

Dreiringe mit zwei Heteroatomen

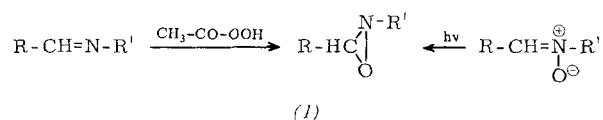
VON PROF. DR. ERNST SCHMITZ[*]

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER DEUTSCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN,
BERLIN-ADLERSHOF

Die Diaziridine sind seit ihrer Entdeckung vor fünf Jahren zu einer umfangreichen und leicht zugänglichen Verbindungsklasse geworden. Ihre Hydrolyse erlaubt einfache Synthesen von Hydrazin, Alkylhydrazinen und N,N'-Dialkylhydrazinen. Sie sind sehr starke Oxydationsmittel. Die Starrheit des Dreiringes bedingt einige stereoelektronische Besonderheiten. Untersuchungen über den Mechanismus der Dreiring-Bildung führten zu einer neuen Oxaziran-Synthese und zur Entdeckung isomerer Oxime mit Dreiring-Struktur. Letztere zerfallen leicht unter Bildung von Däimid. – Durch Dehydrierung geeigneter Diaziridine sind Diazirine, die cyclischen Isomeren der Diazoaliphaten, überraschend leicht zugänglich. Sie sind chemisch sehr viel stabiler als die linearen Isomeren. Grignard-Verbindungen werden unter Erhaltung des Dreiringes an die N–N-Doppelbindung angelagert. Thermische Zersetzung liefert Carbene.

Die Leichtigkeit, mit der sich Dreiringe mit einem Heteroatom bilden, verlockte oft dazu, Strukturformeln aufzustellen, die zwei Heteroatome im Dreiring enthalten. Hydrazone, Nitrone und aliphatische Diazoverbindungen wurden lange Zeit als Dreiringe formuliert. Wir wissen aber heute, daß bis 1950 kein Dreiring mit zwei Heteroatomen hergestellt worden ist [1].

Als echte Dreiringe erwiesen sich erst die von H. Krimm 1952 aus Schiffchen Basen und Persäuren hergestellten Oxazirane (1). Sie wurden zunächst in Patentschriften beschrieben [2], später unabhängig von W. D. Emmons [3] sowie von L. Horner und E. Jürgens [4] entdeckt. Auch



[*] Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Heidelberg am 13. September 1963 sowie Vorträgen in Jena (22. Mai 1963), Leipzig (24. Mai 1963), Marl-Hüls (18. September 1963), MPI für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr (19. September 1963), Budapest (11. Oktober 1963) und Freiberg/Sa. (30. Oktober 1963).

[1] Kurze Zusammenfassung: E. Schmitz, S.-Ber. dtsch. Akad. Wiss. 1962, Nr. 6.

[2] Zusammenstellung: H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 (1958).

[3] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957).

[4] L. Horner u. E. Jürgens, Chem. Ber. 90, 2184 (1957).

die Belichtung von Nitronen führte zu Oxaziranen (1) [5].

Wenige Jahre später entdeckten drei Arbeitskreise unabhängig voneinander die Diaziridine (C–N–N-Dreiringe) [6–8].

Diaziridine

a) Synthese von Diaziridinen

E. Schmitz beschrieb 1958 die Synthese eines Hexahydro-tetrazin-Derivates (2) aus 3,4-Dihydroisochinolin (3) und Chloramin [9]. Bei einem analogen Versuch mit N-Chlormethylamin wurde an Stelle des erwarteten Tetrazin-Derivates (2), N–CH₃ statt NH] eine Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung isoliert, die nur das halbe Molekulargewicht besaß. Sie wurde als Diaziridin-Derivat (4) formuliert [6].

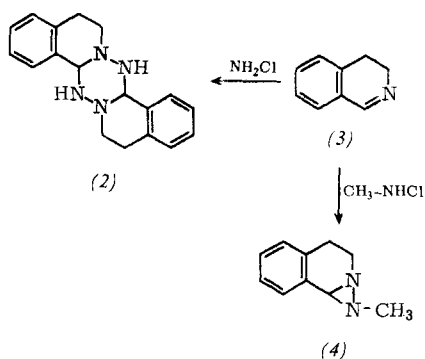
[5] J. S. Splitter u. M. Calvin, J. org. Chemistry 23, 651 (1958); R. Bonnet, V. M. Clark u. A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1959, 2102.

[6] E. Schmitz, Angew. Chem. 71, 127 (1959); Chem. Ber. 95, 676 (1962).

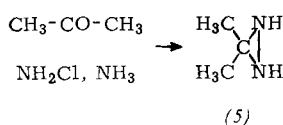
[7] H. J. Abendroth u. G. Henrich, Angew. Chem. 71, 283 (1959); DBP. 1 082 889 (17. März 1958).

[8] S. R. Paulsen, Belg. Pat. 588 352 (7. März 1959).

[9] E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 (1958).

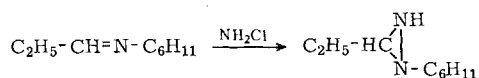


Bei Versuchen, die Raschigsche Hydrazin-Synthese in der Gasphase vorzunehmen und gebildetes Hydrazin mit Aceton abzufangen, beobachteten *H. J. Abendroth* und *G. Henrich* [7] ein isomeres Acetonhydrazon, dem sie ebenfalls einen C–N–N-Dreiring (5) zuschrieben. Über entsprechende Verbindungen aus Diäthylketon und Methyl-äthyl-keton berichtete *S. R. Paulsen* in einer Patentschrift [8].

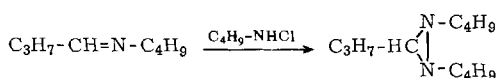


Die von den drei Entdeckern der neuen Verbindungs-klasse angenommene Dreiring-Struktur bestätigte sich bei umfangreichen synthetischen Arbeiten der Jahre 1959 bis 1962. Dabei war die glatte Bildung des C–N–N-Dreirings ebenso überraschend wie die allgemeine Anwendbarkeit der Synthese [10].

Zunächst ließ sich die an der Schiffschen Base 3,4-Dihydroisochinolin (3) aufgefundene Reaktion ganz allgemein mit aliphatischen Schiffschen Basen ausführen. In allen untersuchten Fällen gab Chloramin in ätherischer Lösung den Rest NH an die Schiffschen Basen ab, wobei es gleichgültig war, ob diesen ein Aldehyd, ein Keton oder ein cyclisches Keton zugrundelag [11, 12].



Ebenso glatt gelang die Dreiring-Bildung, wenn Chloramin durch N-Chlormethylamin oder die N-Chlorderivate anderer primärer aliphatischer Amine ersetzt wurde [11, 13].



Bei der Umsetzung von aliphatischen Aldehyden mit Ammoniak und Chloramin schloß sich an die Diaziridin-Bildung die Kondensation eines Triazolidin-Ringes an [14]. Die Umsetzung gelang auch mit Benzaldehyd.

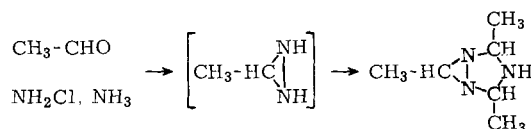
[10] Ausführliche Zusammenfassung: *E. Schmitz*: Advances in Heterocyclic Chemistry. Academic Press, New York 1963, Bd. II, S. 83–130.

[11] *E. Schmitz*, DBP. 1 107 238 (21. Dezember 1959).

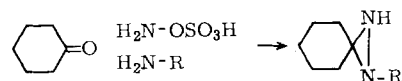
[12] *E. Schmitz* u. *D. Habisch*, Chem. Ber. 95, 680 (1962).

