

## ERNST SCHMITZ

Diaziridine, III<sup>1)</sup>

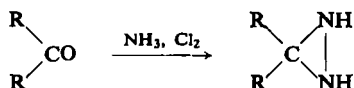
## Die Einwirkung von Chloramin und Ammoniak auf Aldehyde

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

(Eingegangen am 19. August 1961)

Aldehyde reagieren mit Chloramin und Ammoniak unter Bildung nicht faßbarer Diaziridine, die mit zwei Aldehydmolekülen und Ammoniak rasch unter An-kondensation eines Triazolidinringes weiterreagieren.

Aus Ketonen, Ammoniak und Chlor erhielten H. J. ABENDROTH<sup>2)</sup> und S. R. PAULSEN<sup>3)</sup> C.C-Dialkyl-diaziridine.



Eigene Syntheserversuche von Diaziridinen gingen von Schiffschén Basen aus, die mit Chloramin<sup>1)</sup> oder *N*-Chlor-alkylaminen<sup>4)</sup> unter Diaziridinbildung reagierten.

Die Einwirkung von Ammoniak und Chlor auf Aldehyde wird in den genannten Patenten in je einem Beispiel erwähnt. Beim Acetaldehyd<sup>2)</sup> und beim Benzaldehyd<sup>3)</sup> wurde Diaziridinbildung beobachtet. Einzelheiten über die Struktur und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte sind nicht angegeben.

Eine einfache Variante der Diaziridinsynthese bedient sich des tert.-Butylhypochlorits, das mit einer methanolischen Ammoniaklösung schon bei sehr tiefen Temperaturen unter Chloraminbildung reagiert<sup>4a)</sup>. Da bei  $-40^\circ$  gearbeitet werden kann, erschien dieses Verfahren besonders geeignet, die Diaziridinbildung aus Aldehyden zu versuchen. Die bei der Umsetzung von Aldehyden mit Chloramin zu erwartende Säureamidbildung dürfte bei tiefen Temperaturen zurücktreten.

Beim Eintropfen von tert.-Butylhypochlorit in einen zehnfachen Überschuß von 10*n* methanol. Ammoniak bei  $-40^\circ$  bildete sich in etwa 80-proz. Ausbeute Chloramin. Gab man zu diesen Lösungen Butyraldehyd, so trat das Chloramin in Reaktion. Sobald sich der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt hatte, war kein Chloramin mehr nachweisbar: Der Ansatz enthielt keine flüchtige oxydierende Substanz. Die Aufarbeitung ergab in 80-proz. Ausbeute eine halogenfreie, kristalline Substanz, die

1) Diaziridine, II: E. SCHMITZ und D. HABISCH, Chem. Ber. **95**, 680 [1962], vorstehend.

2) H. J. ABENDROTH und G. HENRICH, Angew. Chem. **71**, 283 [1959], D. A. S. 1 082 889 v. 9. 6. 60/17. 3. 58.

3) S. R. PAULSEN und G. HUCK, Chem. Ber. **94**, 968 [1961]; Belg. Pat. 588 352.

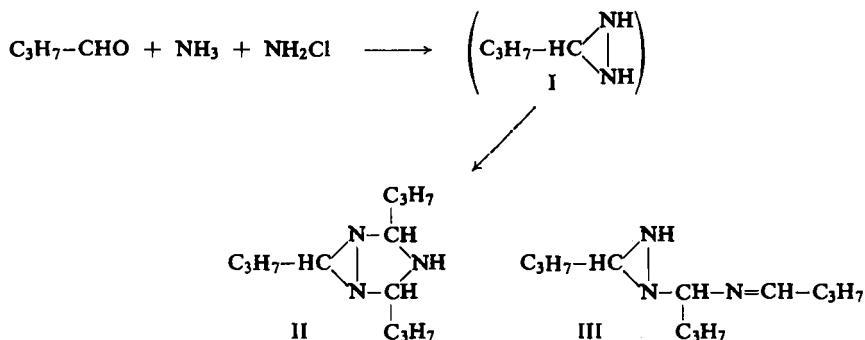
4) E. SCHMITZ, Angew. Chem. **71**, 127 [1959]; Dtsch. Bundes-Pat. 1 107 238 v. 7. 12. 61/21. 12. 59; Angew. Chem. **72**, 579 [1960]; **73**, 23 [1961].

4a) E. SCHMITZ und R. OHME, Chem. Ber. **94**, 2166 [1961].

aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod freisetzt<sup>e</sup>, was auf ein Diaziridinderivat deutete. Die Jodausscheidung war erst beim Erwärmen vollständig, blieb aber auch dann noch erheblich unter dem für Butyraldehyd-isohydrason (I) berechneten Wert.

