

EUGEN MÜLLER und WOLFGANG RUNDEL

Untersuchungen an Diazomethanen, X¹⁾**Über die Bildung von Diazomethan aus Methylamin
und Nitrosylchlorid**

Aus dem Institut für Angewandte Chemie
und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 15. Dezember 1957)

Unter bestimmten einfachen experimentellen Bedingungen gelingt es, aus Methylamin und Nitrosylchlorid in ätherischer Lösung Diazomethan zu erhalten.

Für den Mechanismus der Reaktion wird ein Schema vorgeschlagen.

In der IX. Mitteilung hatten wir bereits darauf hingewiesen, daß auch bei der Umsetzung von Lithium-methylamid und Nitrosylchlorid mit der Bildung von freiem Methylamin und seiner Reaktion mit dem Nitrosierungsmittel zu rechnen ist. Wir haben uns daher der Untersuchung dieser Reaktion zugewandt. Der Gedanke, aus Methylamin selbst und Nitrosierungsmitteln Diazomethan herzustellen, ist nicht neu. Zuletzt haben wohl F. KLAGES und J. DASCH²⁾ diese Möglichkeit, allerdings ohne Erfolg, zu realisieren versucht. Die meisten Arbeiten über die Einwirkung nitrosierender Agenzien auf primäre aliphatische Amine dienten dem Zweck, Mechanismus und Kinetik der „Diazotierungsreaktion“ aufzuklären. So gelangt H. SCHMID³⁾ mittels seiner kinetischen Methode zu der Feststellung, daß man auch bei aliphatischen Aminen als kurzlebige Zwischenstufen mit Nitrosaminen⁴⁾ bzw. Alkyldiazoniumionen⁵⁾:



zu rechnen hätte, Zwischenstufen, die in wäßrigem Medium den bekannten Zerfall z. B. in Alkohole, Alkylhalogenide bzw. olefinische Verbindungen erleiden⁶⁾.

Für unsere beabsichtigte Synthese scheidet daher von vornherein das Arbeiten in wäßrigem Medium aus. Die Empfindlichkeit des eventuell gebildeten Diazomethans verlangt weiterhin besondere Maßnahmen. Wir ließen daher eine vorgekühlte verdünnte ätherische Lösung von Nitrosylchlorid auf eine ätherische Methylaminlösung, die das Amin in großem Überschuß enthielt, langsam bei tiefen Temperaturen einwirken. Eventuell gebildetes und die Reaktion störendes Wasser wird bei der eingehaltenen Temperatur von -80° teilweise aus dem Reaktionsgemisch ausgefroren.

¹⁾ IX. Mitteil.: E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. **90**, 2673 [1957]. Das Manuskript der vorliegenden X. Mitteilung ist zusammen mit dem der IX. Mitteilung bereits am 22. 8. 1957 fertiggestellt gewesen. Die Einsendung an die Redaktion hat sich durch ein Versehen des Institutsbüros verzögert. E. MÜLLER.

²⁾ Chem. Ber. **88**, 379 [1955]. Dort wird N_2O_3 als Nitrosierungsmittel verwendet.

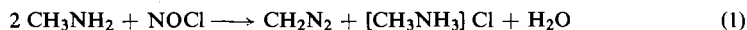
³⁾ H. SCHMID, Mh. Chem. **85**, 424 [1954]; dort weitere einschlägige Literatur; J. H. DUSENBURY und R. E. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3269 [1951].

⁴⁾ Siehe R. SCHWARZ und H. GIESE, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1108 [1934]: NH_2NO_2^- aus $\text{NH}_3 + \text{NOCl}$. ⁵⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 [1955].

⁶⁾ Vgl. auch Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. XI/2; G. Thieme-Verlag Stuttgart, erscheint 1958.

Schließlich wird bei diesen Temperaturen auch die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gebildetes Diazomethan zurückgedrängt.

Arbeitet man unter Beachtung dieser Bedingungen, so entsteht bei der Zugabe von Nitrosylchlorid zu Methylamin neben einer schwerlöslichen Salzfällung eine gelbe Ätherlösung. Mit einer ätherischen *m*-Nitrobenzoesäurelösung versetzt, erhält man daraus neben unlöslichem Methylammoniumsalz der *m*-Nitrobenzoesäure den *m*-Nitrobenzoesäure-methylester vom Schmp. 74–76° (ohne Umkristallisation). Damit ist die Bildung von Diazomethan aus Nitrosylchlorid und Methylamin sicher bewiesen. Die bei dieser Reaktion anfallenden Ammoniumsalze enthalten neben Chlor- auch viel Nitrit-Ionen, letztere offenbar durch eine Hydrolyse von Nitrosylchlorid entstanden. Berücksichtigt man diese Nebenreaktion, so läßt sich die zunächst denkbare einfachste Reaktionsgleichung:



folgendermaßen erweitern:

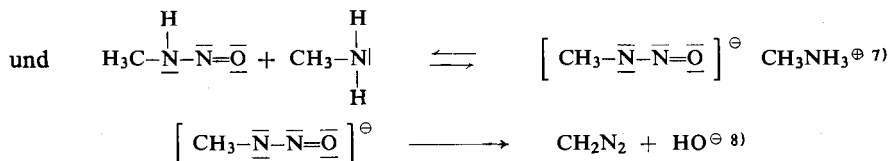
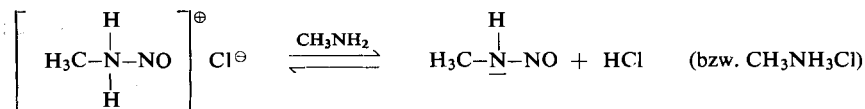


Da wir die Nitritbestimmungen noch nicht genau genug gestalten konnten (wir finden stark wechselnde Mengen Nitrit, 30–60% des eingesetzten Nitrosylchlorids), läßt sich vorläufig zwischen den beiden Gleichungen 1 und 2 noch nicht entscheiden. Je nachdem, welche Gleichung der eigentlichen Reaktion zugrunde gelegt wird, erhält man so Diazomethan in einer Ausbeute von 25 bzw. 50% d. Th., bezogen auf das eingesetzte Nitrosylchlorid. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge auch Methylchlorid (nicht ionogen gebundenes Chlor!).