[13] *E. Schmitz* u. *K. Schinkowski*, Chem. Ber. 97, 49 (1964).

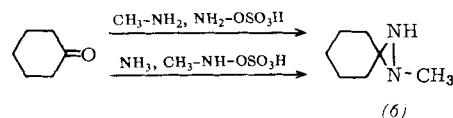
[14] *E. Schmitz*, Chem. Ber. 95, 688 (1962).



Sowohl Keton-Ammoniak-Mischungen als auch Schiffsche Basen reagieren mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure unter Diaziridin-Bildung [15, 16]; an Stelle der Schiffschen Base kann eine Mischung von Carbonylverbindung und primärem Amin eingesetzt werden.

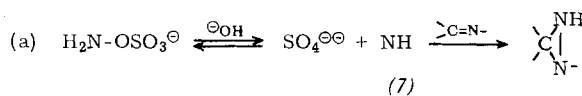


Nach diesen Verfahren wurden etwa 50 Diaziridine hergestellt [10], wobei die Ausbeuten in der Regel zwischen 50 und 80 % lagen. Schon bei den Synthesen ergab sich ein einfacher Beweis für die Dreiring-Struktur: Die Umsetzung von Cyclohexanon mit Methylamin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure führt zum gleichen Diaziridin (6) wie die Umsetzung mit Ammoniak und Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure. Die „klassische“ Markierung mit Methylgruppen bewies die Gleichwertigkeit beider N-Atome [17].



b) Mechanismus der Diaziridin-Bildung

Die Synthese von Cyclopropanen aus Olefinen und Carbenen einerseits [18] und ältere Anschauungen über den Mechanismus der Raschigschen Hydrazin-Synthese andererseits [19] verlocken dazu, die Diaziridin-Bildung als Anlagerung eines Imens (7) oder Alkylimens an eine CN-Doppelbindung zu formulieren.



Diese Ansicht ist mehrfach geäußert worden [20] und ist so naheliegend, daß ihr um so energischer widersprochen werden muß. Das Auftreten eines Imens (7) mit Elektronensextett am Stickstoff ist bei der Diaziridin-Synthese auszuschließen. Hydroxylamin-O-sulfonsäure steht in alkalischer Lösung nicht im Gleichgewicht mit Imen und Sulfat [Gleichung (a)]; aus Lösungen von radioaktivem Sulfat wird kein aktiver Schwefel in die

[15] *H. J. Abendroth*, Angew. Chem. 73, 67 (1961).

[16] *E. Schmitz* u. *R. Ohme*, Chem. Ber. 94, 2166 (1961).

[17] *E. Schmitz*, *R. Ohme* u. *R. D. Schmidt*, Chem. Ber. 95, 2714 (1962).

[18] *W. v. E. Doering* u. *A. K. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

[19] *F. Raschig*: Schwefel- und Stickstoffstudien. Verlag Chemie, Berlin 1924.

[20a] *S. R. Paulsen* u. *G. Huck*, Chem. Ber. 94, 968 (1961).

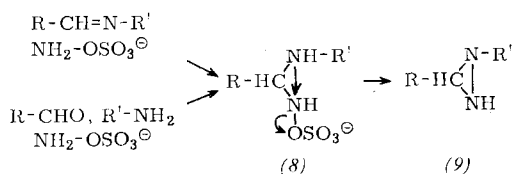
[20b] *J. Harley-Mason*, Chem. and Ind. 1962, 888.

[20c] *C. G. Overberger* u. *J. P. Anselme*, Tetrahedron Letters 1963, 1405.

Hydroxylamin-O-sulfonsäure eingebaut [21]. Es bliebe noch die Möglichkeit eines irreversiblen Zerfalles der Hydroxylamin-O-sulfonsäure in Imen und Sulfat. Dann dürfte die Diaziridin-Bildung als Folgereaktion nicht geschwindigkeitsbestimmend sein, sondern müßte mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen wie der Zerfall der Hydroxylamin-O-sulfonsäure in Abwesenheit einer Schiffischen Base. Sie verläuft aber wesentlich schneller. Die Diaziridin-Bildung aus Cyclohexanon, Ammoniak und Hydroxylamin-O-sulfonsäure dauert bei 0 °C etwa eine Stunde, während die Sulfonsäure in 0,1 N Natronlauge nach 20 Stunden bei 20 °C nur etwa zur Hälfte zersetzt ist [22]. Die Schiffische Base wartet also keinesfalls auf den irreversiblen Zerfall der Hydroxylamin-O-sulfonsäure, um mit einem Zersetzungsprodukt, dem Imen, den Dreiring zu bilden, sondern sie greift die Sulfonsäure an.

Entsprechendes gilt für das Chloramin. ^{36}Cl wird nicht eingebaut; es liegt also kein Gleichgewicht zwischen Chloramin und Imen vor [23]. Da wieder die Diaziridin-Bildung um Größenordnungen schneller abläuft als die Selbstzerersetzung des Chloramins, muß die Diaziridin-Bildung durch Angriff der Schiffischen Base auf das Chloramin erfolgen.

Der Schließung des Dreiringes dürfte die Bildung einer geminalen Verbindung (8) vorgelagert sein, die aus Hydroxylamin-O-sulfonsäure entweder durch Anlagerung an eine Schiffische Base entstehen kann, oder durch Aminoalkylierung mit Carbonylverbindung und Amin.

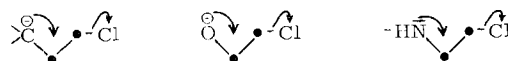


Der Ringschluß zum Diaziridin (9) ist dann eine intramolekulare $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion. Folgende Anzeichen sprechen für das Auftreten der geminalen Verbindung (8):

1. In der Reihe cyclischer Ketone durchläuft die Tendenz zur Aufrichtung der Doppelbindung beim Sechsering ein Maximum [24]. Das Auftreten von (8) als Zwischenstufe der Diaziridin-Bildung läßt das Optimum beim Cyclohexanon erwarten, was tatsächlich der Fall ist. Cyclopentanon und Cycloheptanon reagieren weniger glatt als Cyclohexanon [25].

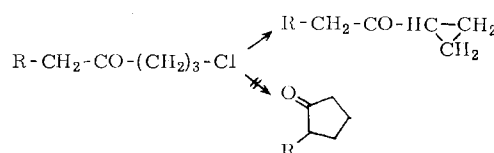
2. Die Mehrzahl der Bildungsreaktionen dreigliedriger Ringe verläuft unter intramolekularem Angriff eines nucleophilen Zentrums auf ein Atom, das eine zum Austritt befähigte Gruppe, in der Regel Halogen, enthält. So

reagieren Carbeniat- [26], Alkoxyd- [27] oder Amino- gruppen [28] durch rückseitigen Angriff auf eine C-Halogenbindung unter Dreiringbildung.

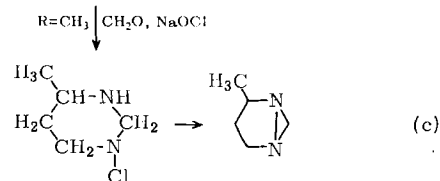
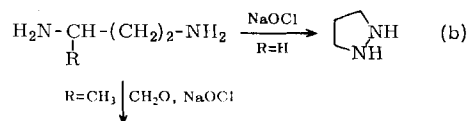


Die Diaziridin-Bildung aus (8) fügt sich in dieses Schema ein. Die aus diesem Mechanismus abzulesende Tatsache, daß der Diaziridin-Ringschluß keine Basenkatalyse benötigt, stimmt mit präparativen Erfahrungen überein.

