

gerem Kochen braun wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf. Durch Eisenchlorid wird es braun gefärbt. Die wäßrige Lösung färbt gebeizte Baumwolle:

auf Chrom . . . orange auf Zinn. hell-orange¹⁾
 » Tonerde. gelb » Eisen schwarz-grün.

0.1122 g Subst. (bei 160° getr.): 0.2756 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₅. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.99, » 3.72.

1.3.4-Triacetyl-flavon. Kleine, farblose Nadeln aus Alkohol, die bei 214—217° schmelzen.

0.1034 g Subst.: 0.2413 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₈. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.65, » 3.84.

Aus Materialschwierigkeiten mußte ich von der Alkalischmelze des Chrysons, wie auch des Oxychrysin, absehen.

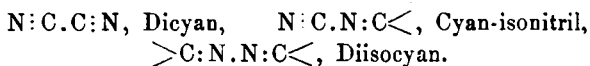
Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

66. H. Staudinger und O. Kupfer: Über Reaktionen des Methylens. III²⁾. Diazomethan.

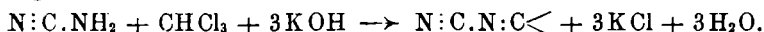
[Mitteilung aus dem Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

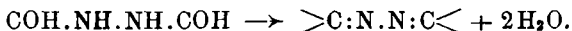
Von einfach gebauten Methylenderivaten, deren Darstellung aussichtsreich sein könnte, sind die Isomeren des Dicyans, die eine Isonitrilgruppe enthalten, noch unbekannt. Es sind dies das Cyanisonitril und das Diisocyan.



Zur Gewinnung von Cyanisonitril könnte man vom Cyanamid ausgehen und darauf Chloroform und Kalilauge einwirken lassen.



Das Diisocyan sollte aus dem Diformylhydrazin³⁾ durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser zu erhalten sein.



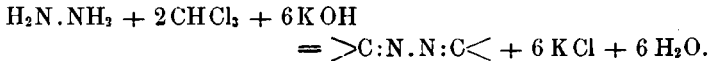
¹⁾ Chrysin färbt dagegen nicht auf Zinn. Vgl. Biochem. Handlexikon 6, 48 [1911].

²⁾ Erste Mitteilung B. 44, 2194 [1911]: Versuche zur Darstellung von Methylenderivaten. Zweite Mitteilung B. 44, 2197 [1911]: Über die Einwirkung von Hydrazin auf carbonylhaltige Verbindungen.

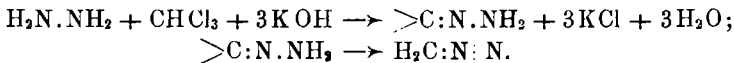
³⁾ Curtius, J. pr. [2] 51, 182.

Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, bisher führten sie zu keinem Ergebnis.

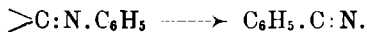
Zu dem Diisocyan dürfte man weiter in einfacher Weise dadurch gelangen, daß man Hydrazin mit Chloroform und Kali behandelt, es also der Isonitril-Reaktion unterwirft:



Bei dieser Reaktion erhält man aber auffallender Weise das Diazomethan. Die Bildung dieses Körpers läßt sich folgendermaßen erklären: Durch Einwirkung von 1 Mol. Chloroform auf 1 Mol. Hydrazin entsteht ein dem Isonitril analog gebautes Hydrazinderivat, und dies verwandelt sich dadurch, daß die 2 Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe an das 2-wertige Kohlenstoffatom wandern, in Diazomethan. Nach der neuen Thieleschen Formulierung¹⁾ dieses Körpers wird die Reaktion leicht verständlich:

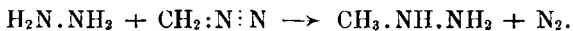


Die Umlagerung erinnert an die bekannte Umwandlung der Isonitrile in Nitrile bei höherer Temperatur.



Das Diazomethan entsteht also aus 1 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Chloroform und kann so leicht gewonnen werden; wenn auch die Ausbeuten keine guten sind, so verdient diese neue Methode²⁾ in ihrer einfachen Ausführung und bei dem billigen Preis des Hydrazins doch den Vorzug vor der bekannten Pechmannschen, die von Nitrosomethylurethan ausgeht³⁾.

