

Rolf Beutler, Bernd Zeeh und Eugen Müller

Untersuchungen an Diazomethanen, XXIX¹⁾

Reaktionen mit dem tautomeren Diazomethyl-Anion

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

Aus Diazomethylolithium und Benzophenon erhält man neben Benzophenonimin (als Hydrochlorid **3**), Ameisensäure-diphenylmethylenhydrazid (**7**) und Benzilsäure-diphenylmethylenhydrazid (**6**). Es wird eine nucleophile, vom endständigen N-Atom des Diazomethyl-Anions ausgehende Substitutionsreaktion über ein Oxdiazolin-Anion als gemeinsame Zwischenstufe formuliert und es werden Zusammenhänge mit der Tautomerie im Diazomethyl-Anion aufgezeigt.

Diazomethan und *N*-Isocyan-amin (Knallsäureamid) sind „doppelt“ tautomere Verbindungen^{1,2)}, deren wechselseitige Übergänge durch ein tautomeriefähiges Diazomethyl-Anion (**1**) zustande kommen. Diese neuen Erkenntnisse veranlaßten uns, die schon früher untersuchten nucleophilen Substitutionsreaktionen von **1** noch einmal unter den neuen Aspekten – zunächst an der Umsetzung von **1** mit Benzophenon³⁾ – zu überprüfen.

Die Umsetzung von **1** in THF-Suspension mit Benzophenon bei -70° und schonende Aufarbeitung liefert 39% Benzophenonimin (im Gegensatz zu früheren Versuchen diesmal in Substanz in Form des Hydrochlorids **3** isoliert⁴⁾) und Ameisensäure-diphenylmethylenhydrazid (**7**) in 9proz. Ausbeute.

3 wurde durch IR- und Massenspektrometrie sowie durch quantitative Hydrolyse zu Benzophenon und Ammoniumchlorid charakterisiert. Zur Strukturermittlung von **7** haben wir diese noch unbekannt Substanz aus Benzophenonhydrazon und Ameisensäure-äthylester hergestellt. Sie ist mit unserem Reaktionsprodukt identisch.

Arbeitet man analog, läßt aber bei $+20^{\circ}$ stehen, so findet man neben 51% **3** noch 42% Benzilsäure-diphenylmethylenhydrazid (**6**), aber kein **7**. Frühere Versuche bei $50-60^{\circ}$ haben nur 6% **6** erbracht³⁾.

Zum Mechanismus dieser Reaktionen ist folgendes zu sagen. Die Reaktionsprodukte lassen klar erkennen, daß die nucleophile Substitutionsreaktion vom endständigen Stickstoffatom von **1** ausgehen wird. Als Primärprodukt ist ein unbeständiges Oxdiazolin(**2**) anzunehmen, das in verschiedener Weise (nach $A+B$ oder nach $A+C$)

¹⁾ XXVIII. Mittel.: E. Müller, R. Beutler und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. **719**, 72 (1968).

²⁾ E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. **713**, 87 (1968).

³⁾ E. Müller und D. Ludsteck, Chem. Ber. **88**, 921 (1955).

⁴⁾ A. Lachmann, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1482 (1924).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 21, die Massenspektren an MS-9 der Firma AEI-Manchester bei 70 eV und 200° (Temp. der Ionenquelle) und die NMR-Spektren bei 60 MHz aufgenommen.

1. Umsetzung von Diazomethylithium mit Benzophenon bei -70° zu Benzophenonimin-hydrochlorid (3) und Ameisensäure-diphenylmethylenhydrazid (7)

770 mg (16.4 mMol) äther. Diazomethylithium-Suspension (dargestellt aus 2.50 mMol äther. Methyllithiumlösung durch Zutropfen überschüss. äther. Diazomethanol³⁾) wird zentrifugiert, vom überstehenden Äther abgegossen und mit 20 ccm absol. THF versetzt. Dazu läßt man bei -70° unter Rühren 3.0 g (16.4 mMol) Benzophenon, in 20 ccm absol. THF gelöst, zutropfen. Man läßt 12 Stdn. bei -70° stehen und hydrolysiert bei möglichst tiefer Temp. mit 15 ccm Wasser. Am Rotationsverdampfer wird THF weitgehend abgezogen und der Rückstand mit Äther versetzt. Die organische Phase wird halbiert.

