

braunschwarz. Das Reaktionsgemisch von 5 g des Esters wird in 100 ccm Kohlenstofftetrachlorid von gewöhnlicher Temperatur aufgenommen und die Lösung von einem klebrigen Rückstand abgetrennt. Mit Petroläther wird daraus ein teilweise sirupöser Niederschlag ausgefällt, der in Äthanol mit Kohle behandelt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wird. Bei 0° scheiden sich farblose stäbchenförmige Kristalle ab, die in Äthanol, Aceton und Kohlenstofftetrachlorid löslich sind. Ausb. 20% d.Theorie. Schmp. nach erneuter Kristallisation 156.5–157.5°. Man kann auch das Produkt in alkohol. Lösung über eine Säule von Aluminiumoxyd führen und nach erneuter Abscheidung mit Wasser auf der hydraulischen Presse von öligen Anteilen befreien. Danach wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

$C_{24}H_{28}O_8$ (444.5) Ber. C 64.85 H 6.35 Alkoxy-O 14.40

Gef. C 65.18 H 6.42 Alkoxy-O 14.26 Mol.-Gew. in Campher 472

Das Diacetat wird mit Pyridin und Acetanhydrid hergestellt. Ausb. 94% d.Theorie. Blättchen aus Butanol; Schmp. 98–98.5°.

$C_{24}H_{32}O_{10}$ (528.6) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.90 H 6.24

295. Eugen Müller und Dieter Ludsteck: Untersuchungen an Diazomethanen, III. Mittel.¹⁾: Herstellung von Isodiazomethan und seine Umagerung zu Diazomethan

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 20. Oktober 1954)

Entsprechend dem Tritylnatrium setzen sich lithiumorganische Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis mit Diazomethan um, wobei ein farbloser, sehr zersetzlicher, explosiver Niederschlag der Zusammensetzung $(CHN_2)_2Li$ gebildet wird. Auch dieses Diazomethylithium liefert bei geeigneter Hydrolyse in abgepuffertem Medium ein isomeres Diazomethan. Es stellt bei tiefer Temperatur eine Flüssigkeit dar, die sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur explosionsartig zersetzt. Isodiazomethan ist leicht zu Hydrazin bzw. Hydrazinderivaten hydratisierbar. Das Isodiazomethan lagert sich mit Alkali augenblicklich und praktisch quantitativ in das bekannte Diazomethan um. Das UV-Spektrum des Isodiazomethans wird mitgeteilt und die Konstitution der neuen Verbindung erörtert.

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns zusammen mit H. Disselhoff¹⁾ beobachtet, daß Alkalimetalle und alkaliorganische Verbindungen wie Tritylnatrium auf ätherische Lösungen von Diazomethan einwirken. Dabei findet Substitution eines Wasserstoffatoms des Diazomethans unter Bildung einer hochexplosiblen Natriumverbindung statt. Die vorsichtige Zersetzung dieser Alkalimetallverbindung liefert, wie mit W. Kreutzmann¹⁾ gezeigt werden konnte, eine Ätherlösung, in der auf Grund verschiedener Eigenschaften das Vorhandensein einer dem Diazomethan isomeren Verbindung vermutet wurde.

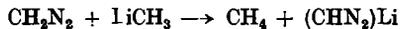
In Fortsetzung dieser Untersuchungen erschien es uns zunächst notwendig, die Einwirkung der metallorganischen Verbindungen auf Diazomethan möglichst quantitativ zu verfolgen und die gebildete Metallverbindung in Substanz zu isolieren und zu analysieren. Die Natriumverbindung ist zu

¹⁾ I. Mittel.: E. Müller u. H. Disselhoff, Liebigs Ann. Chem. 512, 250 [1934]; II. Mittel.: E. Müller u. W. Kreutzmann, Liebigs Ann. Chem. 512, 264 [1934].

diesem Zweck wegen ihrer hohen Explosivität ungeeignet. Daher wandten wir uns der Untersuchung der Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen auf Diazomethan zu, in der Erwartung, hier eine weniger explosive Verbindung zu erhalten.

