

ERNST SCHMITZ und DIETER HABISCH

Diaziridine, II¹⁾

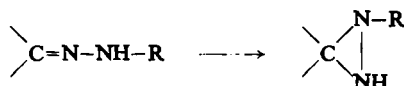
Synthese von Diaziridinen und ihre Überführung in Alkylhydrazine

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

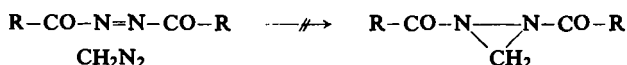
(Eingegangen am 17. August 1961)

Schiffsche Basen reagieren mit Chloramin unter Bildung des C-N-N-Dreiringes (Diaziridin). Die Reaktion ist in der aliphatischen Reihe allgemein anwendbar. Die Diaziridine zerfallen hydrolytisch in Carbonylverbindung und Alkylhydrazin, was zur Synthese von Alkylhydrazinen dienen kann.

Für die Kondensationsprodukte aus Carbonylverbindungen und Hydrazinen wurden früher sowohl lineare als auch cyclische Strukturen vorgeschlagen²⁾.



Die Diaziridinstruktur wird heute für die Hydrazone nicht mehr diskutiert³⁾. Dagegen wurde bis vor kurzem angenommen³⁾, daß die Umsetzung von Azodicarbonylverbindungen mit Diazoalkanen⁴⁾ zu echten Diaziridinabkömmlingen führt:



Untersuchungen mit physikalischen Hilfsmitteln haben die Dreiringstruktur dieser Verbindungen nicht bestätigt⁵⁾.

Es steht daher heute fest, daß bis zum Jahre 1958 kein Diazirinderivat gesicherter Struktur hergestellt worden ist. Dagegen erwies sich eine kürzlich aus 3,4-Dihydroisochinolin und *N*-Chlor-methylamin erhaltene Verbindung als echtes Derivat des Diaziridins^{1,6)}.

Überraschenderweise gelang es, diese Synthese zu verallgemeinern und auch aus einfachen aliphatischen Komponenten Diaziridine aufzubauen⁷⁾. 3,4-Dihydro-iso-

¹⁾ Diaziridine, I: E. SCHMITZ, Chem. Ber. 95, 676 [1962], vorstehend.

²⁾ Literatur: H. STAUDINGER und O. KUPFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2197 [1911]; ferner: B. RASSOW und M. LUMMERZHEIM, J. prakt. Chem. [2] 63, 136 [1901]; G. TRAVERSO, Gazz. chim. ital. 83, 296 [1953]; E. A. H. FRIEDHEIM, Amer. Pat. 2 419 348; C. A. 42, 608 [1948].

³⁾ E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. IV-A, S. 20, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1957.

⁴⁾ E. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3001 [1914]; H. STAUDINGER und A. GAULE, ebenda 49, 1961 [1916]; O. DIELS und H. KÖNIG, ebenda 71, 1179 [1938]; L. HORNER und E. LINGNAU, Liebigs Ann. Chem. 591, 21 [1955].

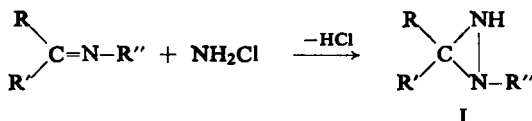
⁵⁾ E. FAHR, Privatmitteilung.

⁶⁾ E. SCHMITZ, Angew. Chem. 71, 127 [1959].

⁷⁾ E. SCHMITZ, Dtsch. Bundes-Pat. 1 107 238 v. 7. 12. 61/21. 12. 59; Angew. Chem. 72, 579 [1960].

chinolin ist eine cyclische Schiffsche Base. Wir versuchten daher, anstelle von 3.4-Dihydro-isochinolin offenkettige Schiffsche Basen mit *N*-Halogen-aminen umzusetzen.