3. Die Analogie zwischen der Cyclopropan-Bildung durch 1,3-Eliminierung und der Diaziridin-Bildung erkennt man auch daran, daß beide Reaktionen der Schließung größerer Ringe den Rang ablaufen. γ -Halogenketone bilden mit Basen nur Dreiringe; die mit einer völlig gleichwertigen Gruppierung denkbare Fünfring-Bildung wird nicht beobachtet [26].



Eine intramolekulare Hydrazin-Synthese unter Fünfring-Bildung [Gleichung (b)] gelingt nur mit mäßiger Ausbeute [29]. Verknüpft man aber beide N-Atome zusätzlich durch Formaldehyd, so verläuft die Reaktion – diesmal unter Bildung eines Dreiringes – mit 97-proz. Ausbeute [Gleichung (c)] [30].



Woher kommt diese kinetische Bevorzugung der Dreiring-Bildung? Bei $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen reagieren nucleophile Gruppen dann besonders schnell, wenn sie ihre Solvathülle leicht durchstoßen können [31]. Zwischen den beiden Enden einer Dreierkette, beispielsweise in (8), kann sich aber gar keine breite Front von Solvatomolekeln befinden. So wird das Haupthindernis einer $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion einfach unterlaufen.

c) Umsetzungen der Diaziridine

Die Diaziridine sind schwache Basen. Im Verlauf der Darstellung werden sie organischen Lösungsmitteln durch verdünnte Mineralsäuren entzogen und mit Alkali praktisch verlustlos freigesetzt [12]. Quantitative

[29] A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92, 1756 (1959).

[30] E. Schmitz u. R. Ohme, unveröffentlichte Versuche.

[31] E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 352.

[21] E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, unveröffentlichte Versuche.

[22] E. Schmitz, R. Ohme u. R. D. Schmidt, unveröffentlichte Versuche.

[23] M. Anbar u. G. Yagil, J. Amer. chem. Soc. 84, 1790 (1962).

[24] V. Prelog u. M. Kobelt, Helv. chim. Acta 32, 1187 (1949).

[25a] R. Ohme, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1962.

[25b] A. Stark, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin, 1963.

[26] Zusammenfassung: E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960).

[27] W. Lwowski, Angew. Chem. 70, 483 (1958).

[28] J. S. Fruton, in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1950, S. 61.

Angaben über die Basizität liegen noch nicht vor. Die pH-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit des 1-Methyl-3,3-pentamethyldiaziridins (6) deutet darauf hin, daß die Verbindung bei pH = 3 praktisch vollständig protoniert ist, was etwa der Basizität des Anilins entspricht (pK-Wert des Anilinium-Ions: 4,58) [32].

Aus einigen 1,3-Dialkyldiaziridinen wurden mit Oxalsäure stabile Salze erhalten, in denen der Dreiring unversehrt ist [12].

Beim Erwärmen mit wäßrigen Mineralsäuren werden die Diaziridine in Carbonylverbindung und substituiertes Hydrazin gespalten [Gleichung (d)]. Einige Ausbeuten zeigt Tabelle 1. Nebenreaktionen treten nur bei den sehr stabilen, vom Formaldehyd abgeleiteten Diaziridinen auf [33].

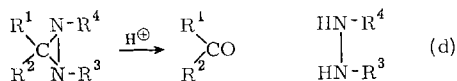
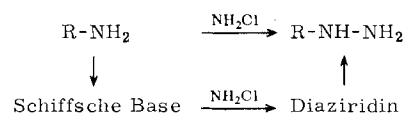


Tabelle 1. Hydrolytische Spaltung von Diaziridinen zu Hydrazinen, entsprechend Gleichung (d).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Hydrazinderivat, Ausb. [%]	Lit.
Äthyl	H	Cyclohexyl	H	88	[12]
n-Propyl	H	Benzyl	H	87	[12]
Methyl	Methyl	iso-Propyl	H	83	[12]
Pentamethylen	H	Cyclohexyl	H	87	[12]
1-n-Hexyl	H	1-n-Butyl	H	77	[12]
Pentamethylen	H	n-Propyl	H	88	[34]
n-Propyl	H	Äthyl	1-n-Butyl	73	[13]
n-Propyl	H	1-n-Butyl	1-n-Butyl	85	[13]
Äthyl	H	Methyl	Cyclohexyl	63	[13]
Äthyl	H	Tosyl	Cyclohexyl	67	[35]
Äthyl	H	C ₆ H ₅ -NH-CO	Cyclohexyl	73	[35]

Synthese eines Diaziridins und Spaltung zum alkylierten Hydrazin entsprechen im Endergebnis der direkten Umsetzung eines Amins mit Chloramin [36] oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure [37,38]. Die mit der Schiffschen Base eingebrachte Carbonylverbindung wird bei der Spaltung des Diaziridins zurückgewonnen. Der Umweg über das Diaziridin macht sich aber reichlich bezahlt. Bei der direkten Umsetzung muß stets mit einem erheblichen Aminüberschuß gearbeitet werden, um eine Weiterreaktion des gebildeten Alkylhydrazins mit dem Aminierungsmittel zu unterdrücken.

Dagegen sind die Diaziridine gegen das Aminierungsmittel unempfindlich. Außerdem ist der Anwendungs-



[32] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 637.

[33] Cs. Szántay u. E. Schmitz, Chem. Ber. 95, 1759 (1962).

[34] E. Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 220 (1961).

[35] E. Schmitz u. D. Habisch, Rev. Chim. (Bukarest), im Druck.

[36] L. F. Audrieth u. L. H. Diamond, J. Amer. chem. Soc. 76, 4869 (1954).

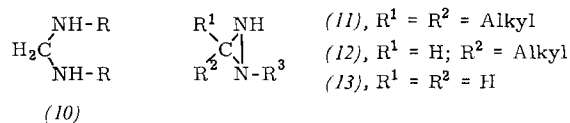
[37] G. Gever u. K. Hayes, J. org. Chemistry 14, 813 (1949).

[38] R. Gösl u. A. Meuwesen, Chem. Ber. 92, 2521 (1959).

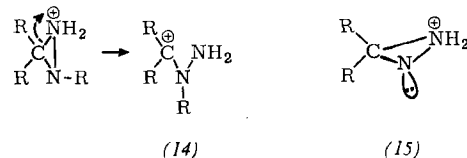
bereich der Hydrazin-Synthese über Diaziridine erheblich größer: N-chlorierte primäre Amine reagieren ebenso leicht wie Chloramin selbst zu Diaziridinen, während bisher alle Versuche gescheitert sind, N-chlorierte primäre Amine mit Ammoniak oder Aminen zu Hydrazinen umzusetzen [29].

Damit steht ein leistungsfähiges und allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese von Alkylhydrazinen und N,N'-Dialkylhydrazinen zur Verfügung.

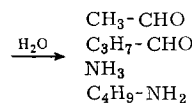
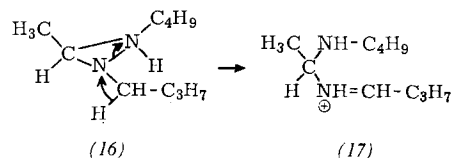
Die saure Hydrolyse der Diaziridine erfordert viel energiereichere Bedingungen als nach den Erfahrungen an offenkettigen Verbindungen oder größeren Ringen vorzusehen war. Bekanntlich werden offenkettige 1,1-Diamine (10) von verdünnten Säuren sofort zerstört [39]. Dagegen haben die von Ketonen abgeleiteten Diaziridine (11) in Mineralsäuren bei Raumtemperatur Halbwertszeiten von etwa einer Stunde [33], von Aldehyden abgeleitete Diaziridine (12) Halbwertszeiten von einigen Tagen und vom Formaldehyd abgeleitete Diaziridine (13) Halbwertszeiten von einigen Wochen. Zunehmende Alkylsubstitution beschleunigt die Hydrolyse also stark. In der Größe und Richtung dieser Substituenteneffekte erkennt man die typische S_N1-Reaktion.



