

cyclo-DIAZOMETHAN <sup>1</sup>

E. Schmitz und R. Ohme

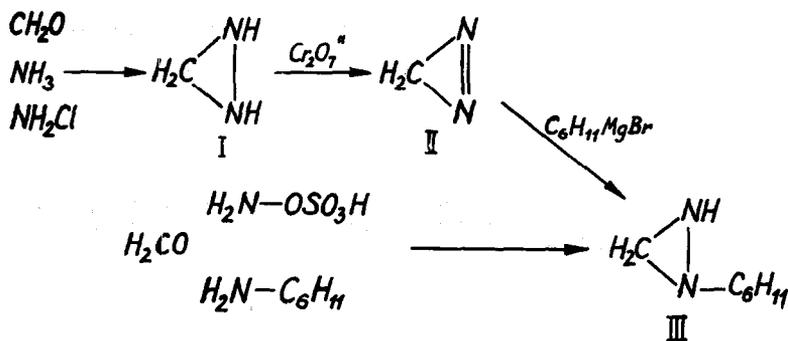
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Institut für Organische Chemie

Berlin-Adlershof

(Received 6 September 1961)

Die kürzlich in mehreren Arbeitskreisen aufgefundene Diaziridin-Synthese aus Ketonen <sup>2</sup> kann auf Aldehyde übertragen werden. Zugabe von Formaldehyd zu Lösungen von Chloramin in methanolischem Ammoniak führt zur Bildung von Diaziridin (I). I kondensiert mit weiterem Formaldehyd; Hydrolyse mit Säuren setzt I wieder in Freiheit. Die Lösungen von I in Säuren zeigen das für Diaziridine charakteristische Oxydationsvermögen gegenüber Jodid <sup>2</sup>. Erwärmt man schwefelsaure Lösungen von I mit Bichromat, so entweicht ein Gas, das mit flüssiger Luft zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert werden kann. In dieser Verbindung erkannten wir das cyclische Isomere des Diazomethans (II).



<sup>1</sup> Cyclische Diazoverbindungen, II. Mitteil., I. Mitteil.: E. Schmitz und R. Ohme, Chem. Ber. 94, 2166 (1961).

<sup>2</sup> Literatur: L.o. <sup>1</sup>.

Katalytische Hydrierung von II führt zu einem Gemisch von Ammoniak und Methylamin. Während II durch Mineralsäuren und starkes Alkali nicht verändert wird, werden Grignardverbindungen leicht angelagert. Die Umsetzung mit Cyclohexyl-magnesiumbromid beweist die Dreiringstruktur. Es bildet sich dabei 1-Cyclohexyl-diaziridin (III,  $Kp_{16}$   $82^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4831, gef. für  $C_7H_{14}N_2$  : C 66.46 H 11.18 N 22.14). III kann hydrolytisch zu Formaldehyd und Cyclohexylhydrazin gespalten werden. Bei Einwirkung von angesäuerter Kaliumjodid-Lösung auf III werden zwei Äquivalente Jod freigesetzt; dabei entstehen durch N-N-Spaltung Cyclohexylamin und Ammoniak neben Formaldehyd. Beide Spaltungsreaktionen von III sind für Diaziridine typische Reaktionen <sup>2, 3</sup>. Auch die Synthese von III läßt sich auf einem für Diaziridine angegebenen Wege <sup>2, 4</sup> durchführen: Man erhält III aus Formaldehyd, Cyclohexylamin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure.

cyclo-Diazomethan (II) ist selbst bei  $-40^{\circ}$  explosiv; seine Lösungen sind dagegen bei Raumtemperatur stabil. Das UV-Spektrum von II in Methanol zeigt ein Maximum bei 321  $m\mu$ , wodurch sich II deutlich vom Diazomethan ( $\lambda_{Max.}$  412  $m\mu^5$ ) und vom Isodiazomethan ( $\lambda_{Max.}$  247  $m\mu^6$ ) unterscheidet, während Azomethan bei 343  $m\mu$  absorbiert <sup>5</sup>.

---

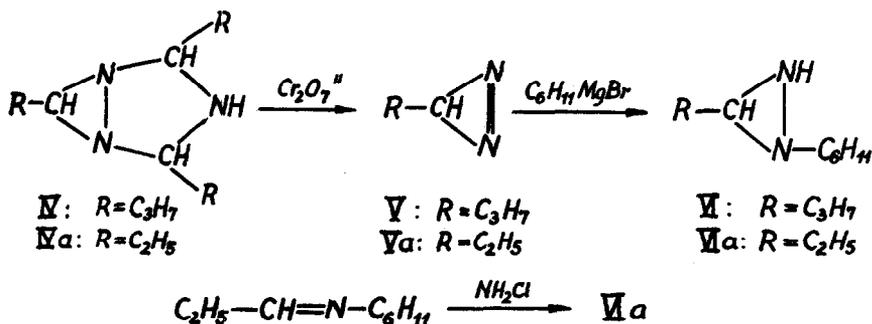
<sup>3</sup> E. Schmitz und D. Habisch, Chem.Ber., im Druck.

<sup>4</sup> H.J. Abendroth, Angew.Chem. 73, 67 (1961).

<sup>5</sup> G. Kortüm, Z.physik.Chem. (B) 50, 361 (1941).

<sup>6</sup> E. Müller und D. Ludsteck, Chem.Ber. 87, 1887 (1954).

Höhere Aldehyde geben analoge Verbindungen. Beispielsweise isoliert man als Einwirkungsprodukt von Chloramin und Ammoniak auf Butyraldehyd das Diaziridin-Derivat IV (Fp. 86°). IV wurde durch Bichromat-Schwefelsäure zur cyclischen Diazoverbindung V oxydiert (Fp. 60-70°), die beim Versuch der Redestillation heftig explodierte. Umsetzung von V mit Cyclohexyl-magnesiumbromid ergab das Diaziridin-Derivat VI. Die gleiche Reaktionsfolge



führte vom Propionaldehyd über das Diaziridin-Derivat IVa (Fp. 105°) und das 1-cyclo-Diazopropan (Va) zum 1-Cyclohexyl-3-äthyl-diaziridin (VIa). VIa (Fp. 28°) wurde zum Vergleich aus Propyliden-cyclohexylamin und Chloramin synthetisiert<sup>3</sup>.

Durch die Herstellung des cyclo-Diazomethans (II) ist das lange umstrittene Strukturproblem des Diazomethans auch chemisch gelöst.