

ÜBER DIE UMSETZUNG VON AZIRIDIN
MIT DERIVATEN DER QUADRATSÄURE.

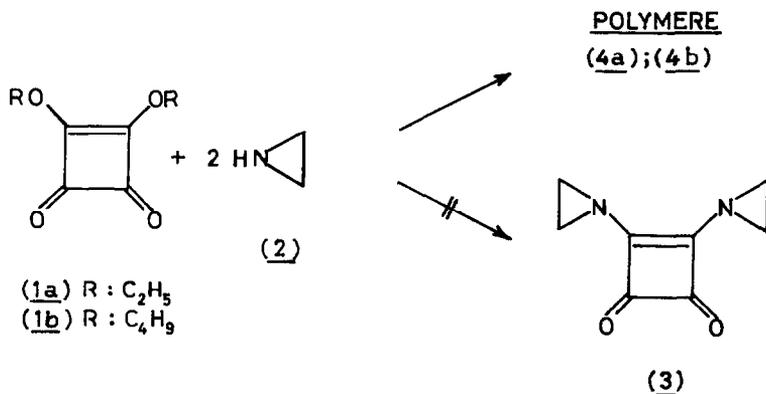
W. Ried und A.H. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Received in Germany 1 September 1969; received in UK for publication 4 September 1969)

In unseren letzten Mitteilungen berichteten wir über die Umsetzung von Derivaten des Phenylcyclobutendions mit Aziridin ¹⁾ ²⁾. Es lag nahe, die Untersuchungen auf Abkömmlinge der Quadratsäure auszudehnen.

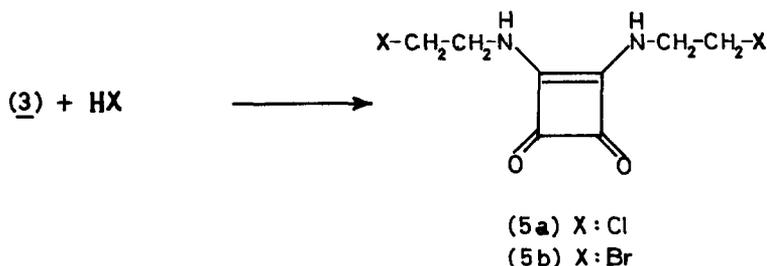
Quadratsäureester reagieren mit primären und sekundären Aminen - je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner - im Sinne einer Aminolyse zu den Halbamiden bzw. zu den Diamiden ³⁾ ⁴⁾. Bei der Umsetzung von Quadratsäureestern mit Aziridin (Molverhältnis 1:2) in THF erhielten wir jedoch nicht das "Aziridid" (3), sondern gelb bis rotorange gefärbte, polymere Substanzen (4).



Sie zeichnen sich durch geringe Löslichkeit in den gewöhnlichen organischen Solventien sowie durch hohe thermische Stabilität aus und erinnern hierin an die von G.Manecke und J.Gauger gefundenen "polaren Superpolyamide" ⁵⁾.

Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, unterscheiden sie sich jedoch strukturell von diesen.

Die Darstellung des Aziridides (3) gelang uns durch Umsetzung von Quadratsäuredichlorid mit Aziridin. Verbindung (3) fällt nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF in Form langer, farbloser Kristallnadeln an. Die Kristalle sind nur in sehr reinem Zustand haltbar; in unreiner Form verfärben sie sich rasch und verlieren ihre Löslichkeit in THF. Der Strukturbeweis für das Aziridid (3) konnte sowohl auf spektroskopischem ⁶⁾ als auch auf chemischem Wege erbracht werden. Die Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren HX führt zur Öffnung der beiden Aziridinringe, ohne daß jedoch das Cyclobutendionsystem eine Veränderung erfährt.



Literatur und Anmerkungen.

- 1) W.Ried und A.H.Schmidt, Tetrahedron Letters, 1969, 29, 2435.
- 2) W.Ried und A.H.Schmidt, Tetrahedron Letters, 1969 (im Druck).
- 3) G.Maahs und P.Hegenberg, Angew.Chemie, 78, 927 (1966).
- 4) J.E.Thorpe, J.Chem.Soc. (B), 1968, 435.
- 5) J.Gauger und G.Manecke, Auf dem "Makromolekularen Kolloquium" vom 27.2. bis 1.3.1969 in Freiburg/Br; durch Angew.Chemie 81, 334 (1969).
- 6) Elementaranalyse (berechnet):
C: 58,40 (58,53), H: 4,80 (4,91), N: 16,92 (17,07)
Im IR-Spektrum treten keine NH-Absorptionsbanden auf; 1800 cm⁻¹ und 1740 cm⁻¹ C=O des Vierringes und 1600-1560 (broad) C=C (?).
Das NMR-Spektrum (CDCl₃, 60 MHz) zeigt eine einzige Absorption bei 2,5 ppm (δ).