

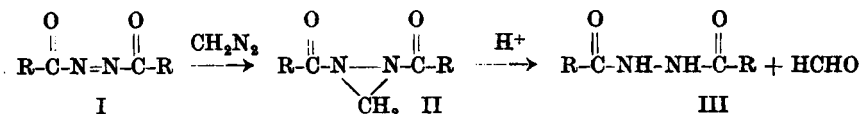
2337. C. von Plessing

Diaziridin-Synthese aus Hydrazo-dicarbonyl-Verbindungen

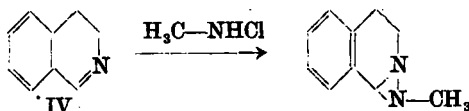
Aus der Abteilung für Pharmazeutische Chemie der Universität in Concepcion (Chile)

(Eingegangen am 6. November 1963)

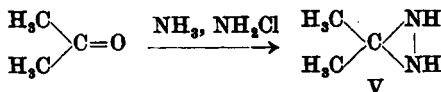
In der chemischen Literatur findet man wenige Angaben über Diaziridin-Synthesen. Die erste bekannte Methode (I) wurde 1914 veröffentlicht. Als Ausgangsprodukte wurden Azo-dicarbonyl-Verbindungen angewandt, welche man mit aliphatischen Diazo-Verbindungen versetzte. Nach *E. Müller*¹⁾ gibt die Verbindung (II) durch hydrolytische Spaltung ein Hydrazo-dicarbonyl-Derivat (III) und eine Carbonyl-Verbindung.



1959 kam *Schmitz*²⁾ durch Reaktion zwischen 3,4-Dihydroisochinolin (IV) mit N-Chlor-methylamin zu einem cyclischen Hydrazin-Derivat:



Fast gleichzeitig gewannen *Abendroth* und *Henrich*³⁾ ein Acetonhydrazon (V), das bei der Gasphasenchlorierung des Ammoniaks in Gegenwart von Aceton entstand:



Nach *Schmitz*⁴⁾ handelt es sich offensichtlich in beiden Fällen um zwei Varianten der gleichen Reaktion. In einem Falle ist es eine *Schiffsche* Base (IV) und im anderen Falle eine „Mischung“ von Aceton und Ammoniak, die mit einem N-Halogenamin reagiert.

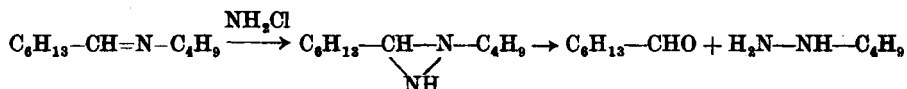
Die Diaziridin-Synthese durch Reaktion einer *Schiffschen* Base mit einem Halogenamin wurde von *Schmitz*⁴⁾ unter Verwendung organischer Lösungsmittel verallgemeinert. Ihm gelang es bei Verwendung ätherischer Lösungen der reagierenden Stoffe ohne Schwierigkeiten zum Diaziridin-Ring zu kommen:

¹⁾ *E. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3001 (1914).

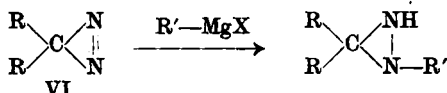
²⁾ *E. Schmitz*, Angew. Chem. 71, 127 (1959).

³⁾ *H. J. Abendroth* und *G. Henrich*, Angew. Chem. 71, 284 (1959).

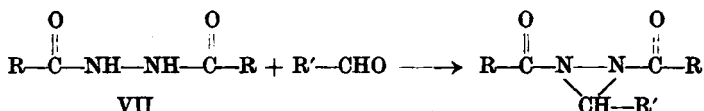
⁴⁾ *E. Schmitz*, Angew. Chem. 73, 23 (1961).



Kürzlich hat *Schmitz*⁵⁾ über eine neue Möglichkeit zur Gewinnung von Diaziridinen berichtet. Er geht von Diazirinen (VI) aus und setzt sie mit einer Grignard-Verbindung um:



Wir kondensierten nun ein Hydrazo-dicarbonyl-Derivat (VII) mit einem aromatischen Aldehyd:

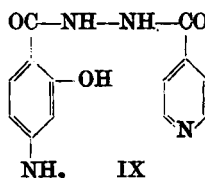
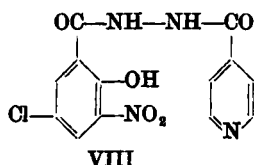


Dies entspricht praktisch der Kondensation der hydrolytischen Spaltstücke aus dem Produkt, das *E. Müller*¹⁾ synthetisierte. Die von uns angewandten Hydrazo-dicarbonyl-Verbindungen reagieren quantitativ⁶⁾ mit aromatischen Aldehyden, wobei fast augenblicklich gefärbte kristalline Niederschläge gebildet werden. Die aliphatischen Aldehyde bedürfen dagegen noch einer genaueren Untersuchung, da bis jetzt nur mit Glyoxal ein festes und leicht abzutrennendes Produkt erhalten wurde.

Folgende Hydrazo-dicarbonyl-Verbindungen haben wir hergestellt und mit Aldehyden kondensiert:

VIII: N-(5-Chlor-3-nitro-2-hydroxybenzoyl)-N'-(isonicotinoyl)-hydrazin⁶⁾ ⁷⁾

IX: N-(4-Amino-2-hydroxybenzoyl)-N'-(isonicotinoyl)-hydrazin⁶⁾



⁵⁾ *E. Schmitz und R. Ohme*, Angew. Chem. 73, 220 (1961).