I. Herstellung von „Diazomethyl“-lithium

Beim Zusammengeben trockener, ätherischer Diazomethan- und Methyl-lithium- oder Phyllithium-Lösungen bildet sich nach kurzer Zeit ein farb-loser Niederschlag. Bei der Verwendung von Methyl-lithium entweicht stür-misch ein Gas, das als Methan identifiziert wurde. Die quantitative Verfolgung der entwickelten Gasmenge zeigt, daß auf 1 Mol. Methyl-lithium 1 Mol. Methan in Freiheit gesetzt wird. Zur Isolierung des empfindlichen Nieder-schlags wird unter Stickstoff zentrifugiert (vergl. den Versuchsteil). Der sehr empfindliche, farblose, getrocknete Niederschlag zerknallt heftig, sobald man ihn an die Luft bringt. Auch beim Trocknen dieses Niederschlags im Vakuum können aus nicht ersichtlichen Gründen plötzlich recht heftige Explosionen eintreten. Bei der Zersetzung an der Luft bemerkt man einen starken Geruch nach Isonitrilen. Trotz der unberechenbaren Eigenschaften dieser neuen Sub-stanz gelang es uns, Bestimmungen des Metallgehalts auszuführen. Die er-mittelten Werte entsprechen einem Stoff der Zusammensetzung $\text{Li}(\text{CHN}_2)$, der sich demnach gemäß folgender Bruttogleichung bildet:



Bei der Umsetzung von Diazomethan und Tritylnatrium hatten wir nur indirekt auf die Bildung eines „Diazomethyl“-natriums schließen können. Da die entstehenden Niederschläge, wie im folgenden gezeigt wird, sich bei Um-setzungen im wesentlichen gleichartig verhalten, dürfte somit auch diese Metallierungsreaktion analog zu formulieren sein.

Im Falle der Herstellung des „Diazomethyl“-lithiums erhält man den farb-losen Niederschlag in einer Menge von etwa 70% in bezug auf das eingesetzte Methyl-lithium. Die restliche Substanz befindet sich in der überstehenden Ätherlösung. Entsprechende Untersuchungen bei der Umsetzung von Diazo-methan und Tritylnatrium ergaben, daß in diesem Falle praktisch das ge-samte Alkalimetall im Niederschlag vorliegt.

II. Herstellung von Isodiazomethan

Das „Diazomethyl“-lithium läßt sich mit Verbindungen, die „bewegliche“ Wasserstoffatome enthalten, leicht zersetzen, was nach der Bildungsweise der Lithiumverbindung ohne weiteres verständlich ist. Für die Gewinnung des Isodiazomethans aus der Lithiumverbindung erweist sich nach vielen Ver-suchen die in der Kälte vorgenommene Zersetzung mit wäßr. Ammonium-chlorid- oder prim. Kaliumphosphatlösung am geeignetsten. Man erhält so eine fast farblose, intensiv nach Isonitril riechende ätherische Lösung. Etwa die Hälfte der eingesetzten metallorganischen Verbindung liefert bei der hydrolytischen Zersetzung Isodiazomethan (in Äther), der Rest befindet sich

in der schwach sauren wäßr. Lösung, wie aus Bestimmungen des Stickstoffgehalts und der Auffindung von Formylhydrazin und Hydrazin folgt. Nebenher tritt noch eine geringfügige Zersetzung unter Stickstoffentwicklung auf. Diazomethan läßt sich bei dieser Hydrolyse nicht nachweisen.

Die äther. Lösung des Isodiazomethans hält sich nur wenige Tage. Aus ihr erhält man durch Abdestillieren des Äthers i. Hochvak. bei tiefen Temperaturen (-50°) eine schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur allmählich gelb färbt. Zugleich beginnt bei etwa $+15^{\circ}$ eine Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung, bis bei etwa $35-40^{\circ}$ Innentemperatur Explosion eintritt. Um die Möglichkeit einer Alkalikatalyse des Glasgefäßes bei der Zersetzung auszuschließen, wurde dieser Versuch im Quarzkolben wiederholt, wobei ebenfalls Zersetzung und Explosion beobachtet wurde.

III. Hydratation des Isodiazomethans

Isodiazomethan ist gegenüber Wasser instabil. Schüttelt man eine wie oben dargestellte ätherische Isodiazomethanlösung mit frischer konz. prim. Kaliumphosphatlösung, so stellt man fest, daß ungefähr 70 % des eingesetzten Isodiazomethans sich nachher als Hydrazin oder Formylhydrazin in der wäßr. Phase befinden*). Diese leichte Hydratisierbarkeit des Isodiazomethans dürfte der Grund dafür sein, daß bei der hydrolytischen Zersetzung des Diazomethylolithiums etwa die Hälfte der eingesetzten Substanz als Isodiazomethan gefunden wird, und man oft schwankende Ausbeuten an Isodiazomethan erhält.

