

177. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan.

(2. Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Da ich wegen der toxischen Wirkungen, welche das Diazomethan speciell auf mich, weniger z. B. auf meinen bisherigen Assistenten ausübt, nur zeitweise darüber arbeiten konnte und mich deshalb seit der letzten Publication¹⁾ nur kurze Zeit damit beschäftigt habe, bringe ich erst heute einige weitere Mittheilungen über jenen interessanten Körper.

Diazomethan entsteht bei der Einwirkung wässriger oder alkoholischer Alkalien auf nitrosirte Acylderivate des Methylamins, $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{Ac}$, ebenso wie Diazobenzol aus nitrosirten Acylderivaten des Anilins, z. B. Nitrosoacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{COCH}_3$. Dieses Verhalten wurde beobachtet am Nitrosomethylharnstoff v. Brüning's²⁾, am Nitrosomethylurethan Klobbie's³⁾, ferner an dem bisher noch unbekanntem Nitrosomethylbenzamid⁴⁾. Zur Darstellung geht man nach den bisherigen Erfahrungen am zweckmässigsten von dem Nitrosomethylurethan aus.

Methylurethan.

Nach Schreiner⁵⁾ durch Eintropfen der doppelmolecularen Menge käuflicher 33 procentiger Methylaminlösung in abgekühlten Chlorameisenester dargestellt. Die nach dem Abheben des gebildeten Urethans hinterbleibende Methylaminchlorhydratlösung liefert eine zweite, ebenso grosse Portion Urethan, wenn sie mit soviel Chlorameisenester als vorher verarbeitet wurde, und hierauf allmählich und unter Schütteln solange mit 25procentiger Natronlauge versetzt

¹⁾ Diese Berichte 27, 1888.²⁾ Ann. d. Chem. 253, 6.

³⁾ In Folge eines Versehens beim Niederschreiben meiner 1. Mittheilung über Diazomethan heisst es dort auf Seite 1888 zweimal Franchimont statt Klobbie, was ich zu entschuldigen und zu corrigiren bitte.

⁴⁾ Nitrosomethylbenzamid, $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ wurde durch Uebersättigen einer ätherischen Lösung von Methylbenzamid mit salpetriger Säure und Waschen der blauen Flüssigkeit mit Wasser und Soda dargestellt. Röthlichgelbes Oel von stechendem Geruch. Siedepunkt nach Siwoloboff 196—197°. Bei dem Versuch 3—4 g unter einem Druck von 25 mm zu rectificiren fand Explosion statt, als bei 80° die Destillation begann. Zeigt alle Reactionen der Nitrosourethane von Klobbie.

Bei dem Versuch Nitrosomethylacetamid aus Methylacetamid und salpetriger Säure darzustellen wurde statt der gesuchten Verbindung das salpetersaure Methylacetamid von Franchimont, Schmp. 58°, erhalten.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 21, 124.

wird, bis bleibende alkalische Reaction eingetreten ist. Weitere Behandlung nach Schreiner.

Nitrosomethylurethan.

Klobbie erhielt diese von ihm entdeckte Verbindung durch Behandlung des Urethans mit Nitrit und Schwefelsäure. Zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers ist es zweckmässiger, die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten rothen Dämpfe unter Kühlung in das mit dem gleichen Volum Aether verdünnte reine Urethan zu leiten, bis die Flüssigkeit eine schmutziggraue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eventuell im Vacuum rectificirt. Letzteres ist behufs Darstellung von Diazomethan nicht erforderlich. Beim Arbeiten mit der Nitrosoverbindung kann man wegen ihrer schon von Klobbie erwähnten Gefährlichkeit für Haut, Lungen und Augen nicht vorsichtig genug sein. Wie mir Hr. Klobbie freundlichst mittheilte, ruft die Substanz auf der Haut rothe juckende Stellen und Blasen hervor, das Einathmen ihrer süsslich riechenden Dämpfe bewirkt hartnäckigen Bronchialkatarrh, sowie schmerzhafte Entzündungen und Akkomodationsstörungen der Augen. Auch ich hatte anfänglich unter der gefährlichen Wirkung des Körpers auf Augen und Bronchien zu leiden. Da die dabei auftretenden Erscheinungen den Symptomen der Diazomethanvergiftung nicht unähnlich sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Giftigkeit des Nitrosourethans auf seiner im Organismus stattfindenden Verwandlung in Diazomethan beruht.

Diazomethan.

