

ROLAND OHME und ERNST SCHMITZ

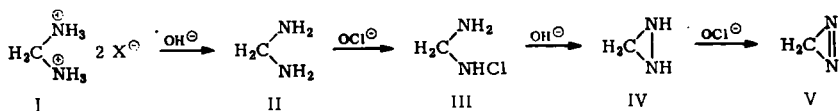
Notiz über eine einfache Synthese des Cyclo-diazomethans *)

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

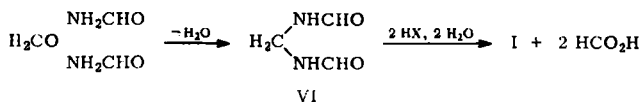
(Eingegangen am 20. Juli 1963)

Diazirine, die cyclischen Isomeren der aliphatischen Diazoverbindungen, wurden in den letzten Jahren zu einer leicht zugänglichen Verbindungsklasse¹⁾. Sie sind vielfach in besserer Ausbeute erhältlich als die seit Jahrzehnten bekannten Diazoaliphaten. Lediglich die Synthese der Stammverbindung der Reihe, des Cyclo-diazomethans (V), erforderte einigen experimentellen Aufwand. Es wurde bisher a) durch Reaktion von Formaldehyd mit Ammoniak und Chloramin und nachfolgende Oxydation mit Dichromat/Schwefelsäure²⁾ oder b) durch Einwirkung von Difluoramin auf tert.-Butylazomethin³⁾ gewonnen. Während die Synthese nach a) mit der Urotropinbildung konkurriert und deshalb nur geringe Ausbeuten liefert (ca. 5% d. Th.), erfordert Methode b) Difluoramin als Ausgangsprodukt und ist deshalb ohne Spezialapparat nicht durchführbar.

Cyclo-diazomethan (V) bildet sich in 26-proz. Ausbeute, wenn man auf Salze des Methylendiamins (I) alkalische Hypochlorit- oder Hypobromitlösungen einwirken läßt:



Methylendiamin (II) ist nur in Form seiner Salze mit starken Mineralsäuren beständig und wird durch wäßrige Alkalien rasch hydrolysiert⁴⁾. Wird II in Gegenwart von Hypohalogeniten aus seinen Salzen freigesetzt, so können *N*-Chlorierung zum Zwischenprodukt III und Cyclisierung zum Diaziridin IV erfolgreich mit der Hydrolyse konkurrieren. IV wird durch überschüssiges Hypohalogenit zum Cyclo-diazomethan V dehydriert. Salze des Methylendiamins (I) sind durch hydrolytische Spaltung von Methylen-bis-formamid (VI) leicht darstellbar⁴⁾:



Fräulein Ursula Gross und Fräulein Christiane MÜHLE danken wir für geschickte experimentelle Mithilfe.

*) Cyclische Diazoverbindungen, VI.; V. Mittel.: A. LAU, E. SCHMITZ und R. OHME, Z. physik. Chem., im Druck.

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

2) E. SCHMITZ und R. OHME, Chem. Ber. **95**, 795 [1962].

3) W. H. GRAHAM, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1063 [1962].

4) P. KNUDSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2698 [1914].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Methylen-bis-formamid (VI): Ein Gemisch von 120 g *Paraformaldehyd* (4 Mol) und 360 g *Formamid* (8 Mol) wird 36 Stdn. auf 120–125° erhitzt. Man läßt 2–3 Tage bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen, saugt ab und wäscht mit kaltem Methanol. Ausb. 123 g (30% d. Th.). Schmp. 143° (aus Methanol); Lit.⁴⁾: 142–143°. Durch weiteres Erhitzen des Filtrats und erneute Kristallisation kann die Ausbeute noch erhöht werden.

Methylendiamin-sulfat: 38.5 g *VI* (0.37 Mol) werden bei 0–10° in 250 g 50-proz. *Schwefelsäure* eingetragen. Aus der klaren Lösung kristallisieren nach 2–4tägigem Stehenlassen bei 4° 53.5 g *Methylendiamin-sulfat* aus (80% d. Th.). Das Sulfat wird mit Methanol gewaschen und i. Vak. über H₂SO₄ getrocknet. Das Salz hat die Zusammensetzung 3 CH₂(NH)₂ · 4 H₂SO₄⁴⁾; aus dem trockenen Salz wird durch Druckeinwirkung etwas Schwefelsäure frei (Kristallschwefelsäure).

Cyclo-diazomethan (Diazirin, V): Methylendiamin-sulfat wird (in einer Kalorimeter-Presse) zu Tabletten von 0.5–1 g gepreßt.

8 g *Methylendiamin-sulfat* in Tablettenform werden unter ständigem Rühren bei 0–5° in eine Mischung von 5 ccm konz. Natronlauge mit 100 ccm 1 n NaOCl-Lösung eingetragen. Die Entwicklung von *V* beginnt sofort und ist nach vollständiger Auflösung der Tabletten beendet (1–2 Stdn.). Das entweichende *V* wird im N₂-Strom fortgeführt, mit starker Natronlauge gewaschen und durch Überleiten über Natronkalk getrocknet. Es wird bei –50° in 10 ccm absol. Äther absorbiert. Ausb. 26% d. Th. Die Gehaltsbestimmung der Ätherlösung erfolgt durch Umsetzung mit Cyclohexylmagnesiumbromid zu 1-Cyclohexyl-diaziridin und dessen jodometrische Titration²⁾. 1-Cyclohexyl-diaziridin kann zur Identifizierung durch Abdampfen des Äthers isoliert und mit Chloralhydrat zu 1-Cyclohexyl-2-[α-hydroxy-β-trichloräthyl]-diaziridin umgesetzt werden²⁾. Schmp. 134–136° (aus Äthanol/Wasser).

Warnung! Cyclo-diazomethan ist explosiv und sollte nie in unverdünnter Form gehandhabt werden.