Bei der Einwirkung von Chloramin auf Schiffsche Basen erhielten wir in guten Ausbeuten Verbindungen, die sich von ihnen durch den Mehrbesitz von NH unterschieden. Alle mit diesen Verbindungen durchgeführten Umsetzungen ergaben, daß die gesuchten Diaziridine (I) vorlagen.



Die Umsetzung wurde stets in Äther bei Raumtemperatur vorgenommen. Zur Bindung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs setzten wir ein Mol des primärenamins zu, das auch Bestandteil der Schiffschen Base war. So konnten keine Nebenreaktionen durch Aminaustausch eintreten. In dieser Form war die Reaktion auf Schiffsche Basen aus aliphatischen Aldehyden, Ketonen und cyclischen Ketonen anwendbar. Als Aminkomponente konnte jedes primäre aliphatische Amin⁸⁾ dienen.

Über die Ausgangskomponenten und die erzielten Ausbeuten unterrichtet die Tabelle.

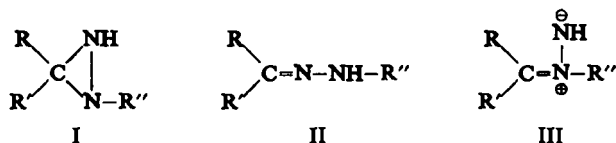
Umsetzung von Schiffschen Basen mit Chloramin zu Diaziridinen (I)

Carbonylverbindung	Schiffsche Base aus und Amin	Diazi- ridin I	Ausb. in % d. Th.	Ausb. an Alkyl- hydrazin durch Hydrolyse % d. Th.
Propionaldehyd	Cyclohexylamin	a	55	88
Acetaldehyd	Cyclohexylamin	b	46	79
Önanthaldehyd	Cyclohexylamin	c	54	88
Önanthaldehyd	<i>n</i> -Butylamin	d	53	77
Butyraldehyd	Benzylamin	e	26	87
Acetaldehyd	Äthylamin	f	18	48
Aceton	Cyclohexylamin	g	64	81
Aceton	Isopropylamin	h	40	83
Cyclohexanon	Cyclohexylamin	i	71	87

Dem Konstitutionsbeweis der Verbindungen I kam besondere Bedeutung zu, da die Diaziridin-Struktur schon oft für Verbindungen angenommen worden war²⁾, für die sie sich nicht bestätigen ließ. Bei den hier untersuchten Verbindungen wurde die Zahl der möglichen Strukturen sehr eingeschränkt, da Ia–i sich in einfache Carbonylverbindungen und Alkylhydrazine spalten ließen, die keine weiteren funktionellen Gruppen enthielten. Die Möglichkeit, daß die Carbonylverbindung während der Hydrolyse unter Umlagerung entsteht, wurde bereits von PAULSEN und HUCK⁸⁾ ausgeschlossen und wird auch durch von uns ausgeführte Abbaureaktionen widerlegt.

⁸⁾ Über die Synthese von 3.3-Dialkyl-diaziridinen aus Ketonen, Ammoniak und Chlor berichteten H. J. ABENDROTH und G. HENRICH, *Angew. Chem.* 71, 283 [1959], D. A. S. 1 082 889 v. 9. 6. 60/17. 3. 58, und S. R. PAULSEN und G. HUCK, *Chem. Ber.* 94, 968 [1961]; Belg. Pat. 588 352.

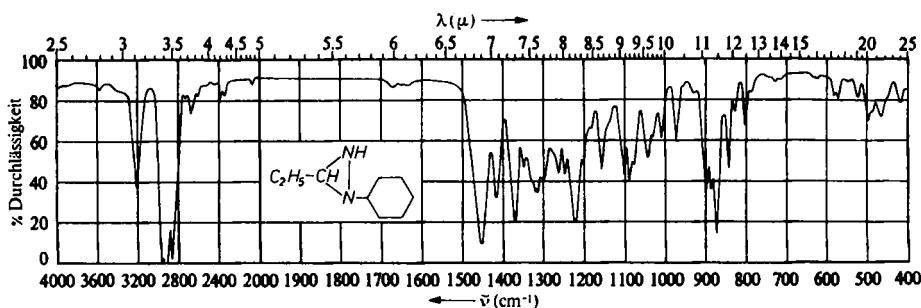
Es standen daher nur die Strukturen eines Diaziridins (I), eines Alkylhydrazons (II) und eines Azomethin-imins (III) zur Diskussion.



