

EUGEN MÜLLER, WALTER HOPPE *), HANSPAUL HAGENMAIER,
HERMANN HAISS, ROBERT HUBER *), WOLFGANG RUNDEL
und HARALD SUHR

Über Diazoverbindungen, XX¹⁾

Struktur isomerer Diazotate: das Hantzschsche Methyl Diazotat

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen und dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Abt. für Röntgenstrukturforschung, München, in Verbindung mit der Abteilung für Strukturforschung am Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 1. Dezember 1962)

Verschiedene Umsetzungen am reinen *syn*-Methyl Diazotat-kalium in festem Zustand lassen eine Nitrosaminstruktur vermuten. Kernresonanzmessungen beweisen lediglich das Vorhandensein einer CH₃-Gruppe. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt das Vorliegen eines mesomeren organischen Anions mit *cis*-Konfiguration, dessen N—N—O-Bindungen annähernd gleichen, ca. 50-proz. Doppelbindungscharakter haben und das dem Kaliumkation als Ganzes gegenübersteht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Diazomethanen fanden wir, wie bereits früher mitgeteilt, eine einfache Methode zur Gewinnung reiner *syn*-Diazotate^{2,3)}. Damit wurden Versuche möglich, die zu einer endgültigen Lösung des Strukturproblems isomerer Diazotate führen könnten.

Zur Ermittlung eindeutiger Strukturformeln bieten sich neben Befunden aus chemischen Umsetzungen der Diazotate⁴⁾ besonders physikalische Methoden an, in erster Linie die IR-Spektroskopie unter Zuhilfenahme ¹⁵N-markierter Verbindungen oder die Röntgenstrukturanalyse.

Über IR-spektroskopische Untersuchungen an aromatischen Diazotaten berichten demnächst R. KÜBLER und W. LÜTTKE⁵⁾. Die Röntgenuntersuchungen wurden in München, die chemischen und NMR-Untersuchungen in Tübingen ausgeführt. Im folgenden berichten wir über Eigenschaften und Struktur des HANTZSCHSCHEN (*syn*) Methyl Diazotat-kaliums CH₃N₂OK (I).

*) Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Abt. für Röntgenstrukturforschung, München.

1) XIX. Mitteil.: E. MÜLLER, B. ZEEH, R. HEISCHKEIL, H. FRICKE und H. SUHR, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) Methyl Diazotat, XII. Mitteil.: E. MÜLLER, H. HAISS und W. RUNDEL, Chem. Ber. 93, 1541 [1960].

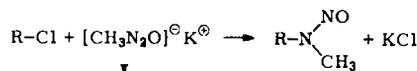
3) Aromatische Diazotate, XVIII. Mitteil.: E. MÜLLER und H. HAISS, Chem. Ber. 96, 570 [1963].

4) Vorläufige Mitteil.: E. MÜLLER, W. RUNDEL, H. HAISS und H. HAGENMAIER, Z. Naturforsch. 15b, 751 [1960].

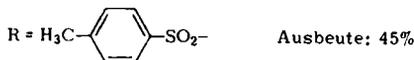
5) Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. LÜTTKE konnten wir in das Manuskript Einsicht nehmen. — Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 2 [1963] (*Ann. b. d. Korrr.*).

A. CHEMISCHES VERHALTEN

Das von der Darstellung her als Kaliumsalz vorliegende Methyl Diazotat (I) ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Umsetzungen wurden daher mit dem in absolutem Äther suspendierten Salz vorgenommen. Reaktionsfähige Verbindungen wie Acylhalogenide liefern die entsprechenden *N*-Nitrosoverbindungen in Ausbeuten bis 80%, z. T. in hoher Reinheit:



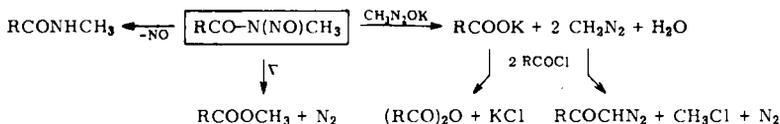
I



Ausbeute: 45%

C ₂ H ₅ OCO-	80%
<i>o</i> -Naphthoyl-	74%
<i>p</i> -Nitrobenzoyl-	60%
Benzoyl-, <i>o</i> -, <i>m</i> -Nitrobenzoyl-	10-30%

Auch 2,4-Dinitro-fluorbenzol reagiert analog zum *N*-Nitroso-*N*-methyl-2,4-dinitroanilin, das sich beim Stehenlassen unter spontaner Entnitrosierung in kristallines 2,4-Dinitro-*N*-methyl-anilin (25%) umwandelt. Wo, wie bei *o*- bzw. *m*-Nitrobenzoyl- oder Benzoylchlorid, nur noch geringe Mengen *N*-Nitroso-acylverbindungen gefunden werden, treten statt dessen die Folgeprodukte ihres Zerfalls (unter Entnitrosierung oder Diazomethanbildung) sowie deren Reaktionsprodukte mit den eingesetzten Säurechloriden, nämlich Diazoketone, *N*-Methyl-säureamide, Säureanhydride und die Kaliumsalze der Säuren auf. Die Entstehung aller dieser Produkte läßt sich in einfacher Weise durch die Instabilität der primären *N*-Nitroso-*N*-methyl-acylverbindungen unter den Versuchsbedingungen erklären:



Im Falle des Benzoylchlorids konnte der bei der Umsetzung mit I erhalten gebliebene Teil *N*-Nitroso-*N*-methyl-benzamid durch Umlagerung nach dem Vorgang von R. HUISGEN⁶⁾ und Nachweis des gebildeten Benzoesäure-methylesters identifiziert und aus der entwickelten N₂-Menge quantitativ bestimmt werden; ähnlich ließ sich mit *m*-Nitrobenzoylchlorid durch Chromatographie der öligen Anteile des Reaktionsgemisches (starke Gasentwicklung) der Methylester mit 20% Ausbeute erhalten.

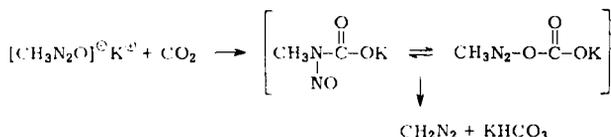
Mit einem *aliphatischen* Säureanhydrid wie (CH₃CO)₂O und I entsteht nur Diazomethan, ohne daß der Methylester oder größere Menge Nitrosoacylverbindung gebildet würden:



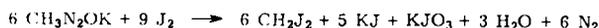
Beim Einleiten von Kohlendioxyd, selbst streng getrocknetem, in die ätherische Suspension von I wird das Diazotat praktisch quantitativ unter Freisetzung von

⁶⁾ R. HUISGEN, Liebigs Ann. Chem. 599, 161 [1956].

Diazomethan gespalten, das laufend aus dem Reaktionsgefäß mit Äther abdestilliert werden kann:



eine Reaktion, die zur Entwicklung von reinem Diazomethan nützlich sein kann. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Umsetzung von I mit überschüssigem Jod unter Bildung von CH_2J_2 in Ausbeuten von ca. 70% neben Kaliumjodid und etwas -jodat etwa nach folgender Bruttogleichung verläuft:



Im Zusammenhang mit den geschilderten Reaktionen wären analoge Umsetzungen mit einem Schwermetall-, z. B. dem Silber-methyldiazotat interessant gewesen⁷⁾. Es gelang bisher jedoch nicht, derartige Salze herzustellen, das Silbersalz z. B. zersetzt sich bei dem Versuch seiner Darstellung sofort unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von elementarem Silber.

Die geschilderten chemischen Ergebnisse stünden mit einer Formulierung des festen *syn*-Diazotats als *N*-Nitrosamin-Metallverbindung in Einklang, wie sie auch von v. PECHMANN⁸⁾ zuerst vorgeschlagen wurde.

Bei der bekannten Problematik der Formulierung von Metallsalzen mesomeriefähiger Anionen ist dieser Schluß jedoch keineswegs zwingend. Die chemischen Versuche zeigen eben nur, daß I aus einer *N*-Nitrosaminform heraus reagieren kann. Für den festen Zustand von I mit seinem relativ kleinen organischen Anion und großen anorganischen Kation wird man allerdings auf eine räumliche Beziehung des Kaliumkations auch zum N^1 in der Formel $[\text{CH}_3-\text{N}^1-\text{N}^2-\text{O}]^{\ominus}$ schließen können. Zur endgültigen Lösung dieses Problems wandten wir uns daher physikalischen Untersuchungsmethoden zu.

B. PHYSIKALISCHES VERHALTEN DES SYN-METHYLDIAZOTAT-KALIUMS

a) Das Kernresonanzspektrum

Die Aufnahme des Kernresonanzspektrums von I erfolgte in Perdeuterodimethylsulfoxyd, das als einziges von den zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln genügend I löste und das gleichzeitig keine austauschenden Wasserstoffe besitzt.

Man findet im Kernresonanzspektrum nur eine Bande bei $\tau = 6.82$, woraus man schließen muß, daß I eine unveränderte Methylgruppe enthält. Noch denkbare Strukturen etwa mit einer CH_2 -Gruppe scheiden sicher aus. Aus dem Vergleich mit weiteren Beobachtungen am THIELESCHEN Methyldiazotat, auf das in einer späteren Arbeit eingegangen wird, läßt sich ferner auf eine gewinkelte Struktur des *syn*-Diazotats (I) schließen.

b) Röntgenstrukturuntersuchungen von I

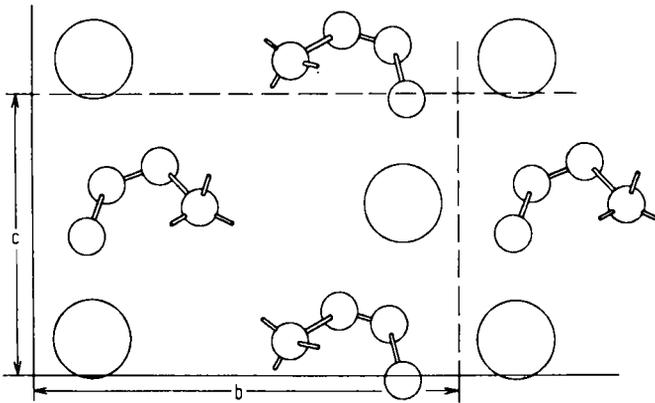
Die für eine Röntgenstrukturanalyse erforderlichen Einkristalle lassen sich durch Kristallisation von I aus flüssigem NH_3 oder aus Dimethylsulfoxyd gewinnen. Aus

⁷⁾ Zum unterschiedlichen Verhalten von Ag- und Alkalisalzen gegenüber Alkylierungsmitteln usw. s. N. KORNBLUM u. a., J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 [1955].

