

REAKTIONEN MIT AZIRIDINEN. X. ¹⁾

NUCLEOPHILER ANGRIFF VON CARBANIONEN AUF EIN AZIRIDINCARBAMAT.

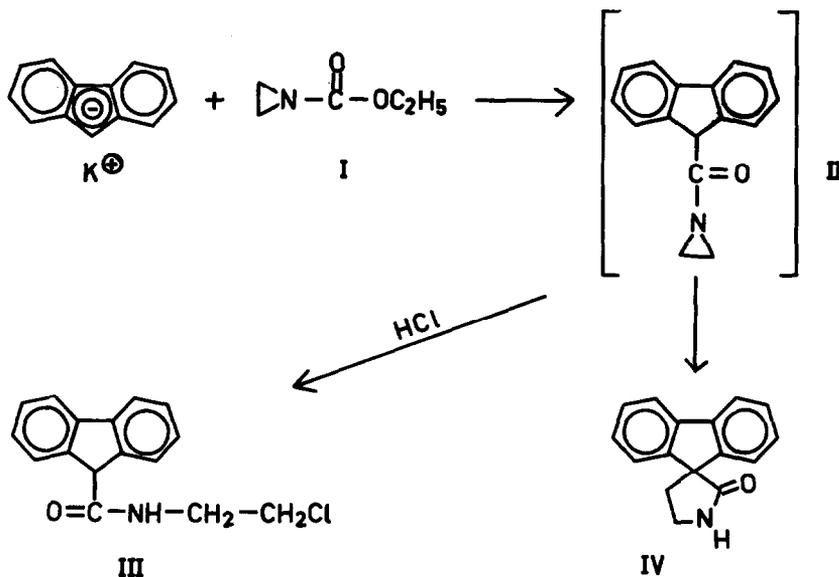
Helmut Stamm

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg.

Neue Adresse: Chemisch-Pharmazeutisches Institut Karlsruhe, 75 Karlsruhe, BRD.

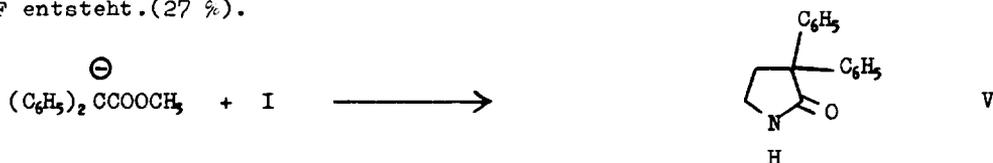
(Received in Germany 17 February 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

Wir haben vor kurzem über die Konkurrenz von nucleophilem Angriff eines Carbanions am Ring-C gegenüber Angriff am Carbonyl-C eines N-Acyl-aziridins berichtet²⁾. Nach Erscheinen unserer Mitteilung haben A. Hassner und A. Kascheres³⁾ eine analoge Konkurrenz bei einem anderen N-Acyl-aziridin, nämlich I, publiziert. Wir haben mit I und Carbanionen ähnliche Beobachtungen gemacht und wollen den Anlaß benutzen, wenigstens unsere ältesten Befunde niederzulegen, die wir vor 5 Jahren bereits wie nachstehend interpretiert haben⁴⁾.

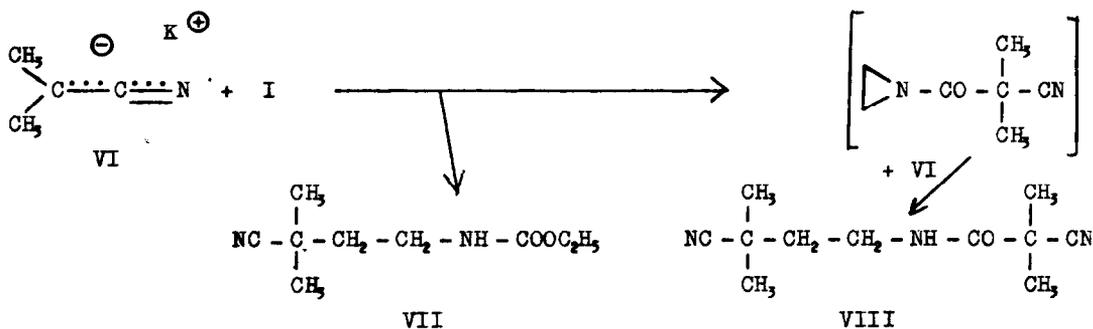


Fluorenylkalium reagiert mit I in THF (-50° , dann einige Stunden bei 20°) zu einem Reaktionsgemisch, aus dem beim Aufarbeiten mit HCl die Produkte III (30 %)

und IV (10 %) leicht isoliert werden können. Beide Produkte lassen II als Zwischenprodukt annehmen. Produkt III beweist sogar das Vorliegen von II nach Beendigung der Umsetzung. II entsteht durch Angriff am Carbonyl-C. In der Zwischenzeit haben wir auch Produkte des Angriffs am Ring-C gefaßt, worüber später berichtet wird. Das IR-Spektrum von IV deckt sich weitgehend mit dem seiner "Dihydroverbindung" V, die aus I und Diphenyllessigsäuremethylesternatrium in THF entsteht. (27 %).



Isobutyronitrilkalium VI reagiert mit I in THF (20°) zu einem Reaktionsgemisch, aus dem die Produkte VII und VIII (jeweils ca. 1 %) isoliert wurden.



In allen Beispielen sind die Ausbeuten nicht optimiert. Wir haben im übrigen ähnlich wie Lit.³⁾ gefunden, daß die Härte der Nucleophile den Angriffsort bestimmt, wobei jedoch nach unserer Erfahrung weitere Faktoren mitwirken.

¹⁾ 9. Mitt.: Arch. Pharmaz., im Druck. 8. Mitt. = Ref. 2).

²⁾ H. Stamm und G. Führling, Tetrahedron Letters 1970, 1937.

³⁾ Tetrahedron Letters 1970, 4623.

⁴⁾ Vortrag: Chemische Gesellschaft, Marburg, Sommer 1965.

Vortrag: Hauptversammlung Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Berlin,
24. - 28. Okt. 1965.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchung.