

Umsetzung mit Phenylisocyanat gibt *Bis-[phenylcarbamoyl]-meso-lanthionin*<sup>13)</sup> vom Schmp. und Misch-Schmp. 188–189°. Bei Entschwefelung mit Raney-Nickel entsteht nur  $\alpha$ -Alanin.

*$\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\beta,\beta'$ -dimethyl- $\gamma$ -thia-pimelinsäure und  $\beta,\beta'$ -Dimethyl-lanthionin*: Zur Lösung von 25 g *Crotonsäure* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gibt man 15 g frisch dest. *Schwefeldichlorid*, setzt eine Spatelspitze wasserfreien Aluminiumchlorids hinzu und erwärmt 9 Stdn. auf dem Dampfbad, wobei das tiefrote Gemisch hellgelb wird. Nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs, zuletzt i. Vak., bleiben ca. 39 g eines orangeroten Sirups, der mit 1 l konz. *Ammoniak* entspr. der eben beschriebenen Lanthionindarstellung umgesetzt wird. Die Aufarbeitung ergibt ca. 15 g Aminosäuregemisch. Das rohe Gemisch wird in möglichst wenig Wasser gelöst und sehr langsam mit absol. Äthanol versetzt, wobei zuerst  $\beta,\beta'$ -Dimethyl-lanthionin auskristallisiert. Man saugt nach einigen Tagen ab, nimmt mit verd. Ammoniak auf, entfärbt mit Kohle und engt auf dem Wasserbad bis zur Kristallisation ein. Ausb. 0.5 g reines Produkt, das 1 Mol. Kristallwasser enthält. Zers.-P. 252–254°.

$C_8H_{16}N_2O_4S \cdot H_2O$  (254.3) Ber. C 38.00 H 7.11 N 11.00 S 12.60  
Gef. C 38.87 H 6.99 N 11.05 S 12.46

R<sub>F</sub>-Wert: 0.25 (aufsteigend, Whatman-No. 1-Papier, Lösungsmittelgemisch n-Butanol/Pyridin/Wasser (1 : 1 : 1)). Entschwefelung mit Raney-Nickel ergibt nur  $\alpha$ -Amino-buttersäure.

## ERNST SCHMITZ und ROLAND OHME

### Cyclische Diazoverbindungen, I

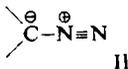
### Herstellung und Umsetzungen von Diazirinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften,  
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

Die Isohydrazone des Cyclohexanons, Heptanons-(4), Acetons und Acetophenons werden hergestellt. Sie lassen sich mit Silberoxyd zu Diazirinen dehydrieren, denen die von CURTIUS und von v. PECHMANN für Diazoalkane angenommene Dreiringstruktur zukommt; in ihren Eigenschaften unterscheiden sie sich jedoch erheblich von den linearen Diazoalkanen. Sie können zu Isohydrazonen reduziert und mit Grignard-Reagenz in alkylierte Diaziridine (Alkyl-isohydrazone) übergeführt werden.

Für das Diazomethan und den Diazoessigester wurden von den Entdeckern heterocyclische Dreiringstrukturen mit zwei Stickstoffatomen angenommen (I)<sup>1)</sup>. Die Nitrone, Azoxyverbindungen und einige Hydrazone formulierte man ebenfalls als Dreiringe. Später vertrat J. THIELE eine lineare Anordnung der C–N–N-Gruppierung (in der heutigen Schreibweise II)<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. **39**, 107 [1889]; H. v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1888 [1894].

<sup>2)</sup> J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2522 [1911].

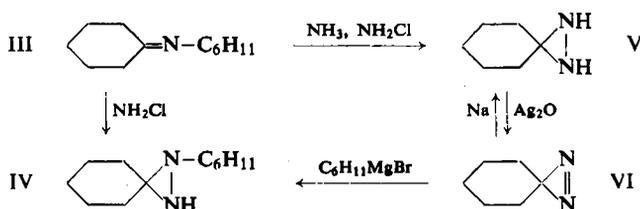
Thiele wies darauf hin, daß die meisten Umsetzungen des Diazomethans unter Beteiligung des C-Atoms verlaufen; Formulierung I ließe als cyclische Azoverbindung eher Umsetzungen an der N—N-Doppelbindung erwarten.

