

ERNST SCHMITZ, ROLAND OHME und ROLF-DIETER SCHMIDT

Cyclische Diazoverbindungen, IV¹⁾

Strukturbeweis der C—N—N-Dreiringe

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

(Eingegangen am 15. Mai 1962)

Pentamethylen-diazirin-[¹⁴N-¹⁵N] wird mit Cyclohexylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach hydrierender Spaltung verteilt sich der markierte Stickstoff gleichmäßig auf Ammoniak und Cyclohexylamin, woraus die Gleichwertigkeit der N-Atome in Pentamethylen-diazirin folgt. Die Gleichwertigkeit der N-Atome im gesättigten C—N—N-Dreiring folgt aus der Synthese des 1-Methyl-3.3-pentamethylen-diaziridins aus Cyclohexanon, Methylamin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure einerseits und aus Cyclohexanon, Ammoniak und Methylhydroxylamin-*O*-sulfonsäure andererseits.

Die früher viel diskutierte cyclische Struktur der Diazoaliphaten wurde von K. CLUSIUS und W. LÜTHI²⁾ durch ¹⁵N-Markierung widerlegt: Die N-Atome des Diazomethans erwiesen sich als chemisch ungleichwertig. Auch für das Diazomethan ist eine cyclische Struktur mit Sicherheit auszuschließen, da das cyclische Isomere (I) kürzlich hergestellt werden konnte^{1,3)} und völlig andere Eigenschaften hatte als das Diazomethan. Beispielsweise sind Cyclo-diazomethan und seine Homologen⁴⁾ farblos und gegen Säure stabil.

Es erschien nun reizvoll, die Struktur der cyclischen Diazoverbindungen ebenfalls durch ¹⁵N-Markierung zu überprüfen: Chemische Gleichwertigkeit der N-Atome würde die Dreiringstruktur beweisen.

Voraussetzung für diese Strukturüberprüfung war die Gewinnung einer cyclischen Diazoverbindung mit einem markierten N-Atom. Durch eine geeignete Umsetzung mußte dann die chemische Gleichwertigkeit der N-Atome aufgehoben werden; die Isotopenverteilung im Endprodukt mußte dann über das Vorliegen einer cyclischen Struktur entscheiden. Als geeignet erwies sich Pentamethylen-diazirin (III), da bei seiner Synthese die beiden N-Atome verschiedenen Ausgangsmaterialien entstammen.

Cyclohexanon wurde mit ¹⁵NH₃ und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure zum Pentamethylen-diaziridin (II) umgesetzt; Dehydrierung ergab markiertes Pentamethylen-diazirin (III). An III wurde Cyclohexylmagnesiumbromid angelagert; dabei konnte

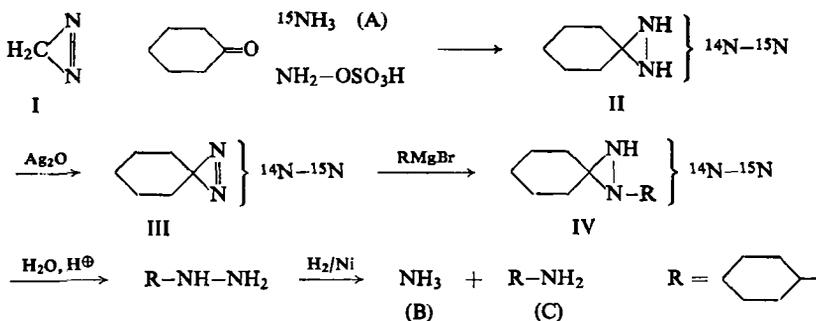
1) III. Mitteil.: E. SCHMITZ und R. OHME, Chem. Ber. 95, 795 [1962].

2) Helv. chim. Acta 40, 445 [1957].

3) E. SCHMITZ und R. OHME, Tetrahedron Letters [London] No. 17, 612 [1961].

4) E. SCHMITZ und R. OHME, Chem. Ber. 94, 2166 [1961]; vgl. auch S. R. PAULSEN, Angew. Chem. 72, 781 [1960].