Hydrazone (II) scheiden aus; aliphatische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind säurelabile, sehr luftempfindliche Substanzen⁹⁾. Unsere Verbindungen unterscheiden sich darüber hinaus in einer wichtigen Eigenschaft von den Alkylhydrazonen: Sie sind starke Oxydationsmittel, die in saurer Lösung Jodid zu Jod oxydieren, worauf bereits ABENDROTH und HENRICH⁸⁾ hinwiesen. Löst man Ia in konz. Salzsäure, so tritt Chlorgeruch auf.

Azomethin-imine (III) sind nur beständig, wenn die positive Ladung in einem Pyridinring liegt¹⁰⁾ oder das negativ geladene N-Atom durch stark elektronenziehende Gruppen wie 2,4-Dinitrophenyl-¹¹⁾ oder Nitril-¹²⁾ substituiert ist. Einfache Vertreter sind nicht bekannt. Gegen eine Azomethin-imin-Struktur unserer Verbindungen spricht ihre relative Beständigkeit gegen Säuren. Sie lassen sich aus ätherischen Lösungen mit Mineralsäuren extrahieren und durch Alkalizugabe unverändert abscheiden. Ein Azomethin-imin würde unter diesen Bedingungen voraussichtlich am negativ geladenen Stickstoff protoniert werden; das gebildete Hydrzoniumsalz müßte sofortiger Hydrolyse unterliegen.

Sowohl II als auch III enthalten eine C—N-Doppelbindung, die im IR-Spektrum nachweisbar sein sollte. Für die C=N[⊖]-Gruppierung wäre Absorption im Bereich



IR-Spektrum des 1-Cyclohexyl-3-äthyl-diaziridins (Ia) in KBr

⁹⁾ Cyclohexanon-cyclohexylhydrazon (isomer mit I): H. H. HARKINS und H. L. LOCHTE, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 450 [1924]; Aceton-isopropylhydrazon (isomer mit II): H. L. LOCHTE, J. R. BAILEY und W. A. NOYES, ebenda **44**, 2556 [1922]; ferner: M. BUSCH und K. LINSSEMEIER, *J. prakt. Chem.* [2] **115**, 216 [1927].

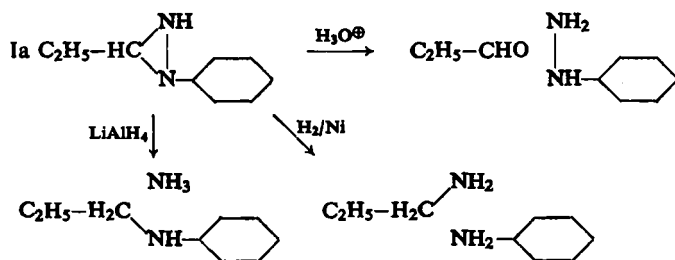
¹⁰⁾ R. HUISGEN, *Naturwiss. Rdsch.* **14**, 43 [1961].

¹¹⁾ W. SCHNEIDER und F. SEEBACH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **54**, 2285 [1921].

¹²⁾ K. HUISGEN, R. FLEISCHMANN und A. ECKELL, *Tetrahedron Letters* [London], No. 12, 1 [1960].

von 1670–1760/cm zu erwarten⁵⁾, für die C=N-Gruppierung bei 1660/cm^{*)}. Das Spektrum von Ia zeigte dagegen im Doppelbindungsbereich keinerlei Absorption.