IV. Umlagerung von Isodiazomethan in Diazomethan

Gibt man eine farblose ätherische Isodiazomethanlösung auf festes Kaliumhydroxyd, so färbt sie sich augenblicklich tief gelb. In der gelben Lösung befindet sich, wie diesbezügliche Versuche zeigten, das normale Diazomethan. Die Umlagerung des Isodiazomethans zum Diazomethan verläuft hierbei praktisch quantitativ²⁾.

Die aufgefundene quantitative Umlagerung von Isodiazomethan in Diazomethan mittels Hydroxyl-Anionen – eine Prototropie – wirft auch ein Licht auf die Darstellung des Diazomethans aus Hydrazin und Chloroform nach Staudinger³⁾. Vermutlich verläuft diese Reaktion über die Zwischenbildung des Isodiazomethans.

V. UV-Absorption des Isodiazomethans

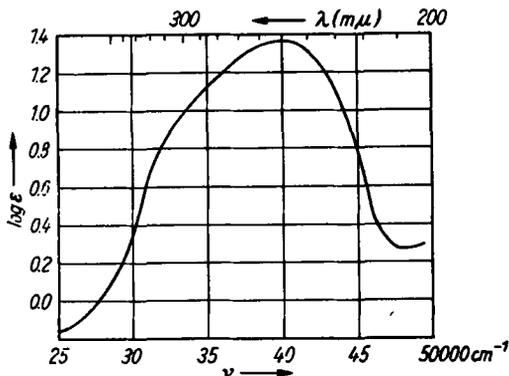
Zur physikalischen Konstitutionsermittlung des Isodiazomethans wurde die Messung der Lichtabsorption im Infrarot versucht, die aber an der Frage des Lösungsmittels bisher scheiterte. Dagegen gelingt es, ein UV-Absorptionsspektrum des Isodiazomethans zu erhalten.

*) Bei der Hydratation des Isodiazomethans gelangte Kaliumphosphatlösung zur Anwendung, um mit der Zersetzung des Diazomethylolithiums vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

²⁾ Es sind Versuche im Gange, in den feineren Mechanismus dieser Reaktion durch Markierung mit ^{15}N und Deuterium einzudringen.

³⁾ H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 505 [1912].

Die Messungen zeigen ein Hauptmaximum bei $40\,500\text{ cm}^{-1}$ mit einer Extinktion $\log \epsilon$ etwa 1.4. In dem breiten Maximum dürfte, wie die linke Bandenschulter zeigt, noch eine zweite Bande überlagert sein. Die Kurve ist völlig verschieden von der des Diazomethans⁴⁾. Die „lokalisierte Azobande“, die der

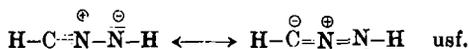


Abbild. 1. UV-Absorptionsspektrum des Isodiazomethans in Äther

$\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung zugeordnet wird und im Bereich von $24\,000\text{--}30\,000\text{ cm}^{-1}$ mit einer Intensität: $\log \epsilon \sim 0.85$ liegt, ist in unserem Falle nicht vorhanden. Dagegen zeigt das Äthylazid eine Bande bei $35\,000\text{ cm}^{-1}$ mit $\log \epsilon \sim 1.2$.

VI. Zur Frage der Konstitution des Isodiazomethans

Obwohl noch weitere Untersuchungen erforderlich sind, möchten wir für das Isodiazomethan eine monomolekulare Formulierung vorschlagen, wie sie auch schon früher in Erwägung gezogen wurde⁵⁾:



Diese Formulierung läßt eine gewisse Analogie zu der Formel der Stickstoffwasserstoffsäure⁶⁾ erkennen:



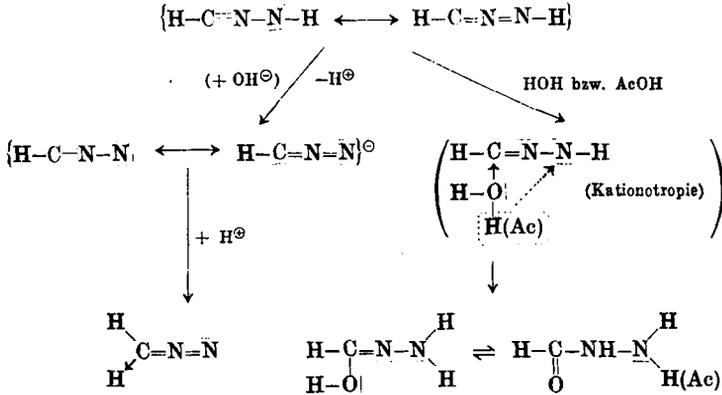
Auf eine solche Ähnlichkeit in der Elektronenkonfiguration weist auch das UV-Spektrum des Isodiazomethans hin. Die Explosivität der reinen Verbindungen N_3H und HCN_3H sowie die Explosivität der Salze beider Säuren steht ebenfalls mit dieser Auffassung in Einklang. Das Isodiazomethan ist aber wegen der geringeren acidifizierenden Wirkung der $-\text{CH}$ -Gruppe die erheblich schwächere Säure.

⁴⁾ G. Kortüm, Z. physikal. Chem. **50**, 378 [1941].

⁵⁾ E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 230; Verlag Springer, Berlin 1940. — Dimere Verbindungen wie etwa das Dihydotetrazin von Curtius haben wir nicht auffinden können (Th. Curtius, A. Darapski u. E. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3161 [1908]).

⁶⁾ Vergl. hierzu auch: K. Clusius, Angew. Chem. **66**, 497 [1954].

Die obige Formulierung des Isodiazomethans läßt auch die einseitig verlaufende und durch Hydroxyl-Anionen katalysierte Umlagerung zum Diazomethan, wie auch die Hydratation zu Formylhydrazin und die Umsetzung mit organischen Säuren zu *N*-Formyl-*N'*-acylhydrazinen verständlich werden:



Diese Tautomerieverhältnisse beim Diazo-Isodiazomethan bzw. die Mesomerie ihrer Anionen erinnern ferner an ähnliche Erscheinungen bei der Cyan- bzw. Thiocyan säure, dem Cyanamid und schließlich auch der Blausäure⁷⁾. Hierauf kommen wir in einer weiteren Mitteilung zurück.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. O. Bayer, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Ferner danken wir der Firma Riedel-de Haën AG., vor allem Hrn. Dr. H. Haeußler, für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

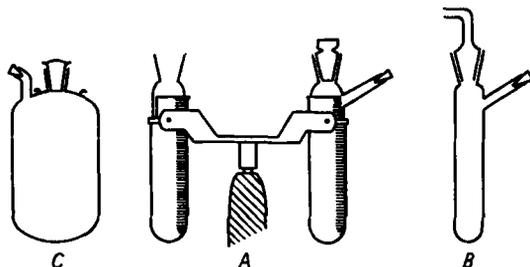
Die Arbeiten wurden unter hochgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf die Rohprodukte.

Da die Isolierung feinpulvriger, höchst empfindlicher Niederschläge in den üblichen Doppel-Schlenk-Rohren mit Fritte sehr schlecht möglich ist, entwickelten wir eine Methode, die es gestattet, empfindliche Niederschläge unter Stickstoff durch Zentrifugieren abzutrennen und auszuwaschen^{*)}. Für die handelsübliche Handzentrifuge konstruierten wir ein besonderes Aufsatzstück, dessen Becher Gefäße mit seitlichem Ansatzstück aufnehmen können (s. Abbild. 2). Das Fassungsvermögen dieser Gefäße beträgt 30–50 ccm (B). Für die Zentrifugen mit Elektromotor haben die dafür konstruierten Gefäße einen Inhalt von 80–100 ccm (C). Die Arbeitsmethode ist die übliche wie mit Schlenk-Rohren. Vor dem Zentrifugieren wird der seitliche Ansatz des Gefäßes mit einem Gummistopfen fest verschlossen.