Die unbefriedigenden Ausbeuten an Diazomethan haben ihre Ursache einmal darin, daß das Hydrazin zum Teil nicht in Reaktion tritt; zum Teil aber wirkt auch Diazomethan auf überschüssiges Hydrazin methylierend ein, und man erhält als Nebenprodukt das Methylhydrazin:



Eine weitere Bedeutung der Methode beruht darin, daß man nach ihr Diazomethan leicht in reinem Zustande darstellen kann. Das reine Diazomethan war bisher noch nicht näher untersucht.

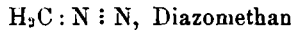
¹⁾ J. Thiele, B. 44, 2522 [1911].

²⁾ Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

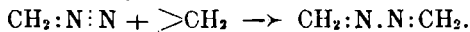
³⁾ Pechmann, B. 27, 1888 [1894]; 28, 855 [1895]. Über die Verbesserung des Verfahrens vergl. Hantzsch und Lehmann, B. 35, 897 [1902].

Thiele hat es durch Zersetzung des Methylisozotats erhalten, ohne es näher zu charakterisieren¹⁾.

Das Diazomethan-Gas kann durch gute Kühlung zu einer tiefgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit kondensiert werden, welche bei -24° bis -23° siedet und bei -145° zu einer schwachgelben Krystallmasse erstarrt. Es ist ein gefährlicher Körper, der auch bei tiefer Temperatur sehr heftig unter Feuererscheinung explodieren kann, z. B. bei Einwirkung geringer Mengen Jod, aber auch spontan bei geringfügigen Verunreinigungen des Apparates. Das Diazomethan kann in dieser Hinsicht mit der ähnlich gebauten, allerdings wegen der 3 Stickstoffatome noch explosiveren Stickstoffwasserstoffsäure verglichen werden²⁾. In verdünnter ätherischer Lösung dagegen ist das Diazomethan gerade so wie diese nicht explosiv und ungefährlich.



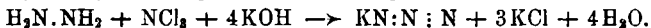
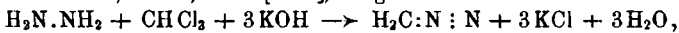
Bei der Zersetzung sollte das Diazomethan in Methylen und Stickstoff zerfallen. Das Methylen könnte sich einmal mit unverändertem Diazomethan zu dem Formal-azin⁴⁾ verbinden, ein Produkt, das von Pechmann⁵⁾ vergeblich gesucht wurde, und das auch wir nicht darstellen konnten⁶⁾:



Weiter könnte das Diazomethan sich unter Bildung von Äthylen polymerisieren.

¹⁾ Thiele, A. 376, 253 [1910].

²⁾ Ebenso kann die Bildung des Diazomethans aus Hydrazin und Chloroform mit der der Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und Chlorstickstoff (vergl. Tanatar, B. 32, 1399 [1899]) verglichen werden:



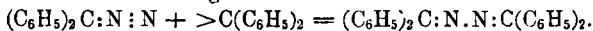
Über weitere Parallelen s. J. Thiele, B. 44, 2522 [1911].

³⁾ Über die Bildung eines amorphen Polymethylens vergl. E. Bamberger, B. 33, 956 [1900], Anm. 3.

⁴⁾ Ein polymeres Formal-azin ist von G. Pulvermacher, B. 26, 2361 [1893], aus Formaldehyd und Hydrazin dargestellt worden, vergl. auch P. Duden und Scharf, A. 288, 239.

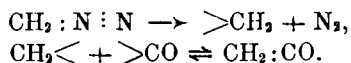
⁵⁾ Pechmann, B. 31, 2640 [1898].

⁶⁾ Es ist möglich, daß das Formal-azin unter Einwirkung von Jod auf Diazomethanlösung als Nebenprodukt entsteht, gerade so, wie sich das Diazodiphenylmethan mit Jod völlig in das Ketazin zersetzt:



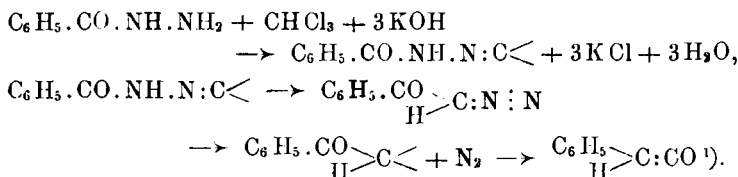
Auf dieser Nebenreaktion dürfte vielleicht der schon oft beobachtete Umstand beruhen, daß man bei der Titration des Diazomethans mit Jod zu geringe Werte erhält.