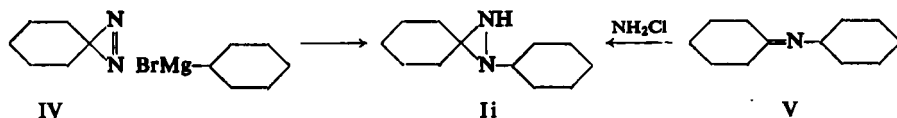
Nach Ausschluß der Strukturen II und III sprechen wir unsere Verbindungen daher als echte Diaziridine (I) an. Gestützt wird diese Struktur durch Abbauvorsuche. Wir haben die aus Cyclohexylamin, Propionaldehyd und Chloramin hergestellte Verbindung Ia verschiedenen Abbaureaktionen unterworfen und jede der drei Bindungen des C–N–N-Dreiringes in einem Abbauprodukt wiedergefunden.



Die Hydrolyse zu Propionaldehyd und Cyclohexylhydrazin beweist die N–N-Bindung. Durch Lithiumalanat-Reduktion entsteht unter NH_3 -Entwicklung Propylcyclohexylamin, das noch die Bindung vom cyclohexylständigen Stickstoff zur Propylgruppe des ursprünglichen Dreiringes enthält. Die dritte Bindung (von der NH-Gruppe zur Propylgruppe) findet man nach katalytischer Hydrierung mit Raney-Nickel wieder: Man isoliert Propylamin neben Cyclohexylamin.

Gegen diesen Strukturbeweis läßt sich einwenden, daß die Ergebnisse der Hydrierung durch reduktive Alkylierungen zustandekommen können.

Einen eindeutigen Beweis für die Dreiringstruktur liefert die Anlagerung von Grignard-Verbindungen an cyclische Diazoverbindungen. Aus IV und Cyclohexylmagnesiumbromid entstand die gleiche Verbindung (II) wie aus Cyclohexanon-



cyclohexylimid (V) und Chloramin¹³⁾. Die Dreiringstruktur der Verbindung IV ist gesichert, da sich ihre beiden N-Atome bei Versuchen mit isotopem Stickstoff als strukturell gleichwertig erwiesen¹⁴⁾.

Die farblosen Diaziridine Ia–i lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Mit Ausnahme von If kristallisieren sie; die Schmelzpunkte liegen zwischen –10 und +40°. Überraschend ist die Beständigkeit gegen Säuren. Offenkettige α -Diamine

^{*)} Für unkonjugierte C–N-Doppelbindungen gibt L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution (Verl. D. Steinkopf, Darmstadt 1955, S. 210), den Bereich von 1640–1690/cm an. Wir fanden beispielsweise für Propionaldehyd-cyclohexylimid und Acetoncyclohexylimid eine starke Bande bei 1667 bzw. 1664/cm.

¹³⁾ E. SCHMITZ und R. OHME, Chem. Ber. 94, 2166 [1961].

¹⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche mit R. OHME und R. D. SCHMIDT.

sind in der Regel wenig stabil und werden durch Säure sofort zerlegt¹⁵⁾. Dagegen werden die Diaziridine bei Raumtemperatur durch Säuren erst nach mehrstündiger oder sogar mehrtägiger Einwirkung hydrolysiert. Je nach der Struktur bestehen erhebliche Unterschiede in den Hydrolysegeschwindigkeiten. Die aus Aldehyden erhaltenen Diaziridine, beispielsweise Ia und b, werden etwa hundertmal langsamer gespalten als die von Ketonen abgeleiteten Verbindungen Ig und i. Von der ersten Gruppe lassen sich daher Salze herstellen, beispielsweise mit Oxalsäure; die Oxalate sind unbegrenzt haltbar. Der Dreiring ist in den Salzen unversehrt, denn aus Kaliumjodidlösungen werden zwei Äquivalente Jod freigesetzt. Alkalibehandlung setzt die Diaziridine wieder frei.