⁷⁾ Auch bei der Stickstoffwasserstoffsäure ist eine Tautomerie zu erwarten, wenn ein endständiges Stickstoffatom durch ¹⁵N markiert wird und kein innermolekularer Austausch erfolgt. Andernfalls liegt Mesomerie vor. Für eine weitere Tautomerie des Isodiazomethans zum „Knallamin“ (Hydrazon des Kohlenmonoxyds), die grundsätzlich in Erwägung zu ziehen ist, haben wir bisher noch keinen sicheren Anhaltspunkt gefunden.

^{*)} Während der Korrektur erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von K. Ziegler und Mitarbb. (Liebigs Ann. Chem. 589, 111 [1954]), in der ebenfalls empfindliche Niederschläge durch Zentrifugieren isoliert wurden.

Diazomethan: Die Darstellung äther. Diazomethanlösungen erfolgte wie früher (l. c.¹⁾) aus Nitrosomethylharnstoff und Kalilauge. Die äther. Lösungen wurden 3 Stdn. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Zu den analytischen Arbeiten wurden sorgfältig getrocknete Diazomethanlösungen verwendet, wobei das Diazomethan im Stickstoffstrom destilliert, durch eine Kühlfalle von -20° und über Kaliumhydroxyd und



Abbild. 2. Vorrichtung zum Zentrifugieren unter Luftabschluß

frischen Natronkalk geleitet wurde. Man kann diese Ätherlösungen auch auf einfache Weise dadurch trocknen, daß man sie auf -80° im Kältebad abkühlt und vom ausgefrorenen Wasser durch eine Glasstabfritte während der Kühlung absaugt.

Methylithium: In Abänderung des bekannten Verfahrens⁸⁾ werden zur Darstellung äther. Methylithiumlösung 57 g Methylbromid in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff vorgekühlt und mit absol. Äther überschichtet. Nach Zugabe von 9 g blanker Lithium-Schnitzel wird das Schlenk-Rohr zur Verhinderung des Entweichens von Methylbromid zugeschmolzen. Unter vorsichtigem Umschütteln und gelegentlichem Abkühlen läßt man die Reaktion ablaufen. Das gekühlte Gefäß wird geöffnet und 1 Stde. im Stickstoff-Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Absitzen wird über eine G3-Fritte in ein Vorratsgefäß abfiltriert. Man erhält 1.4–1.7 m Lösungen bei einer Ausbeute von 93–98% d. Theorie (bez. auf Methylbromid).

Diazomethylithium: Zu 50 mMol äther. Methylithiumlösung wird unter Stickstoff in einem Schlenk-Zentrifugier-Rohr getrocknete, äther. Diazomethanlösung langsam und unter Umschütteln im Überschuß zutropfen gelassen. Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag. Das hierbei sich heftig entwickelnde Gas bestand nach der Analyse aus 83% Methan, verunreinigt durch den zum Abhalten der Atmosphäre eingesetzten Stickstoff (10%) und 5% Ätherdämpfen. Die Analyse des Methans und Stickstoffs wurde nach den üblichen gasanalytischen Methoden durchgeführt. Der Äthergehalt wurde infrarotspektroskopisch bestimmt⁹⁾. Durch Zutropfenlassen von 7.2 ccm wasserfreier äther. Diazomethanlösung zu 1.45 mMol Methylithium wurden in einer Gasbürette 62.2 ccm Gas aufgefangen (bei 20° und 740 Torr). Bei einem Äthergehalt von 5% entspricht dies einer Umsetzung von 97%, bez. auf eingesetztes Methylithium¹⁰⁾.

Der Niederschlag wird in demselben Gefäß verschlossen abzentrifugiert, mehrmals unter Stickstoff mit absol. Äther ausgewaschen und i. Vak. getrocknet. Die trockene Substanz knallt heftig an der Luft. Der ätherfeuchte Stoff verpufft beim Herausnehmen, sowie der Äther sich verflüchtigt. Dabei ist ein starker Geruch nach Isonitrilen festzustellen.

⁸⁾ K. Ziegler u. H. Colonius, Dtsch. Reichs-Pat. 512882 (C. 1931 I, 1165); s. a. G. Wittig, Angew. Chem. 53, 241 [1940] u. C. Tegner, Acta chim. scand. 6, 786 [1952]; C. A. 47, 8013 [1953].

⁹⁾ Für die Ausführung dieser Analysen sind wir Hrn. Dr. Kienitz von der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁰⁾ Infolge des sehr variablen Ätherdampfdruckes, der mit einfachen Mitteln schwierig konstant zu halten ist, ist hier die Fehlergrenze dieser Bestimmung schätzungsweise 10%.