Die eindeutige Entscheidung zugunsten der linearen Formulierung II erfolgte später mit physikalischen Hilfsmitteln<sup>3)</sup>. Unabhängig davon war es gelungen, mit Hilfe der linearen Grenzformeln des Diazomethans dessen Reaktionsweisen zu deuten und neue Reaktionen aufzufinden<sup>4)</sup>. Die cyclischen Formeln der Diazoverbindungen verloren viel von ihrer Wahrscheinlichkeit, da sich Nitrone, Azoxyverbindungen und Hydrazone als offenkettige Verbindungen erwiesen hatten.

Ein eindeutiger *chemischer* Beweis gegen das Vorliegen der cyclischen Formeln I ist jedoch nie erbracht worden; das Problem wird sogar in einer neueren Zusammenfassung als für den Chemiker unlösbar bezeichnet<sup>5)</sup>.

In den letzten Jahren sind echte Dreiringe mit zwei Heteroatomen bekanntgeworden. Der C—N—O-Dreiring (Isonitrone oder Oxazirane) wurde unabhängig voneinander in drei Arbeitskreisen aufgefunden<sup>6)</sup>. Wenig später wurde der gesättigte C—N—N-Dreiring (Isohydrazone oder Diaziridine) hergestellt<sup>7)</sup>. Damit rückte eine überraschend einfache Lösung des Strukturproblems der aliphatischen Diazoverbindungen in greifbare Nähe: *die Darstellung von Verbindungen, denen nachweislich die Struktur I zukommt, und ein Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der Diazoverbindungen.*

Bei der Einwirkung von Chloramin auf Cyclohexyliden-cyclohexylamin (III) wurde in Äther glatt das Diaziridin IV erhalten<sup>8)</sup>. Arbeitete man dagegen in Methanol bei Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak, so entstand eine Verbindung, die sich als Cyclohexanon-isohydraxon (V) erwies. In seinem chemischen Verhalten entspricht V dem von ABENDROTH und HENRICH beschriebenen Aceton-isohydraxon<sup>7b)</sup>. Es läßt sich in Cyclohexanon und Hydrazin spalten; in saurer Kaliumjodidlösung werden zwei Äquivalente Jod freigesetzt.



Die Verbindung V besitzt nicht nur oxydierende, sondern auch reduzierende Eigenschaften. Beim Schütteln einer ätherischen oder wäßrigen Lösung von V mit Silberoxyd bildete sich schnell ein Silberspiegel, ohne daß nennenswert Stickstoff entwickelt

<sup>3)</sup> Literatur in der Zusammenfassung von R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **67**, 439 [1955].

<sup>4)</sup> Zusammenfassung: B. EISTERT in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, 3. Aufl., S. 359, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1949.

<sup>5)</sup> I. c.<sup>3)</sup>, S. 441.

<sup>6)</sup> H. KRIMM, *Chem. Ber.* **91**, 1057 [1958]; *Dtsch. Bundespat.* 952895, Erfinder H. KRIMM und K. HAMANN (11. 7. 52), C. 1957, 5994; W. D. EMMONS, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6208 [1956]; **79**, 5739 [1957]; L. HORNER und E. JÜRGENS, *Chem. Ber.* **90**, 2184 [1957].

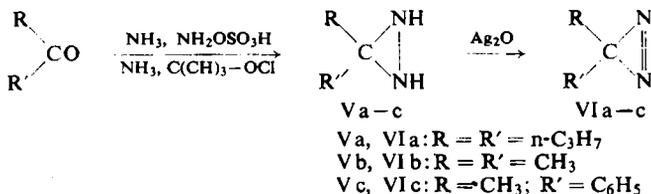
<sup>7)</sup> a) E. SCHMITZ, *Angew. Chem.* **71**, 127 [1959]; b) H. J. ABENDROTH und G. HENRICH, ebenda **71**, 283 [1959]; c) S. R. PAULSEN und G. HUCK, *Belg. Pat.* 588352.

<sup>8)</sup> E. SCHMITZ, *Angew. Chem.* **73**, 23 [1961].

wurde. Die vorsichtige Aufarbeitung solcher Lösungen ergab in 65-proz. Ausbeute eine leichtflüchtige, um 2 H ärmere Verbindung  $C_6H_{10}N_2$ .

Das Dehydrierungsprodukt war nicht basisch. Gab man zu seiner alkoholischen Lösung Natrium, so trat sofort Amingeruch auf. Dabei ließen sich Ammoniak und Cyclohexylamin nachweisen. Die gleichen basischen Produkte erhielt man bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium/Kohle. Unterbrach man die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff, oder reduzierte man mit Natriumamalgam, so ließ sich Cyclohexanon-isohydrazon (V) isolieren. Damit war die Konstitution des Dehydrierungsproduktes im Sinne der Formel VI (Pentamethylendiazirin) bewiesen.

Den Anwendungsbereich der Dehydrierungsreaktion prüften wir an mehreren Isohydrazonen. Ihre Darstellung kann auf zwei Wegen erfolgen: Setzt man das Keton in flüssigem Ammoniak mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure um, so lassen sich die Isohydrazone des Cyclohexanons und Acetons in ca. 40-proz. Ausbeute erhalten. Löst man das Keton in methanolischem Ammoniak und läßt tert.-Butyl-hypochlorit zutropfen, so bildete sich beispielsweise Heptanon-(4)-isohydrazon in 33-proz. Ausbeute.



In einigen Fällen ist es vorteilhaft, an Stelle der Ketone deren Schiffische Basen einzusetzen. So ließ sich Acetophenon-isohydrazon nur gewinnen, wenn die Schiffische Base aus Acetophenon und Benzylamin mit Ammoniak und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure umgesetzt wurde.

Schon die ersten Versuche zeigten, daß die Diazirine auch aus offenkettigen Ketonen erhältlich sind<sup>\*)</sup>. Heptanon-(4)-isohydrazon (Va) ließ sich zum Di-*n*-propyl-diazirin (VIa) dehydrieren, Aceton-isohydrazon (Vb) zu dem sehr flüchtigen Dimethyl-diazirin (VIb, Sdp. 21°). Aus Acetophenon-isohydrazon (Vc) erhielten wir den ersten kristallinen Vertreter VIc.

Übereinstimmend zeigen die cyclischen Diazoverbindungen Eigenschaften, die von denen der linearen Diazoverbindungen abweichen. Während letztere gelbe bis rote Farbe zeigen, sind die cyclischen Verbindungen farblos. Ihre auffallendste Eigenschaft ist ihre Reaktionsträgheit: VI wurde z. B. nach einstündiger Einwirkung von 3 *n* HCl praktisch unverändert zurückgewonnen. Auch gegen starke Natronlauge ist VI resistent. Bromlösung wird nicht entfärbt.

<sup>\*)</sup> S. R. PAULSEN hat kürzlich, *Angew. Chem.* **72**, 781 [7. XI. 60], die Dehydrierung von Diäthylketon-isohydrazon und Methyläthyl-keton-isohydrazon zu Diazirinen mitgeteilt und damit die Priorität für diese Verbindungsklasse erworben. Wir hatten unabhängig davon eine Kurzmitteilung an die gleiche Zeitschrift eingesandt (Eingangsdatum 11. 11. 60), in der die Synthese des Cyclohexanon-isohydrazons aus Cyclohexanon, Ammoniak und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure, dessen Dehydrierung zum Pentamethylen-diazirin und die Umsetzung mit Cyclohexyl-magnesiumbromid zum 1-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-diaziridin mitgeteilt wurden. Wegen der bereits vorliegenden Veröffentlichung von Paulsen kam unsere Kurzmitteilung nicht mehr zum Abdruck; es wurde lediglich in einer redaktionellen Notiz auf die Duplizität der Entdeckungen hingewiesen (*Angew. Chem.* **73**, 115 [1961]).



tionen unter Beteiligung des ringständigen C-Atoms erfolgen, sondern daß der Reaktionspartner (Natrium, katalytisch erregter Wasserstoff, Grignard-Reagenz) an der N—N-Doppelbindung angreift.