Energetische Säurehydrolyse führt in allen Fällen in guten Ausbeuten zu Alkylhydrazinen. Die Ausbeuten zeigt die letzte Spalte der Tabelle S. 681.

Alkylhydrazine waren bisher unbequem zugänglich. Die direkte Umsetzung von primären Aminen mit Chloramin¹⁶⁾ oder Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure¹⁷⁾ erfordert einen fünf- bis achtfachen Aminüberschuß, so daß die Hydrazinausbeute, berechnet auf Amin, nur 5–10% d. Th. beträgt. Auch die Alkylierung des Hydrazins ist mühsam, da stets Schutzgruppen eingeführt und nach der Alkylierung wieder abgespalten werden müssen¹⁸⁾.

In der Synthese und anschließenden Hydrolyse der Diaziridine sehen wir daher eine günstige Darstellungsweise für Alkylhydrazine.

Frl. CHRISTEL KUCK danken wir für ihre unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schiffsche Basen: Die Darstellung von *Propionaldehyd-cyclohexylimid*¹⁹⁾, *Acetaldehyd-cyclohexylimid*¹⁹⁾, *Acetaldehyd-äthylimid*²⁰⁾, *Aceton-isopropylimid*²¹⁾ und *Cyclohexanon-cyclohexylimid*²²⁾ erfolgte nach Literaturangaben. Neu hergestellt wurden:

Önanthaldehyd-cyclohexylimid nach der Arbeitsweise von A. SKITA und C. WULFF¹⁹⁾. Ausb. 68% d. Th., Sdp.₁₁ 118–120°. Äquiv.-Gew. ber. 195.3, gef. 192.8*).

Entsprechend¹⁹⁾ wurden erhalten:

Önanthaldehyd-n-butylimid in 44-proz. Ausb., Sdp.₁₄ 106–108°. Äquiv.-Gew. ber. 169.2, gef. 168.0*).

Butyraldehyd-benzylimid in 50-proz. Ausb., Sdp.₁₃ 117–118°.

C₁₁H₁₅N (161.3) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.68 Gef. C 81.82 H 9.50 N 8.58

Aceton-cyclohexylimid nach l. c.²¹⁾ in 55-proz. Ausb., Sdp.₁₆ 70–72°, n_D²⁰ 1.4671.

C₉H₁₇N (139.2) Ber. N 10.06 Gef. N 10.10 Äquiv.-Gew. 135.7*^{*)}

^{)} Mit überschüss. n₁₀ H₂SO₄ 15 Min. unter Rückfluß verseift und gegen Methylrot zurücktitriert.

15) M. ZIEF und J. PH. MASON, J. org. Chemistry 8, 1 [1943]; A. DORNOW und W. SCHACHT, Chem. Ber. 82, 464 [1949].

16) L. F. AUDRIETH und L. H. DIAMOND, J. Amer. chem. Soc. 76, 4869 [1954].

17) G. GEVER und K. HAYES, J. org. Chemistry 14, 813 [1949].

18) J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 376, 239 [1910]; Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 395 [1943]; A. N. KOSST und R. Ss. SSAGITULLIN, J. allg. Chem. (russ.) 27/89, 3338 [1957]; C. 1960, 804.

19) Liebigs Ann. Chem. 453, 190 [1927].

20) L. HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 741; zit. nach C. 1904 II, 945.

21) D. G. NORTON, V. E. HAURY, F. C. DAVIS, L. J. MITCHELL und S. A. BALLARD, J. org. Chemistry 19, 1054 [1954].

22) H. KRIMM, Chem. Ber. 91, 1057 [1958].

Äther. Lösungen von *Chloramin* wurden nach G. H. COLEMAN und C. B. YAGER²³⁾ hergestellt, bei 0° 15 Min. mit Calciumchlorid getrocknet und sofort verarbeitet.

