

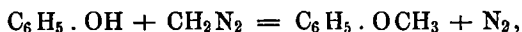
335. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan.

[3. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laborat. d. k. Akademie der Wissensch. zu München.]
 (Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Methylirungen mittels Diazomethan.

Vor kurzer Zeit habe ich mitgetheilt¹⁾, dass Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen durch Diazomethan in ihre Methyläther verwandelt werden, insofern sie sich damit, z. B. nach der Gleichung:



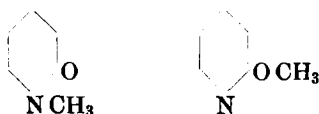
umsetzen. Die Reaction verläuft in verdünnter ätherischer Lösung in der Kälte und kann deshalb, wie schon früher angedeutet, bei tautomeren Körpern oder Verbindungen fraglicher Structur vielleicht zu Constitutionsbestimmungen benutzt werden.

Die auf diesem Wege methylirbaren Verbindungen zeigen nun gegen Diazomethan insofern ein verschiedenes Verhalten, als relativ stark saure Körper sofort, schwächer saure dagegen nur sehr langsam reagiren. Man wird daher daran festhalten müssen, einen Schluss auf die Structur einer Verbindung aus der Constitution ihres mittels Diazomethan dargestellten Methyläthers nur in den Fällen zu ziehen, in welchen die Reaction schnell und unter lebhafter Stickstoffabspaltung verläuft.

In den folgenden Zeilen sind Versuche mitgetheilt, welche bei der Methylirung einiger tautomeren Substanzen, nämlich von 1-Pyridon, Methylphenylpyrazolon, Acetessigester und Malonester gemacht wurden. Ein sicherer Schluss auf die Constitution war nicht in allen Fällen möglich. Trotzdem dürften diese Beobachtungen als solche ein gewisses Interesse beanspruchen, besonders deshalb, weil ihr Verlauf nicht immer vorauszusehen war.

Verhalten gegen 1-Pyridon.

Durch Methylirung des 1-Pyridons konnte entweder dessen *N*-Aether oder der *O*-Aether



oder beide gleichzeitig entstehen. Da beide Aether bekannt sind²⁾, so war durch einen Versuch in relativ kleinem Maassstab mit Bestimmtheit festzustellen, dass ausschliesslich *O*-Aether gebildet

¹⁾ Diese Berichte 28, 855.

²⁾ v. Pechmann und Baltzer, diese Berichte 24, 3149; Decker, Journ. f. prakt. Chem. 47, 29.

wird. Da die Reaction in der Kälte in relativ kurzer Zeit verläuft, wird die Annahme nahegelegt, dass die Hydroxylformel des Pyridons die begünstigtere ist und die Verbindung im freien Zustand vorzugsweise nach dieser Formel zusammengesetzt ist.

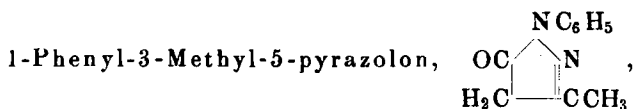
Die kalte methylalkoholische Lösung von 4 g reinem Pyridon wurde in die ätherische Lösung der äquivalenten Menge Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) gegossen, worauf unter Stickstoffentwicklung nach $\frac{3}{4}$ Stunden nahezu Entfärbung eingetreten war. Nun wurde mit 8 g rauchender Salzsäure durchgeschüttelt, ohne Weiteres der Aether abdestillirt und der Rückstand mit trockner Potasche versetzt. Dabei schied sich das Reactionsproduct als Oel ab, welches abgehoben und mit Wasserdampf behandelt wurde. Das riechende, leicht flüchtige *O*-Methylpyridon wird dadurch abgetrieben, während bei rechtzeitiger Unterbrechung der Operation der eventuell entstandene schwerer flüchtige, geruchlose *N*-Aether und unverändertes Pyridon zurückbleiben müssen.

Aus dem Destillat schied trockne Potasche ein farbloses, intensiv pyridinartig riechendes Oel ab, welches die für den *O*-Aether charakteristische Quecksilberchloridverbindung vom Schmp. 199—200° lieferte.