In einem mit absteigenden Kühler verbundenen Kölbchen wird ein Raumtheil Nitrosourethan (mehr als 1—5 ccm wurden bisher nicht auf einmal verarbeitet) nebst einer beliebigen, ca. 30—50 ccm betragenden Menge reinen Aethers, und 1.2 Raumtheile 25 procentiger methylalkoholischer Kalilösung auf dem Wasserbad erwärmt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während der bald darauf übergehende Aether ebenfalls gelb gefärbt ist. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Aether farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel ca. 50 pCt. von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan, in seltenen Ausnahmefällen unter noch nicht festgestellten Bedingungen auch mehr. 1 ccm Nitrosoäther liefert 0.18—0.2 g Diazoverbindung. Dieselbe lässt sich, wie früher angegeben, leicht durch Titration mit Jod bestimmen. Es ist noch nicht gelungen, die Ausbeute zu erhöhen. Indessen ist die Ursache des Fehlbetrages nicht verborgen geblieben. Im Destillationsrückstand hinterbleibt neben Alkalicarbonat ein farbloses Salz, welches

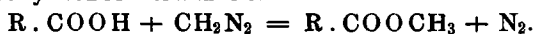
durch Wasser unter vorübergehender Gelbfärbung und Stickstoffentwicklung zerlegt wird. Das Studium desselben bot Schwierigkeiten, welche bei den Homologen des Diazomethans voraussichtlich überwunden werden können.

Die ätherische Lösung des Diazomethans ist schon bei einem Gehalt von 3—5 pCt. intensiv gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung ein gelbes Gas, welches sich nach einem vorläufigen Versuch durch Kälte condensiren lässt. Zu dem Zweck wurde wie oben verfahren, an Stelle von Aether aber wasserfreies Glycerin verwendet und durch das ganze System ein Wasserstoffatom gedrückt. Die entweichenden Gase hinterliessen in einer Schneechlorcalciummischung dunkelgelbe Tröpfchen, welche aus der Kältemischung herausgenommen bei ungefähr 0° in lebhaftes Kochen geriethen.

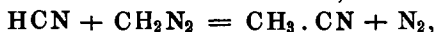
Im Verein mit den früheren Angaben über das chemische Verhalten des Diazomethans soll durch die folgenden Beobachtungen, deren Ausarbeitung und Ausdehnung bevorsteht, der Umfang des zu erschliessenden Gebietes zum Theil abgesteckt werden.

Verhalten gegen Säuren.

Gegen Wasser und Säuren zeigt, wie schon früher ausgeführt, Diazomethan das typische Verhalten der fetten Diazokörper, nur finden diese Reactionen meist schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Säuren, und zwar sowohl anorganische als organische, werden in ihre Methyläther verwandelt:



Cyanwasserstoff liefert Acetonitril,



was für die Nitrilformel der freien Blausäure spricht.

Verhalten gegen Phenole.

Gegen Alkohol ist Diazomethan beständiger als anfänglich angenommen wurde, und eine alkoholische Diazolösung bleibt selbst in der Wärme längere Zeit gelb. Phenole werden dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Anisole verwandelt.

Phenol selbst wirkt langsam ein. Trägt man die berechnete Menge Phenol in eine verdünnte ätherische Diazolösung ein, so findet scheinbar keine Reaction statt. Lässt man, zweckmässig in gelinder Wärme, einige Zeit stehen und destillirt dann den Aether ab, so hinterbleibt eine beträchtliche Menge Anisol neben unverändertem Phenol und einem festen, noch nicht untersuchten Körper.

Pikrinsäure. Das Verhalten der Pikrinsäure gegen Diazomethan wurde untersucht — schon vor der Publication von E. Buchner¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 27, 3250.

über die übrigens analoge Einwirkung dieser Verbindung auf Diazoessigester —, um ein möglicherweise analysirbares Pikrat des Diazomethans zu erhalten. In der That scheint ein solches zu existiren, denn beim Zusammengiessen der Componenten in ätherischer Lösung schied sich, allerdings unter gleichzeitiger nicht zu umgehender Gasentwicklung, ein gelber Niederschlag ab. Rasch abfiltrirt und gewaschen verwandelte er sich alsbald in ein blasenbildendes Harz, welches langsam krystallinisch erstarrte. Der Körper erwies sich als identisch mit Trinitroanisol, krystallisirte aus Alkohol in gelblichen Tafeln vom Schmp. 63° und konnte in grösserer Menge noch aus dem Filtrat von dem vermuthlichen Pikrat gewonnen werden.

Verhalten gegen Basen.

Gegen Bssen verhält sich Diazomethan wie Diazoessigester. *p*-Toluidin z. B. lieferte im Reagenzrohr mit ätherischer Diazolösung behandelt Methyltoluidin, welches durch sein Nitrosamin und dessen Reactionen identificirt wurde. Auf die Entstehung von Dimethyltoluidin ist leider nicht geprüft worden.

Methylierung mittels Diazomethan.