Zur Bestimmung des Metallgehalts dieser Substanz wurde lithiumbromidfreie Methylithiumlösung¹¹⁾ und sorgfältig getrocknete Diazomethanolösung bei der Herstellung des Diazomethylithiums verwendet. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit absol. Äther mehrmals ausgewaschen, mehrere Stdn. i. Hochvak. getrocknet, unter Stickstoffschutz abgewogen, mit Wasser zersetzt und das Lithium im Platintiegel als Sulfat bestimmt.

CHN_2Li (48.0) Ber. Li 14.5 Gef. Li 13.0, 14.6, 12.3

Die beim Zentrifugieren abgegossene überstehende äther. Lösung enthält noch etwa 25 bis 33% des eingesetzten Lithiums, das durch gravimetrische und titrimetrische Analysen bestimmt wurde.

An Stelle von Methylithium läßt sich bei diesen Versuchen auch Phenyllithium verwenden. Die Niederschläge sind hierbei jedoch meist etwas rosa gefärbt.

Isodiazomethan. a) Herstellung der äther. Lösung: Aus 15 mMol äther. Methylithiumlösung und Diazomethanolösung wird eine Diazomethylithium-Suspension dargestellt. Bei -15° läßt man unter Stickstoff 15 cm einer konz. wäßrigen Lösung des betreffenden Puffersalzes oder der betreffenden Säure (siehe Tafel) zufließen. Beim Umschütteln ist eine geringe Gasentwicklung von Stickstoff zu beobachten, die zu ungefähr 3% bestimmt wurde (siehe weiter unten). Die äther. Isodiazomethanolösung wird von der wäßr. Phase abgetrennt. Der Nachweis des Isodiazomethans erfolgte durch Umsetzung mit einem Überschuß an äther. *m*-Nitro-benzoesäurelösung, wobei sich *N*-[*m*-Nitro-benzoyl]-*N'*-formyl-hydrazin bildete¹⁾. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes diente als Kriterium für die Reinheit der erhaltenen Isodiazomethanolösung. In der folgenden Tafel sind die Versuchsergebnisse der Zersetzung von Diazomethylithium mit verschiedenen wäßr. Puffer- und Säurelösungen unter Bildung von Isodiazomethan zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, daß bei diesen Versuchen der Niederschlag nicht von der überstehenden Lösung getrennt wurde.

Zersetzung von Diazomethylithium

Zersetzung mit	Ausbeuten in		Schmp. d.
	mg	% d. Th.	„Rohprod.“
neutralen Pufferlösungen			
wäßr. Ammoniumchloridlösung ...	720	49	178–182°
wäßr. KH_2PO_4 -Lösung	520	36	200–202°
wäßr. K_2H -citratlösung	540	37	195–197°
schwach sauren Lösungen			
wäßr. Essigsäure	255	17	183–185°
wäßr. KH_2 -citratlösung	300	21	191–193°
stark sauren Lösungen			
verd. Schwefelsäure	0	0	
wäßr. Harnstoffphosphatlösung ...	60	4	185–188°
alkalischer Pufferlösung			
wäßr. K_2HPO_4 -Lösung	640	44	182–184°

Da später festgestellt wurde, daß die überstehende äther. Lösung bei der Diazomethylithium-Darstellung noch ungef. 30% des in Form von Methylithium eingesetzten Alkali-metalls enthält, wurde vorsichtshalber die überstehende äther. Lösung und der Niederschlag in weiteren Versuchen gesondert auf Isodiazomethan verarbeitet. Es zeigte sich, daß das Isodiazomethan fast ausschließlich aus dem Niederschlag gebildet wird.

¹¹⁾ Hergestellt aus Quecksilberdimethyl und Lithium nach W. Schlenk u. J. Holtz, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 262 [1917].

Getrennte Verarbeitung des Niederschlags und der Ätherlösung

farbl. CHN_2Li -Niederschlag mit KH_2PO_4 zersetzt	780	53	199–201°
Ätherlösung mit KH_2PO_4 zersetzt ...	20	1	185–187°

Die Ausbeuten beziehen sich hier auf eine 70-proz. Umsetzung bei der Diazomethyl-lithiumdarstellung bei einem Einsatz von 10 mMol Methyllithium. Der Schmp. des reinen [*m*-Nitro-benzoyl]-formyl-hydrazins ist 206°.