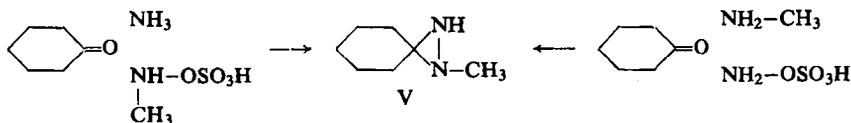
der Cyclohexylrest mit gleicher Wahrscheinlichkeit an markierten und unmarkierten Stickstoff treten. Das gebildete IV wurde zu Cyclohexylhydrazin hydrolysiert. Hydrierende N–N-Spaltung lieferte Ammoniak und Cyclohexylamin.



Zur Messung kamen die ^{15}N -Gehalte des als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniaks (A), des bei der hydrierenden Spaltung angefallenen Ammoniaks (B) und des Cyclohexylamins (C). Gefunden wurde für A 5.16% ^{15}N . Unter Berücksichtigung des natürlichen Isotopengehaltes der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure von 0.37% ^{15}N errechnet sich bei Gleichwertigkeit beider N-Atome für B und C jeweils $\frac{1}{2} \cdot [5.16 + 0.37] = 2.77\%$. Gefunden wurde für B 2.82%, für C 2.80% ^{15}N . Damit ist die Gleichwertigkeit beider N-Atome bewiesen.

Eine Austauschreaktion zwischen Ammoniak und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure, die eine Gleichwertigkeit der N-Atome vortäuschen könnte, ist mit Sicherheit auszuschließen. Bei der Synthese von II wurde mit einem sechsfachen Überschuß von Ammoniak gearbeitet. Im Falle eines Austausches hätte also die Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure prozentual sechsmal so viel markierten Stickstoff aufnehmen müssen wie das Ammoniak abgibt. Die Markierung der Endprodukte hätte dann höher sein müssen als die Summe von eingesetzter Markierung und natürlichem Isotopengehalt. Die Summe von B und C (5.62%) ist aber innerhalb der Fehlergrenze gleich der Summe von Ausgangsmarkierung und natürlichem ^{15}N -Gehalt (5.53%).

Die Struktur der gesättigten C–N–N-Dreiringe (II; IV) läßt sich durch eine „klassische“ Markierung mit Methylgruppen nachweisen. Man erhält das Diaziridin V, wenn man Cyclohexanon entweder mit Ammoniak und Methylhydroxylamin-*O*-sulfonsäure umsetzt, oder mit Methylamin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure. Die auf beiden Wegen hergestellten Produkte waren identisch.



Den Mitarbeitern des Instituts für physik. Stofftrennung der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Leipzig, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. W. ROLLE, danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.3-Pentamethylen-diaziridin-[1-¹⁵N] (II): 20 ccm 12 n wäbr. Ammoniak (5.15% ¹⁵N) wurden mit 5.6 g Cyclohexanon (57 mMol) versetzt. Unter Rühren wurde auf 0° abgekühlt. Man gab innerhalb von 45 Min. 4.7 g 97-proz. Hydroxylamin-O-sulfonsäure (40 mMol) portionsweise zu, ließ über Nacht bei -15° stehen, saugte das ausgefallene Produkt ab, wusch es mit eiskaltem Äther und trocknete es an der Luft. Das Rohprodukt (3.85 g) wurde bei 70–80°/0.01 Torr sublimiert: 3.0 g (67% d. Th.) II vom Schmp. 105° (Lit.⁵⁾: 102–104°). Reinheitsgrad (jodometr.): 98%.

3.3-Pentamethylen-diazirin (III): 3 g II wurden in Äther mit Silberoxyd dehydriert⁶.

1-Cyclohexyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (IV): Die aus 3 g II erhaltene äther. Lösung von III ergab bei der Umsetzung mit einer aus 8.7 g Cyclohexylbromid und 1.25 g Magnesiumspänen hergestellten Grignard-Lösung⁶ 13 mMol IV (48% d. Th., ber. auf II; jodometrisch bestimmt).

Cyclohexylhydrazin-hydrochlorid: Die äther. Lösung von IV (13 mMol) wurde 3mal insgesamt 75 ccm 2 n HCl ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde 5 Min. zum Sieden erhitzt und anschließend zur Trockne eingengt.