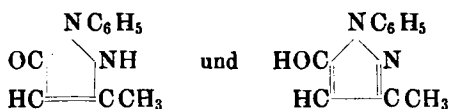
Der Rückstand gab nach der Behandlung mit Potasche ebenfalls ein Oel, welches als unverändertes Pyridon durch seine bei 191—192° schmelzende Quecksilberchloridverbindung identificirt wurde, während das Quecksilberderivat des *N*-Methylpyridons bei 127° schmilzt. Die wässrige Lösung des Körpers löste ferner Quecksilberoxyd auf — eine früher noch nicht erwähnte Eigenschaft des Pyridons, welche dessen Aether natürlich nicht zeigen können. Aus dem so behandelten Product konnte durch überhitzten Wasserdampf nichts abgetrieben werden, was der Fall hätte sein müssen, wenn *N*-Aether entstanden wäre.

Verhalten gegen Pyrazolon.

Das technische »Pyrazolon« wird gewöhnlich als

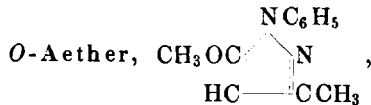


formulirt, seinem Verhalten gemäss können dem Körper nach Knorr ¹⁾ auch die desmotropen Formen:



¹⁾ Diese Berichte 28, 706.

zukommen. Es war zu erwarten, dass aus Pyrazolon und Diazomethan der Methyläther der Phenolform, d. h. derjenigen entsteht, welche den relativ stärksten Säurecharakter besitzt. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, das Hauptproduct der Reaction ist der



als Nebenproduct konnten Spuren des *N*-Aethers, d. i. Antipyrin, nachgewiesen werden. Während nach Knorr die Methylierung des Pyrazolons nach der üblichen Methode zu 6 verschiedenen Methylderivaten führt, verläuft der Process bei der Anwendung von Diazomethan der Hauptsache nach in einer Richtung. Da die Reaction schnell, fast stürmisch verläuft, kann die Hydroxyform des Pyrazolins als die begünstigste betrachtet werden.

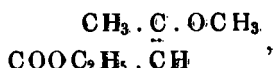
Die Lösung von 4.4 g Pyrazolon in Holzgeist wurde in die berechnete Menge ätherischer Diazolösung (aus 5 ccm Nitrosourethan) eingegossen, wodurch eine lebhaft Stickstoffentwicklung hervorgerufen wurde. Als nach einiger Zeit Aether und Alkohol abdestillirt wurden, hinterblieb ein farbloser Syrup. Beim Auslaugen mit Wasser gab er an dasselbe etwas Pyrazolon und Spuren von Antipyrin ab; ersteres wurde durch die Pyrazolblaureaction, letzteres als grünes Nitrosoantipyrin nachgewiesen. Als der wasserunlösliche Theil mit Natronlauge behandelt wurde, konnten aus der alkalischen Flüssigkeit noch 0.5 g Pyrazolon wiedergewonnen werden, welches durch Schmelzpunkt und Reaction identificirt wurde. Das 3.5 g betragende alkaliunlösliche Hauptproduct bestand aus einem basischen Oel, welches aus seiner schwefelsauren Lösung wieder abgeschieden unter 725 mm Druck bei 277—282°, unter 212 mm bei 239—240° siedete. Seine Lösung in Säuren wurde durch Wasser dissociirt. Es zeigte die Pyrazolinreaction und lieferte ein aus Salzsäure in orangegelben Lamellen krystallisirendes, bei 182° unter Zersetzung schmelzendes Chlorplatinat. Aus diesen Eigenschaften folgt die Identität der Verbindung mit dem kürzlich von Knorr¹⁾ beschriebenen *O*-Methylat des Pyrazolons.

Verhalten gegen Acetessigester.

Acetessigester ruft in einer ätherischen Diazomethanlösung eine deutlich wahrnehmbare, meist 24 Stunden andauernde Stickstoffentwicklung hervor. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, enthält das Reactionsproduct neben etwas unverändertem Acetessigester nur dessen

¹⁾ Diese Berichte 28, 713.

O-Aether, d. h. Methoxycrotonester und zwar wahrscheinlich in der Configuration:



weil er um ca. 15° höher siedet, als der bekannte Methoxy-trans-crotonester von Enke¹⁾, beim Verseifen aber in dieselbe Methoxycrotonensäure wie dieser übergeht. Andere Producte konnten nicht aufgefunden werden. Es folgt daraus, dass der Acetessigester mit Diazomethan in der Hydroxylform reagirt. Der weitere Schluss, dass der freie Acetessigester deshalb etwa eine Hydroxylgruppe enthalte, darf in Anbetracht der Langsamkeit der Aetherificirung nicht gezogen werden; im Gegentheil scheint mir dieser Umstand gerade dafür zu sprechen, dass der Acetessigester in Uebereinstimmung mit zahlreichen anderen Beobachtungen ein Keton ist, welches unter bestimmten Bedingungen in der tautomeren Hydroxylform reagiren kann.