Geschwindigkeitsbestimmend muß daher die Ionisierung eines protonierten Diaziridins zum Carbenium-Ion (14) sein. Man sieht in der räumlichen Darstellung (15), daß diese Ionisierung keine Hilfe von dem einsamen Elektronenpaar des nichtprotonierten Stickstoffes erhält: in dem völlig starren Diaziridin liegt das Orbital dieses Elektronenpaares in einem Winkel von etwa 60° zur Ringebene, was eine synchrone Elektronenverschiebung verhindert.



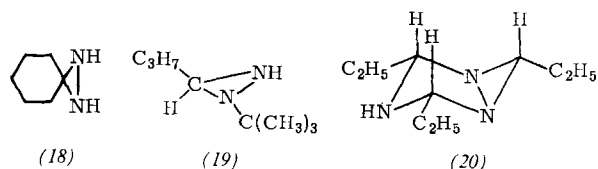
Die Hydrolyse zum Hydrazinderivat ist als S_N1-Reaktion an gut solvatisierende Lösungsmittel gebunden. In einem schlecht solvatisierenden Lösungsmittel weicht die Reaktion aus; mit HCl in Tetrachlorkohlenstoff wird die N-N-Bindung gespalten. Am Stickstoff kann



[39] Beispielsweise M. Zief u. J. Ph. Mason, J. org. Chemistry 8, 1 (1943).

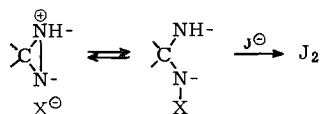
sich aber kein Elektronensextett bilden. Die N–N-Bindung kann daher nur reißen, wenn gleichzeitig vom benachbarten C-Atom ein Hydrid-Ion herüberwandert (16) → (17). Es wird also ein N-Atom entalkyliert. Den abgespaltenen Alkylrest findet man als Aldehyd wieder [13].

Die Möglichkeit einer Hydrid-Einwanderung ist Voraussetzung für diese N–N-Spaltung. Diaziridine, die keine geeignete C–H-Bindung enthalten, erleiden keine N–N-Spaltung. Beispielsweise ist Pentamethylen-diaziridin (18) gegen HCl/Tetrachlorkohlenstoff stabil.



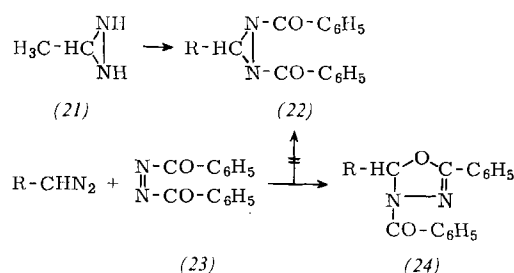
Wieder bringt es die völlige Starrheit des Dreiringes mit sich, daß die N–N-Spaltung stereoelektronisch sehr anspruchsvoll ist. Synchroner Verlauf von N–N-Spaltung und Hydrid-Wanderung erfordert eine nahezu parallele Einstellung der beiden beteiligten Bindungen. Die vom Ring-C-Atom ausgehende C–H-Bindung in (19) und die axialen C–H-Bindungen in (20) bilden so große Winkel mit der N–N-Bindung, daß sie einer N–N-Spaltung nicht assistieren können: beide Verbindungen sind gegen HCl/Tetrachlorkohlenstoff stabil [13].

Die Rolle des Hydrid-Ions, bei der N–N-Spaltung des protonierten Diaziridins zu assistieren, kann von nucleophilen Partnern übernommen werden. Jodid-Ionen in saurer Lösung bewirken eine quantitative N–N-Spaltung [7, 10]. Die freigesetzten zwei Äquivalente Jod gestatten eine einfache analytische Bestimmung der Diaziridine.



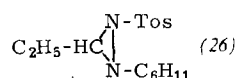
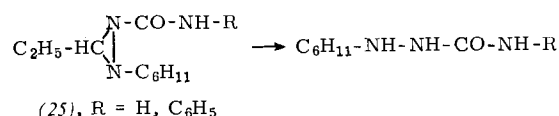
Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure wurde Chlorentwicklung beobachtet [20a]. Der Angriff von Halogenid-Ionen auf das protonierte Diaziridin unter N–N-Spaltung erscheint als genaue Umkehrung des Diaziridin-Ringschlusses.

Die relative Stabilität der Diaziridine erlaubt Umsetzungen, bei denen der Dreiring intakt bleibt. Benzoylierung des 3-Methyldiaziridins (21) führt glatt zu einem Dibenzoylderivat (22), R = CH₃, mit unversehrtem Dreiring, kenntlich am Oxydationsvermögen gegenüber Jodid [35].



Dieses Oxydationsvermögen entscheidet gegen eine ältere angebliche Diaziridin-Synthese. Für die Umsetzungsprodukte von Diazoaliphaten mit Azo-dicarbonylverbindungen (23) ist mehrfach die Diaziridin-Struktur (22) vermutet worden [40]. Diese Verbindungen besitzen aber im Gegensatz zum 1,2-Dibenzoyl-3-methyldiaziridin (22), R = CH₃, kein Oxydationsvermögen, sind also keine Diaziridine. Die vermutete Oxdiazolin-Struktur (24) [41] ist kürzlich durch Kernresonanz- [42] und IR-Spektroskopie [43] bewiesen worden.

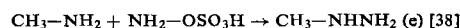
Auch andere Acylierungsmittel reagieren glatt mit Diaziridinen. Umsetzung mit Nitroharnstoff oder Phenylisocyanat führt zu Dreiring-Verbindungen (25), die mit Semicarbazonen isomer sind, Toluolsulfochlorid führt zu (26). Die Hydrolyse dieser Derivate ist ein einfaches Verfahren zur Gewinnung der sonst nur unbequem zugänglichen N-Alkyl-N'-acylhydrazine [35].



Oxazirane

a) Neue Synthese von Oxaziranen

Für die Mehrzahl der Aminierungsreaktionen der Hydroxylamin-O-sulfonsäure gilt das gleiche wie für die Diaziridin-Synthese: die Verbindungen greifen das Aminierungsmittel an; ein Imen tritt nicht als Zwischenstufe auf [44]. Beispielsweise läuft die Reaktion mit Methylamin [Gleichung (e)] rund zehnmal so schnell ab wie die Reaktion mit Hydroxyl-Ionen (Abb. 1). Entsprechendes gilt für die Aminierung des Hydroxylamins [Diimid-Bildung, Gleichung (f)] [45].



Unverständlich war zunächst, warum Cyclohexanon die Hydroxylamin-O-sulfonsäure noch um eine Größenordnung schneller verbraucht als die anderen Verbindungen. Eine eingehende Untersuchung zeigte, daß auch hier eine Dreiring-Bildung im Spiele ist.

Läßt man Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure in verdünnter Natronlauge auf Cyclohexanon einwirken, so bildet sich innerhalb weniger Minuten eine stark oxydierende, ätherlösliche Substanz, die als Oxaziran (28)

[40] E. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3001 (1914); H. Staudinger u. A. Gaule, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1961 (1916); E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963).

[41] E. Schmitz, Angew. Chem. 73, 23 (1961).

[42] R. Breslow, C. Yaroslowski u. S. Yaroslowski, Chem. and Ind. 1961, 1961.