⁶⁾ *C. v. Plessing, G. E. Concha und J. Brieva*, Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fisic. y Natur. (Madrid) 55, 681 (1961).

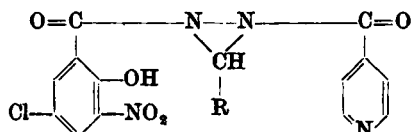
⁷⁾ *C. v. Plessing*, „Síntesis de derivados del ácido 5-cloro-salicílico“, Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fisic. y Natur. (Madrid) im Druck.

⁸⁾ *C. A.* 51, 2056g und 5129d (1957).

In den Tabellen 1 und 2 sind die Diaziridin-Derivate zusammengestellt, die auf diese Weise synthetisiert wurden.

Tabelle 1

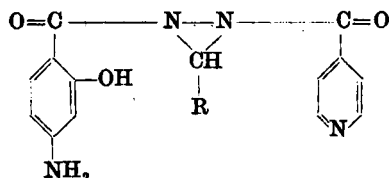
Diaziridine durch Kondensation von VIII mit Aldehyden



Subst. Nr.	Aldehyd	R	Schmp. *)	Aus- beute %	N-Gehalt %
1.	Benzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_5$	183	90	Ber.: 13,19 Gef.: 12,97
2.	2-Hydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	213—213,5	95	Ber.: 12,71 Gef.: 12,17
3.	4-Hydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	262—263	92	Ber.: 12,71 Gef.: 12,46
4.	4-Methoxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$	212—213	82	Ber.: 12,32 Gef.: 11,98
5.	2,4-Dihydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$	294,5—295	75	Ber.: 12,26 Gef.: 11,96
6.	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})$	145	99,8	Ber.: 11,90 Gef.: 11,69
7.	2-Nitrobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$	210—211	97	Ber.: 14,95 Gef.: 14,83
8.	3-Nitrobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$	194—195	95	Ber.: 14,95 Gef.: 14,63
9.	4-Nitrobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$	242—242,5	90	Ber.: 14,95 Gef.: 14,79
10.	4-Dimethylaminobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	164—165	80	Ber.: 14,97 Gef.: 14,78
11.	2,4-Dichlorbenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	225—226	78	Ber.: 11,32 Gef.: 10,94
12.	Zimtaldehyd	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	214—215	86	Ber.: 12,42 Gef.: 12,37
13.	Furfurol		201—202	100	Ber.: 13,51 Gef.: 13,48
14.	Glyoxal	$\begin{array}{l} \text{N-CO-C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{-CH-} \\ \\ \text{N-CO-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{Cl} \end{array}$	360 (Zers.)	80	Ber.: 16,13 Gef.: 16,51

*) Sämtliche Schmp. dieser Arbeit wurden nach Kofler bestimmt.

Tabelle 2
Diaziridine durch Kondensation von IX mit Aldehyden



Subst. Nr.	Aldehyd	R	Schmp.	Ausbeute %	N-Gehalt %
1.	Benzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_5$	160 (Zers.)	94	Ber.: 15,54 Gef.: 15,32
2.	2-Hydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	247—250 (Zers.)	87	Ber.: 14,88 Gef.: 14,85
3.	4-Hydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	297—303 (Zers.)	85	Ber.: 14,88 Gef.: 14,68
4.	4-Methoxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$	151—155	77	Ber.: 14,35 Gef.: 14,25
5.	2,4-Dihydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$	360 (Zers.)	74	Ber.: 14,27 Gef.: 14,37
6.	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})$	235—236 (Zers.)	70	Ber.: 13,78 Gef.: 14,08
7.	2-Nitrobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$	175	92	Ber.: 14,31 Gef.: 14,51
8.	3-Nitrobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$	155	94	Ber.: 14,31 Gef.: 14,48
9.	4-Nitrobenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$	260—263 (Zers.)	96	Ber.: 14,31 Gef.: 14,37
10.	4-Dimethylamino-benzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	152—155	93	Ber.: 17,36 Gef.: 17,12
11.	2,4-Dichlorbenzaldehyd	$-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	230—231 (Zers.)	66	Ber.: 16,51 Gef.: 16,79
12.	Zimtaldehyd	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	199—200	60	Ber.: 14,50 Gef.: 14,77
13.	Glyoxal	$\begin{array}{c} \text{N-CO-C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{-CH-} \\ \\ \text{N-CO-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2) \end{array}$	(Zers.)	72	Ber.: 19,78 Gef.: 20,03

Beschreibung der Versuche

0,002 Mol der Hydrazo-dicarbonylverbindung werden in 50 ml Wasser und 5 ml Methanol durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. 0,002 Mol Aldehyd werden hinzugefügt und unter Rückfluß 5 Min. gekocht. Man läßt erkalten, wobei sich ein dicker Niederschlag bildet. Danach wird abgesaugt, mit einer Äthanol-Wasser-Mischung (2 : 1) gewaschen und bei 80° getrocknet.

Wenn man die so gewonnenen Diaziridine mit Salzsäure kocht, erhält man wieder die Hydrazo-dicarbonyl-Verbindung und den Aldehyd als Spaltstücke zurück.