

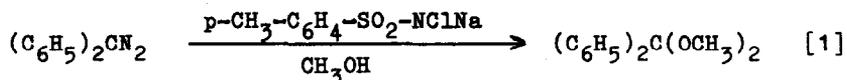
ÜBER DIE EINWIRKUNG VON DIARYLDIAZOMETHANEN AUF CHLORAMIN T
UND AUF DITHIOURETHANE

A.Schönberg, E.Singer und W.Knöfel

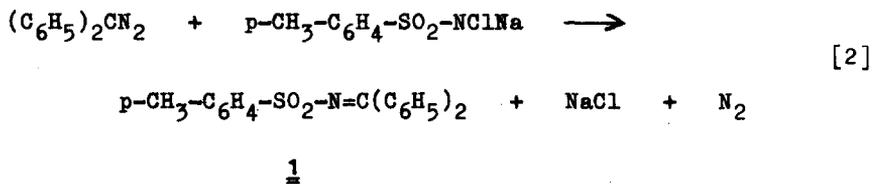
Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der
Technischen Universität Berlin

(Received 15 February 1967)

Bei der Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Methanol in Gegenwart von Chloramin T entsteht nach Schema [1] bei Raumtemperatur Benzophenon-dimethylketal¹⁾.

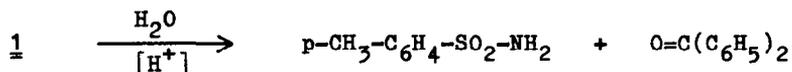


Wie wir jetzt fanden, reagiert Diphenyldiazomethan mit Chloramin T in Glykol-dimethyläther bei Raumtemperatur nach Schema [2]²⁾. Es entsteht das Benzophenonimin-Derivat 1.



1 ist eine farblose, kristalline Verbindung vom Schmp. 99 - 100°.

Unser Strukturvorschlag für diese Verbindung stützt sich auf die ermittelten Analysenwerte, die Molekulargewichtsbestimmung und auf die Hydrolyse in verdünnter Salzsäure, die p-Toluolsulfonamid und Benzophenon lieferte.



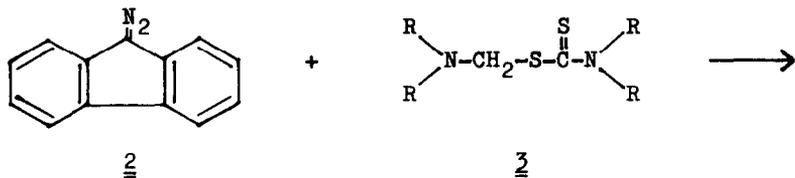
Während unter den von uns angewendeten Bedingungen in Methanol als Lösungsmittel die Ketalbildung nach Reaktion [1] überwiegt, konnten wir bei Versuchen mit 1.3-Propandiol und 1.3-Butandiol als Lösungsmittel nur die Verbindung 1 isolieren.

Die Bildung von 1 nach Reaktion [2] lässt sich formal als Kombination eines Nitrens mit einem Carben auffassen.

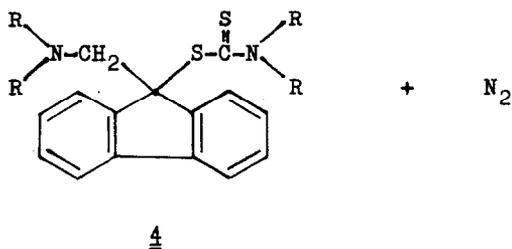
Wir haben ferner die Einwirkung von Diazofluoren (2) auf Dithio-urethane des Typs 3 untersucht. Nach Schema [3] entstehen bei dieser Reaktion die Dithiocarbamidsäureester 4³⁾.

Die Struktur der Reaktionsprodukte 4 ergibt sich aus den gefundenen Analysenwerten sowie der Molekulargewichtsbestimmung, dem NMR-Spektrum und den Spaltstücken im Massenspektrum von 4 a.

Die Reaktion [3] verläuft bei Raumtemperatur nur langsam. Als Nebenprodukt entsteht eine geringe Menge Fluorenonazin. Durch Zusatz von Acetanhydrid zu dem als Lösungsmittel benutzten Benzol lässt sie sich überraschenderweise erheblich beschleunigen.



[3]



3a: R = -CH₃ Schmp. 115 - 116°

3b: R = -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- Schmp. 127 - 128°

Unsere Untersuchungen über die Einwirkung von Diaryldiazomethanen auf Halogenamide und deren Derivate sowie auf Dithiourethane werden fortgesetzt.

1) A.Schönberg, K.Junghans und E.Singer, Tetrahedron Letters

4667 (1966).

2) Zur Darstellung von 1 wurde Diphenyldiazomethan (3.88 g) bei Raumtemperatur in Glyköl-dimethyläther (50 ccm) gelöst und die Lösung mit Chloramin T [p-CH₃-C₆H₄-SO₂-NClNa · 3 H₂O] (5.64 g) versetzt. Nach 24 Stunden konnten durch Fällen mit Wasser und Umkristallisieren des Niederschlages aus Methanol 4.22 g 1 (63 %) isoliert werden. Schmp. 99 - 100°.

- 3) Zur Darstellung von 4 a wurden 14.24 g 3 a und 15.36 g Diazofluoren (2) in etwa 50 ccm warmem Benzol gelöst. Nach 4 bis 5 Wochen bei Raumtemperatur liessen sich durch Abfiltrieren 2.50 g Fluorenonazin (18 %) isolieren. Aus dem Filtrat erhielten wir nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol 18.80 g 4 a (69 %). Schmp. 115 - 116°.