Das Molekulargewicht deutete darauf hin, daß drei Mole Aldehyd reagiert hatten. Saure Hydrolyse lieferte tatsächlich drei Mole Aldehyd zurück, daneben entstanden je ein Mol Hydrazin und Ammoniak.

Es war anzunehmen, daß sich das zunächst gebildete I weiter umgesetzt hatte. Der Diaziridinbildung mußte sich eine Kondensation mit zwei Molekülen Aldehyd und einem Ammoniakmolekül angeschlossen haben, eventuell unter Anfügung eines Triazolidinringes (II). Daneben war die lineare Struktur III in Betracht zu ziehen.



Der Verlauf der Reduktion mit Jodid deutet auf die cyclische Struktur II. Diaziridine, die wenigstens ein unsubstituiertes N-Atom enthalten, setzen in verdünnter Mineralsäure schon in der Kälte momentan zwei Äquivalente Jod frei. Sind beide N-Atome substituiert, so erfolgt die Jodausscheidung erst beim Erwärmen. Diese Gesetzmäßigkeit gilt ausnahmslos bei etwa 60 von uns hergestellten Diaziridinen. Die aus Butyraldehyd erhaltene Verbindung setzt erst beim Erwärmen zwei Äquivalente Jod frei, enthält also offensichtlich kein unsubstituiertes N-Atom. Die Entscheidung zugunsten der cyclischen Formulierung II brachte das Infrarot-Spektrum. Die NH-Valenzschwingung fanden wir bei fünfzehn von uns untersuchten Diaziridinen stets bei 3175–3220/cm. Die fragliche Verbindung zeigt die NH-Bande jedoch bei 3280/cm, was etwa der Lage der NH-Valenzschwingung des Pyrrolidins entspricht (3265/cm)<sup>5)</sup>. Auch für eine C–N-Doppelbindung findet sich im IR-Spektrum kein Anhaltspunkt. Zwar wird die C=N-Valenzschwingung bei konjugierten Verbindungen nicht immer aufgefunden<sup>6)</sup>; eine unkonjugierte C–N-Doppelbindung zeigt aber eine in der Regel starke Bande<sup>6)</sup> bei 1640–1690/cm. Wir fanden bei aliphatischen Schiffschen Basen Bandenlagen zwischen 1660 und 1670/cm<sup>1)</sup>.

Die lineare Struktur III, die eine C–N-Doppelbindung und eine am Stickstoff unsubstituierte Diaziridringgruppierung enthält, ist somit auszuschließen. Der aus Butyraldehyd, Chloramin und Ammoniak erhaltenen Verbindung muß daher die

<sup>5)</sup> Sadtler-Katalog Nr. 1908.

<sup>6)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 210, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

Struktur II eines 3.5.3'-Tri-*n*-propyl-diaziridino-[1'.2':1.2]-1.2.4-triazolidins zukommen.

Acetaldehyd, Propionaldehyd und Benzaldehyd gaben mit Chloramin und Ammoniak analoge Produkte. Jodometrische Bestimmung und Hydrolyse zu Aldehyd, Hydrazin und Ammoniak im Verhältnis 3:1:1 zeigten, daß in allen Fällen die der Struktur II homologen Diaziridino-triazolidine gebildet wurden.

Diese Verbindungen sollen dazu dienen, die cyclischen Isomeren der Diazo-alkane herzustellen.

Frl. ELFRIEDE BEYER hat die Versuche selbständig durchgeführt, wofür ich<sup>v</sup> auch an dieser Stelle herzlich danken möchte.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Lösungen von *Chloramin* wurden hergestellt, indem man 250 ccm 10 *n* methanol. *Ammoniak* bei  $-40^{\circ}$  innerhalb einer Stunde unter Rühren tropfenweise mit einer Mischung von 30 ccm *tert.-Butylhypochlorit* (0.25 Mol) und 30 ccm *tert.-Butanol* versetzte. Die anschließende Gehaltsbestimmung erfolgte jodometrisch; die Ausbeute betrug 60–80% d. Th.

*3.5.3'-Tri-*n*-propyl-diaziridino-[1'.2':1.2]-1.2.4-triazolidin (II)*: Der frisch hergestellten *Chloramin*-Lösung ließ man bei  $-30^{\circ}$  innerhalb von 2 Min. die dreifach-molare Menge an *Butyraldehyd* zutropfen, beließ 1 Stde. im Kältebad und ließ dann 1 Stde. ohne Kühlung stehen. Man entfernte Methanol weitgehend i. Vak., filtrierte von Salzen ab, versetzte mit Äther und filtrierte wieder. Die Lösungsmittel wurden völlig entfernt, wobei der Rückstand kristallisierte. Ausb. (ber. auf *Chloramin*) 80% d. Th., Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther  $84-86^{\circ}$ .

