

ÜBER DIE UMSETZUNG VON AZIRIDIN MIT DERIVATEN DES
PHENYLCYCLOBUTENDIONS ¹⁾

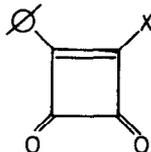
W. Ried und A. H. Schmidt ^{*)}

Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

Herrn Prof.Dr. J. Schmidt-Thomé zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received in Germany 9 May 1969; received in UK for publication 19 May 1969)

Ausgehend vom Phenylcyclobutendion(1) gelangt man zu den Derivaten(1a-1d) ²⁾
Über die Umsetzung dieser Verbindungen mit Aziridin (2) möchten wir berichten.



X = H : (1), Cl : (1a), OCH₃ : (1c)

Br : (1b), OH : (1d)

Aquimolare Mengen Triäthylamin (TÄA) und (1a bzw. 1b) wurden in einem inerten Lösungsmittel (THF) vorgelegt und bei -15⁰ mit der stöchiometrischen Menge (2) tropfenweise versetzt. Wie erwartet bildete sich ein Niederschlag von TÄA HX. Die Aufarbeitung des Ansatzes führte jedoch nicht zu dem Aziridin-derivat (3) - was auf Grund der Mesomeriestabilisierung des sich ausbildenden Systems leicht denkbar wäre ³⁾ -, sondern lieferte eine viskose nicht kristallisierende Masse. (Versuch a)

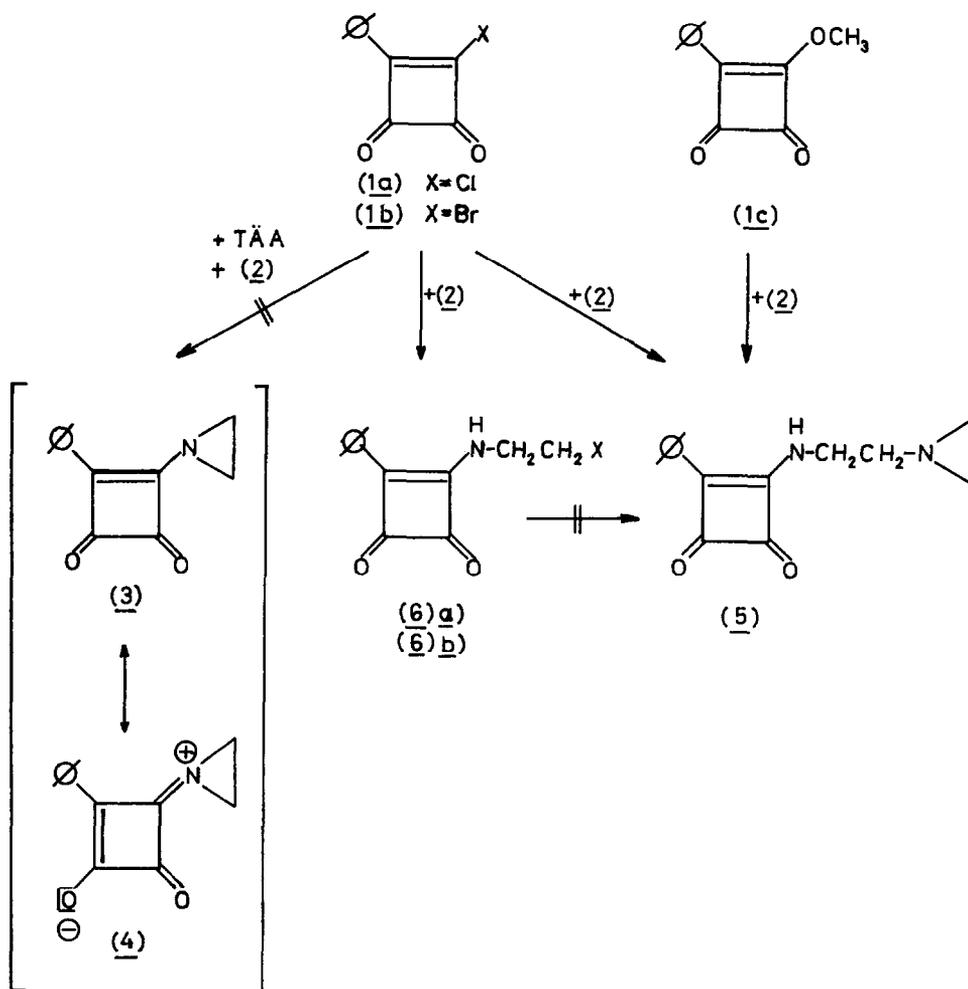
Bei Verwendung eines 10-fachen Überschusses an Aziridin unter sonst gleichen Bedingungen (auf die Anwesenheit von TÄA kann auch verzichtet werden) gelang uns hingegen die Isolierung einer gelben, schön kristallinen Substanz, der wir die Struktur (5) zuordnen ⁴⁾. (Versuch b)

Verbindung (5) entsteht auch bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen (1c) und (2) in THF, allerdings in mäßiger Ausbeute.

