

**350. Eug. Bamberger und Edm. Renauld: Eine neue
Bildungsweise des Diazomethans.**

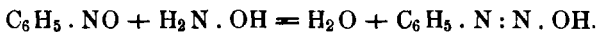
[XXIII. Mittheilung ¹⁾ über Diazokörper von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

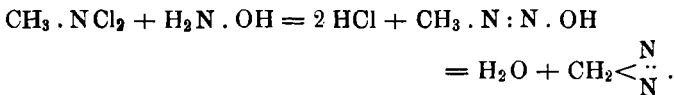
Indem von Pechmann die im vorigen Jahre von mir veröffentlichte Beobachtung ²⁾ über die Entstehung von Diazobenzol bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoacetanilid auf die Fettreihe übertrug, gelangte er zu der glänzenden Entdeckung der Diazoparaffine ³⁾.

Durch Verwerthung einer gleichfalls zuerst in der Benzolreihe gemachten Erfahrung ist es möglich, das Diazomethan auf folgende, theoretisch wie experimentell gleich einfache Weise darzustellen:

Nitrosobenzol lässt sich, wie vor Kurzem ⁴⁾ gezeigt wurde, mittels Hydroxylamin in sein Oxim — das Isodiazobenzol — überführen:



In gleicher Weise kann nun auch — zwar nicht Nitrosomethan, denn das ist unbekannt — wohl aber das analog constituirte Dichlormethylamin oximirt werden; das primäre Reactionsproduct aber, Diazobezw. Isodiazomethanhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, zerfällt, wie zu erwarten war, spontan in Diazomethan und Wasser:



Obschon die Ausbeute sehr weit hinter der von der Theorie geforderten Zahl zurückbleibt, ist das Diazomethan — wenigstens wenn es sich um kleinere Mengen handelt — eine rasch und mühelos zugängliche Substanz, denn die Bereitung selbst grösserer Quantitäten von Dichlormethylamin bereitet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Von der Untersuchung des Diazomethans habe ich selbstredend Abstand genommen. v. Pechmann's Methode liefert erheblich bessere Ausbeuten, dürfte daher für Darstellung grösserer Mengen den Vorzug verdienen.

Da durch die oben erwähnte Synthese aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin das Isodiazobenzol als Oxim des Anilins erkannt ist, muss ihm die bisher dem normalen Diazobenzolhydrat zugewiesene Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ ertheilt werden; letzteres wird folglich — wofern man nicht die beiden Diazohydrate für raumisomer hält — anders (z. B. nach Blomstrand) formulirt werden müssen. Dann

¹⁾ XXII. Mittheilung, s. Journ. f. prakt. Chem. 51, 585.

²⁾ Diese Berichte 27, 915.

³⁾ Diese Berichte 27, 1888 u. 28, 855.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1218.

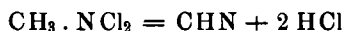
aber ergibt sich als unabweisbare Consequenz, dass die aliphatischen Diazokörper, in welchen Curtius die Atomgruppe $>C \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}$ nachwies, nicht Anhydride von normalen, sondern von Isodiazohydraten ($>CH \cdot N : N \cdot OH$) sind, d. h. dass sie den Isodiazokörpern der aromatischen Reihe entsprechen.

Mir scheint das Verhalten ¹⁾ der aliphatischen Diazoverbindungen mit dieser Auffassungsweise in der That übereinzustimmen; es sei nur beispielsweise daran erinnert, dass dieselben mit Phenolen oder aromatischen Basen keine Farbstoffe ²⁾ liefern und dass Diazoessigäther nicht allein mit Wasserdämpfen fast unzersetzt übergeht, sondern auch unter gewöhnlichem Luftdruck »bei schnellem Erhitzen grösstentheils unverändert« bei 140—141° destillirt; Diazoessigsäureamyläther siedet sogar erst »gegen 160°«.

Diazomethan.

Das schon von Köhler ³⁾ beschriebene Dichlormethylamin haben wir unter Benutzung der vortrefflichen Vorschrift dargestellt, welche Tscherniac ⁴⁾ für die Bereitung des Dichloräthylamins empfiehlt. Wir destillirten je 30 g Methylaminchlorhydrat zunächst mit 300 g Chlorkalk und das Condensat abermals mit 75 g. Es empfiehlt sich, beim Durchschütteln der Ingredientien gut mit Eiswasser zu kühlen und das Gefäss so schnell als möglich mit einem langen Kühler zu versehen, um der geradezu furchtbaren Wirkung der entweichenden Dämpfe auszuweichen. Wir erhielten 80—85 pCt. des angewendeten Chlorhydrats an reinem, bei 58—60° übergehendem Dichlormethylamin. Die Ausbeute ist selbstredend von der Qualität des Chlorkalkes abhängig.

Zur Warnung bemerken wir, dass — wenn Dichlormethylamin mit Wasser erhitzt wird — eine heftige Detonation stattfindet, sobald man der Gefässmündung eine Flamme nähert. Dasselbe findet beim Erhitzen des Oels ohne Wasser statt. Im letzteren Fall entsteht reichlich Blausäure; Dichlormethylamin scheint sich demnach im Sinne der Gleichung



zersetzen zu können.

3.55 g scharf getrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung, mit einer concentrirt methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat versetzt, welche

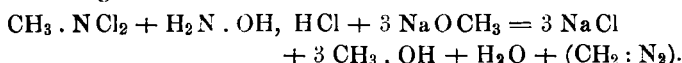
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 405.