$C_{12}H_{25}N_3$  (211.3) Ber. C 68.20 H 11.93 N 19.89

Gef. C 68.11 H 12.17 N 19.90 Mol.-Gew. 209 (kryoskop. in Benzol)

*Aldehydbestimmung*: Eine salzsaure Lösung von II schied beim Versetzen mit drei Molen einer 0.01 *n* Lösung von *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 6 *n* HCl 2.52 Mol *Butyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon* ab. Schmp.  $121-123^{\circ}$  (Lit.<sup>7)</sup>:  $122^{\circ}$ .

*Hydrolyse von II*: 1 g II wurde mit überschüss.  $n/10$   $H_2SO_4$  erhitzt, bis kein *Butyraldehyd* mehr abdestillierte. In aliquoten Teilen wurden folgende Bestimmungen durchgeführt:

1. Rücktitration mit  $n/10$  NaOH ergab die Summe von *Hydrazin* und *Ammoniak*: Gef. 1.92 Mol Base.
2. Titration mit Jod in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung<sup>8)</sup> ergab die Menge des *Hydrazins*: Gef. 1.0 Mol.
3. Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Abkühlen ergab *Hydrazinsulfat*, das als *Benzaldazin* charakterisiert wurde. Schmp. und Misch-Schmp.  $92-93^{\circ}$ <sup>9)</sup>, Ausb. 70% d. Th. Nach Abfiltrieren des *Hydrazinsulfats* wurde das Filtrat mit Hydrogencarbonatlösung versetzt und restliches *Hydrazin* durch tropfenweise Zugabe von Jodlösung zerstört. Dann wurde verd. Natronlauge zugegeben. Durch Schütteln mit Benzoylchlorid wurde *Ammoniak* in *Benzamid* übergeführt. Schmp.  $127^{\circ}$  (Lit.<sup>7)</sup>:  $128^{\circ}$ .

<sup>7)</sup> R. L. SHRINER und R. C. FUSON, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York 1948.

<sup>8)</sup> H. ROTH und E. HEUSER, *Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. II, S. 462, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1953.

<sup>9)</sup> *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, S. 395.

*Jodometrische Gehaltsbestimmung:* ca. 0.5 mMol II wurden in wenig Äthanol gelöst und mit Kaliumjodid in 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit *n*/<sub>10</sub> Thiosulfat titriert. Durch mehrmaliges kurzes Erwärmen und anschließende Zugabe von Thiosulfatlösung brachte man die Reaktion zu Ende. Gefunden wurden 100% der berechneten Jodmenge.

Nach der gleichen Arbeitsweise wurden hergestellt und analysiert: *3.5.3'-Trimethyl-diaziridino-[1'.2':1.2]-1.2.4-triazolidin* aus *Chloramin, Ammoniak* und *Acetaldehyd*. Ausb. 46% d. Th., Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther 114–115°, leicht löslich in Wasser und Äther.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (127.2) Ber. C 56.65 H 10.31 N 33.04  
Gef. C 56.96 H 10.73 N 32.85 Mol.-Gew. 133

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%. Hydrolytisch wurden 1.94 Mol Basen, davon 0.98 Mol *Hydrazin*, und 2.93 Mol *Acetaldehyd* (als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon) erfaßt.

*3.5.3'-Triäthyl-diaziridino-[1'.2':1.2]-1.2.4-triazolidin* aus *Chloramin, Ammoniak* und *Propionaldehyd*. Ausb. 74% d. Th., Schmp. nach Umkristallisieren aus Äther 104–105.5°.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> (169.3) Ber. C 63.85 H 11.31 N 24.83  
Gef. C 64.05 H 11.72 N 24.42 Mol.-Gew. 165

Reinheitsgrad (jodometr.) 99.8%. Hydrolytisch wurden 1.89 Mol Basen, davon 0.94 Mol *Hydrazin*, und 3.0 Mol *Propionaldehyd* (als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon) erfaßt.

*3.5.3'-Triphenyl-diaziridino-[1'.2':1.2]-1.2.4-triazolidin:* Zu einer wie oben hergestellten Lösung von 145 mMol *Chloramin* in 300 ccm 10*n* methanol. *Ammoniak* wurden bei –10° 25 ccm *Benzaldehyd* gegeben. Man hielt 1 Stde. bei –10° und ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dabei schieden sich 9.1 g des *Diaziridin*-Derivates ab, Reinheitsgrad (jodometr.) 86%, Ausb. (ber. auf *Benzaldehyd*) 32% d. Th. Schmp. 160–162° (aus Äthanol).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> (313.4) Ber. C 80.48 H 6.12 N 13.41  
Gef. C 80.34 H 5.81 N 13.26 Mol.-Gew. 286

Reinheitsgrad (jodometr.) 96% d. Th. Hydrolytisch wurden 1.7 Mol Basen, davon 0.98 Mol *Hydrazin*, und 2.72 Mol *Benzaldehyd* (als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon) erfaßt.