*) Erstmals vorgetragen im Wissenschaftlichen Kolloquium der BADISCHEN ANILIN-& SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen am Rhein, am 7. März 1969

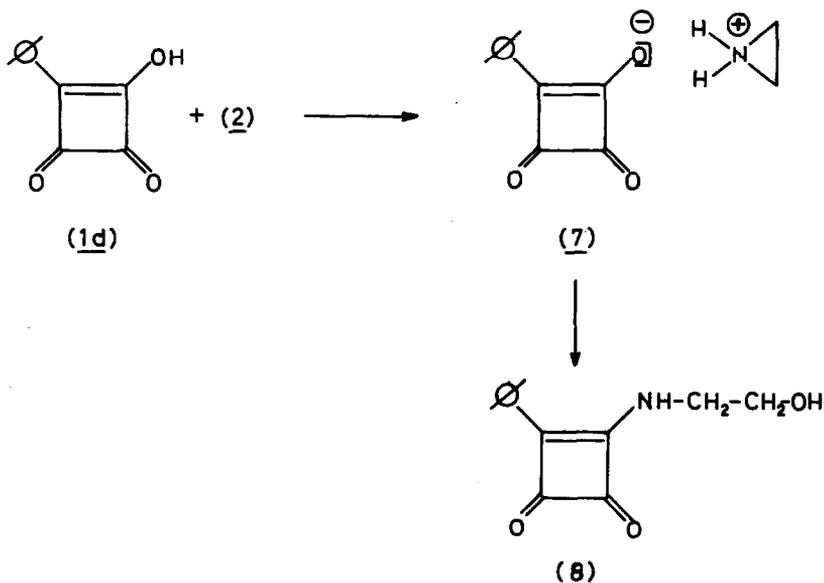
Unter gutem Rühren wird bei Raumtemperatur eine Lösung von (1a bzw. 1b) in THF mit einer äquivalenten Menge Aziridin (2) versetzt. Es fällt eine weiße, flockige Substanz aus, die aber nach kurzer Zeit wieder in Lösung geht. Rührt man danach noch weiter, so fallen nach einigen Minuten die Verbindungen (6a bzw. 6b) kristallin aus. (Versuch c)

Zwecks Überführung von (6b) in (5) versetzten wir eine Suspension von (6b) in THF bei -15° mit einem 10-fachen Überschuß an Aziridin. (das entspricht den Bedingungen des Versuches b) Selbst nach 1,5 stündigem Rühren konnten wir kein (5) im Reaktionsansatz nachweisen. Vielmehr wurde die Ausgangsverbindung (6b) unverändert zurückgewonnen. (Versuch d)



Tropft man zu einer Lösung von (1d) in THF eine äquimolare Menge (2), so bildet sich sofort ein feiner, gelber Niederschlag. Im Unterschied zu den Substanzen (5) und (6) ist diese neue Verbindung (7) glatt in Wasser löslich. In den gewöhnlichen organischen Solventien löst sie sich hingegen nur sehr wenig, was für einen stark polaren Charakter spricht. Wie aus der Deutung der Spektren hervorgeht, handelt es sich bei (7) um das Aziridiniumsalz der Verbindung (1d).

In der wäßrigen Lösung von (7) kann man durch vergleichende Dünnschichtchromatographie die Ausgangskomponente (1d) nachweisen.



Nach 5 Monaten untersuchten wir das Aziridiniumsalz (7) erneut und stellten überraschenderweise fest, daß es seine Wasserlöslichkeit weitgehend verloren hatte. Wir konnten die Substanz jetzt vielmehr aus heißem Wasser umkristallisieren. Die Elementaranalyse zeigte jedoch keine Veränderung. Wir können daher annehmen, daß eine Umlagerung stattgefunden hat.

Auf Grund des IR-Spektrums ordnen wir dem Umlagerungsprodukt die Struktur (8) zu.

ANMERKUNGEN UND LITERATURHINWEISE

- 1) Über die mechanistischen Aspekte dieser Arbeit gedenken wir in Kürze zu berichten.

- 2) E. J. Smutny und J. D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 77 3420 (1955)

E. J. Smutny, M.C. Caserio und J. D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 82 1793 (1960)

- 3) W. Ried und A. H. Schmidt
Tetrahedron Letters , im Druck

- 4) Die Elementaranalyse von (5) lieferte folgende Werte (=berechnet)
C : 69,09 (69,40) % , H : 5,78 (5,83) % , N : 11,54 (11,57) %
NMR-Spektrum: Lösung in Hexadeuterosulfoxid, bei 60 MHz
Zwei Triplets bei 1,2 ppm (δ) und 1,6 ppm (δ) sind den beiden -CH₂- Gruppen des Aziridinringes zuzuordnen.
Triplett bei 3,9 ppm (δ) -CH₂- ; die Peaks der anderen -CH₂-Gruppe werden durch die Absorption des Lösungsmittels überlagert.
Singlett bei 3,4 ppm (δ) -NH-
Multiplett bei 7,5-8,0 ppm (δ) Phenyl

Wir danken der BADISCHEN ANILIN-& SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen am Rhein , für die Anfertigung von Spektren.