

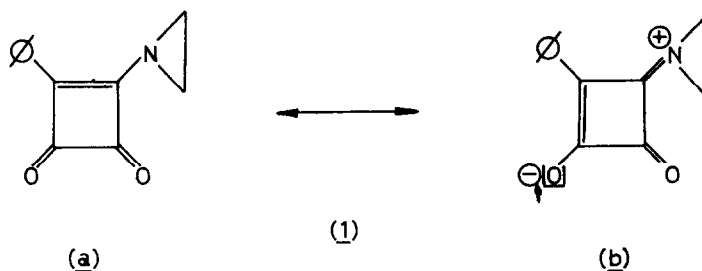
ÜBER 2-AZIRIDINO-1-PHENYL-CYCLOBUTENDION(3,4)

W. Ried und A. H. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

(Received in Germany 12 June 1969; received in UK for publication 23 June 1969)

Vor kurzem berichteten wir über Versuche, 2-Aziridino-1-phenyl-cyclobutendion (3,4) (1) darzustellen ¹).



Obwohl die intermediäre Existenz der Verbindung durch Abfangen mit Aziridin eindeutig nachgewiesen wurde (Versuch b) ²), gelang ihre Isolierung nicht (Versuch a) ²). Wir erhielten vielmehr polymere Produkte, deren Bildung leicht verständlich wird, wenn man annimmt, daß die nucleophile Kraft des Sauerstoffes in (1b) ausreicht, den Aziridinring in einem zweiten Molekül (1) zu öffnen, was dem ersten Glied einer Polymerisationskette entspricht.

In der Zwischenzeit gelang es uns doch, 2-Aziridino-1-phenyl-cyclobutendion (3,4) (1) in Substanz darzustellen. Wir gingen dabei von sehr reinem 1-Chlor-2-phenyl-cyclobutendion(3,4) (5mal aus CCl_4 umkristallisiert) aus, das wir in Gegenwart von Triäthylamin unter den in ¹) angegebenen Bedingungen mit frisch destilliertem Aziridin umsetzten. Beim Aufarbeiten des Ansatzes wurden Temperaturen über 10°C vermieden.

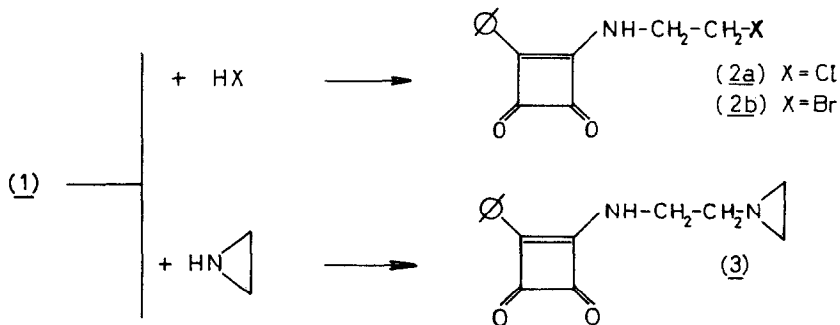
Verbindung (1) bildet gelbe, glänzende Blättchen, die in den gewöhnlichen organischen Solventien (Aceton, Äthanol, Methanol, THF, Chloroform) gut löslich sind. Beim langsamen Erhitzen im Schmelzpunktblock beginnen die Kristalle bereits bei 90°C zu sintern (Polymerisation?). Sie gehen zunächst in eine rote, poröse Masse über und färben sich schließlich schwarzbraun, ohne jedoch zu schmelzen.

Die Struktur der Verbindung (1) konnte auf Grund spektroskopischer Untersuchungen gesichert und an Hand chemischer Reaktionen bestätigt werden.

Das NMR-Spektrum (CDCl₃-Lösung bei 100 MHz) zeigt die Absorption von 5 Phenylprotonen bei 7,4 - 8,0 ppm (δ) sowie ein Singulett bei 2,6 ppm (δ), das den 4 Protonen im Aziridinring zuzuordnen ist.

Wie erwartet treten im IR-Spektrum keine NH-Absorptionsbanden auf. Charakteristisch sind die Absorptionen bei 1780 cm⁻¹ und 1750 cm⁻¹ (s) C = O des Vieringes, und 1570 cm⁻¹ (s) C = C und/oder C = N.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (HX) auf (1) entstehen unter Öffnung des Aziridinringes die Verbindungen (2a) und (2b). Mit der äquimolaren Menge Aziridin reagiert (1) unter Bildung von (3).



(2a), (2b) und (3) erwiesen sich identisch mit den in ¹⁾ beschriebenen Verbindungen (6a), (6b) und (5).

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

2) Die Bezeichnung (Versuch a) bzw. (Versuch b) bezieht sich auf die Versuche in obiger Veröffentlichung.