Frl. Christel KUCK und Frl. Ingrid KAPSCH danken wir für experimentelle Mithilfe.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Isohydrazone (Diaziridine)

*Cyclohexanon-isohydraton (3.3-Pentamethylen-diaziridin) (V)*: Unter Köhlen mit einem Methanol/Trockeneis-Bad gab man zu 30 ccm flüssigem Ammoniak eine Lösung von 9.4 g Cyclohexanon in 10 ccm absol. Methanol. Nach 10 Min. fügte man portionsweise unter Umrühren 10 g ca. 90-proz. Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu. Man ließ 2 Stdn. im Kältebad und verdunstete dann das Ammoniak bei Raumtemperatur. Der Salzurückstand wurde mit 150 ccm Äther ausgekocht; nach der jodometrischen Gehaltsbestimmung enthielt der Äther 5.25 g (59% d. Th.) an V. V kristallisierte nach Entfernen des Äthers und wurde durch Vakuumsublimation rein erhalten. Schmp. 103° (Petroläther). Ausb. an Reinsubstanz 3.7 g

$C_6H_{12}N_2$  (112.2) Ber. C 64.26 H 10.78 N 24.97 Gef. C 64.53 H 10.73 N 25.07  
Mol.-Gew. 110 (kryoskop. in Benzol)  
Jodometrische Gehaltsbestimmung: 99.5% d. Th.

*Heptanon-isohydraton (3.3-Di-n-propyl-diaziridin) (Va)*: Zu 400 ccm 10 n methanol. Ammoniak gab man bei 0° 45.6 g Heptanon-(4) (0.4 Mol). Man ließ 1 Stde. bei 0° stehen und gab während 2 Stdn. tropfenweise unter Eis/Kochsalz-Kühlung und Rühren eine Mischung von 43 g tert.-Butyl-hypochlorit (0.4 Mol) und 40 ccm tert.-Butanol zu; die Innentemperatur lag zwischen -5 und -15°. Der Ansatz blieb 1 Stde. unter Kühlung, dann 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und wurde dann i. Vak. vom Methanol befreit. Man nahm den Rückstand mit 300 ccm Äther auf und extrahierte das Isohydraton durch dreimaliges Ausschütteln mit insgesamt 450 ccm eiskalter 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die sauren Auszüge wurden sofort alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde i. Vak. destilliert. Reines Va destillierte beim Sdp.<sub>11</sub> 73—74°. Ausb. 16.7 g (33% d. Th.);  $n_D^{20}$  1.4469; Schmp. -1 bis +1°.

$C_7H_{16}N_2$  (128.2) Ber. C 65.57 H 12.58 N 21.85 Gef. C 65.59 H 12.78 N 21.46  
Mol.-Gew. 121; jodometr. Gehaltsbestimmung: 99.7% d. Th.

*Aceton-isohydraton (3.3-Dimethyl-diaziridin) (Vb)* wurde als äther. Lösung in 36-proz. Ausbeute nach der für Cyclohexanon-isohydraton angegebenen Arbeitsweise aus 100 ccm flüssigem Ammoniak, 50 ccm Aceton und 38 g Hydroxylamin-O-sulfonsäure (90-proz.) erhalten. Man extrahierte das Isohydraton mit eiskalter 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, neutralisierte, sättigte vorsichtig mit Ätznatron und destillierte Vb i. Vak. ab. Durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Petroläther wurde ein Produkt vom Schmp. 44° erhalten (Lit.<sup>7b)</sup>; 40°).

$C_3H_8N_2$  (72.1) Jodometr. Gehaltsbestimmung: 97% d. Th.