[43] E. Fahr, Angew. Chem. 73, 536 (1961).

[44] Zusammenfassung über Imene: L. Horner u. A. Christmann, Angew. Chem. 75, 707 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 599 (1963).

[45] E. Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

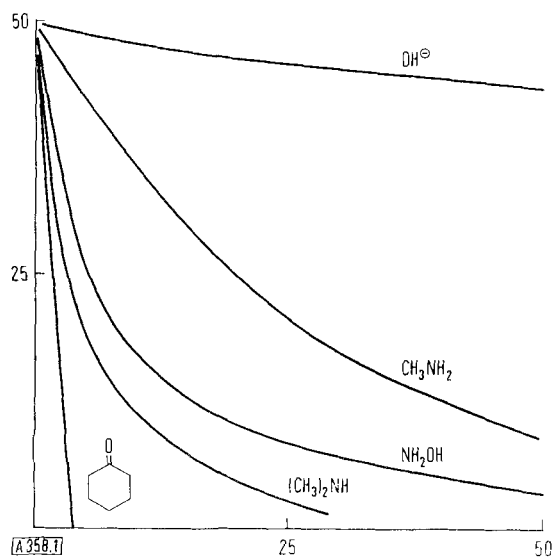
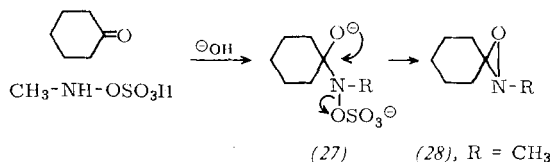


Abb. 1. Geschwindigkeiten einiger Aminierungsreaktionen mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (0,05 M Lösung in 0,5 N NaOH bei 20 °C; Reaktionspartner in äquivalenten Mengen) [46].

Ordinate: Ausgangskonzentration [mMol/l].
Abszisse: Zeit [min].

erkannt wurde [47]. Sie gleicht in ihren Eigenschaften den nach bekannten Verfahren [2–4] hergestellten Oxaziranen. Auch mit anderen Carbonylverbindungen, beispielsweise Benzaldehyd, bilden sich Oxazirane. Die Reaktion findet aber beim Übergang zu größeren N-ständigen Alkylresten schnell ihre Grenze. Im Falle des Cyclohexanons sinkt die Ausbeute von 60 % für die N-Methylverbindung (28) auf 10 % für die Äthylverbindung. N-tert.-Butylhydroxylamin-O-sulfonsäure bildet überhaupt kein Oxaziran mehr. Formuliert man den Oxaziran-Ringschluß analog der Diaziridin-Bildung, so erkennt man auch den Grund: Der rückseitige Angriff



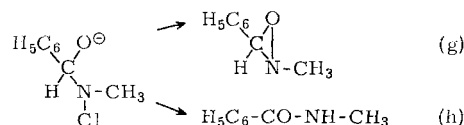
des Alkoholat-Sauerstoffes in (27) wird durch zunehmende Größe des N-Alkylrestes sterisch gehindert. Wenn R = tert.-Butyl, befindet sich die austretende Gruppe in der sterisch besonders gehinderten Neopentylstellung.

Die immer wieder beobachtete Analogie zwischen den N-Halogenaminen und den O-Sulfonsäuren der Hydroxylamine ließ vermuten, daß auch N-Chlormethylamin mit Aldehyden Oxazirane bildet. Dem stand die Beobachtung entgegen, daß man aus Benzaldehyd und N-Chlormethylamin in 80-proz. Ausbeute N-Methylbenzamid erhält [41]. Eine Nacharbeitung dieses Versuches ergab, daß neben dem Säureamid tatsächlich in ca. 15-proz. Ausbeute ein Oxaziran entsteht. Die 1,3-Eliminierung zum Oxaziran [Gleichung (g)] konkurriert also mit der 1,2-Eliminierung zum Säureamid [Gleichung (h)] [47].

[46] E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, unveröffentlicht.

[47] E. Schmitz, R. Ohme u. D. Murawski, Angew. Chem. 73, 708 (1961).

Orthosubstitution am Benzaldehyd verdreifacht die Ausbeute an Oxaziran (Tabelle 2). Möglicherweise wird die 1,2-Eliminierung hier durch sterische Hinderung zurückgedrängt.



Ketone sind geeignetere Ausgangsmaterialien als Aldehyde, da die Konkurrenz der Säureamidbildung wegfällt. Tabelle 2 zeigt einige Ausbeuten. Leider wird die Synthese durch die Alkaliempfindlichkeit der Oxazirane [3] beeinträchtigt; beim Cyclopentanon und bei einfachen aliphatischen Ketonen übersteigen die Ausbeuten nicht 30 %. Das Ausbeutemaximum liegt wieder beim Cyclohexanon. N-Äthyl an Stelle von N-Methyl läßt die Ausbeuten wieder erheblich absinken.

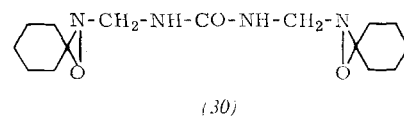
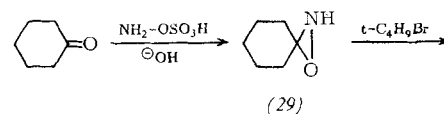
Tabelle 2. Oxazirane aus Carbonylverbindungen und N-Chloralkylaminen

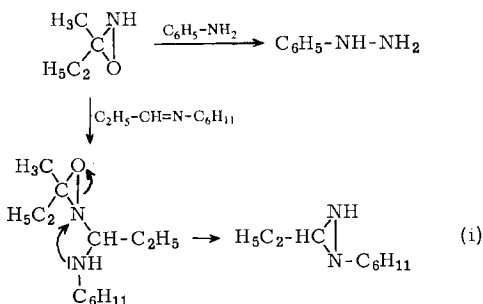
Carbonylverbindung	N-Alkyl	Oxaziran, Ausb. [%]
Cyclohexanon	Methyl	85
4-Methylcyclohexanon	Methyl	65
Cyclopentanon	Methyl	22
Methyläthylketon	Methyl	30
Aceton	Methyl	30
Cyclohexanon	Äthyl	10
Benzaldehyd	Methyl	15
o-Chlorbenzaldehyd	Methyl	48
o-Nitrobenzaldehyd	Methyl	43

b) Isomere Oxime mit Dreiring-Struktur

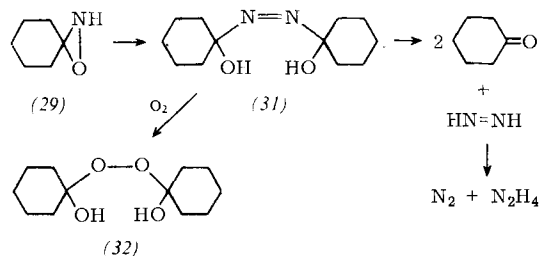
Da Alkylsubstitution am Stickstoff die Oxaziran-Bildung erschwert, lag der Versuch nahe, den Alkylrest ganz wegzulassen und die Hydroxylamin-O-sulfonsäure selbst mit Carbonylverbindungen umzusetzen. Bei sehr schnellem Arbeiten gelang es tatsächlich, aus Cyclohexanon ein am Stickstoff unsubstituiertes Oxaziran (29) zu gewinnen. Dieses, ein Isomeres des Cyclohexanonoxims, ist außerordentlich instabil. Mit Dimethylol-harnstoff erhält man ein kristallines Derivat (30); N-Alkylierung mit tert.-Butylbromid stellt die Beziehung zu den bekannten Oxaziranen her.

