verbindungen sind in Aceton gemessen.

d) Dargestellt nach Lit. 5.

Die Verlangsamung der Inversion beim Übergang von den Azetidinen<sup>7a)</sup> zu den Diazetidinen ist bei den entsprechenden Dreiring-Verbindungen ebenfalls bekannt: Aziridine<sup>7a,b)</sup> invertieren rascher als Diaziridine, an denen  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von mehr als 21 kcal·Mol<sup>-1</sup> gemessen wurden<sup>7c)</sup>. 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<sup>a, b</sup>), Diaziridine<sup>c</sup>), Oxaziridine<sup>d</sup>), 1-Äthyl-azetidin<sup>a</sup>), Oxazetidine<sup>e</sup>),  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N-OCH}_3$ <sup>f</sup>) und sterisch gehinderte Dihydrochinolone<sup>g</sup>).
- 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).