*Acetophenon-isohydraton (3-Methyl-3-phenyl-diaziridin) (Vc)*: Zu einer auf -30° gehaltenen Mischung von 100 ccm flüssigem Ammoniak und 200 ccm Methanol gab man eine Lösung von 70 g Acetophenon-benzylimid<sup>9)</sup> in 70 ccm Methanol. Die Schiffsche Base kristallisierte teilweise aus. Nach 3 Stdn. gab man eine auf -30° gekühlte methanolische Aufschlämmung von 45 g 90-proz. Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu, rührte noch 3 Stdn. im Kältebad und ließ über Nacht stehen. Man filtrierte von Salzen ab, entfernte das Methanol i. Vak.,

<sup>9)</sup> G. REDDELIEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 338 [1920].

nahm in Äther auf und fällte durch Zugabe von Trockeneis das Benzylamin als Carbonat. Man filterte wieder, entfernte den Äther und fraktionierte i. Vak. Die Fraktion vom Sdp.<sub>0.2</sub> 73–80° (4.8 g) bestand zu 85% aus *Vc* (Ausb. 9%, d. Th.). Durch Vakuumsublimation wurde ein reines Produkt vom Schmp. 41–42° erhalten.

$C_8H_{10}N_2$  (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.49 H 7.87 N 20.77  
Jodometr. Gehaltsbestimmung 98% d. Th.

## 2. Diazirine

*3.3-Pentamethylen-diazirin (VI)*: Zu 10 g *V* (0.09 Mol) in 220 ccm Äther gab man 0.2 Mol frisch gefälltes Silberoxyd. Unter Kühlen mit Leitungswasser schüttelte man 20 Min. Nach Filtration trocknete man mit Kaliumcarbonat und destillierte den Äther über eine kurze Kolonne ab. Der Rückstand destillierte konstant beim Sdp.<sub>30</sub> 33°.  $n_D^{20}$  1.4394. Ausb. 6.55 g (67% d. Th.).

$C_6H_{10}N_2$  (110.2) Ber. C 65.39 H 9.14 N 25.42 Gef. C 65.63 H 10.10 N 25.48  
Mol.-Gew. 109 (kryoskop. in Benzol)

*3.3-Di-n-propyl-diazirin (VIa)*: 17 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser wurden mit 48 ccm 2 *n* NaOH, dann unter Eiskühlung mit 5 g *Va* versetzt. Man schüttelte 2 Min. lang kräftig, dann war kein *Va* mehr nachweisbar. Man saugte ab und extrahierte Niederschlag und Filtrat mit Äther. Der Ätherextrakt wurde mit verd. Salpetersäure ausgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb *VIa*. Es destillierte konstant beim Sdp.<sub>11</sub> 24–25° über; Ausb. 4 g, entspr. 81% d. Th.;  $n_D^{20}$  1.4049.

$C_7H_{14}N_2$  (126.2) Ber. C 66.62 H 11.18 N 22.20 Gef. C 67.15 H 10.98 N 22.29  
Mol.-Gew. 125 (kryoskop. in Benzol)

*3.3-Dimethyl-diazirin (VIb)*: 5.5 g *Vb* in 85 ccm 2 *n* NaOH ließ man innerhalb von 3 Min. zu einer Lösung von 30 g Silbernitrat in 40 ccm Wasser tropfen. Das Reaktionsgefäß war über einen absteigenden Kühler mit einer durch Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlage verbunden. Es bildete sich sofort ein Silberspiegel. Man ließ 20 Min. unter gelegentlichem Umschütteln stehen und erwärmte dann kurz auf dem Wasserbad. In der Vorlage kondensierten sich 3.7 g *VIb* (70 %d. Th.). Bei der Redestillation ging die Verbindung konstant beim Sdp.<sub>755</sub> 21° über.

*3-Methyl-3-phenyl-diazirin (VIc)*: Durch Dehydrierung des Acetophenon-isohydrasons (*Vc*) nach der für *V* gegebenen Vorschrift erhielt man *VIc* in 76-proz. Ausb. als farbloses Öl, das in Kältemischung erstarrte. Sdp.<sub>11</sub> 58–59°;  $n_D^{20}$  1.5196; Schmp. –5° (nach Umkristallisieren aus Äther).

$C_8H_8N_2$  (132.2) Ber. C 72.70 H 6.12 N 21.21 Gef. C 72.56 H 6.42 N 21.81

*Thermische Zersetzung von VI*: 2 g *VI* wurden mit 10 ccm Nitrobenzol erhitzt. Bei 160° begann die Zersetzung, die ohne weitere Wärmezufuhr ablief. Aus zwei solchen Ansätzen wurden durch Destillation 1.45 g Cyclohexen vom Sdp. 83.4–84° (Lit.<sup>10</sup>): 82.9°) gewonnen. Das IR-Spektrum war mit dem Spektrum eines authent. Präparates identisch.