In der wäßr. Phase kann, wie von Müller und Ludsteck³⁾ beschrieben, das Cyanat-Ion durch eine Blaufärbung mit Co-Salzen und als Hydrazodicarbonamid nachgewiesen werden.

a) Benzophenonimin-hydrochlorid (3): In die eine Hälfte der organ. Phase wird ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Der voluminöse farbl. Niederschlag wird abzentrifugiert und i. Hochvak. bei $160-190^\circ$ sublimiert: 700 mg (39%) farblose Kristalle von 3, die bei $230-250^\circ$ unzersetzt sublimieren.

Massenspektrum: m/e (% relat. Int.) = 181 (39), 180 (100), 152 (5), 105 (9), 104 (55), 78 (20), 77 (45), 51 (15).

IR: 2850 (breit), 1645, 1590/cm.

$C_{13}H_{12}N]Cl$ (217.5) Ber. C 71.26 H 5.52 Cl 16.32 N 6.44

Gef. C 71.43 H 5.68 Cl 16.13 N 6.63

Zersetzung von 3: 5 mMol 3 werden mit 10 ccm Wasser und 20 ccm Äther gerührt. Aus der organ. Phase kann in quantitativer Ausb. Benzophenon und aus der wäßr. Phase Ammoniumchlorid isoliert werden.

b) Ameisensäure-diphenylmethylenhydrazid (7): Aus der anderen Hälfte der unter 1. gewonnenen organischen Phase erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das an Kieselgel (Akt.-St. 2) mit Petroläther/Benzol/Essigester-Gemischen steigender Polarität chromatographiert wird. Es resultieren 160 mg (9%) farblose Kristalle. Schmp. $120-122^\circ$ (aus Petroläther/Essigester). Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe zeigt keine Depression.

Massenspektrum: m/e (% relat. Int.) = 224 (M^+ , 91), 195 (100), 180 (19), 179 (18).

IR: 3200 (NH), 1685/cm (CO), identisch mit dem Spektrum des authent. Präparats.

NMR ($CDCl_3$): τ 1.5 (d, $J = 5$ Hz, NH); 1.2 (d, $J = 5$ Hz, CHO).

$C_{14}H_{12}N_2O$ (224.2) Ber. C 74.99 H 5.38 N 12.49 Gef. C 75.11 H 5.59 N 12.19

Synthese von Ameisensäure-diphenylmethylenhydrazid (7): 1 g Benzophenonhydrazon wird mit 5 ccm Ameisensäure-äthylester 24 Stdn. bei 20° stengelassen. Nach dem Einengen erhält man 900 mg (79%) farblose Kristalle vom Schmp. $120-122^\circ$ (aus Petroläther/Essigester).

2. Umsetzung von Diazomethylithium mit Benzophenon bei 20° zu Benzophenonimin-hydrochlorid (3) und Benzilsäure-diphenylmethylenhydrazid (6)

Wie unter 1. beschrieben, werden 3.0 g Benzophenon bei -70° mit Diazomethylithium umgesetzt. Im Gegensatz zu 1. läßt man jedoch die Reaktionslösung bei $+20^\circ$ stehen und arbeitet dann analog zu 1. auf.

a) *Benzilsäure-diphenylmethylenhydrazid* (**6**): Aus der einen Hälfte der organ. Reaktionslösung kristallisieren 700 mg (42%) **6** als farblose Kristalle vom Schmp. 186—188° (aus Essigester/Äthanol). Lit.-Schmp.⁷⁾: 187—188.5°.

IR: 3350 (OH), 3300 (NH), 1670 und 1480/cm (Amidbanden I und II). Das IR-Spektrum von **6** ist mit dem in Lit.⁷⁾ angegebenen identisch (s. auch den dortigen Strukturbeweis).

b) *Benzophenonimin-hydrochlorid* (**3**): Aus der anderen Hälfte der Reaktionslösung konnten, wie unter 1. a) beschrieben, 900 mg (51%) **3** isoliert werden. In der wäßr. Phase ließ sich das Cyanat-Ion nachweisen.

⁷⁾ D. Ludsteck, Dissertat., S. 13, Univ. Tübingen 1955.