

## 3-Aryl-3-chlor-1,2-diaziridine als isolierbare Zwischenprodukte bei der Darstellung von 3-Aryl-3-chlor-3*H*-1,2-diazirinen<sup>1)</sup>

Horst Berneth und Siegfried Hünig\*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

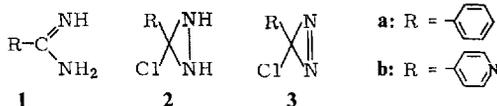
Eingegangen am 20. November 1979

### 3-Aryl-3-chloro-1,2-diaziridines as Isolable Intermediates in the Preparation of 3-Aryl-3-chloro-3*H*-1,2-diazirines<sup>1)</sup>

The formation of 3-aryl-3-chloro-3*H*-1,2-diazirines **3** from arylamidines **1** with sodium hypochlorite passes through intermediate 3-aryl-3-chloro-1,2-diaziridines **2**, which are isolable at low temperature. The direct path **1**→**3** so far suggested therefore becomes unlikely.

3-Aryl-3-halogen-3*H*-1,2-diazirine wurden erstmals von *Graham*<sup>2)</sup> beschrieben und sind seither verschiedentlich als Carbenquellen<sup>3–8)</sup> eingesetzt worden. Ihre spektroskopischen Daten sowie Kinetik und Mechanismus, insbesondere der ihrer thermischen Zersetzung, sind ausführlich beschrieben<sup>7,9–11)</sup>.

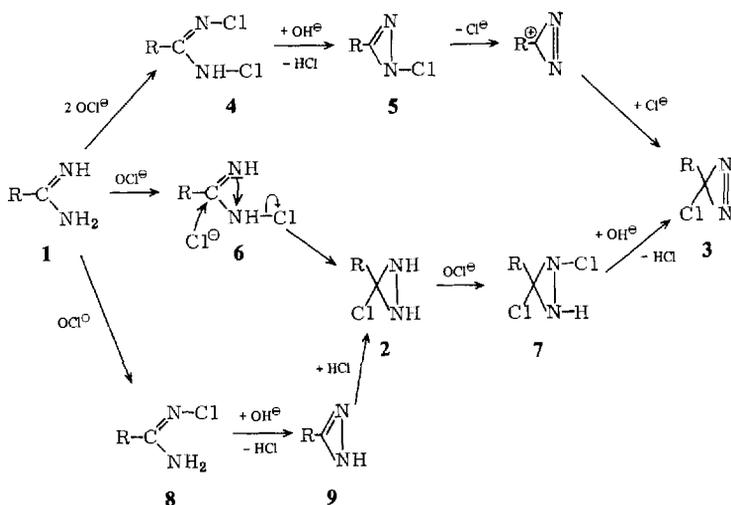
Wir haben nun bei der Nacharbeitung der Darstellung von 3-Chlor-3-phenyl-3*H*-1,2-diazirin (**3a**) und der Synthese des bisher unbekanntenen 3-Chlor-3-(4-pyridyl)-3*H*-1,2-diazirins (**3b**) die noch nicht beschriebenen Aryl-chlor-diaziridine **2a** und **2b** gefunden, die bisher offenbar übersehen wurden. Diese entstehen nach dem von *Graham*<sup>2)</sup> bzw. *Padwa* et al.<sup>5)</sup> angegebenen Verfahren (Amidin **1** in LiCl/NaCl/NaOCl/DMSO/CCl<sub>4</sub>) bei einer Reaktionstemperatur von 20°C (**2a**) bzw. 35°C (**2b**) an Stelle von **3** ausschließlich in 60- bzw. 71proz. Ausbeute als farblose, kristallisierte und stabile Verbindungen. Verbrennungsanalyse und spektroskopische Daten sind mit der Diaziridinstruktur völlig im Einklang. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 35 bzw. 55°C entstehen als ziemlich labile Flüssigkeiten<sup>12)</sup> die Diazirine **3a** bzw. **3b** in 62- bzw. 39proz. Ausbeute (Schmp. (**3b**) ≈ –25°C). Die spektroskopischen Daten von **3b** fügen sich gut in die von *Liu* et al.<sup>7)</sup> angegebene Reihe ein ( $\bar{\nu}_{\text{NN}} = 1575 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 372 \text{ nm}$  (115)). Diese charakteristischen Absorptionen fehlen in den isolierten Produkten **2a** und **2b**.



