

ERNST SCHMITZ und ROLAND OHME

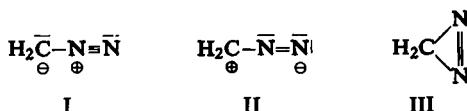
Cyclische Diazoverbindungen, III¹⁾Cyclo-diazomethan²⁾

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

(Eingegangen am 11. September 1961)

Cyclo-diazomethan (Diazirin, III) wird durch Umsetzung von Formaldehyd mit Chloramin und Ammoniak zu dem nur in Lösung erhaltenen Diaziridin und dessen Dehydrierung hergestellt. Im Gegensatz zum Diazomethan ist Cyclo-diazomethan ein farbloses, gegen Säure beständiges Gas. Aus Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd werden die homologen cyclischen Diazoverbindungen erhalten.

Im älteren Schrifttum findet man für das Diazomethan die cyclische Formulierung III³⁾. Heute werden zur Beschreibung der Struktur des Diazomethans nur noch lineare Grenzstrukturen herangezogen, beispielsweise I und II⁴⁻⁶⁾.



Das Strukturproblem des Diazomethans galt auch in neuerer Zeit als mit klassischen chemischen Methoden nicht lösbar⁴⁻⁶⁾. Eine Lösung mit klassischen Mitteln wäre die Synthese des cyclischen Isomeren des Diazomethans (III).

Merkwürdigerweise ist die Frage nach der Existenz eines isomeren Diazomethans mit Dreiringstruktur nie gestellt worden. Die Synthese eines ungesättigten C—N—N-Dreiringes lag bis vor kurzem außerhalb der experimentellen Möglichkeiten: Es gab keine Synthese für C—N—N-Dreiringe. Auch unterschied man oft gedanklich nicht scharf genug zwischen der 1.3-dipolaren Formulierung II und der Dreiringformel III⁵⁾.

Die Frage nach der Existenz ungesättigter C—N—N-Dreiringe wurde aktuell, als die gesättigten C—N—N-Dreiringe entdeckt wurden und sich als beständig und überraschend einfach zugänglich erwiesen⁷⁾.

Die Dehydrierung solcher Diaziridine (IV) zu Diazirinen (V) gelang unabhängig voneinander S. R. PAULSEN⁸⁾ und unserem Arbeitskreis⁹⁾.

¹⁾ Cyclische Diazoverbindungen, II.: E. SCHMITZ und R. OHME, *Tetrahedron Letters* [London] No. 17, 612 [1961].

²⁾ Vorgetragen im Chemischen Institut der Universität München am 26. 6. 61.

³⁾ H. v. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27, 1888 [1894].

⁴⁾ Zusammenfassende Darstellung: R. HUISGEN, *Angew. Chem.* 67, 439 [1955].

⁵⁾ B. EISTERT, in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, S. 359, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1949.

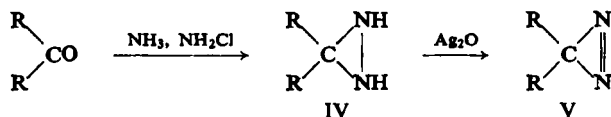
⁶⁾ K. CLUSIUS und U. LÜTHI, *Helv. chim. Acta* 40, 445 [1957].

⁷⁾ Literatur: E. SCHMITZ und D. HABISCH, *Chem. Ber.* 95, 680 [1962].

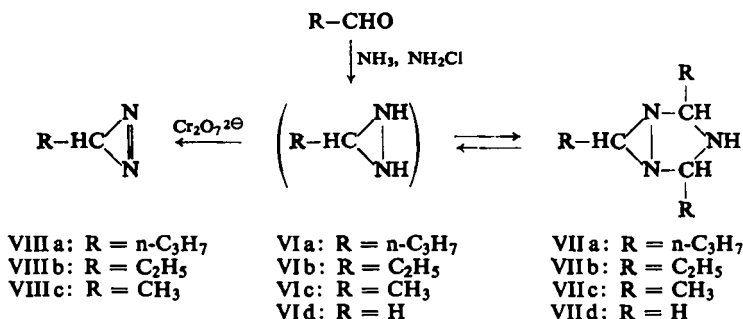
⁸⁾ *Angew. Chem.* 72, 781 [1960].

⁹⁾ E. SCHMITZ, Vortrag im chemischen Kolloquium der Universität Halle, 11. 11. 60; E. SCHMITZ und R. OHME, *Chem. Ber.* 94, 2166 [1961].