Diaziridine: Allgemeine Arbeitsweise. 0.25 Mol der *Schiffschen Base*, gelöst in 100 ccm Äther, wurden mit 0.25 Mol des in der *Schiffschen Base* enthaltenen *Amins* versetzt. Man gab 0.25 Mol einer 0.3—0.4*n* äther. *Chloraminlösung* zu. Nach kurzer Zeit begann Salzabscheidung. Man ließ über Nacht stehen, filtrierte das ausgeschiedene *Aminhydrochlorid* ab und entfernte den Äther i. Vak. (bei wasserunlöslichen *Diaziridinen* wurde nach Entfernen der Hauptmenge des Äthers mit Wasser ausgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. restlos vom Äther befreit). Man fraktionierte, in der Regel i. Vak., und bestimmte den Reinheitsgrad der Fraktionen jodometrisch. Die Ausbeuten beziehen sich auf titrimetrisch ermittelte Reinsubstanz in Fraktionen von 80—100-proz. Reinheitsgrad. Die Reindarstellung erfolgte durch Kristallisation oder durch Salzbildung.

A. Die Substanz wurde mit dem dreifachen Volumen Äther oder Pentan verdünnt und bei —50° kristallisiert.

B. Eine äther. Lösung des *Diaziridins* wurde mit eiskalter 2*n* H₂SO₄ extrahiert. Man machte sofort unter guter Kühlung alkalisch, ätherte aus und trocknete mit Kaliumcarbonat. Anschließend wurde i. Vak. destilliert.

C. 5 g *Diaziridin* in 10 ccm Äthanol wurden unter Umschütteln tropfenweise einer Lösung von 10 g Hexacyanoferrat(II) in 100 ccm 2*n* HCl zugefügt. Die gebildete Additionsverbindung wurde scharf abgesaugt, mit Benzol gewaschen und durch Lösen in 50 ccm verd. Natronlauge zerlegt. Man isolierte das *Diaziridin* durch Ausäthern, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte.

Hergestellt wurden:

1-Cyclohexyl-3-äthyl-diaziridin (Ia), aus *Propionaldehyd-cyclohexylimid* in 55-proz. Ausb., Reinigung nach B. Schmp. 28°, Sdp.₁₂ 99—100°.

C₉H₁₈N₂ (154.3) Ber. C 70.07 H 11.76 N 18.16

Gef. C 70.34 H 11.94 N 18.07 Mol.-Gew. 152 (kryoskop. in Benzol)

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%; 0.8 akt. H-Atome nach ZEREWITINOFF

1-Cyclohexyl-3-methyl-diaziridin (Ib), aus *Acetaldehyd-cyclohexylimid* in 46-proz. Ausb., Reinigung nach C. Schmp. (nach Vak.-Sublimation) 30°, Sdp._{0.2} 34—36°, löslich in Wasser.

C₈H₁₆N₂ (140.2) Ber. C 68.53 H 11.50 N 19.97 Gef. C 68.95 H 11.00 N 19.81

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%

1-Cyclohexyl-3-n-hexyl-diaziridin (Ic), aus *Önanthaldehyd-cyclohexylimid* in 54-proz. Ausb., Reinigung nach B, dann nach A. Schmp. 17—18°, Sdp._{0.2} 114°, *n*_D²⁰ 1.4708, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äthanol.

C₁₃H₂₆N₂ (210.4) Ber. C 74.19 H 12.46 N 13.32

Gef. C 74.34 H 12.66 N 13.54 Mol.-Gew. 216 (Benzol)

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%

1-n-Butyl-3-n-hexyl-diaziridin (Id), aus *Önanthaldehyd-n-butylimid* in 53-proz. Ausb., Reinigung nach A. Schmp. 15.5—16° (aus Äther), Sdp.₁ 70—73°, unlöslich in Wasser.

C₁₁H₂₄N₂ (184.3) Ber. C 71.68 H 13.13 N 15.20 Gef. C 71.67 H 12.92 N 15.01

Reinheitsgrad (jodometr.) 99%

²³⁾ J. Amer. chem. Soc. 51, 567 [1929].