Die mit sauren und neutralen wäßr. Lösungen dargestellten äther. Isodiazomethanlösungen sind fast farblos. Bei Verwendung von alkalischen Pufferlösungen sind sie schwach gelb gefärbt und riechen nach Diazomethan; bei der anschließenden Verarbeitung mit *m*-Nitro-benzoesäure wurden im letzteren Falle geringe Mengen des Methyl-esters vom Schmp. 76° gefunden.

Die Isodiazomethanlösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur nach wenigen Tagen unter Abscheidung einer braunen schmierigen stickstoffhaltigen Masse.

Um die Bildung von Hydrazinderivaten in der wäßr. Phase möglichst quantitativ zu verfolgen, wurde die Phosphatlösung nach der Zersetzung des Diazomethylithiums mit konz. Permanganatlösung (mit Phosphorsäure angesäuert) bei erhöhter Temperatur (50 bis 60°) oxydiert. Dabei entwickelte sich Stickstoff, der unter Kohlendioxyd-Ämosphäre im Azotometer gasvolumetrisch bestimmt wurde.

Die gesonderte Verarbeitung des Diazomethylithium-Niederschlags und der überstehenden äther. Lösung bei Zersetzung mit wäßr. Phosphatlösung und der darauffolgenden Oxydation der wäßr. Lösung ergab, daß der Niederschlag bei dieser Verarbeitung 17.5% und die Ätherlösung 9.0% Stickstoff (beides bez. auf das eingesetzte Methyllithium) entwickeln. Die oben erwähnte geringe Gasentwicklung bei der Zersetzung des Diazomethylithium-Niederschlags mit wäßr. Phosphatlösung beträgt nach gasvolumetrischen Messungen rund 3%.

Die quantitative Bestimmung der bei der Zersetzung des Diazomethylithium-Niederschlags (als auch der überstehenden äther. Lösung) mit Phosphatlösung in der wäßr. Phase gebildeten Hydrazine durch Titration mit $n/5$ Jodlösung (mit überschüss. Hydrogencarbonat versetzt) ergab etwas abweichende Werte: 13.0% Hydrazin bei der Zersetzung des Niederschlags und 9.3% bei der Zersetzung der überstehenden äther. Lösung (beides auf das eingesetzte Methyllithium bezogen). Es wird vermutet, daß bei der Zersetzung gebildete, noch unbekannte Nebenprodukte die exakte Bestimmung stören.

Die Stickstoffbilanz des Diazomethylithium-Niederschlags bei der wäßr. Zersetzung ergibt also folgendes Bild: Der Diazomethylithium-Niederschlag, der sich aus Methyllithium und Diazomethan zu etwa 70% bildet, zersetzt sich mit wäßr. KH_2PO_4 -Lösung zu ungefähr 50% Isodiazomethan (Ätherphase), 20–25% Hydrazinen (Wasserphase), und ungefähr 4% entweichen als molekularer Stickstoff.

Um die bei der hydrolytischen Zersetzung anfallenden Isodiazomethanlösungen wasserfrei zu machen, wurden auch hier die Lösungen unter Stickstoff im Aceton-Kohlensäure-Bad auf -80° abgekühlt und vom ausgefrorenen Wasser durch eine Glasstabfritte kalt abfiltriert.

b) Herstellung von Isodiazomethan in Substanz: Zur Isolierung des ätherfreien Isodiazomethans werden 20 ccm einer wie angegeben dargestellten, wasserfreien Isodiazomethanlösung bei -50° i. Hochvak. destilliert. Der Äther sammelt sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage. In der aufgetauten Vorlage befindet sich in Höhe des Flüssigkeitsmeniskus ein Beschlag von Substanz. Nach Zusatz von *m*-Nitro-benzoesäure und nach Stehenlassen über Nacht erhält man hieraus Kristalle von *N*-[*m*-Nitro-benzoyl]-*N'*-formyl-hydrazin, was die Flüchtigkeit des Isodiazomethans mit Ätherdämpfen beweist. Bei der Destillation hinterbleiben ungef. 0.5 ccm eines schwach gelblichen, leicht beweglichen Öles. Die Zersetzung dieser Flüssigkeit beginnt bei etwa $+15^\circ$ unter Gasentwicklung und steigert sich unter Selbsterwärmung bis zur Explosion, wobei ein ähnlicher Geruch wie bei der Zersetzung des Diazomethylithiums an der Luft wahr-

zunehmen ist. Bei der Wiederholung dieses Versuches in einem Quarzgefäß erfolgte ebenfalls Zersetzung und Explosion bei der gleichen Temperatur. Es hinterbleibt ein dunkelbrauner, stickstoffhaltiger Rückstand, der sich in Wasser und Methanol leicht, in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform wenig löst.