Aus vorstehenden Versuchen folgt, dass wahrscheinlich die meisten Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen, ferner Basen, so weit sie überhaupt alkyrirbar sind, durch Diazomethan in ihre Methyl-derivate verwandelt werden können. Von den gebräuchlichen Methoden der Methylierung unterscheidet sich die Reaction dadurch, dass sie in Abwesenheit dritter Körper, meist bei gewöhnlicher Temperatur — vielleicht lässt sie sich daher zu Constitutionsbestimmungen benutzen — und in der Regel quantitativ vor sich geht. Eine praktische Bedeutung als Darstellungsmethode wird sie in solchen Fällen haben, wo andere Methoden versagen oder wo es sich um Operationen im kleinsten Maassstab handelt. Als Beleg für das Gesagte mögen einstweilen folgende Beispiele angeführt werden.

Phenylhydrazonmesoxaldimethylester, $C_6H_5NH.N:C:(COOCH_3)_2$. R. Meyer¹⁾ hat vergebens versucht, den normalen Aethyl-ester der Phenylhydrazonmesoxalsäure durch Behandlung ihres Silber-salzes mit Jodäthyl darzustellen; statt der verlangten Verbindung erhielt er den sauren Ester. Ohne Schwierigkeit gelingt die Darstellung des normalen Methylesters mittels Diazomethan. 1 g des sauren Methylesters der genannten Säure, — er bildet gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 125° , nicht 129° , wie früher einmal angegeben —, rief, in die aus 1 ccm Nitrosourethan bereitete Diazolösung eingetragen, eine lebhafte Reaction hervor. Als später der Aether abdestillirt wurde, hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, welche sich aus Aether

¹⁾ Diese Berichte 24, 1243.

in grossen, wohlausgebildeten Prismen, aus Aetherligroin oder verdünntem Alkohol in gelben, concentrischen Nadeln abschied. Schmp. 61—62°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Ausbeute 1 g.

Dass die Verbindung wirklich der normale Ester der Phenylhydrazonmesoxalsäure ist, folgt aus ihrer Unlöslichkeit in Soda und aus ihrer Verseifbarkeit zu dieser Säure, welche aus Alkohol umkrystallisirt in Uebereinstimmung mit E. Fischer und Elbers bei 163—164° unter Gasentwicklung schmilzt. Der Ester wird von verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe gelöst, und durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Diese Eigenschaft steht mit der Hydrazoneformel nicht in Widerspruch, weil bekanntlich auch andere notorische Hydrazone von Alkalien gelöst werden. Die Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht, durch Dichromat violett gefärbt.

β -Methylumbelliferonmethyläther. Dieser Körper, welcher von Pechmann und Duisberg¹⁾ durch Erhitzen von β -Methylumbelliferon mit Kali und Jodmethyl erhalten worden ist, kann auf die bequemste Weise mit Diazomethan dargestellt werden. Eine Lösung von 0.9 g Umbelliferon wurde in die aus 1 ccm Nitrosourethan bereitete Diazolösung eingetragen, wodurch sofort lebhaftere Reaction und schliesslich Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Alsbald schieden sich weisse Krystalle ab, welche abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Glänzende flache Nadeln, welche durch Schmp. 158° und Eigenschaften mit obigem Methyläther indentificirt wurden.

Methylphthalimid wurde von Gräbe und Pictet²⁾ durch Erhitzen von Phtalimidkalium mit Jodmethyl auf 150° dargestellt. Sehr einfach und quantitativ erhält man die Verbindung auf dem neuen Weg. 0.7 g feingepulvertes Phtalimid wurden in die ätherische Diazolösung aus 1 ccm Nitrosourethan eingetragen und in gelinde Wärme gestellt. Nach einiger Zeit wurde der Aether abdestillirt und der feste, fast 0.8 g betragende krystallinische Rückstand, welcher an Natronlauge nichts abgab, aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende weisse Nadeln, Schmp. 132—133°.

Verhalten gegen Reductionsmittel.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Alkohol wird die ätherische Lösung des Diazomethans entfärbt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein zerfliesslicher Rückstand, welcher die Reactionen des Methylhydrazins zeigt: Reduction Fehling'scher Lösung bei Zimmertemperatur und Orangefärbung eines Fichtenspahnens.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2124.

²⁾ Diese Berichte 17, 1173.

Verhalten gegen chinoïde Verbindungen.