Wir berichten im folgenden über die Synthese des Grundkörpers der Diazirine, des Cyclo-diazomethans (III).



Versuche, bei der Synthese der Dreiringe IV und V die als Ausgangsmaterial verwendeten Ketone durch Aldehyde zu ersetzen, stießen bereits in der ersten Stufe auf Komplikationen. Bei der Umsetzung von Aldehyden mit Chloramin und Ammoniak bildete sich zwar der Diaziridinring (VI), die gegenüber Ketonen erhöhte Kondensationsfreudigkeit der Aldehyde führte aber in allen Fällen zur An-kondensation eines Triazolidinringes (VII)¹⁰. Weder beim Arbeiten mit einem Unterschuß an Aldehyd noch bei Versuchen zur nachträglichen Aldehyd-
abspaltung aus VII ließen sich die 3-Alkyl-diaziridine (VI) isolieren.



Beide Ringe der Verbindungen VII enthalten N—C—N-Gruppierungen. Diese Gruppierung ist als sehr hydrolyseempfindlich bekannt¹¹. Liegt die N—C—N-Gruppierung jedoch im Dreiring, so ist die Hydrolyse erheblich erschwert⁷. Wir versuchten daher, die Triazolidinodiaziridine (VII) in Gegenwart eines Oxydationsmittels zu hydrolysieren, um bei der hydrolytischen Abspaltung des Triazolidinringes freiwerdendes Alkyl-diaziridin (VI) durch Dehydrierung abzufangen. Die Frage, ob die gebildeten cyclischen Diazoverbindungen VIII sich als säurestabil erweisen würden, mußte durch das Experiment entschieden werden.

Die am Kohlenstoff zweifach alkylierten Diazirine V waren zwar säurestabil⁹; bei den monoalkylierten Vertretern VIII, die in Nachbarschaft zur Azogruppierung eine C—H-Gruppe enthalten, mußte aber mit der für aliphatische Azoverbindungen typischen Azohydrason-Umlagerung $\text{>CH-N=N-} \xrightarrow{-\text{O}} \text{>C=N-NH-}$ ¹² gerechnet werden.

Das aus Butyraldehyd hergestellte Diaziridino-triazolidin VII a wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit soviel Dichromat versetzt, daß es zur Oxydation des freigesetzten Alkyl-diaziridins (VIa) und der zwei abgespaltenen Aldehydmoleküle

¹⁰) E. SCHMITZ, Chem. Ber. 95, 688 [1962].

¹¹) M. ZIEF und J. PH. MASON, J. org. Chemistry 8, 1 [1943]; A. DORNOW und W. SCHACHT, Chem. Ber. 82, 464 [1949].

¹²) E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 793 [1896]; H. H. HARKINS und H. L. LOCHTE, J. Amer. chem. Soc. 46, 450 [1924]; J. THIELE, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2575 [1909]; J. R. BAILEY, J. Amer. chem. Soc. 44, 1557 [1922].

von Chloral zum Chloralderivat des Butyraldehyd-isohydrazons (VIa), durch dessen alkalische Spaltung das sonst nicht zugängliche VIa erhalten werden kann¹⁴⁾.

Aus Acetaldehyd erhielten wir eine gasförmige cyclische Diazoverbindung. Eine Lösung des Diaziridino-triazolidins VIIc in Dichromat-Schwefelsäure entwickelte bei schwachem Erwärmen ein farbloses Gas, das Cyclo-diazoäthan (VIIIc). Es ist bei Raumtemperatur stabil^{*)}. Die Konstitution folgt aus der quantitativ verlaufenden Anlagerung von Äthylmagnesiumbromid. Das gebildete 1-Äthyl-3-methyl-diaziridin (IXc) ist aus Äthyliden-äthylamin (XIc) und Chloramin zugänglich⁷⁾.

Damit war der Weg frei für die Synthese des Cyclo-diazomethans (III). Es galt, die mehrfach erprobte Reaktionsfolge mit Formaldehyd zu versuchen. Allerdings war es fraglich, ob die Diaziridinbildung aus Formaldehyd, Chloramin und Ammoniak mit der Urotropinbildung konkurrieren könnte.

