

der Oberfläche nicht mehr als 0.1% der gesamten Kohlenoberfläche ausmachen kann; es genügt also die Anwesenheit einer sehr geringen Anzahl von Platinzentren, um der gesamten Kohlenoberfläche in Gegenwart von Wasserstoff das H_2 -Potential aufzudrücken. Diese Schwefelarnstoff-Versuche bedürfen allerdings noch einer Nachprüfung.

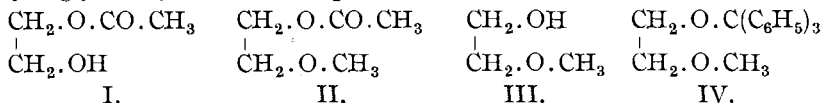
Versuche über das elektromotorische und katalytische Verhalten dieser Kohlen sind im Gange.

318. M. Nierenstein: Erfahrungen beim Methylieren mit Diazo-methan.

[I., vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Universität Bristol.]
(Eingegangen am 1. Juli 1927.)

Im allgemeinen reagieren aliphatische Alkohole nicht mit Diazo-methan¹⁾; dies läßt sich leicht nachweisen, wenn man eine ätherische Lösung von Diazo-methan mit dem betreffenden Alkohol²⁾ unter Feuchtigkeits-Ausschluß längere Zeit stehen läßt und dann nach Marshall und Acree³⁾ mit alkoholischer Benzoesäure titriert. Auch das aliphatische Hydroxyl der Phenyl-carbinole⁴⁾⁵⁾ läßt sich nicht mit Diazo-methan methylieren; so erhält man z. B. bei der Mandelsäure nur den Methylester derselben (Geake und Nierenstein⁴⁾).

Im selben Sinne negativ verhält sich auch, wie schon v. Pechmann⁶⁾ gefunden hat, das Äthylenglykol, dagegen reagiert das Monoacetat desselben (I) in ganz unerwarteter Weise mit Diazo-methan, wobei Methyl-äthylenglykol-acetat (II) entsteht. Beim Verseifen desselben erhält man Methyl-äthylenglykol (III), das wiederum mit Diazo-methan nicht reagiert, doch einen schön kristallisierenden Triphenylmethyläther (IV) beim Behandeln mit Pyridin und Triphenyl-chlor-methan liefert⁷⁾. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man auf nach Palomaa⁸⁾ dargestelltes Methyl-äthylenglykol Pyridin und Triphenyl-chlor-methan einwirken läßt.



¹⁾ vergl. z. B. v. Pechmann, B. **27**, 1888 [1894], **28**, 857 [1895]; E. A. Werner, Journ. chem. Soc. London **115**, 1098 [1919]; Biltz und Paetzold, A. **433**, 86 [1923].

²⁾ Für diese Versuche kamen Methanol, Äthylalkohol und Gärungs-Amylalkohol zur Verwendung. ³⁾ Marshall und Acree, B. **43**, 2323 [1910].

⁴⁾ Geake und Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **107**, 1491 [1915]; Dean und Nierenstein, *ibid.*, **109**, 596 [1916]; Nierenstein, *ibid.*, **117**, 975 [1920]; Greenwood und Nierenstein, *ibid.*, **117**, 1598 [1920]; Nierenstein, Wang und Warr, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2553 [1924]; Dean und Nierenstein, *ibid.*, **46**, 2804 [1924].

⁵⁾ Während Triphenyl-carbinol mit Diazo-methan nicht reagiert (Geake und Nierenstein, l. c.), läßt sich das Triphenyl-thiocarbinol glatt zu Methyl-triphenylmethyl-sulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{S}.\text{CH}_3$, vom Schmp. 105—106° (vergl. Vorländer und Mittag, B. **46**, 3459 [1913]) mit Diazo-methan verarbeiten. Dieser Versuch wurde von Hrn. A. Geake 1914 mit einem Präparat von Triphenyl-thiocarbinol ausgeführt, das ich Hrn. D. Vorländer verdanke.

⁶⁾ v. Pechmann, B. **27**, 1891 [1894].

⁷⁾ Helferich, Speidel und Toeldte, B. **56**, 766 [1923].

⁸⁾ Palomaa, B. **42**, 3874 [1909].

Der Methylierungs-Mechanismus des Diazo-methans läßt sich schwer verbildlichen, jedenfalls ist er kaum durch die einfache Formel: $R.OH + CH_2N_2 = R.O.CH_3 + N_2$ auszudrücken. Die Reaktion ist komplizierter Natur, wofür schon die Farben-Umschläge, wie man sie beim Methylieren mit Diazo-methan gewöhnlich beobachtet, sprechen. Daß wir es mit einer noch nicht aufgeklärten Reaktion zu tun haben, dafür sprechen auch die hier beschriebenen Beobachtungen; ich bin zurzeit mit der eingehenderen Bearbeitung dieser Reaktion beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Vorversuche mit Äthylenglykol ergaben, daß es sich nicht mit Diazo-methan methylieren läßt. Dies wurde mittels der oben erwähnten Titrationsmethode von Marshall und Acree und im Zeiselschen Apparat nachgewiesen.

Für die Darstellung des Monoacetats (I) lagen drei⁹⁾ ältere Methoden vor, die im hiesigen Laboratorium nachgeprüft wurden. Unseren Erfahrungen gemäß eignet sich die Methode von Atkinson am besten. Ausbeute: 84 %; Sdp. 180—181⁰.

Läßt man einen Überschuß von Diazo-methan auf eine Lösung des Äthylenglykol-monoacetats in Alkohol einwirken, so findet unter Gasentwicklung Methylierung statt. Beim Verdampfen des Alkohols destilliert das Monomethylderivat bei 143—144⁰, was mit dem Sdp. 145⁰, den Palomaa¹⁰⁾ gefunden hat, übereinstimmt.

3.754 mg Sbst.: 7.848 mg AgJ. — $C_5H_8O_3$. Ber. OCH_3 27.67. Gef. OCH_3 27.59.

Beim Verkochen der alkoholischen Lösung mit entwässertem Kaliumacetat findet keine Eliminierung der Acetylgruppe statt, vielmehr erhält man hierbei das unveränderte Produkt in fast quantitativer Ausbeute zurück. Dagegen läßt sich das Acetat glatt mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf dem Wasserbade verseifen, wobei dann beim Verdampfen des Alkohols das Monomethyl-äthylenglykol bei 125⁰, wie es Palomaa¹⁰⁾ beobachtet hat, siedet. Wie schon erwähnt, reagiert das Monomethylderivat nicht mit Diazo-methan.

Methyl-triphenylmethyl-äthylenglykol (IV).

Je 5 g Methyl-äthylenglykol, entweder nach der obigen Methode oder nach Palomaa dargestellt und in 40 ccm trockenem Pyridin gelöst, werden mit 18.3 g Triphenyl-chlor-methan nach Helferich verarbeitet. Ausbeute an rohem Material: 17.4 g. Schöne, große Nadeln aus Alkohol, die nach 3-maliger Krystallisation, bei 104⁰ schmelzen (Misch-Schmelzpunkt!). Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich.

7.29 mg Sbst.: 22.15 mg CO_2 , 4.65 mg H_2O .

$C_{22}H_{22}O_3$. Ber. C 83.02, H 6.92. Gef. C 82.87, H 7.14.

⁹⁾ Atkinson, A. **109**, 332 [1859]; Lourenco, A. **114**, 122 [1860]; Demole, A. **173**, 117 [1874].

¹⁰⁾ Palomaa, B. **35**, 3300 [1902].