Hydrierende Spaltung zu Ammoniak und Cyclohexylamin: Das kristalline Cyclohexylhydrazin-hydrochlorid wurde in 30 ccm Wasser gelöst. In Gegenwart von Raney-Nickel wurde innerhalb von 10 Stdn. 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Man filtrierte vom Katalysator ab, gab 10 ccm 2 n HCl zu, entfärbte mit A-Kohle und filtrierte. Man dampfte zur Trockne ein. Zur vollständigen Trocknung des Salzrückstandes gab man mehrmals absol. Äthanol zu und dampfte jeweils wieder zur Trockne ein. Durch zweimaliges Auskochen mit je 10 ccm Äthanol erhielt man als Rückstand 0.58 g Ammoniumchlorid (B) (83% d. Th., ber. auf 1-Cyclohexyl-3-pentamethylen-diaziridin). ¹⁵N-Gehalt (als Mittelwert von 4 Bestimmungen): 2.82%.

Der Eindampf-Rückstand der beiden äthanolischen Auszüge wurde mit 10 ccm Äthanol ausgekocht. Man filtrierte vom Ungelösten und erhielt durch Einengen 1.6 g Cyclohexylamin-hydrochlorid (92% d. Th.).

Das Cyclohexylamin-hydrochlorid wurde nach KJELDAHL in Ammoniumchlorid übergeführt (C). Ausb. 0.5 g (78% d. Th.). ¹⁵N-Gehalt (als Mittelwert von 4 Bestimmungen): 2.80%.

1-Methyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (V)

a) Aus Cyclohexanon, Ammoniak und N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure: In eine Mischung aus 14 ccm konz. wäbr. Ammoniak (180 mMol) und 2.94 g Cyclohexanon wurden bei -13° 3.8 g (30 mMol) N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure⁷⁾ innerhalb von 15 Min. eingetragen. Man ließ 2 Stdn. bei 0° stehen, filtrierte von Salzen ab, versetzte das Filtrat mit 15 ccm konz. Natronlauge und schüttelte mehrmals mit insgesamt 250 ccm Äther aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhielt 1.7 g V (45% d. Th.) als nach kurzer Zeit kristallisierende, farblose Flüssigkeit; Sdp._{1.5} 42–43°. Nach Sublimation im Vakuum schmolz V bei 34–36°.

C₇H₁₄N₂ (126.2) Ber. C 66.70 H 11.20 N 22.22 Gef. C 66.42 H 11.52 N 22.10

b) Aus Cyclohexanon, Methylamin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure: In eine Mischung von 600 ccm 32-proz. Methylaminlösung (6 Mol) und 118 g Cyclohexanon (1.2 Mol) wurden bei 0–10° 162 g 70-proz. Hydroxylamin-O-sulfonsäure (1 Mol) eingetragen. Es wurde noch

⁵⁾ H. J. ABENDROTH, Angew. Chem. 73, 67 [1961].

⁶⁾ Experimentelle Einzelheiten vgl. I. c.⁴⁾

⁷⁾ O. WESTPHAL und W. D. BURLET, Angew. Chem. 58, 77 [1945].

1 Stde. gerührt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Ätherlösung über Kaliumcarbonat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{1.4} 42–45°. Ausb. 82 g (62% d. Th.). Nach Sublimation i. Vak. schmolz V bei 33–36°; der Misch-Schmp. mit einem nach a) hergestellten Produkt war ohne Depression. Reinheitsgrad (jodometr.) 99.9%. Die IR-Spektren von nach a) und b) hergestelltem V sind identisch.

1-Methyl-2-[α -hydroxy- β -trichlor-äthyl]-3.3-pentamethylen-diaziridin: Man vereinigte wäßrige Lösungen von 0.1 g V und 1 g *Chloralhydrat* in insgesamt 10 ccm Wasser. Das zunächst ölig ausfallende Chloralderivat kristallisierte beim Verreiben mit Wasser. Schmp. 108–109° (aus Aceton). Nach a) erhaltenes V wurde in gleicher Weise umgesetzt. Der Misch-Schmp. beider Produkte war ohne Depression.

$C_9H_{15}Cl_3N_2O$ (273.6) Ber. Cl 38.88 N 10.24 Gef. Cl 38.63 N 10.40