Zugabe von Formaldehyd zu Chloramin in methanolischem Ammoniak bei -30° führte zu Lösungen, die noch oxydierende Eigenschaften aufwiesen. In etwa 20-proz. Ausbeute hatten sich Diaziridinringe gebildet. Die oxydierende Substanz war im Vakuum nicht flüchtig.

Das Diaziridin VI d hatte also anders weiterreagiert als die Diaziridine aus höheren Aldehyden (VI, a–c). Wäre nur ein Triazolidinring ankondensiert worden, so hätte eine mit einem Molekulargewicht von 85 leichtflüchtige Verbindung (VII d) entstehen müssen. Offensichtlich war Verknüpfung der Diaziridinringe mit Formaldehyd und Ammoniak zu höhermolekularen Produkten erfolgt.

Da die oxydierende Substanz nicht flüchtig war, konnte sie durch Abdestillieren der flüchtigen Anteile leicht angereichert werden. Sie lag dann allerdings im Gemisch mit Urotropin vor.

Der Eindampfrückstand der oxydierenden Lösung wurde ohne weitere Reinigung für die Oxydationsversuche eingesetzt. Unter den üblichen Bedingungen wurde Dichromat verbraucht. Es entwich ein Gas, das zur Abtrennung von mitgebildetem Kohlendioxyd durch konz. Natronlauge geleitet und anschließend mit Trockeneis kondensiert wurde. Das Kondensat verpuffte, als es aus dem Kältebad genommen und mit Äther übergossen wurde. Für alle weiteren Versuche wurde es daher in tiefgekühlten Lösungsmitteln aufgefangen.

Die Lösungen, in denen wir III vermuteten, enthielten keine basischen Anteile. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstand Ammoniak, daneben etwas Methylamin. Das Vorliegen von III wurde wieder durch Umsetzung mit Grignard-Reagenz nachgewiesen. In einer Ausbeute von 50% d. Th., berechnet auf das zur Oxydation eingesetzte Diaziridingemisch, entstand XII. Seine Konstitution folgt einerseits aus der sauren Hydrolyse zu Formaldehyd und Cyclohexylhydrazin, andererseits aus der Umsetzung mit Jodid in saurer Lösung. Neben zwei Äquivalenten Jod entstanden je ein Mol. Formaldehyd, Ammoniak und Cyclohexylamin.

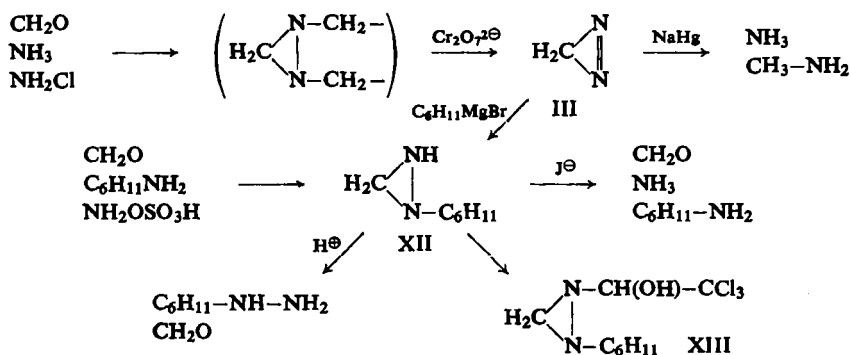
Die Synthese des als Vergleichspräparat benötigten 1-Cyclohexyl-diaziridins (XII) gelang in schlechter Ausbeute aus Formaldehyd, Cyclohexylamin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure. Zur Identifizierung wurde XII mit Chloral in XIII übergeführt. XIII stimmte in Schmelzpunkt

^{*)} Zusatz b. d. Korr.: Vorsicht beim Arbeiten mit Cyclo-diazoäthan! Wir erlebten eine außerordentlich heftige Explosion, als wir für Dampfdruckmessungen ca. 100 mg VIII c verflüssigt hatten. Das Arbeiten mit cyclischen Diazoverbindungen niederen Molekulargewichts in kondensierter Phase sollte unter allen Umständen vermieden werden.

¹⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche.

und Misch-Schmelzpunkt mit dem entsprechend aus dem Produkt der Grignard-Umsetzung erhaltenen Derivat XIII überein.