Läßt man dagegen die Zersetzung des Diazomethans bei Gegenwart von Kohlenoxyd vor sich gehen, so vereinigt sich das Methylen mit dem Kohlenoxyd, und es bildet sich das Keten; allerdings entsteht dies nur in sehr geringen Mengen:



Die Reaktion ist umkehrbar, denn bei hoher Temperatur zerfällt das Keten wieder in Methylen und Kohlenoxyd. Auf derartige Spaltungen der Ketene wird in einer späteren Arbeit noch näher eingegangen. Die Vereinigung des Kohlenoxyds mit dem Methylen zu einem Keten soll noch weiter verfolgt werden und dürfte hauptsächlich bei Derivaten des Methylen für die eventl. Darstellung von neuen Ketenen von Interesse sein.

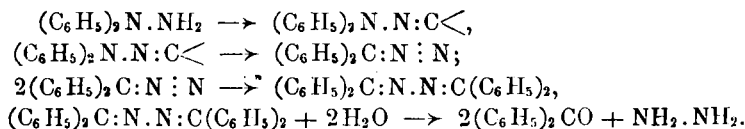
Auch auf einige Derivate des Hydrazins wurde Chloroform bei Gegenwart von alkoholischem Kali einwirken gelassen. Aus Benzoylhydrazin könnte man nach folgender Gleichung eventuell zu dem Phenylketen resp. der Phenyl-essigsäure gelangen:



Das Benzoylhydrazin wird aber durch das Alkali verseift, und man erhält so neben Benzoesäure Diazomethan, letzteres allerdings in sehr geringer Ausbeute.

Auf Phenylhydrazin wirken Chloroform und Kalilauge sehr wenig ein, es wird zum größten Teil unverändert wiedergewonnen.

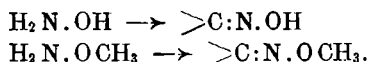
Aus dem Diphenylhydrazin entsteht statt des erwarteten Diazodiphenylmethans Benzophenon in einer Ausbeute von 60 %, dessen Bildung auf eine Verseifung des Ketazins zurückzuführen ist²⁾. Also hier ist unter Phenyl-Wanderung die gleiche Umlagerung eingetreten, wie oben bei der Diazomethan-Bildung:



¹⁾ Über die Keten-Bildung vergl. G. Schroeter, B. 42, 2345 [1909].

²⁾ Daß das Ketazin des Benzophenons durch Kochen mit alkoholischem Kali in dieser Richtung gespalten wird, zeigte ein besonderer Versuch.

Auch Hydroxylamin behandelten wir mit Chloroform und Kalilauge, es tritt aber nicht in Reaktion, und das erwartete knallsaure Kalium war nicht nachweisbar. Ob sich aus den Hydroxylaminäthern die bisher unbekanntenen Knallsäureäther darstellen lassen, sollen weitere Versuche zeigen:



Experimenteller Teil.

Darstellung von Diazomethan-Lösungen.

In einem Bromierungs-Kolben, der mit einem Kugelkühler verbunden ist, wird zu einer heißen Lösung von 50 g Ätzkali (4 Mol.) in 150 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz von 10 g Hydrazin (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol eine Lösung von 30 g Chloroform ($1\frac{1}{4}$ Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter so langsam zulaufen gelassen, daß die stürmisch einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft. Zweckmäßig läßt man das Ende des Tropftrichters unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen, um ein Verdampfen des Chloroforms zu verhindern. Während des Versuchs wird ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet. Durch den Kühler werden die Alkoholdämpfe zurückgehalten, während das Diazomethan-Gas mit dem Stickstoffstrom weiter geführt und in gut gekühlten Vorlagen, die mit Äther beschickt sind, aufgefangen wird. Die Ausbeute an Diazomethan beträgt ca. 25 %. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen können direkt zur Methylierung Verwendung finden.