Mit Benzochinon und ähnlichen Verbindungen reagirt, wie Dr. Loose zuerst gefunden hat, Diazomethan mit auffallender Leichtigkeit. Versetzt man die ätherische Diazolösung mit einer Auflösung von Benzochinon in demselben Lösungsmittel, so entsteht ein gelber mikrokristallinischer, bald roth werdender Niederschlag, dessen Untersuchung an seiner Unbeständigkeit scheiterte. Eine Portion von einigen Decigrammen verwandelte sich unter dem Exsiccator nach wenigen Minuten plötzlich unter Ausstossung eines dichten stinkenden Rauches in eine bröckelige kohleartige Masse. Geeigneter zum Studium sind die Verbindungen, welche Diazomethan z. B. mit Nitrosophenol und Nitrosomethylanilin eingeht: schön krystallisirende, gut charakterisirte rothe Substanzen von saurem, resp. basischem Charakter, deren Untersuchung bevorsteht.

Im Anschluss an diese Versuche wurde, vorläufig nur im Reagensrohr, das Verhalten des Diazomethans gegen Diketone, wie Diacetyl und Benzil geprüft, welche sämmtlich dadurch angegriffen zu werden scheinen. Methylphenylpyrazolon und sein Isonitrosoderivat werden ebenfalls verändert (methylirt?). Nitrosobenzol reagirt mit grosser Lebhaftigkeit.

Verhalten gegen ungesättigte Verbindungen.

Durch die schönen Untersuchungen von E. Buchner ist bekanntlich festgestellt worden, dass Diazoessigester sich an gewisse Kohlenstoff in der Aethylen- oder Acetylenbindung enthaltende Körper unter Bildung des Pyrazolin- resp. Pyrazolringes addirt. Ein analoges Verhalten legt Diazomethan an den Tag, und zwar wird es, wie auch sein Carbonester, am leichtesten von ungesättigten Säuren, resp. deren Estern aufgenommen, in welchen das Carboxyl den mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen zunächst steht. Wie Fumarester (siehe die frühere Mittheilung) so liefern schon bei gewöhnlicher Temperatur Condensationsproducte: Aconitester, Benzoyloxymethylenessigester, $\text{CH} \cdot \text{O}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Carbäthoxyl- β -oxycrotonester, $\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ u. s. w. Cumarin wird nicht oder nur schwierig angegriffen; nach 24 stündiger Einwirkung war es zum Theil unverändert geblieben, zum Theil in ein klebriges Harz verwandelt worden. Acetylendicarbonester liefert ein aus Alkohol in grossen glänzenden Prismen krystallisirendes Additionsproduct, Schmelzpunkt $70-71^\circ$, wahrscheinlich den Aether einer neuen Pyrazolorthodicarbonsäure. Dagegen schienen ohne bemerkbare Einwirkung Aethylen, Stilben, Natriumformylessigester und Natriumacetessigester, *Pr*-2-Methylindol, ferner Acetylen und Tolan zu sein.

Auch auf Verbindungen, welche mehrfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung enthalten, wirkt Diazomethan ein. Phenylisocyanat liefert ein öliges Product.

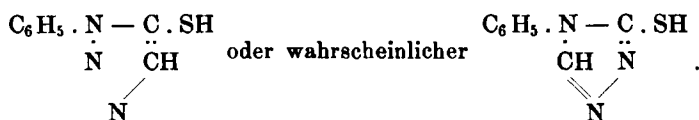
Phenylsenföf dagegen eine aus Alkohol oder Aceton in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 172.5°. Nach der Analyse:

Ber. für $C_8H_7N_3S$.

Procente: N 23.7, S 18.1

Gef. » » 23.9, » 18.3

fand Addition statt. Das Product ist eine schwache Säure, vielleicht ein Triazolderivat:



Für die Thiophenolnatur spricht die Bildung eines Quecksilbersalzes mit alkoholischer Sublimatlösung.

Andere die Gruppe C:N enthaltende Substanzen, wie die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Benzaldehydes, Benzalanilin, Benzalazin u. s. w. blieben unverändert. Auch bei Benzonitril konnte keine Reaction beobachtet werden, Phenylcarbylamin ist noch zweifelhaft. Die Azogruppe zeigte sich, wie die Existenz des monomolecularen Diazomethans im Voraus vermuthen liess, indifferent, Azobenzol und Stickoxydul wurden nicht angegriffen. Stickoxyd gab, was hier erwähnt sei, geringe Mengen eines festen Reactionsproductes, welches, unlöslich in Lösungsmitteln, durch Wasser zerlegt wird und edle Metallsalze reducirt.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich Hr. Dr. Loose auf's Eifrigste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

178. H. v. Pechmann: Ueber Benzolsulfinsäurederivate des Diazobenzols.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Kürzlich hat Hantzsch gefunden, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Alkalisulfit vor dem von E. Fischer entdeckten gelben beständigen benzoldiazosulfonsauren Salz ein oranges labiles Salz von der nämlichen Zusammensetzung entsteht, welches sich alsbald in das gelbe Salz umlagert. Hantzsch betrachtet die beiden Ver-