Merkwürdigerweise wurde diese Temperaturabhängigkeit des Reaktionsverlaufs weder von *Graham*<sup>2)</sup> und *Padwa* et al. („Eiskühlung“)<sup>5)</sup> erwähnt, noch von den verschiedenen Autoren<sup>3,6,7,10)</sup>, welche deren Vorschriften nacharbeiteten und auf substituierte 3-Aryl-3-halogen-1,2-diazirine ausdehnten.

Da sich **2a** in dem LiCl/NaCl/NaOCl/DMSO/CCl<sub>4</sub>-Medium bei 35°C glatt zu **3a** in 50proz. Ausbeute weiter umsetzt, sehen wir ganz allgemein die 3-Aryl-3-halogen-1,2-diaziridine als Zwischenstufen bei der Diazirinbildung an.

Aus diesem Grunde ist der von *Graham*<sup>2)</sup> angegebene Reaktionsmechanismus der Bildung von 3-Aryl-3-halogen-3*H*-1,2-diazirinen nicht mehr haltbar, bei dem 1,3-Eliminierung ausgehend vom *N,N'*-Dichloramidin **4** unmittelbar zum 1-Chlor-1*H*-1,2-diazirin **5** führt, das zum 3-Chlor-3*H*-1,2-diazirin **3** isomerisiert. Dieser Weg setzt voraus, daß im ersten Schritt eine Dihalogenerung von **1** zu **4** erfolgt. Statt dessen schlagen wir die bereits bekannte Monohalogenierung<sup>13)</sup> zu den *N*-Chloramidinen **6** oder **8** als entscheidende Zwischenstufen vor: Chlorid-induzierter Ringschluß (**6** → **2**) ergibt direkt das Diazirin **2**; eine zur Neber-Reaktion<sup>14)</sup> analoge Abfolge führt über 1,3-Eliminierung (**8** → **9**) zum 1*H*-1,2-Diazirin **9**, das wieder HCl zum Diaziridin **2** addiert (vgl. Lit.<sup>14-16)</sup>). Unter schärferen Bedingungen schließt sich daran die Oxidation zum Diazirin **3** an<sup>16,17)</sup>, vermutlich über die Zwischenstufe **7**.



## Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden benutzt: Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop nach Kofler der Firma Reichert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 G. – UV-Spektren: Beckman DB GT. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60. – Massenspektren: Varian CH 7.

Zu einer Lösung von 237 mmol **1** · HCl<sup>18)</sup> und 53,0 g (1,25 mol) LiCl in 600 ml DMSO, die mit 600 ml CCl<sub>4</sub> unterschichtet ist, werden unter kräftigem Rühren 1800 ml NaCl/NaOCl-Lösung (aus 136 g (3,38 mol) NaOH, 211 g (3,61 mol) NaCl und 120 g (1,69 mol) Chlor) innerhalb von 10 min zulaufen gelassen, so daß die Innentemp. rasch auf x°C steigt und durch geeignete Kühlung (Eisbad) während der Zugabe auf dieser Temp. gehalten werden kann. Nach weiteren 30 min wird die CCl<sub>4</sub>-Phase abgetrennt und die DMSO/H<sub>2</sub>O-Phase mit 5 mal 150 ml CCl<sub>4</sub> extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des CCl<sub>4</sub> bei max. 30°C Badtemp. i. Vak. wird über 300–500 g Adsorbens (s. unten) mit CCl<sub>4</sub> filtriert und die schnell laufende, schwach gelbliche Fraktion bei max. 30°C Badtemp. i. Vak. eingeeengt.