1-Benzyl-3-n-propyl-diaziridin (Ie), aus *Butyraldehyd-benzylimid* in 26-proz. Ausb., Reinigung nach B, dann A. Schmp. 12–13°, Sdp._{0.6} 100–103°, n_D^{20} 1.5166.

$C_{11}H_{16}N_2$ (176.2) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90

Gef. C 74.68 H 9.15 N 15.76 Mol.-Gew. 187 (Benzol)

Reinheitsgrad (jodometr.) 99%

1-Äthyl-3-methyl-diaziridin (If), aus *Acetaldehyd-äthylimid*, Reinigung nach B; wegen der guten Wasserlöslichkeit mußte kontinuierlich mit Äther extrahiert und dieser wegen der großen Flüchtigkeit über eine Kolonne abdestilliert werden. Sdp.₇₆₀ 103.5–104°, n_D^{20} 1.4229.

$C_4H_{10}N_2$ (86.1) Ber. C 55.80 H 11.68

Gef. C 56.87 H 12.00 Mol.-Gew. 91 (Benzol)

Reinheitsgrad (jodometr.) 98%

1-Cyclohexyl-3.3-dimethyl-diaziridin (Ig), aus *Aceton-cyclohexylimid* in 64-proz. Ausb., Reinigung nach A, Schmp. 16–17° (aus Pentan), Sdp.₁ 47–48°, n_D^{20} 1.4714, mischbar mit Wasser.

$C_9H_{18}N_2$ (154.3) Ber. C 70.07 H 11.76 N 18.16

Gef. C 70.53 H 11.52 N 18.29 Mol.-Gew. 157 (Benzol)

Reinheitsgrad (jodometr.) 99.8%

1-Isopropyl-3.3-dimethyl-diaziridin (Ih), aus *Aceton-isopropylimid* in 40-proz. Ausb., Reinigung nach B, Schmp. –11 bis –9° (Pentan), Sdp.₆₀ 54–55°, n_D^{20} 1.4270, unlöslich in Wasser.

$C_6H_{14}N_2$ (114.2) Ber. C 63.10 H 12.36 N 24.54

Gef. C 63.02 H 12.59 N 24.57 Mol.-Gew. 119 (Benzol)

Reinheitsgrad (jodometr.) 99%; 0.9 akt. H-Atome nach ZEREWITINOFF

1-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (Ii), aus *Cyclohexanon-cyclohexylimid* in 71-proz. Ausb.¹³⁾.

Zur jodometr. Gehaltsbestimmung wurden die Substanzen, in Äthanol gelöst, mit einer Lösung von *Kaliumjodid* in 2*n* H_2SO_4 versetzt. Nach 5 Min. wurde das ausgeschiedene *Jod* mit n_{10} -Thiosulfat titriert.

Oxalate der Diaziridine: Die *Diaziridine Ic, d und e* wurden mit etwas Äther verdünnt und mit 10-proz. wäßr. *Oxalsäure* in geringem Überschuß versetzt. Es bildeten sich kristalline *Oxalate*. Die Schmelzpunkte waren unscharf, da beim Erwärmen Ringöffnung eintrat.

Ic-Oxalat, $C_{13}H_{26}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (300.4) Ber. C 59.97 H 9.40 N 9.33

Gef. C 59.73 H 9.38 N 9.51

Id-Oxalat, $C_{11}H_{24}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (274.3), Reinheitsgrad (jodometr.) 96%

Ie-Oxalat, $C_{11}H_{16}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (266.2), Ber. N 10.52 Gef. N 9.81

Reinheitsgrad (jodometr.) 93.5%; Schmp. ca. 170° (Zers.).

Ia-Oxalat wurde aus *Ia* und äthanolischer *Oxalsäure* erhalten. Schmp. 112° nach Umkristallisieren aus Äthanol.