Damit zeigt die durch Oxydation erhaltene gasförmige Verbindung chemische Eigenschaften, wie sie nach unseren Erfahrungen an cyclischen Diazoverbindungen für das Cyclo-diazomethan (III)¹⁵⁾ zu erwarten sind. Nach der prinzipiell gleichen



Reaktionsfolge hatten wir aus Acetophenon eine kristalline cyclische Diazoverbindung erhalten, aus Cyclohexanon und Heptanon-(4) destillierbare und analysierbare Flüssigkeiten⁹⁾, aus Aceton, Butyraldehyd und Propionaldehyd niedrigsiedende Flüssigkeiten, die wegen ihrer Zerfallsneigung nicht mehr analysiert wurden; schließlich aus Acetaldehyd eine gasförmige Verbindung. Sie stimmen mit dem Cyclo-diazomethan ausnahmslos darin überein, daß sie farblos sind, weder durch Säure noch durch Alkali angegriffen werden und mit Grignard-Reagenz unter Diaziridinbildung reagieren. In allen diesen Eigenschaften unterscheiden sie sich grundlegend von den isomeren Diazoalkanen.

Die cyclische Diazomethanformel III. kommt damit eindeutig der von uns dargestellten Verbindung zu. Damit ist der jahrzehntealte Streit um die Struktur des Diazomethans mit rein chemischen Mitteln zugunsten der linearen Struktur entschieden.

Frl. ELFRIDE BEYER und Frl. INGRID KAPSCH danken wir für experimentelle Mithilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Cyclo-diazo-n-butan (VIIIa): 11.5 g *3.5.3'-Tri-n-propyl-diaziridino-[1'.2':1.2]-1.2.4-triazolidin (VIIa)* wurden in 400 ccm $2n$ H_2SO_4 gelöst und mit einer Lösung von 15.9 g *Kaliumdichromat* in 200 ccm $2n$ H_2SO_4 versetzt. Man evakuierte über einen Liebig-Kühler auf 150 Torr; in die Vorlage brachte man 30 ccm Chlorbenzol. Die Vorlage wurde mit Methanol-Trockeneis gekühlt. Man erwärmte die wäßr. Lösung auf dem Wasserbad. Bei 40–50° erfolgte die Oxydation unter Gasentwicklung und Farbumschlag nach Grün. Die gebildete *cyclische Diazoverbindung VIIIa* kondensierte sich in der Vorlage. Nach Beendigung der Gasentwicklung destillierte man noch ca. 30 ccm Wasser in die Vorlage. Aus dem Inhalt

¹⁵⁾ Wir haben die Bezeichnung Cyclo-diazomethan gewählt, da der Name „Isodiazomethan“ bereits für das von EUGEN MÜLLER beschriebene lineare Isomere des Diazomethans verwendet wird (E. MÜLLER und W. KREUTZMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 512, 264 [1934]; E. MÜLLER und D. LUDSTECK, *Chem. Ber.* 87, 1887 [1954]).

der Vorlage wurde die organische Phase abgetrennt, mit Hydrogensulfidlauge 15 Min. geschüttelt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet.

Aus der Chlorbenzol-Lösung erhielt man durch Destillation bei 40° Badtemperatur und 100 Torr (Vorlage in flüssiger Luft) 4.6 g Destillat, bei deren Redestillation 2.33 g (51 % d. Th.) unter Normaldruck bei 60–78° destillierten. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde versucht, vom Trockenmittel abzudestillieren. Dabei erfolgte Explosion.

1-Cyclohexyl-3-n-propyl-diaziridin (IXa): Es wurde nach den Angaben des voranstehenden Versuches gearbeitet, an Stelle von Chlorbenzol befand sich Äther in der Vorlage. Die äther. Lösung des *1-Cyclodiazio-n-butans* (VIIIa) wurde bei 0° zu einer äther. Lösung von *Cyclohexylmagnesiumbromid* (50% Überschuß) in Äther gegeben. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde mit Eis zerlegt, mehrmals ausgeäthert und mit eiskalter 2n H₂SO₄ in mehreren Portionen extrahiert. Nach vorsichtigem Alkalisieren wurde ausgeäthert. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat erhielt man durch Destillation i. Vak. *1-Cyclohexyl-3-n-propyl-diaziridin* (IXa) in 55-proz. Ausbeute. Sdp._{0.3} 57–59°, Schmp. 25–26°.