3-Chlor-3-phenyl-1,2-diaziridin (**2a**): x = 20. Ohne Filtration. Aus Benzol 21,9 g (60%) farbl. zentimetergroße Rhomben. Schmp. 71,5–72,5°C. – IR (KBr): 3400, 3280, 3150, 1630, 1580,

1550, 1390, 775, 697  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 (3.71), 255 nm (sh). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.86 (s; 2H, NH), 7.50 (mc; 5H, Ph).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2$  (154.6) Ber. C 54.38 H 4.56 N 18.11 Gef. C 54.77 H 4.89 N 18.13

**3-Chlor-3-(4-pyridyl)-1,2-diaziridin (2b):**  $x$  = 35. Absaugen des zwischen  $\text{CCl}_4$ - und  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ -Phase schwimmenden farbl. Kristallisats: 26.2 g (71%). Schmp.  $200^\circ\text{C}$  (Zers.) (Ethanol/wenig Wasser). – IR (KBr): 3320, 3020, 1642, 1600, 1590, 1540  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 263 nm (3.73). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.56 (s; 2H, NH), AA'BB'-Signal ( $\delta_{\text{A}} = 8.68$ ,  $\delta_{\text{B}} = 7.68$ ,  $J_1 = 5$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz; 4H). – MS (70 eV, bezogen auf  $m_{\text{Cl}} = 35$ ):  $m/e = 155$  (24%,  $\text{M}^+$ ), 138 (14%,  $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}_3$  (155.5) Ber. C 46.32 H 3.88 N 27.00 Gef. C 46.31 H 3.78 N 26.79

**3-Chlor-3-phenyl-3 H-1,2-diazirin (3a):**  $x$  = 35. Adsorbens:  $\text{SiO}_2$  (Merck 0.063–0.200). 22.3 g (62%) schwach gelbl. Öl.  $n_{\text{D}}^{22} = 1.5183$ . Charakteristische Literaturdaten<sup>5)</sup> werden bestätigt: IR (Film): 1570, 910, 757, 665  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 388 nm.

**3-Chlor-3-(4-pyridyl)-3 H-1,2-diazirin (3b):**  $x$  = 55. Adsorbens:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, basisch, Akt.-St. III). 14.2 g (39%) schwach bräunliches Öl. Schmp.  $-25^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 3040, 2920, 1596, 1575, 1550, 1490  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 (3.96), 266 (3.28), 273 (sh), 354 (2.06), 372 nm (2.06). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): AA'BB'-Signal ( $\delta_{\text{A}} = 8.62$ ,  $\delta_{\text{B}} = 6.98$ ,  $J_1 = 5$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}_3$  (153.5) Ber. C 46.92 H 2.62 N 27.36 Gef. C 47.20 H 3.04 N 27.17

Aus 237 mmol **2a** erhält man nach obiger Vorschrift ( $x = 35$ , Adsorbens:  $\text{SiO}_2$  (Merck 0.063–0.200)) 18.3 g (50%) **3a** als gelbl. Öl.

## Literatur

- 1) Aus der Dissertation H. Berneth, Univ. Würzburg 1978.
- 2) W. H. Graham, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4396 (1965).
- 3) R. A. Moss, Tetrahedron Lett. **1967**, 4905.
- 4) R. A. Moss, J. R. Whittle und P. Freidenreich, J. Org. Chem. **34**, 2220 (1969).
- 5) A. Padwa und D. Eastman, J. Org. Chem. **34**, 2728 (1969).
- 6) C. D. De Boer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 377.
- 7) M. T. H. Liu und K. Toriyama, Can. J. Chem. **50**, 3009 (1972).
- 8) R. A. Moss und F. G. Pilkiewicz, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5632 (1974).
- 9) M. T. H. Liu und K. Toriyama, J. Phys. Chem. **76**, 797 (1972).
- 10) M. T. H. Liu und D. H. T. Chien, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1** **1974**, 937.
- 11) M. T. H. Liu und H. Ramakrishnan, Tetrahedron Lett. **1977**, 3139.
- 12) **3a** ist extrem stoßempfindlich, vgl. Lit.<sup>5)</sup> sowie J. J. Wheeler, Chem. Ing. News **48** (30), 10 (1970).
- 13) J. Goerdeler und K. Wember, Chem. Ber. **86**, 400 (1953).
- 14) Übersicht: C. O'Brien, Chem. Rev. **64**, 81 (1964).
- 15) K. Kotera und K. Kitahonoki, Org. Prep. Proc. **1**, 305 (1969).
- 16) R. Ohme und E. Schmitz, Chem. Ber. **97**, 297 (1964).
- 17) H. Kato und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. **35**, 2048 (1962).
- 18) **1a**: A. W. Dox, Org. Synth., Coll. Vol. I, S. 6, J. Wiley, New York 1932. **1b**: T. S. Gardner, E. Wenis und J. Lee, J. Org. Chem. **19**, 753 (1954).