Im chemischen Verhalten schließt sich das isomere Oxim (29) teilweise an die Oxazirane an – es oxydiert





Pentamethylen-oxaziran (29) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur, in Gegenwart von Alkali fast momentan, zu Cyclohexanon, Stickstoff und Hydrazin. Da sich die drei Bindungen des Stickstoffmoleküls kaum in einem einzigen Reaktionsschritt bilden können, muß eine Zwischenstufe auftreten. Diese Zwischenstufe wurde in Form der kristallinen Azoverbindung (31) isoliert [49]. Erwartungsgemäß war die Azoverbindung noch instabiler als der Dreiring. Sie enthält ja das Dimid in der lockeren halbacetalischen Bindung. Schon durch Spuren von Säure oder Base wird aus (31) Dimid freigesetzt. Es verrät sich durch seine hydrierende Wirkung gegenüber Azobenzol und durch seine Disproportionierung zu Hydrazin und Stickstoff [50].



Auch radikalische Reaktionen der Azoverbindung (31) wurden beobachtet. Eine Lösung von (31) in Tetrachlorkohlenstoff trübt sich nach wenigen Sekunden und scheidet Hydrazin-hydrochlorid ab. Beim Einleiten von Sauerstoff in eine benzolische Lösung von (31) bildet sich in 80-proz. Ausbeute das Peroxyd (32). In der gleichen Ausbeute erhält man das Peroxyd, wenn man kristallines (31) einige Tage bei -15°C an der Luft aufbewahrt.

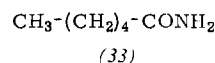
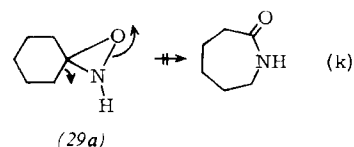
Es war zunächst überraschend, daß sich bei der thermischen Zersetzung des Pentamethylen-oxazirans (29) auch nicht spurenweise Caprolactam bildet [Gleichung

[48] E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, Z. Chem. 3, 190 (1963).

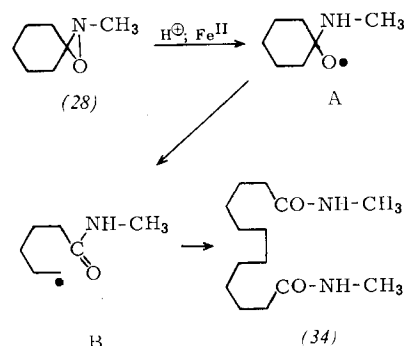
[49] E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, Angew. Chem. 75, 208 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 157 (1963).

[50] S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 75, 298 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 214 (1963).

(k)]. Die Suche nach Säureamiden ergab lediglich in ca. 1-proz. Ausbeute Capronsäureamid (33).



Wieder dürften stereoelektronische Gründe maßgebend sein. Der Dreiring und die beiden vom Ring-C-Atom ausgehenden Bindungen in (29a) liegen in zueinander senkrechten Ebenen. Damit entfällt die Möglichkeit einer gegenseitigen Hilfestellung von O–N-Spaltung und Bindungsverschiebung vom C zum N [Pfeile in (29a)]. Die – wahrscheinlich über Radikale erfolgende – Bildung von (33) zeigt besonders deutlich die Abneigung gegen die stereoelektronisch ungünstige Umlagerung zum Caprolactam.



Die Vermutung, daß bei der Bildung von (33) der Dreiring durch einelektronische Reduktion geöffnet wird, der sich die ebenfalls radikalische Öffnung des Sechsrings anschließt, wird durch folgenden Versuch gestützt: Behandelt man das 2-Methyl-3.3-pentamethylenoxaziran (28) mit Eisen(II)-Salz, so erhält man in 50-proz. Ausbeute das Bis-methylamid der C₁₂-Dicarbonsäure (34). Hier ist das Auftreten der Radikale A und B durch Analogien zur Zersetzung einfacher Oxazirane einerseits [3] und zur Zersetzung der Cyclohexanonperoxyde andererseits [51] wahrscheinlich.

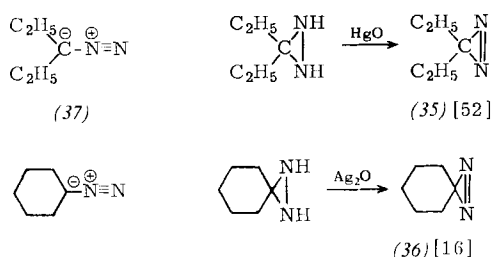
Da (28) aus Cyclohexanon, Methylamin und Chlor in 85-proz. Ausbeute zugänglich ist, deutet sich hier ein einfacher Weg zu Derivaten der C_{12} -Dicarbonsäure an.

Cyclische Diazoverbindungen (Diazirine)

Neben die lange bekannten aliphatischen Diazoverbindungen sind in den letzten drei Jahren die cyclischen Diazoverbindungen mit Dreiring-Struktur (Diazirine) getreten. Sie wurden zugänglich, ehe man auch nur ihre Existenz vermutet hatte. Obwohl die Dreiringformel früher viel diskutiert wurde, war sie immer nur ein

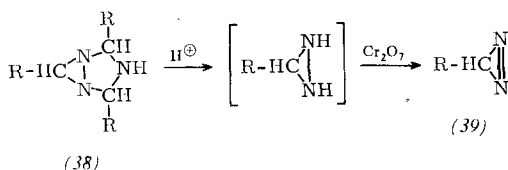
[51] E. G. E. Hawkins, J. chem. Soc. (London) 1955, 3463.

Strukturvorschlag für die bekannten Diazoverbindungen. Der Gedanke, daß neben den linearen Diazoaliphaten cyclische Isomere als definierte Verbindungsklasse existieren könnten, tauchte nie auf. Die ersten Veröffentlichungen über die Existenz cyclischer Diazoverbindungen [52, 16, 57a] stießen daher auf einige Skepsis. Innerhalb eines Jahres wurde nicht nur die Dreiring-Struktur der Diazirine sichergestellt [17, 53], sondern auch gezeigt, daß die cyclischen Isomeren, (35) und (36), in vielen Fällen leichter zugänglich sind als die linearen Diazoaliphaten. Während beispielsweise Diazo-3-pentan (37) gar nicht beschrieben und Diazo-cyclohexan nur in Lösung bekannt ist [54], entstehen die cyclischen Isomeren durch Dehydrierung der gesättigten Dreiringe innerhalb weniger Minuten in guter Ausbeute. An diesen beiden Beispielen wurde die neue Verbindungsklasse von *S. R. Paulsen* [52] sowie von *E. Schmitz* und *R. Ohme* [16, 55] entdeckt.

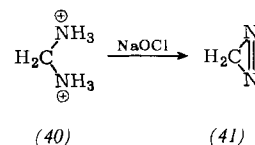


Weitere Vertreter wurden aus Aceton, Methyläthylketon, 4-Heptanon, Acetophenon, Cyclopentanon und Cycloheptanon hergestellt [10].

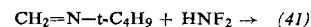
Cyclische Diazoverbindungen mit primärem Alkylrest sind, ausgehend von Aldehyden, in einem Zweistufenverfahren zugänglich [56]. Zwischenprodukte sind die bicyclischen Diaziridine (38), deren Fünfring sich leicht hydrolytisch abspalten läßt, ohne daß der Dreiring angegriffen wird. Hydrolyse in Gegenwart von Bichromat ergibt unmittelbar die cyclischen Diazoverbindungen (39) in 70- bis 95-proz. Ausbeute.



Zur Darstellung des Grundkörpers [57b] wird das Sulfat des Methylendiamins (40) [58] in Hypochloritlösung eingetragen. Dabei erfolgen Neutralisation, N-Chlorierung, Ringschluß und Dehydrierung zum Cyclodiazomethan. Die Ausbeute beträgt etwa 30 %.