Je 0.5 g *VI* wurden in 2 ccm Nitrobenzol, Benzylalkohol, Benzaldehyd oder Dicyclohexylamin thermisch zersetzt, gebildetes Cyclohexen wurde mit Benzol abdestilliert. In allen Fällen wurde durch Bromtitration des Destillates eine ca. 80-proz. Olefinbildung nachgewiesen. Bei der thermischen Zersetzung von *Di-n-propyl-diazirin (VIa)* in Nitrobenzol wurde 90-proz. Olefinbildung festgestellt. Bei der Zersetzung von *VIc* entstand Styrol (Geruch!).

<sup>10</sup> Chemikerkalender, S. 221, Herausgeber: H. U. v. VOGEL, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

*Reduktion der Diazirine:* 0.5 g *Pentamethylen-diazirin* (VI) in 20 ccm Methanol nahmen in 1 Stde. in Gegenwart von *Pd/Kohle* 1 Äquivalent *Wasserstoff* auf. Nach Filtration wurde das Methanol i. Vak. entfernt. Der Rückstand kristallisierte teilweise. Man erhielt 67 mg *Cyclohexanon-isohydraxon* (V), Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 102°, Misch-Schmp. ohne Depression.

0.11 g VI in 10 ccm 50-proz. Methanol wurden mit 2.6 g 3.5-proz. *Natriumamalgam*  $\frac{1}{2}$  Stde. mechanisch gerührt. Nach Dekantieren ergab die jodometrische Bestimmung eine 35-proz. Isohydraxonbildung.

1 g VI (9 mMol) wurde in 70 ccm Methanol in Gegenwart von *Pd/Kohle* bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Acidimetrische Titration ergab die Bildung von 14 mMol Base. *Ammoniak* wurde mit dem Methanol in methanol. Salzsäure destilliert und als *Benzamid* (Schmp. 128–129°) identifiziert. Im Destillationsrückstand wurde durch Benzoylierung *N-Cyclohexyl-benzamid* mit einem Schmp. von 147° erhalten (Lit.<sup>11)</sup>: 149°), Misch-Schmp. ohne Depression.

Die in gleicher Weise ausgeführte Hydrierung von *Di-n-propyl-diazirin* (VIa) ergab *4-Aminoheptan* neben *Ammoniak*, die Hydrierung von *Dimethyl-diazirin* (VIb) *Isopropylamin* neben *Ammoniak*. Die Amine wurden durch papierchromatographischen Vergleich der Hydrochloride<sup>12)</sup> identifiziert.

### 3. Umsetzungen der Diazirine mit Grignard-Verbindungen

Zu einer aus 3.6 g *Cyclohexylbromid* 0.54 g *Magnesium* und 200 ccm Äther hergestellten Grignard-Lösung fügte man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.25 g VI in 10 ccm Äther. Man ließ 1 Stde. ohne Kühlung stehen, zersetzte mit Eis und ätherte aus. Die jodometrische Bestimmung eines aliquoten Teiles zeigte eine 93-proz. Diaziridinbildung an. Man extrahierte in mehreren Portionen mit insgesamt 50 ccm eiskalter 2 n  $H_2SO_4$ , machte sofort alkalisch und ätherte aus. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand kristallisierte und lieferte 3.4 g (86% d. Th.) *1-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-diaziridin* (IV), Schmp. nach Umkristallisieren aus Pentan 32–33°, Reaktionsprodukt mit *Phenylisocyanat* Schmp. 147–148°. Letzteres sowie IV gaben keine Schmelzpunktdepression mit nach Angaben des folgenden Versuches hergestellten Vergleichspräparaten.