Was den Mechanismus der Reaktion anbetrifft, so ist zweifelsohne der elektrophile Angriff des Nitrosylkations als primärer Schritt anzusehen:



Die weiteren Schritte sind noch nicht sicher bekannt. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Weiterreaktion sich ebenfalls wie bei unseren anderen Diazomethansynthesen über das „Diazotat“-Anion vollzieht. Die Bildung des letzteren könnte durch eine Säure-Basen-Neutralisationsreaktion zwischen Methyl-nitrosamin und Methylamin zustande kommen:



7) Über den Zerfall des Methyl-diazotat-Anions in Diazomethan siehe E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. 90, 2674 [1957]. 8) $\text{CH}_3\text{NH}_3^{\oplus} + \text{OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Zur Sicherung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wie zur Steigerung der Diazomethanausbeute sind weitere Versuche im Gange.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, für die ständige wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden, soweit sie Feuchtigkeitsausschluß erfordern, nach den üblichen Methoden unter trockenem Reinststickstoff ausgeführt.

1. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Methylamin

Zu 50 ccm äther. Methylaminlösung⁹⁾ (ca. 0.8–0.9 m = 40–45 mMol), die in einem kleinen, zuvor sorgfältig getrockneten Dreihalsrundkolben auf -80° gekühlt werden, läßt man aus einem geeigneten Tropftrichter im Laufe von 1–2 Stdn. eine auf ca. 0° vorgekühlte, unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellte Lösung von 12–15 mMol (0.8–1.0 g) Nitrosylchlorid in 50 ccm absol. Äther unter Rühren zutropfen. Bei steter schwacher Gasentwicklung scheidet sich allmählich ein halbester gelber Niederschlag (N) ab, während sich die Reaktionslösung zunehmend gelb färbt.

Nach beendeter Zugabe des Nitrosylchlorids läßt man auftauen, gießt die Ätherlösung von den festen Reaktionsprodukten ab und gibt sie zur Bestimmung der entstandenen Diazomethanmenge in überschüssige äther. *m*-Nitrobenzoesäurelösung¹⁰⁾. Dabei entsteht neben ätherunlöslichem Methylammonium-*m*-nitrobenzoat der Methylester der Säure.

Nach Ausschütteln der Reaktionsmischung mit Wasser, wenig ca. 1 n HCl und verd. Natriumcarbonatlösung erhält man den Ester durch Abdestillieren des Äthers in Form schwach gelber Kristalle vom Schmp. $74-76^{\circ}$ (ohne Umkrist., Misch. Schmp. mit authentischem Material $76-77^{\circ}$) in einer Ausbeute von 500–650 mg = 23–25% d. Th., ber. auf eingesetztes Nitrosylchlorid nach Gl. (1).

2. Nachweis weiterer Reaktionsprodukte

a) Der bei der Reaktion entstehende ätherunlösliche Niederschlag N verflüssigt sich beim Auftauen größtenteils und zersetzt sich bei Raumtemperatur allmählich unter Aufblähen.

In seiner wäbr. Lösung läßt sich Chlorid (ca. 10 mMol, entspr. rund 75% des eingesetzten Nitrosylchlorids), Methylamin sowie Nitrit nachweisen. Quantitative Nitritbestimmungen¹¹⁾ lieferten sehr schwankende Werte (auch innerhalb desselben Versuchs) zwischen 5 und 10 mMol (entspr. ca. 30–60% der eingesetzten Nitrosylchloridmenge).

b) Das durchschnittlich während der Reaktion entwickelte Gasvolumen beträgt 50–100 ccm. Das Gasgemisch gibt an Wasser wenig Chlorid und etwas Stickoxyde ab, die Hauptmenge besteht aus Stickstoff (ca. 2–4.5 mMol, entspr. rund 15–30% des Nitrosylchlorids) und möglicherweise etwas N₂O, neben Ätherdampf.

c) Der bei der Reaktion verwendete Äther gibt beim Kochen mit Natriumdraht unter Rückfluß ca. 1 mMol (rund 7.5%, bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid) an nicht ionogen gebundenem Chlor ab.

⁹⁾ Im Reaktionsgefäß dargestellt durch Einleiten von getrocknetem gasförmigem Methylamin in den auf ca. 0° gekühlten Äther; die Gehaltsbestimmung erfolgte jeweils durch Titration eines aliquoten Teiles.

¹⁰⁾ Man kann auch zuvor zur Entfernung des größten Teiles des überschüssigen Amins mit konz. wäbr. Lauge ausschütteln.

¹¹⁾ Durch Titration mit $n/10$ Permanganat bzw. als Azofarbstoff kolorimetrisch oder durch Auswiegen. Wahrscheinlich bedingt durch Zersetzungserscheinungen sind die Nitritwerte stark vom Alter der Analysenlösung bzw. der Vorgeschichte des Niederschlags N abhängig.