Hydratation des Isodiazomethans: Eine aus 30.0 mMol Methyllithium dargestellte Isodiazomethanolösung (Diazomethyllithium abgetrennt, mit Äther überschichtet und mit prim. Kaliumphosphatlösung zersetzt) wurde $\frac{1}{4}$ Stde. in einer inerten Gasatmosphäre mit 30 ccm konz. Kaliumphosphatlösung geschüttelt. Die Titration des Hydrazingehaltes der abgetrennten wäßr. Phase mit $\frac{n}{5}$ Jodlösung (in Hydrogencarbonat) ergab einen Verbrauch von 23.6 mVal. Jod. Das entspricht bei einem ursprünglichen Gehalt der äther. Lösung an Isodiazomethan von 8.5 mMol einer Zersetzung des Isodiazomethans in Hydrazinderivate zu 70%. Durch Zusatz von wenig Benzaldehyd zu der wäßr. Phosphatlösung und Schütteln konnte Benzaldazin vom Schmp. 93–94° (aus A.) und *N*-Formyl-*N'*-benzal-hydrazin vom Schmp. 134–135° (aus W.) erhalten werden. Die beiden Substanzen werden in heißem Wasser voneinander getrennt, wobei sich letztere auflöst.

Umlagerung des Isodiazomethans zu Diazomethan: Eine aus 45 mMol äther. Methyllithiumlösung und überschüssigem Diazomethan wie oben mit Hilfe konz. wäßr. Ammoniumchloridlösung dargestellte Isodiazo methanolösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und in einen Destillierkolben gegossen, in dem sich festes Kaliumhydroxyd befindet. Die farblose Isodiazomethanolösung färbt sich dabei augenblicklich tief gelb. Bei einer Badtemperatur von 50° wird das gebildete Diazomethan im Stickstoffstrom durch einen Rückflußkühler in eine Vorlage mit einer Lösung überschüssiger *m*-Nitro-benzoesäure in Äther überdestilliert. Die Lösung in der Vorlage wird eingedampft, der Rückstand mehrmals mit heißer Natriumcarbonatlösung ausgezogen und getrocknet. Es wurden 2.4 g *m*-Nitro-benzoesäure-methylester vom Schmp. 77–79° erhalten; das entspricht einer Ausbeute von 92% d.Theorie, bez. auf das eingesetzte Isodiazomethan.

296. Otto Kruber und Georg Grigoleit: Über neue Stoffe des Steinkohlenteer-Pechs

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 4. Oktober 1954)

In der neutralen, über 400° siedenden Nachlauffraktion des Pyrens wurden 7 neue Verbindungen aufgefunden.

Fluoranthren, Pyren und Brasan sind die Hauptbestandteile des schon recht dickflüssigen bis 395° siedenden Anthracenöl-Nachlaufes. Das noch höher Siedende, bis zum Chrysen (Sdp. \sim 440°), bildet den Vorlauf des Steinkohlenteer-Pechs, welches in seiner Gesamtheit bekanntlich mehr als die Hälfte des Steinkohlenteers ausmacht. Hier wurden neben den 8–10% basischen Bestandteilen, die zuletzt untersucht wurden¹⁾, bisher nur die in der Tafel auf S. 1896 oben aufgeführten Verbindungen isoliert.

Die Schwierigkeiten, die bisher bei der Isolierung von reinem Dihydotetracen auftraten, konnten durch zweckmäßig geleitete destillative Auftrennung der in der folgenden Tafel bezeichneten Fraktion behoben werden. Es läßt sich in einer Ausbeute von \sim 0.4% der Ausgangsfraktion gewinnen.

¹⁾ R. Oberkobusch, Chem. Ber. 86, 975 [1953].