Eine inzwischen bekanntgewordene zweite Synthese von (41) bedient sich des Difluoramins, das mit tert.-Butylazomethin umgesetzt wird [59].



Wenige Monate nach der Entdeckung des Diazirins (41) lagen bereits Messungen der Bindungslängen und der Bindungswinkel vor, so daß an der Dreiring-Struktur nicht zu zweifeln ist [53b], zumal auch die Gleichwertigkeit beider N-Atome durch ^{15}N -Markierung nachgewiesen wurde [17].

Mit der Darstellung des Cyclodiazomethans endet die Diskussion über eine Dreiring-Struktur der „klassischen“ Diazoaliphaten. Die cyclischen Diazoverbindungen unterscheiden sich von den linearen Vertretern so deutlich, daß jede Verwechslung ausgeschlossen ist. In mancher Hinsicht erscheinen die cyclischen Diazoverbindungen als das genaue Gegenteil der linearen Isomeren:

Die linearen Diazoaliphaten absorbieren im sichtbaren Bereich; die cyclischen Verbindungen sind farblos. Sie absorbieren erst unterhalb 360 m μ [60].

Diazoaliphaten sind äußerst empfindlich gegen Säuren; die cyclischen Isomeren widerstehen selbst starken Mineralsäuren. Erst durch 80- bis 90-proz. Schwefelsäure werden sie zersetzt. Dabei erscheint die Hauptmenge des Stickstoffs in molekularer Form, doch treten auch erhebliche Mengen an Hydrazin auf [ca. 0,15 Mol bei der Zersetzung des Pentamethylen-diazirins (36)] [61].

Bei den Umsetzungen des Diazomethans wird fast ausnahmslos eine neue Bindung zum C-Atom geknüpft; dagegen hat sich für die cyclischen Verbindungen die Ansicht von *J. Thiele* [62] bestätigt, der die Dreiringform des Diazomethans deshalb bestritt, weil für ein cyclisches Diazomethan mit Anlagerungen an die N-N-Doppelbindung zu rechnen wäre. Tatsächlich werden sowohl katalytisch erregter Wasserstoff [16] als auch Grignard-Verbindungen [34] an die Doppelbindung angelagert. In beiden Fällen entstehen Diaziridine, deren Bildung als Beweis für die Dreiring-Struktur der Diazirine dienen kann.



Die linearen Diazoaliphaten gehören zu den reaktionsfähigsten Verbindungen, die die organische Chemie kennt. In der Mehrzahl der Fälle betätigen sie sich als nucleophile Reagentien. Dagegen überraschen die cyclischen Isomeren gerade durch ihre Reaktionsträgheit. Bei den wenigen bisher bekanntgewordenen Reaktionen

[52] *S. R. Paulsen*, *Angew. Chem.* 72, 781 (1960).

[53a] *E. Schmitz* u. *R. Ohme*, *Kernenergie* 5, 357 (1962).

[53b] *L. Pierce* u. *V. Dobyys*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2651 (1962).

[54] *K. Heyns*, *A. Heins* u. *G. Seemann*, *Liebigs Ann. Chem.* 634, 49 (1960).

[55] *E. Schmitz* u. *R. Ohme*, *Angew. Chem.* 73, 115 (1961).

[56] *E. Schmitz* u. *R. Ohme*, *Chem. Ber.* 95, 795 (1962).

[57a] *E. Schmitz* u. *R. Ohme*, *Tetrahedron Letters* 1961, 612.

[57b] *R. Ohme* u. *E. Schmitz*, *Chem. Ber.* 97, 297 (1964).

[58] *P. Knudsen*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 47, 2698 (1914).

[59] *W. H. Graham*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1063 (1962).

[60] *J. A. Merritt*, *Canad. J. Physics* 40, 1683 (1962); *A. Lau*, *E. Schmitz* u. *R. Ohme*, *Z. phys. Chem.* 223, 417 (1963).

[61] *E. Schmitz* u. *G. Schneider*, unveröffentlichte Versuche.

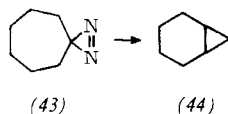
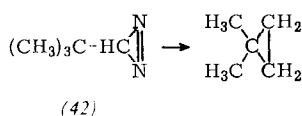
[62] *J. Thiele*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44, 2522 (1911).

zeigen sie elektrophilen Charakter. Die bereits erwähnte Reaktion mit Grignard-Reagens stellt zusammen mit der Hydrolyse der gebildeten 1-Alkyldiaziridine eine ergiebige Synthese von Alkylhydrazinen dar.

Die linearen Diazoverbindungen werden durch Substituenten stabilisiert, die eine negative Ladung des C-Atoms teilweise übernehmen können: Diazoketone sind stabiler als unsubstituierte Diazoaliphaten. Versuche zur Synthese eines Diazoketons mit Dreiring-Struktur [63] deuten darauf hin, daß die cyclische Diazogruppierung durch eine benachbarte Ketogruppe destabilisiert wird.

In einer Eigenschaft gleichen sich aber beide Typen von Diazoverbindungen: Beim Überhitzen können sie heftig explodieren. Die Diazirine scheinen den linearen Isomeren an Beständigkeit etwas überlegen zu sein; für den Zerfall des Dimethyldiazirins wurde eine Aktivierungsenergie von 33,165 kcal/Mol gefunden [64].

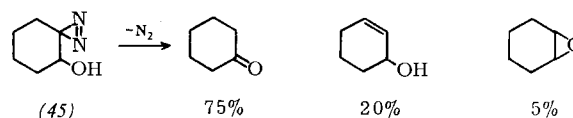
Die Stickstoffabspaltung aus Diazirin sollte zu Carben führen [65], die Spaltung substituierter Diazirine zu Alkylcarbenen [66,67]. Bei geeigneten Vertretern ist die Carbenbildung leicht nachweisbar. Die Carbene verraten sich durch die Tendenz, eine β -ständige C-H-Bindung anzugreifen und Cyclopropane zu bilden. Cyclo-diazoneopentan (42) ergab bei der thermischen Zersetzung 80 % an Dimethylcyclopropan, aus Cyclo-diazoisobutan entstand mit 40-proz. Ausbeute Methylcyclopropan. Hexamethylen-diazirin (43) lieferte Norcaran (42) neben Cyclohepten [67]. Die Ausbeuten entsprechen denen der besten bisher untersuchten Carbenquellen [68].



Für die Carbenreaktionen kann die Reaktionsträgheit der Diazirine einen Vorteil bedeuten. Beispielsweise ist Diazomethan als Carbenquelle für solche Reaktionspartner nicht brauchbar, die bereits mit Diazomethan reagieren. Auch vollzieht sich die Carbenbildung aus Diazirinen in Abwesenheit von starken Basen, die bei der Mehrzahl anderer carbenliefernder Reaktionen anwesend sein müssen.

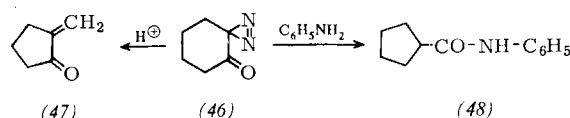
Über ein α -Hydroxycarben läßt sich die thermische Zersetzung des α -Hydroxypentamethylen-diazirins (45) formulieren. Als stabile Endprodukte wurden Cyclo-

hexanon, Cyclohexenol und Cyclohexenoxyd nachgewiesen [63].