Zur Ausbeutebestimmung des Diazomethans wurde nach Angabe von Marshall und Acree¹⁾ verfahren. Das Diazomethan wurde in 200 ccm Äther gelöst, und 20 ccm der Lösung wurden unter Kühlung in einen Überschuß von einer $\frac{1}{10}$ -n. ätherischen Lösung von Benzoesäure eingetragen. 20 ccm verbrauchen dabei 52 ccm Benzoesäurelösung, entsprechend einem Gehalt von 0.21 g Diazomethan = 24.9 % Gesamtausbeute.

Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. ätherischer Jodlösung verbrauchten 10 ccm = 33.8 ccm Jod, entsprechend 0.15 g Diazomethan = 17.8 % Gesamtausbeute. Wie schon früher öfter beobachtet²⁾ wurde, erhält man also bei der Titration mit Jod zu geringe Werte.

Zum Nachweis des Diazomethans diene einmal sein Verhalten gegen Jod und gegen Säuren; dann wurde zur sicheren Identifizie-

¹⁾ Marshall jun. und Acree, B. 43, 2324 [1910].

²⁾ Vergl. ferner Wegscheider, M. 24, 324; Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Körper, II. Aufl., S. 593.

rung Phthalimid mittels des Diazomethans in Methyl-phthalimid¹⁾ (Schmp. 132°) übergeführt und endlich wurde es an Senföl angelagert, und so das von Pechmann beschriebene Phenylamido-thiobiazol erhalten (Schmp. 173°)²⁾.

Um die Nebenprodukte der Einwirkung von Chloroform auf Hydrazin kennen zu lernen, wurde der Kolbeninhalt nach der Reaktion mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, der Alkohol vertrieben und die zurückbleibende Salzmasse mit heißem Alkohol extrahiert. Nach dem Filtrieren scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten eventuell nach dem Konzentrieren das salzsaure Methylhydrazin in weißen Krystallen aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden; zur näheren Charakterisierung wurde das Methylhydrazin in das Sulfat verwandelt, das übereinstimmend mit früheren Angaben³⁾ bei 138—140° schmolz. Die Base wurde dann durch Erhitzen mit Kalk aus dem Salz frei gemacht und im Vakuum abdestilliert; sie siedete unter Atmosphärendruck bei 85—87°³⁾. Die in Alkohol unlöslichen Salze werden in Wasser aufgenommen; auf Schwefelsäure-Zusatz krystallisiert das schwerlösliche Hydrazinsulfat aus, und so wurde nachgewiesen, daß nicht alles Hydrazin in Reaktion getreten ist.

Zur Verbesserung der Ausbeute wurde die Reaktion unter veränderten Bedingungen vorgenommen. Es wurde ein größerer Überschuß von Chloroform und Kali angewandt, und es wurde weiter in methylalkoholischer Lösung gearbeitet. Die Diazomethan-Darstellung kann ferner auch so erfolgen, daß man zu der heißen Lösung von alkoholischem Kali ein Gemisch von Chloroform und Hydrazin in alkoholischer Lösung langsam zugibt. Weiter ist es bei Darstellung größerer Mengen zweckmäßig, die Lösung von Alkalihydroxyd nicht auf einmal in den Reaktionskolben zu geben, sondern langsam zufließen zu lassen, und zwar nach Maßgabe des Chloroform- und Hydrazin-Zusatzes. Ueber die Resultate dieser Versuche soll später noch Näheres berichtet werden.

Reines Diazomethan.

Um das Diazomethan in reinem Zustand zu erhalten, führt man den Versuch, wie beschrieben, aus, nur leitet man die mit Stickstoff verdünnten Diazomethan-Dämpfe nach Passieren des Kugelkühlers durch eine größere, auf -20° gekühlte Spiralvorlage und kondensiert

¹⁾ Pechmann, B. 28, 859 [1895].

²⁾ Pechmann, B. 29, 2588 [1896]. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure entstand allerdings keine Blaufärbung.

³⁾ Brüning, A. 253, 9 [1889].

so die letzten Reste von Alkoholdämpfen; dann wird das Gas in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert. Bei den gefährlichen Eigenschaften des Stoffes verdichteten wir nie mehr als $1-1\frac{1}{2}$ g auf einmal. Zur endgültigen Reinigung wird das Diazomethan noch ein- bis zweimal fraktioniert. Explosionen sind dabei, auch bei häufiger Wiederholung, nicht aufgetreten. Der Siedepunkt wurde mittels eines Normalthermometers bestimmt; ca. 1 g destillierte zwischen -24° und -23° fast völlig über. Der Schmelzpunkt wurde mittels eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes ermittelt.

