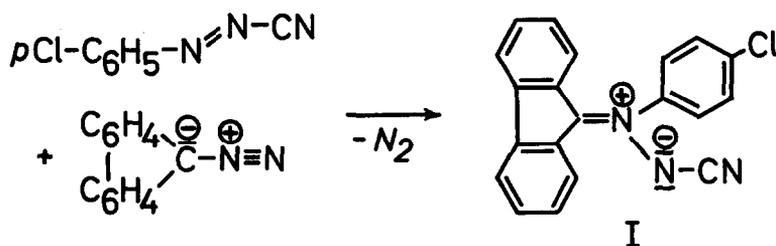


AZOMETHIN-IMINE, EINE NEUE KLASSE ZWITTERIONISCHER
VERBINDUNGEN

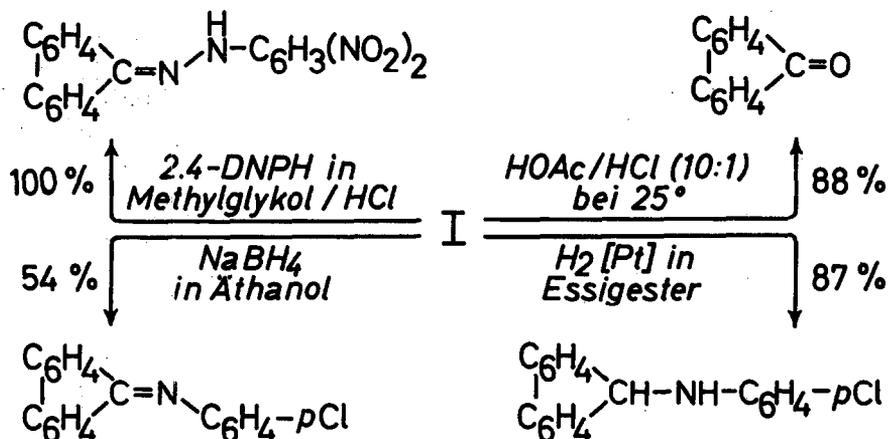
Rolf Huisgen, Rudolf Fleischmann und Albrecht Eckell
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 9 May 1960)

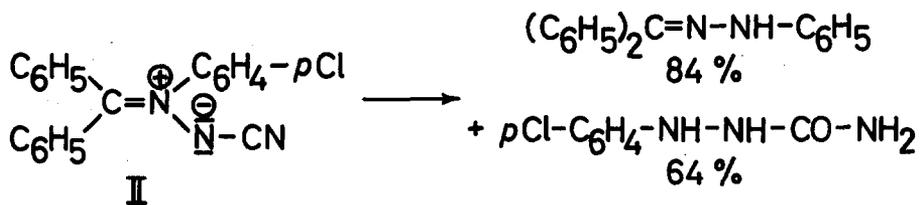
VEREINIGT man äquimolare Mengen anti-p-Chlorbenzol-diazocyanid und Diazofluoren in Äthylenchlorid oder Aceton bei 20°, dann wird unter leichter Selbsterwärmung ein Moläquiv. N₂ freigesetzt; leuchtend orangerote Kristalle mit Schmp. 192-193° u.Z., die in Analyse und Molekulargewicht der Formel C₂₀H₁₂N₃Cl entsprechen, werden zu 93% d.Th. isoliert.



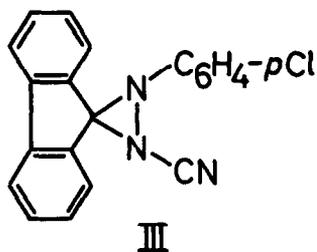
Die Reduktionen und Spaltungen an der CN-Bindung stehen im Einklang mit Formel I:



Analoge Verbindungen gehen aus dem elektrophilen Angriff von p-Brombenzol- und p-Nitrobenzol-diazocyanid auf Diazofluoren in 90% bzw. 85% Ausbeute hervor (Schmp. 195-197° u.Z. bzw. 209° u.Z.). Mit Diphenyl-diazomethan liefern die drei aromat. Diazocyanide entsprechende Azomethin-imine der Benzophenon-Reihe zu 81-89% d.Th.. Für die Konstitution II des Produktes aus p-Chlorbenzol-diazocyanid und Diphenyl-diazomethan spricht vor allem die Umsetzung mit Phenylhydrazin in Alkohol/Wasser/Schwefelsäure bei 20°:



Die chemischen Befunde gestatten keine eindeutige Unterscheidung zwischen den offenkettigen, zwitterionischen Strukturen und Derivaten des Diaziridins, etwa III anstelle von I.



Tatsächlich werden die Reaktionsprodukte des Azodicarbon säureesters mit Diazoalkanen als Diaziridine formuliert.¹

Ein entscheidendes Argument zugunsten der offenen Azomethin-imin-Formel bieten die Elektronen- und Schwingungsspektren. I und II verfügen über fließend-konjugierte Systeme, während in III die chromophoren Bezirke durch das zentrale, tetraedrische Kohlenstoffatom isoliert sind. I besitzt eine starke Absorptionsbande im Sichtbaren mit $\lambda_{\max} = 434 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.43$). Auch der Einfluß von Kernsubstituenten auf das Spektrum von II entspricht der Erwartung für das Zwitterion.

Die infrarote Nitrilschwingung ist mit 4.73μ für I und 4.70μ für II ungewöhnlich langwellig. Nur für Cyanamid-Anionen findet sie sich in diesem Bereich: $(\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{CN})\text{Na}^{\oplus}$ 4.76μ , $(\text{pNO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{CN})\text{Na}^{\oplus}$ 4.72μ . In den freien Aryl-cyanamiden liegt die Bande bei 4.52μ .

Die hier erstmalig beschriebenen Azomethin-imine sind die Imin-Analogen der Azomethin-oxyde, die unter dem Namen Nitrone

¹ E.Müller, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 47, 3001 (1914); H.Staudinger und A.Gaule, Ibid. 49, 1961 (1916); O.Diels und H.König, Ibid. 71, 1179 (1938); F.Jakob, Diplomarbeit Univ.München 1953.

bekannt sind. Die geringe Neigung der Zwitterionen I und II zur 1.3-Addition nucleophiler Verbindungen IX äußert sich in der Stabilität gegenüber Alkohol und kaltem Anilin; Anilin bei 100° überführt II in Benzophenon-anil.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die freundl. Förderung dieser und der beiden folgenden Arbeiten gedankt.