C₁₀H₂₀N₂ (168.3) Ber. C 71.36 H 12.98 N 16.85 Gef. C 70.79 H 12.42 N 16.86
Reinheitsgrad (jodometr.) 99 %

Nach kurzem Erhitzen von IXa mit 10-proz. wäbr. Oxalsäure kristallisierte beim Abkühlen *Cyclohexylhydrazin-oxalat* aus (durch Misch-Schmp. identifiziert); im Filtrat wurde *Butyraldehyd* als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* gefällt.

1-Cyclohexyl-2-anilinoformyl-3-n-propyl-diaziridin („Iso-semicarbazon“ Xa) bildete sich in 90-proz. Ausbeute aus IXa und *Phenylisocyanat* in Äther. Schmp. 78–80° (aus Benzin).

C₁₇H₂₅N₃O (287.4) Ber. C 71.04 H 8.77 N 14.62 Gef. C 71.20 H 8.65 N 14.41
Reinheitsgrad (jodometr.) 97.5 %

1-Cyclodiazio-propan (3-Äthyl-diazirin, VIIIb) wurde analog den voranstehenden Versuchen aus VIIb hergestellt, in Äther kondensiert und mit *Cyclohexylmagnesiumbromid* umgesetzt. Man erhielt *1-Cyclohexyl-3-äthyl-diaziridin* (IXb) in 27-proz. Ausbeute, berechnet auf VIIb. Reinheitsgrad (jodometr.) 97%. Zur Identifizierung mit einem aus *Propyliden-cyclohexylamin* und *Chloramin* hergestellten⁷⁾ IXb wurden die Derivate mit *Phenylisocyanat* und mit *Chloral* hergestellt. Die Misch-Schmelzpunkte waren ohne Depression.

1-Cyclohexyl-2-anilinoformyl-3-äthyl-diaziridin (Xb): Aus IXb und *Phenylisocyanat* in Äther. Schmp. 57° (aus Petroläther).

C₁₆H₂₃N₃O (273.4) Ber. C 70.30 H 8.48 N 15.37 Gef. C 70.49 H 8.55 N 15.27
Reinheitsgrad (jodometr.) 99.5 %

1-Cyclohexyl-2-[α-hydroxy-β-trichlor-äthyl]-3-äthyl-diaziridin wurde durch Einengen einer Lösung des *Diaziridins* IXb und überschüss. *Chloralhydrat* in Äthanol erhalten. Schmp. 101–102° (aus Petroläther).

C₁₁H₁₉Cl₃N₂O (301.6) Ber. Cl 35.26 N 9.29 Gef. Cl 35.23 N 9.03
Reinheitsgrad (jodometr.) 95.5 %

Cyclo-diazoäthan (3-Methyl-diazirin, VIIIc): 0.25 g VIIIc wurden in einem Reagenzglas in 10 ccm 2n H₂SO₄ gelöst und mit 0.75 g *Kaliumdichromat* in 10 ccm 2n H₂SO₄ versetzt. Man füllte bis zum Rand mit 2n H₂SO₄ und verschloß mit einem durchbohrten Stopfen mit aufgesetzter Kapillare. Man drehte das Reagenzglas um, tauchte die Kapillare in Wasser und erwärmte den Inhalt des Reagenzglases vorsichtig mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners. Die Reaktion setzte unter Gasentwicklung ein; das Gas verdrängte die Flüssigkeit durch die Kapillare. Man erhielt 12–14 ccm gasförmiges *Cyclo-diazoäthan* (VIIIc), das durch Ab-

kühlen der Glaswand kondensiert werden konnte und bei starkem Erhitzen explodierte. VIIIc ist farblos und leicht löslich in Äther.

1-Äthyl-3-methyl-diaziridin (IXc): 130 ccm *Cyclo-diazoäthan* (VIIIc), das in mehreren Ansätzen hergestellt worden war, wurden in Äther gelöst, mit Kaliumcarbonat getrocknet und bei 0° mit überschüss. *Äthylmagnesiumbromid* umgesetzt. Die nach Zerlegen mit Eis jodometrisch ermittelte Ausbeute an IXc war quantitativ. Durch kontinuierliche Ätherextraktion wurden 4 mMol IXc isoliert (69% d. Th.).

Zur Identifizierung mit einem aus *Äthyliden-äthylamin* und *Chloramin* hergestellten⁷⁾ *1-Äthyl-3-methyl-diaziridin* (IXc) wurden beide Präparate mit *Phenylisocyanat* in *1-Äthyl-2-anilinoformyl-3-methyl-diaziridin* (Xc) übergeführt. Schmp. und Misch-Schmp. 91–92° (aus Petroläther).