²⁾ Ich überzeugte mich nicht nur an dem Beispiel der Diazosulfanilsäure, sondern an einer grösseren Zahl anderer cyclischer, normaler Diazokörper, dass bei diesen die Ringform das Kupplungsvermögen nicht aufhebt.

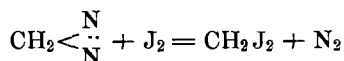
³⁾ Diese Berichte 12, 770. ⁴⁾ Diese Berichte 9, 143.

aus 3.7 g Metall hergestellt war; zu dieser Flüssigkeit liess man bei 0° aus einem Scheidetrichter eine stark verdünnte, absolut ätherische Lösung von 5 g Dichlormethylamin anfangs hinzutropfen, später hinzufliessen. Die Diazomethanbildung beginnt sofort, wie man an der Gelbfärbung des Kolbeninhalts deutlich verfolgen kann. Das Reactionsgefäss steht in Verbindung mit einem (langen, abwärts geneigten Kühler, welcher durch Vermittlung eines Vorstosses in einen leeren, durch Eis-Kochsalz gekühlten Erlenmeyer mündet; an letzteren schliesst sich noch ein zweiter und dritter¹⁾ an — beide in Eiswasser stehend. Sämmtliche Theile des Apparates sind luftdicht mittels Korken (nicht Gummistopfen, welche durch Diazomethan angreifbar scheinen) mit einander verbunden. Sobald sich die Lösung auf Zimmertemperatur erwärmt hat, entweicht das gasförmige Diazomethan, in der Vorlage sich zu einem tief gelben Oel verdichtend. Später destillirt es reichlich mit den Aetherdämpfen über. Wenn das Condensat²⁾ völlig farblos ist, ist die Operation beendet; sie dauert 20—30 Minuten. Die gelbe, ätherische Lösung zeigte einen eigenthümlichen, an Kieler Sprossen erinnernden Geruch.

Die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse entsprechen folgender Gleichung:



Aus 5 g Dichlormethylamin wurden durchschnittlich 0.38 g Diazomethan d. h. 18 pCt. der Theorie erhalten, wie mittels der von v. Pechmann benutzten Titrirmethode:



festgestellt wurde. Da der Endpunkt nicht scharf erkennbar war, mussten wir Tüpfeltropfen mittels Stärkelösung prüfen³⁾. Vielleicht war eine Beimengung vorhanden, welche die Erkennung des Uebergangspunktes störte.

¹⁾ Letzteren haben wir zum Zweck der genaueren Ausbeutebestimmung angefügt; er ist kaum nöthig.

²⁾ Um Verlusten vorzubeugen, muss man sich überzeugen, dass nicht nur die einzelnen Tropfen, sondern eine dickere Schicht des Condensats farblos ist.

³⁾ Verfäht man anders als oben angegeben, nämlich so, dass man das Dichlormethylamin zuerst mit dem Hydroxylaminchlorhydrat vermischt und dann erst die alkoholische Natriummethylatlösung zugiebt, so entsteht Diazomethan garnicht oder jedenfalls nur spurenweise. Ebensowenig konnte Diazomethan merkbar erhalten werden, als man nach der im Text gegebenen Vorschrift verfuhr, aber das Natriummethylat durch die äquivalente Menge Chinolin ersetzte.

Die ätherische Lösung zeigte alle vom Entdecker angegebenen Eigenschaften des Diazomethans: Mit Wasser und noch stürmischer mit Salzsäure oder Eisessig zersetzt sie sich unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung. Aetherische Jodlösung wird augenblicklich unter Gasentwicklung entfärbt; das zugleich entstehende Methylenjodid hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als schweres, süßlich riechendes Oel, welches dem Geruch nach von einem Sammlungspräparat nicht zu unterscheiden war.

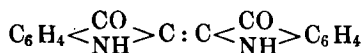
Phenylsenföl wirkt ebenfalls momentan auf die ätherische Diazomethanlösung ein; das Reactionsproduct hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden, weissen Krystallen, welche ohne weitere Reinigung den von v. Pechmann angegebenen Schmelzpunkt 172.5° zeigen und mit alkoholischem Sublimat eine weisse, aus erkaltendem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirende Fällung geben. Auch die von v. Pechmann beschriebenen Wirkungen des Diazomethans auf den Organismus stellten sich ein: kurze Beschäftigung mit dieser Substanz reichte hin, um die Empfindung der Eingenommenheit im Kopf und vor Allem ein unangenehm dumpfes Gefühl in den Ohren zu erzeugen.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

351. J. Fränkel und K. Spiro: Ueber die Darstellung von Indigo aus Aethylendianthranilsäure.

(Eingegangen am 3. Juli.)

A. v. Baeyer kam bei seinen klassischen Untersuchungen über den Indigo zu der Ansicht, dass derselbe ein Derivat des Diphenyldiacetyls sei und brachte den Beweis dafür durch die Synthese aus *o*-Dinitrodiphenyldiacetylen¹⁾. Die Indigo-Formel



zeigt nun, dass man auch zum Indigo gelangen sollte, wenn die beiden Stickstoffgruppen durch zwei Kohlenstoffatome verbunden werden, und in der Orthostellung je ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, welches die Ringschliessung bewerkstelligen kann. Ein solcher Körper schien nun in der Aethylendianthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$, vorzuliegen und diese Ansicht veranlasste uns zu der nachfolgenden Arbeit.

¹⁾ Diese Berichte 15, 51.