Siedepunkt der flüssigen Luft (sauerstoffreich) 22.8 Millivolt = -184° ; Schmelzpunkt des Diazomethans 18.0 Millivolt = -145° .

Zur Dampfdichtebestimmung diente ein kleiner Rundkolben, an den ein kurzer Capillarhahn angeschmolzen war. Dieses Kölbchen wurde mit der Gaede-Pumpe auf ca. $\frac{1}{100}$ mm evakuiert, dann mit dem Vorratsgefäß, welches das gekühlte reine Diazomethan enthielt, verbunden und nach Öffnen des Hahnes ca. $\frac{1}{4}$ ccm Diazomethan in den Kolben überdestilliert. Beim Erwärmen des Kolbens destilliert der Überschuß des Diazomethans ab; dann wurde bei Zimmertemperatur gewogen.

Gewicht des Kolbens mit Luft 29.7064 g, des leeren Kolbens 29.5879 g, des Kolbens mit Diazomethan 29.7554 g.

CH_2N_2 . Dampfdichte gef. 40.9, ber. 42.02.

Der Versuch sollte wiederholt werden, das Kölbchen wurde aber beim Verdampfen des überschüssigen Diazomethans durch eine spontane Explosion zertrümmert, die vielleicht dadurch eingeleitet wurde, daß das Gas mit dem Fett des Hahnes in Berührung kam.

Sowohl das gasförmige, wie auch das flüssige Diazomethan ist außerordentlich explosiv. Nähert man einem Reagensglas, das mit Diazomethan-Gas gefüllt ist, eine Flamme, so wird es unter scharfem Knall zertrümmert. Wir leiteten in dünnwandige, ausgezogene Glasröhrchen von ca. $\frac{3}{4}$ cm Durchmesser und 10 cm Länge Diazomethan-Gas ein und schlossen die Enden mit Gummipfröpfchen. Beim Erwärmen mit einer Flamme explodierten die im Rohr eingeschlossenen ca. 0.01—0.02 g Diazomethan heftig mit scharfem Knall. Flüssiges Diazomethan explodiert unter Feuererscheinung, und bei Mengen von $\frac{1}{2}$ —1 g nehmen die Explosionen gefährlichen Charakter an und können erhebliche Zerstörungen anrichten.

Die Explosion von flüssigem Diazomethan wurde beobachtet, als aus einem Vorratsgefäß, das flüssiges Diazomethan enthielt, Diazomethan-Dämpfe über Jod geleitet werden sollten. Bei diesem Versuch sollte das Formalazin isoliert werden, dessen Darstellung in ätherischer Lösung wenig Aussicht auf Erfolg bot. Obwohl die Röhre mit Jod nur die Temperatur von 0° hatte, trat eine äußerst heftige Ex-

plosion ein, bei der auch der Vorrat des flüssigem Diazomethans (ca. $\frac{1}{2}$ g) zerstört wurde¹⁾.

In ätherischer Lösung ist das Diazomethan ganz ungefährlich, 1-prozentige Lösungen können angezündet werden, ohne daß Explosion eintritt. Nur beim Erhitzen einer Diazomethanlösung auf 200° beobachtete Pechmann eine heftige Explosion²⁾.

Darstellung von Keten aus Diazomethan.

Um Kohlenoxyd mit dem nascierenden Methylen zu verbinden, wurde durch gekühltes, flüssiges Diazomethan ein Kohlenoxydstrom geleitet und dann das Gasgemisch erhitzt; dabei trat aber eine starke Explosion ein.

Dagegen läßt sich der Versuch ungefährlich so ausführen, daß man durch eine ca. 1-proz. ätherische Lösung von Diazomethan bei Zimmertemperatur einen Kohlenoxydstrom leitet und dann das Kohlenoxyd-Diazomethan- und Äther-Gemisch eine ca. 20 cm lange Quarzröhre, die auf 400—500° erhitzt ist, passieren läßt. Aus den entweichenden Gasen wird durch ätherische Anilinlösung das Keten entfernt. Bei Zersetzung von ca. 1 g Diazomethan konnte in geringer Menge (ca. $\frac{1}{10}$ g) Acetanilid gewonnen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und nach Zusatz von Tierkohle durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Einwirkung von Chloroform und Kali auf Benzoylhydrazin.

