

1.2-DIAZETIDINE, IV. MITTEILUNG:¹⁾

EINE NEUE UMLAGERUNG VON 1.2-DIAZETIDINONEN

E. Fahr und W. Fischer⁺)

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received 22 May 1967)

Die vereinzelt untersuchte Umsetzung von 1.2-Diazetidinonen mit Alkoholat oder Alkali führte entweder zur Spaltung des Diazetidinon-Moleküls in die Azokomponente und die Reaktionsprodukte des Keten-Teils^{2a,b)} oder unter Öffnung der Amid-Bindung zur Bildung der entsprechenden α -Hydrazino-carbonsäure^{2b,c)}. Wir konnten nachweisen, daß 1.2-Diazetidinone des Typs I beim Behandeln mit Alkoholat unter Spaltung der N-N-Bindung eine neuartige Umlagerung zeigen.

Versetzt man die methanolische Lösung des Diazetidinons Ia mit Natrium-methanolat und erhitzt kurz zum Sieden, so erfolgt vermutlich über die Zwischenstoffe II und III Umlagerung zum Anil IVa (Schmp. 161^o, Ausb. 46%), dessen Struktur der Abbau zum Phenylglyoxylsäure-anilid Va beweist. Verwendet man an Stelle von Methanol/Methanolat t-Butanol/t-Butanolat, so erhöht sich die Ausbeute an IVa auf 84%.

Gibt man zu einer methanolischen Lösung von Ia etwas 1%ige wäßrige Soda-Lösung und kocht kurz auf, so bildet sich unter Öffnung der C-N-Bindung die Hydrazo-Verbindung VIa (Schmp. 96^o, Ausb. 78%). Die Bildung von VIa verläuft vermutlich über das Alkohol-Addukt VII³⁾. VIa geht beim Erwärmen mit Säure

unter Benzidin-Umlagerung in VIII über (Schmp. 150°, Ausb. 61%).

Während wir bei der Umsetzung von Ia mit 1%iger Soda-Lösung nur VIa erhielten, liefert das Diazetidinon Ib, bei dem durch das p-ständige Br-Atom die Bildung des Ions II erleichtert wird, beim Behandeln mit Sodalösung IVb⁴⁾ und VIb nebeneinander.

Die Anile IV liegen in den beiden cis/trans-isomeren Formen A und B vor, die sich beim Erwärmen ineinander umlagern. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von IVc (dargestellt durch Behandeln von Ic mit Äthanol/Äthanolat; Schmp. 158°, Ausb. 69%) zeigt bei Raumtemperatur für die CH₃-Gruppe zwei Signale bei $\tau = 7.60$ und $\tau = 7.72$ (Verhältnis 1:5), bei 120° dagegen nur ein Signal. Die Koaleszenz-Temperatur der Umwandlung liegt bei ca. 80°.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.

- +) Teil der Dissertation W.Fischer, Univ. Würzburg 1967.
- 1) III.Mitteilung: W.Fischer und E.Fahr, Angew.Chem. im Druck;
II.Mitteilung: E.Fahr, W.Fischer, A.Jung und L.Sauer sowie A.Mannschreck, Tetrahedron Letters (London) 1967,161.
- 2) a) J.H.Hall, J.org.Chemistry 29,3188 (1964);
b) A.H.Cook und D.G.Jones, J.chem.Soc. (London) 1941,184;
c) G.O.Schenck und N.Engelhardt, Angew.Chem. 68,71 (1956).
- 3) Beim Kochen der Diazetidinone I in alkoholischer Lösung allein erfolgt keine Umsetzung.
- 4) IVb konnte nicht analysenrein erhalten werden, da die Substanz bereits bei der dünnschichtchromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches zum Teil in Vb und Anilin gespalten wird.