*1-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-diaziridin* (IV): Zu einer Lösung von 35.8 g *N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin* (0.2 Mol)<sup>13)</sup> und 19.8 g *Cyclohexylamin* (0.2 Mol) in 100 ccm Äther wurden 0.2 Mol einer ätherischen *Chloraminlösung* gegeben. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Nach Abfiltrieren der ausgeschiedenen Salze wurde das Filtrat auf  $\frac{1}{3}$  eingeeengt. Nach Umfällen aus 200 ccm 2 n  $H_2SO_4$  wurde i. Vak. destilliert. Beim Sdp.<sub>0.5</sub> 92–93° gingen 17.2 g IV (70% d. Th.) über. Das Produkt erstarrte zu Kristallen, die nach Umkristallisieren aus Pentan bei 35–36° schmolzen.

$C_{12}H_{22}N_2$  (194.3) Ber. C 74.17 H 11.41 N 14.42 Gef. C 74.07 H 11.59 N 14.27

Jodometr. Gehaltsbestimmung: 99.5% d. Th.

Bei kurzem Erhitzen von IV mit überschüss. 10-proz. wäßriger *Oxalsäure* kristallisiert *Cyclohexylhydrazin-oxalat* in 86-proz. Ausbeute aus. Schmp. 196–197°.

$C_8H_{16}N_2O_4$  (204.2) Ber. C 47.03 H 7.90 N 13.73 Gef. C 46.98 H 7.55 N 13.92

<sup>11)</sup> SHRINER-FUSON, Identification of org. Compounds, S. 234, J. Wiley & Sons, Inc. New York. Chapman u. Hall, Limited 1948, London.

<sup>12)</sup> I. M. HAIS und K. MACEK, Handbuch der Papierchromatographie Bd. I, S. 395, Verlag VEB G. Fischer, Jena 1958.

<sup>13)</sup> E. D. BERGMANN, E. ZIMKIN und S. PINCHAS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 168 [1952].

Ein Vergleichspräparat wurde nach der für *Hydroxyäthylhydrazin-oxalat* veröffentlichten Arbeitsweise<sup>14)</sup> aus *Cyclohexylamin* und *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* hergestellt. Misch-Schmp. ohne Depression.

Aus *IV* und *Phenylisocyanat* in Äther bildete sich quantitativ ein Umsetzungsprodukt im Molverhältnis 1 : 1. Schmp. 147–148° (aus Benzin).

$C_{19}H_{27}N_3O$  (313.4) Ber. C 72.81 H 8.69 N 13.41 Gef. C 72.51 H 8.58 N 13.36

In völliger Analogie zu obigem Versuch ergab die Umsetzung von *Dimethyl-diazirin* (VIb) mit *Cyclohexylmagnesiumbromid* in 62-proz. Ausbeute *1-Cyclohexyl-3.3-dimethyl-diaziridin*, identisch mit einem aus *Aceton-cyclohexylimid* und *Chloramin* erhältlichen Produkt<sup>15)</sup>. Mit *Phenylisocyanat* entstand aus beiden Produkten das gleiche 1 : 1-Umsetzungsprodukt vom Schmp. 73–75°.

Umsetzung von *Di-n-propyl-diazirin* (VIa) mit *Cyclohexylmagnesiumbromid* und Hydrolyse des Rohproduktes ergab *Cyclohexylhydrazin-oxalat* in 40-proz. Ausbeute. Schmp. und Misch-Schmp. 196–197°.

*Tetrahydrocarbazol*: 2 g *Pentamethylen-diazirin* (VI) wurden mit überschüss. *Phenylmagnesiumbromid* in Äther bei 0° umgesetzt. Die jodometrisch ermittelte Ausbeute an *1-Phenyl-3.3-pentamethylen-diaziridin* (VII) betrug 62% d. Th. Eine 4 mMol VII enthaltende äther. Lösung wurde mit 20 ccm 2 n HCl versetzt und nach Abdestillieren des Äthers zum Sieden erhitzt. In der Hitze schieden sich Kristalle ab, die nach dem Abkühlen isoliert und aus Äthanol/Wasser mit A-Kohle umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. *Tetrahydrocarbazol*<sup>16)</sup> 115°.

<sup>14)</sup> G. GEVER und H. HAYES, *J. org. Chemistry* **14**, 813 [1949].

<sup>15)</sup> Diplomarb. D. HABISCH, Humboldt-Univ. Berlin 1961.

<sup>16)</sup> *Org. Syntheses* **30**, 90 [1950].