Auffällig war die schon recht erhebliche Säureempfindlichkeit von (45). 2 N Schwefelsäure reichte aus, um bei 80 °C innerhalb weniger Minuten den Stickstoff quantitativ abzuspalten. Einziges Reaktionsprodukt war Cyclohexanon.

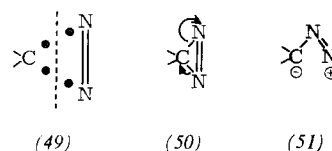
Noch viel säureempfindlicher ist eine Verbindung (46), die aus dem Hydroxydiazirin (45) durch Oxydation mit tert.-Butylhypochlorit entsteht. Verdünnte Säure spaltet schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden Stickstoff ab. Der Verdacht, daß eine lineare Diazoverbindung vorliegt, bestätigte sich nicht: die Umsetzung mit Grignard-Reagens führte zu einem Diaziridin, kenntlich am Oxydationsvermögen gegenüber Jodid [63].



Die Zersetzung des cyclischen Diazoketons (46) mit Säure führt unter Ringverengung zum Methylene-cyclopentan-2-on (47); das Dinitrophenylhydrazon war mit einem Vergleichsprodukt [69] identisch. Die thermische Stickstoffabspaltung aus (46), die schon bei 40 °C eintritt, hat eine Wolfsche Umlagerung zur Folge: in Gegenwart von Anilin bildet sich Cyclopentancarbonsäure-anilid (48).

Für den Mechanismus der Stickstoffabspaltung aus Diazirinen erscheint es interessant, daß die Einführung von elektronenanziehenden Gruppen die Stabilität der Diazirine um Größenordnungen herabsetzt. Das Ketodiazirin (46) zersetzt sich in einem Medium, dessen Protonierungsvermögen mindestens sechs Zehnerpotenzen geringer ist als die zur Zersetzung des Pentamethylen-diazirins (36) erforderliche 80-proz. Schwefelsäure. Thermisch zersetzt sich (46) wenig oberhalb Raumtemperatur, während Diazirine ohne zusätzliche Substituenten erst ab 150 °C merklich zersetzt werden. Falls hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit vorliegt, läßt sich unter den möglichen Mechanismen der Zersetzung eine Auswahl treffen.

Würden beide C-N-Bindungen homolytisch gelöst (49) wie bei den aliphatischen Azoverbindungen [70], so



[63] E. Schmitz u. A. Stark, unveröffentlichte Versuche.

[64] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1962, 3865.

[65] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 79.

[66] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 84, 2647 (1962).

[67] E. Schmitz, D. Habisch u. A. Stark, Angew. Chem. 75, 723 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 548 (1963).

[68] Neue Zusammenfassungen über Carbene: Ph. Miginiac, Bull. Soc. chim. France 1962, 2000; E. Chinaporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963).

[69] M. N. Kolossov, M. G. Karapetyan u. V. Y. Sodianov, J. allg. Chem. (russ.) 28, 2068 (1958).

[70] Beispielsweise J. B. Levy u. B. K. W. Copeland, J. Amer. chem. Soc. 82, 5314 (1960).

müßte sich im Übergangszustand die Elektronenverteilung am Kohlenstoff einem Sextett nähern. Eine Elektronenverdünnung kann aber durch Elektronenzug nicht stabilisiert werden.

Ebenfalls unwahrscheinlich wäre eine synchrone Verlagerung zweier Elektronenpaare im Sinne der in (50) eingezeichneten Pfeile. Substituenteneffekte von der angedeuteten Größenordnung weisen auf einen Übergangszustand mit weitgehender Ladungstrennung. Ein Übergangszustand mit Anhäufung negativer Ladung am C-Atom würde durch Elektronenzug stabilisiert und dadurch leichter erreicht werden. Man muß also die beiden in (50) durch Pfeile angedeuteten Elektronenverschiebungen zeitlich voneinander trennen und zunächst ein Bindungselektronenpaar zum Kohlenstoff verschieben. Damit steht aber nichts anderes da (51) als die Carbeniat-Grenzform einer aliphatischen Diazoverbindung,

der allerdings die lineare Atomanordnung fehlt, die für eine Mesomeriestabilisierung erforderlich ist.

Möglicherweise führen weitere Untersuchungen auf eine Nahtstelle zwischen den beiden heute bekannten Klassen von aliphatischen Diazoverbindungen [71].

Mein aufrichtiger Dank gilt meinen Mitarbeitern Dr. R. Ohme, D. Murawski, D. Habisch, R. D. Schmidt, S. Schramm, K. Schinkowski und A. Stark, wobei der Anteil von Dr. R. Ohme besonders hervorzuheben ist. Meine Anerkennung gilt ferner den technischen Mitarbeiterinnen E. Beyer, Ch. Kuck, I. Kapsch und U. Pieper. Herrn Prof. A. Rieche danke ich für sein Interesse und für die Förderung der Untersuchungen.

Eingegangen am 10. Dezember 1963 [A 358]

[71] C. G. Overberger u. J.-P. Anselme [20c] versuchten kürzlich die Darstellung von Diphenyldiazirin, konnten aber nur Diphenyldiazomethan nachweisen. Sie vermuteten das intermediäre Auftreten der cyclischen Diazoverbindung.

Reaktionen des Natriumhydrazids mit organischen Verbindungen

VON DOZ. DR. TH. KAUFFMANN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE DARMSTADT

NACH ARBEITEN MIT H. HACKER, S. M. HAGE, J. HANSEN, H. HENKLER, CH. KOSEL, K. LÖTZSCH, HORST MÜLLER, E. RAUCH, W. SCHOENECK, J. SCHULZ, J. SOBEL, S. SPAUDE, R. WEBER, D. WOLF UND H. ZENGEL

Es wird erstmals zusammenfassend über Umsetzungen des Natriumhydrazids mit organischen Verbindungen berichtet. Die Vielfalt der beobachteten Reaktionen ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß sich das Hydrazid-Ion überraschend leicht an ungesättigte Verbindungen addiert und dabei meist labile Addukte bildet, die sich auf verschiedene Weise stabilisieren.

1. Additionsreaktionen

- a) Alkene
- b) Alkine
- c) Nitrile
- d) Carbonyl-Verbindungen

2. Substitutionsreaktionen

- a) Aromatische N-Heterocyclen
- b) Arylhalogenide

3. Reduktionsreaktionen

- a) Reduktion ungesättigter und aromatischer Verbindungen

b) Reduktive Hydrazinierungen

c) Reduktive Enthaloxygenierungen

4. Spaltungsreaktionen

- a) Alkene
- b) Azomethine
- c) N,N-dialkylierte Säureamide
- d) Ester
- e) Äther

5. Dehydrierende Hydrazinierung von Dienen

6. Auftreten freier Radikale

7. Ausblick

Einleitung

Natriumhydrazid, eine blaßgelbe kristalline Substanz, die bei der Einwirkung von Sauerstoff oder beim Erhitzen über ca. 100 °C brisant explodiert, wurde von Schlenk und Weichselfelder [1] 1915 rein dargestellt, blieb dann aber mehr als vier Jahrzehnte unbeachtet.

[1] W. Schlenk u. Th. Weichselfelder, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 669 (1915).

Da das Hydrazid-Ion wegen seiner im Vergleich zum Hydrazin stark erhöhten Nucleophilie interessante Synthesemöglichkeiten versprach, untersuchen wir seit 1958 das Reaktionsvermögen des Natriumhydrazids gegenüber organischen Verbindungen. Dabei wurden auch unerwartete Reaktionen gefunden.

Für die im folgenden beschriebenen, in einer splitter-sicher abgeschirmten Apparatur [2] durchgeführten Um-

[2] Th. Kauffmann, Ch. Kosel u. D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).