C₁₁H₁₅N₃O (205.3) Ber. C 64.35 H 7.38 N 20.47 Gef. C 64.05 H 7.38 N 20.49

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%

Cyclo-diazomethan (Diazirin, III): Bei –40° ließ man unter gutem Rühren innerhalb 1 Stde. eine Mischung von 30ccm *tert.-Butylhypochlorit* und 30 ccm *tert.-Butanol* zu 250 ccm 10*n* methanolischem *Ammoniak* zutropfen. Die Lösung enthielt dann 184 mMol *Chloramin* (74% d. Th.). Bei –40 bis –35° wurden innerhalb von 10 Min. 53 ccm 30-proz. *Formalin* zugegeben. Man ließ 1 Stde. bei –30° und 1 Stde. bei 0° stehen. Jodometrische Titration ergab einen Gehalt an oxydierender Substanz von 38 mMol. Bei 25°/12 Torr wurde sofort anschließend eingedampft. Zur Beschleunigung des Abdampfens wurde die Vorlage mit Eis-Kochsalz gekühlt. Von Zeit zu Zeit wurde abgeschiedenes Salz abfiltriert. Die letzten flüchtigen Anteile entfernte man bei 1 Torr. Der Rückstand wurde mit 50 ccm Äthanol aufgenommen, filtriert und bei 1 Torr vom Äthanol befreit. Man nahm in 50 ccm Wasser auf; jodometrische Gehaltsbestimmung ergab eine *Diaziridin*-Ausbeute von 14–18 mMol. Die *Diaziridin*-Lösung ließ man bei 25° einer ständig gerührten Lösung von 35 g *Kaliumdichromat* und 60 g konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser zutropfen, hielt 2.5 Stdn. unter Rühren auf 25° und erwärmte dann noch 30 Min. auf 50–60°. Das im Gemisch mit *Kohlendioxyd* entweichende *Cyclo-diazomethan* (III) wurde in einem langsamen Stickstoffstrom (30–40 Blasen/Min.) fortgeführt und zur Absorption des *Kohlendioxyds* durch 250 ccm konz. Natronlauge geleitet. Das *Cyclo-diazomethan* wurde in einem Natronkalkrohr getrocknet und in einer mit Methanol-Trockeneis gekühlten Vorlage kondensiert. III ist in unverdünntem Zustand explosiv.

Umsetzungen des Cyclo-diazomethans (III)

a) *Reduktion*: Nach voranstehendem Versuch hergestelltes III wurde in tiefgekühltem Methanol aufgefangen. Nach Zusatz von etwas Wasser schüttelte man mit 2 g 7-proz. *Natriumamalgam*. Nach Verbrauch des *Natriumamalgams* wurde filtriert. Mit angesäuerter Jodidlösung ließ sich oxydierende Substanz nachweisen. Es wurde daher mit Pd/Kohle bis zur Sättigung hydriert. Die entstandenen flüchtigen Basen wurden mit Salzsäure zur Trockne gebracht. Man kochte die Salzmasse mit Äthanol aus und trennte ungelöstes *Ammoniumchlorid* ab. Die äthanolische Lösung wurde weitgehend eingengt. Nach erneutem Abtrennen von *Ammoniumchlorid* ließ sich im Filtrat *Methylamin* papierchromatographisch nachweisen. *Ammoniumchlorid* wurde durch Überführung in *Benzamid* identifiziert (Schmp. und Misch-Schmp. 126–127°).

b) *Umsetzung mit Grignard-Reagenz*: Aus obigem Ansatz in Äther kondensiertes III wurde bei –20° mit einer Lösung von *Cyclohexylmagnesiumbromid* in Äther vereinigt. Man ließ 15 Min. bei Raumtemperatur stehen. Es wurde mit Eis zersetzt und die äther. Phase mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die jodometrische Gehaltsbestimmung ergab eine Ausbeute

an *l*-Cyclohexyl-diaziridin (XII) von maximal 50% d. Th. (in der Regel 35–40%), berechnet auf die zur Dichromatoxydation eingesetzte Diaziridinlösung. Nach Entfernen des Äthers wurde XII als Öl erhalten, Reinheitsgrad (jodometr.) 84%. XII wurde mit überschüss. *Chloralhydrat* in Äthanol versetzt. Nach 12stdg. Aufbewahren bei 0° hatten sich 60% d. Th. *Chloralderivat XIII* gebildet (*l*-Cyclohexyl-2-[α -hydroxy- β -trichlor-äthyl]-diaziridin). Schmp. 134° (aus Äthanol/Wasser).