In einem Bromierungskolben wird eine Lösung von 40 g Kali in 150 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 15 g Benzoylhydrazin in 100 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dann werden zu dem erhitzten Gemisch 30 g Chloroform und 50 ccm absoluter Alkohol langsam zulaufen gelassen und nach Beenden der heftigen Reaktion noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Während des Versuches wird durch einen schwachen Stickstoffstrom das gebildete Diazomethan fortgeleitet; in den Vorlagen ließen sich nach der beschriebenen Methode 3% Diazomethan nachweisen. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde eine größere Menge Benzoesäure isoliert.

Einwirkung von Chloroform und Kali auf Phenylhydrazin.

30 g Kali werden in 100 ccm Alkohol gelöst, dazu werden 10 g Phenylhydrazin und 5 ccm Alkohol gegeben und zu diesem Gemisch in einem Bromierungskolben 20 g Chloroform in 50 ccm absolutem Alkohol allmählich zulaufen gelassen. Nach zweistündigem Kochen wird der Alkohol ab-

¹⁾ Der Versuch wurde im Freien ausgeführt.

²⁾ Pechmann, B. 31, 2643 [1898].

destilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Das Reaktionsprodukt riecht stark nach Phenylisocyanid, das vielleicht durch einen Zerfall des Phenylhydrazins in Anilin entstanden ist¹⁾. Nach Abdestillieren des Ätherschied sich auf Zusatz von Benzaldehyd sehr reichlich Benzal-phenylhydrazon aus, wonach das Phenylhydrazin wenigstens zum großen Teil unverändert vorlag. Auch bei Einwirkung von 2 Mol. Chloroform und 6 Mol. Kali auf 1 Mol. Phenylhydrazin wurde im wesentlichen dasselbe Resultat erhalten. (Menge des unveränderten Phenylhydrazins bestimmt als Benzal-phenylhydrazin = 40 %.)

Einwirkung von Chloroform und Kali auf asymm.
Diphenyl-hydrazin.

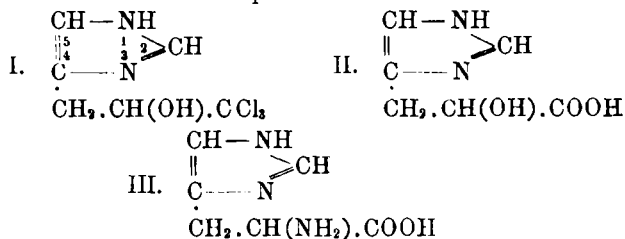
Zu einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absolutem Alkohol wurden nach Zusatz von 11 g Diphenylhydrazin in 50 ccm Alkohol 15 g Chloroform und 50 ccm absoluter Alkohol in der Wärme langsam zugegeben; darauf wurde noch 2 Stunden gekocht, der Alkohol abdestilliert und dann das auf Wasserzusatz ausgefallene Öl in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. So wurden 6 g Benzophenon vom Schmp. 48° erhalten = 60 % der theoretisch möglichen Menge. Als Nebenprodukt der Reaktion blieben nur geringe Mengen schmieriger Substanzen in dem Destillationskolben zurück.

67. O. Gerngroß: Über die Kondensation von 5(4)-Methylimidazol mit Chloral.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

In den Berichten 42, 398 [1909] veröffentlichte ich eine Arbeit, in welcher ich eine Kondensation von 5(4)-Methylimidazol mit Chloral durchgeführt hatte. Ich hatte gehofft, daß sich im Methylimidazol die Methylgruppe in ähnlicher Weise reaktiv zeigen würde, wie im Methylpyridin und Chinaldin²⁾, so daß dem Kondensationsprodukt die Konstitution entsprechend Formel I zukommen sollte.



¹⁾ Vergl. Chattaway und Aldridge, Soc. 31, 404—408.

²⁾ v. Miller und Spady, B. 18, 3402 [1885]; Einhorn, B. 18, 3465 [1885].