Eine Mischung von 12 g reinem Acetessigester und eine ätherische Diazolösung aus 20 ccm Nitrosourethan wurde 1—2 Tage sich selbst überlassen, bis unter stetiger Gasentwicklung schliesslich Entfärbung eingetreten war. Durch 2—3maliges Ausschütteln mit überschüssiger Natronlauge wurde dem Reactionsproduct unveränderter Acetessigester entzogen, während in der ätherischen Lösung β -Methoxy-cis-crotonester zurückblieb.

Der Acetessigester wurde durch Eisenchloridreaction und Kupfersalz identificirt. Methylacetessigester, auf welchen mit Sorgfalt gefahndet wurde, war nicht entstanden. Dies folgt aus dem Verhalten des Esters gegen Kupferacetatlösung, wodurch er vollkommen in ein Kupfersalz verwandelt wurde — eine Eigenschaft, welche dem Homologen des Acetessigesters bekanntlich abgeht; ferner daraus, dass nach dem Verseifen durch Stehenlassen mit Natronlauge bei successiver Einwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin kein Dimethylglyoxim (Schmp. 234.5°), sondern nur Methylglyoxim vom Schmp. 153.5° entstanden war, neben dem schon von Scholl²⁾ bei der Behandlung von Nitrosoaceton mit salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper, dessen Zusammensetzung von jenem Chemiker als $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ festgestellt worden ist.

Aus dem rohen β -Methoxy-cis-crotonester (9—10 g) wurden durch Fractioniren 5 g eines unter 725 mm Druck bei 186—190° siedenden Oeles gewonnen, von welchem die bei 187—188° übergegangene Portion analysirt wurde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 209.

²⁾ Diese Berichte 23, 3578.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 58.3, H 8.3.

Gef. » » 58.0, » 8.3.

Der Aether ist demnach isomer mit dem von Enke¹⁾ aus β -Chlor-trans-crotonester und Natriummethylat dargestellten β -Methoxy-trans-crotonester, dessen Siedepunkt nicht corrigirt bei 172—175° liegt. In dem aus Acetessigester und Diazomethan erhaltenen Körper liegt daher zweifellos das Cistereoisomere des Enke'schen Esters vor, weil er um ca. 15° höher siedet als letzterer und bei der Verseifung dieselbe Säure wie der Enke'sche Ester, nämlich die

β -Methoxy-trans-crotonsäure liefert. Diese wurde durch kurzes Kochen des Esters mit alkoholischem Kali, Verjagen des Alkohols und Extrahiren der angesäuerten Lösung mit Aether isolirt und wird am zweckmässigsten aus Aether-Ligroin umkrystallisirt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie unter Kohlendioxydabspaltung. Sie besitzt die von Friedrich²⁾ angegebenen Eigenschaften und schmilzt gleichzeitig mit einem aus dem Enke'schen Ester dargestellten Präparat bei 129—130° unter Gasentwicklung. Friedrich giebt 128.5° an. Die Säure besitzt wahrscheinlich die Transconfiguration, so dass bei der Verseifung Umlagerung aus der Cisform in die stabilere Transform eintritt. Da die Verbrennung leider zu rasch verlaufen ist, wurden etwas zu niedrige Kohlenstoffzahlen gefunden³⁾.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_3$.

Procente: C 51.7, H 6.9.

Gef. » » 50.9, » 7.1.

Verhalten gegen Malonester.

Das Verhalten des Acetessigesters legte die Frage nahe, ob Malonester sich gegen Diazomethan ebenfalls wie eine Hydroxylverbindung verhält oder nicht. Es zeigte sich aber, dass Malonester und Diazomethan unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht auf einander einwirken. Analoge Versuche mit anderen tautomeren Substanzen sind beabsichtigt. Herrn Franz Coblitz, welcher mich auf das Eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 209.

²⁾ Ann. d. Chem. 219, 334.

³⁾ Vergl. Friedrich, Ann. d. Chem. 219, 335.