$C_9H_{15}Cl_3N_2O$ (273.6) Ber. C 39.51 H 5.53 Cl 38.88 N 10.24
Gef. C 39.74 H 5.86 Cl 38.92 N 10.13

Reinheitsgrad (jodometr.) 100%

Hydrolytische Spaltung von XIII: 0.82 g XIII wurden in Äthanol gelöst und zur Abspaltung des *Chlorals* mit 10 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. stehengelassen. Der Diaziridinring wurde durch 12stdg. Einwirkung von 45 ccm 2*n* H₂SO₄ geöffnet. Dann wurde stark eingeeengt. In der Lösung wurde *Formaldehyd* mit *Tetrahydro-phthalazin*¹⁶⁾ nachgewiesen. Zur Abtrennung des *Formaldehyds* wurde mit salzsaurer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Nach Filtration wurde wieder stark eingeeengt. *Cyclohexylhydrazin* wurde über die *Benzylidenverbindung* isoliert¹⁷⁾ und benzoiliert. Schmp. des Benzoiliierungsproduktes und eines Vergleichspräparates aus authent. *Cyclohexylhydrazin* 197–198° (Mischprobe).

Reduzierende Spaltung von XII: Eine Lösung von *l*-Cyclohexyl-diaziridin (XII) in wäßrig-äthanolischer Schwefelsäure wurde mit Jodidlösung versetzt, das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung reduziert. In einem aliquoten Teil wurde *Formaldehyd* mit *Tetrahydro-phthalazin*¹⁶⁾ gefällt. Ausb. 38% d. Th. Aus der Hauptmenge der Lösung wurden *Ammoniak* und *Cyclohexylamin* als Hydrochloride isoliert. Die Hydrochloride wurden durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Äthanol getrennt. Zur Charakterisierung dienten die Benzoilderivate. *Benzamid*: Schmp. 127–128°. *N-Cyclohexylbenzamid*: Schmp. 147–148° (Lit.¹⁸⁾: 149°. Die Misch-Schmelzpunkte waren ohne Depression.

l-Cyclohexyl-diaziridin (XII) aus *Cyclohexylamin*: Eine durch Vereinigung von 0.5 Mol *Essigsäure*, 0.5 Mol *Cyclohexylamin* und 100 ccm Wasser erhaltene Lösung wurde bei –5° innerhalb 10 Min. mit 50 ccm 30-proz. *Formalin* versetzt. Danach wurde eine Lösung von 80 g 70-proz. *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* in 100 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Man überschichtete mit 100 ccm Äther und gab unter Rühren eine Aufschlammung von 140 g *Kaliumcarbonat* in 120 ccm Wasser in dem Tempo zu, daß die Innentemperatur +10° nicht überstieg. Dauer ca. 15 Min. Man rührte 30 Min. im Eisbad und 30 Min. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von weiteren 100 ccm Äther wurden die Schichten getrennt; die Ätherschicht wurde mit *Kaliumcarbonat* getrocknet. Ausb. (jodometr. bestimmt) 4% d. Th. Mit 5 ccm Eisessig wurde *Cyclohexylamin* als Acetat gefällt. Die Ätherlösung wurde mit *Natriumcarbonatlösung* entsäuert und nach Trocknen mit *Kaliumcarbonat* i. Vak. destilliert. Sdp._{0.05} 31–32°, n_D^{25} 1.4831.

$C_6H_{14}N_2$ (162.2) Reinheitsgrad (jodometr.) 100%.

Das mit *Chloralhydrat* hergestellte Derivat XII schmolz bei 134° und gab keine Schmp.-Depression mit dem aus *Cyclo-diazomethan* und *Cyclohexylmagnesiumbromid* und anschließende Umsetzung mit *Chloralhydrat* hergestellten XIII.

¹⁶⁾ E. SCHMITZ und R. OHME, Monatsber. dtsh. Akad. Wiss. 1, 366 [1959].

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

¹⁸⁾ R. L. SHRINER und R. C. FUSON, „The Systematic Identification of Organic Compounds“, S. 234, John Wiley & Sons Inc., New York 1948.