$C_9H_{18}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (244.3) Ber. C 54.08 H 8.25 N 11.47 Gef. C 54.00 H 8.32 N 11.36

Reinheitsgrad (jodometr.) 97%

Hydrierende Spaltung von 1-Cyclohexyl-3-äthyl-diaziridin (Ia)

a) *Durch katalyt. Hydrierung*: 5 g *Ia* in 50 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von Raney-Nickel bei Normaldruck innerhalb von 3 Stdn. 1400 ccm *Wasserstoff* (0.96 Mol/Mol) auf. Nach Filtration wurde das gebildete *n-Propylamin* mit dem Methanol abdestilliert und als

Hydrochlorid vom Schmp. 156—157° (Lit.²⁴): 157—158°) identifiziert (Mischprobe); Ausb. 61% d. Th. Das gleichzeitig gebildete *Cyclohexylamin* wurde durch Wasserdampfdestillation isoliert und als *Hydrochlorid* identifiziert, Ausb. 72% d. Th., Schmp. und Misch-Schmp. 203—206° (Lit.²⁵): 206°).

b) Mit *Lithiumalanat*: Einer Suspension von 1.5 g feingepulvertem Lithiumalanat in 100 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren eine Lösung von 1.16 g Ia in 20 ccm absol. Äther zutropfen. Nach 1 stdg. Kochen leitete man das gebildete *Ammoniak* im Stickstoffstrom in verd. Salzsäure. Die Identifizierung erfolgte als *Benzamid*. Aus der äther. Lösung wurde nach Zersetzen mit Wasser *n-Propyl-cyclohexylamin* durch Zugabe von äther. Salzsäure gefällt (Ausb. 60% d. Th.), Schmp. 249—250° (Lit.²⁶): 248—250°). Das mit *Phenylisocyanat* erhaltene Phenylharnstoffderivat schmolz bei 123—125° (Lit.²⁶): 122—123°).

Hydrolyse zu Alkylhydrazinen: Allgemeine Arbeitsweise. 0.01 Mol des jeweiligen *1-Alkyl-diaziridins* (I, a—i) wurde mit 30 ccm 10-proz. wäbr. *Oxalsäure* 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde durch Einengen die *Carbonylverbindung* mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat identifiziert. *Cyclohexylhydrazin-oxalat* kristallisierte aus dem Rückstand aus, noch ehe alles Wasser abdestilliert war. Zur Gewinnung der anderen *Alkylhydrazine* wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus 90-proz. Äthanol umkristallisiert. Die Ausbeuten (Tabelle im theoret. Teil) beziehen sich auf umkristallisierte Produkte.

Gewonnen wurden:

Cyclohexylhydrazin-oxalat vom Schmp. 195—198° aus Ia, b, c, g und i.

$C_6H_{14}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (204.2) Ber. C 47.03 H 7.90 N 13.73 Gef. C 46.98 H 7.55 N 13.92

Benzylhydrazin-oxalat vom Schmp. 195—196° aus Ie.

$C_7H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (212.2) Ber. C 50.94 H 5.70 N 13.21 Gef. C 50.94 H 5.97 N 13.01

n-Butylhydrazin-oxalat, Schmp. 165° (Lit.¹⁷): 165°). Misch-Schmp. ohne Depression.

Äthylhydrazin-oxalat, Schmp. 170—171° (Lit.¹⁷): 170—171°). *Isopropylhydrazin-oxalat*, Schmp. 170—171° (Lit.¹⁷): 172°).

Die bei der Hydrolyse abgespaltenen *Carbonylverbindungen* wurden als 2.4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert. *Cyclohexanon-2.4-dinitrophenylhydrazon*: Schmp. und Misch-Schmp. 161—162°; *Propionaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*: Schmp. und Misch-Schmp. 153°.

²⁴) TH. CURTIUS und F. GOEBEL, J. prakt. Chem. [2] 37, 163 [1888].

²⁵) P. SABATIER und J. B. SENDERENS, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 138, 457 [1904].

²⁶) A. SKITA und F. KEIL, Mh. Chem. 53/54, 753 [1929].