⁸⁾ H. v. PECHMANN und L. FROBENIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 151 [1894].

flüssigem NH_3 erhält man sehr dünne monokline Nadelchen, die sich zu einer Strukturuntersuchung nur bedingt brauchbar erwiesen. Dagegen erhält man beim langsamen Abkühlen einer bei ca. 80° gesättigten Lösung von I in Dimethylsulfoxyd über mehrere Tage, allerdings unter Verlust eines großen Teils des eingesetzten Materials, sehr brauchbare Kristalle⁹⁾.

Die monoklinen Kristalle gehören der Raumgruppe C_{2h}^6 an und enthalten in der Elementarzelle mit $a = 12.46 \text{ \AA}$, $b = 9.94 \text{ \AA}$, $c = 6.58 \text{ \AA}$ und $\beta = 81^\circ 30'$ acht Moleküle. Die Ionen $[\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}]^\ominus$ und K^\oplus stehen sich in einem Ionengitter mit Schichtstruktur gegenüber, wobei die Anordnung der Ionen innerhalb der Schichten (100) an den Typ des Kochsalzgitters erinnert (vgl. Abbild.).



Anordnung der Ionen innerhalb einer Schicht (100) des Gitters von $[\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}]\text{K}^\oplus$. Die Anionen $[\text{CH}_3-\text{N}-\text{N}-\text{O}]^\ominus$ sind um ca. 30° gegen die Schichtebene geneigt

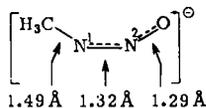
Aus der Abbildung kann man gut entnehmen, wie die großen Kaliumionen den Anionen des relativ kleinen organischen Moleküls als Ganzes gegenüberstehen. Das Ergebnis der zweidimensionalen Fourier-Analyse zeigt, daß das organische Anion eine nicht ganz ebene *cis*-Anordnung mit den Bindungslängen

$$\text{N}^1-\text{N}^2: 1.32 \text{ \AA}, \text{N}^2-\text{O}: 1.29 \text{ \AA}, \text{N}^1-\text{C}: 1.49 \text{ \AA} \text{ (mittlerer Fehler } 0.04 \text{ \AA)}$$

und den Bindungswinkeln

$$\sphericalangle \text{CN}^1\text{N}^2 \text{ } 120.5^\circ \text{ und } \sphericalangle \text{N}^1\text{N}^2\text{O} \text{ } 122^\circ \text{ (mittlerer Fehler } 2.5^\circ)$$

besitzt. Danach ergibt sich in der Projektion folgendes Molekülmodell für den organischen Teil:

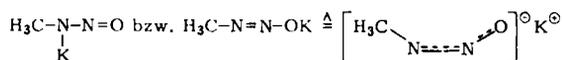


Die Abstände von Kalium- zu den nächsten O-Atomen betragen $2.6\text{--}2.7 \text{ \AA}$ bzw. $2.8\text{--}2.9 \text{ \AA}$ zu den nächstbenachbarten N^1 - und N^2 -Atomen.

⁹⁾ Im Einvernehmen mit Herrn HOPPE wird hier nur das den Chemiker in erster Linie Interessierende hervorgehoben. Die ausführliche Veröffentlichung der röntgenographischen Untersuchung erfolgt durch Herrn HOPPE und Mitarbeiter a. a. O.

Aus dem Vergleich der gefundenen Bindungsabstände zwischen den verschiedenen Atomen ergibt sich folgendes: Der Abstand C—N¹ ist annähernd normal (C—N in Azomethan = 1.47 Å). Dagegen ist der Abstand N¹—N² im Vergleich zum Azomethan (1.24 Å) zu groß und im Vergleich zum N—N-Abstand im Dimethylhydrazin (1.45 Å) zu klein. Der Abstand N²—O ist gegenüber einer Einfachbindung wie in NH₂OCH₃ (N—O = 1.37 Å) zu klein. Daraus folgt, daß die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen praktisch nur rd. 50% Doppelbindungscharakter, die „Einfachbindung“ zwischen N² und O jedoch ebenfalls annähernd 50% Doppelbindungscharakter besitzt¹⁰⁾. Das bedeutet eine weitgehende Delokalisierung der π -Elektronen zwischen N¹, N² und O. Wie man am Beispiel der dimeren Nitrosoverbindungen¹¹⁾ sieht, genügt dies aber noch zum Zustandekommen einer *cis-trans*-Isomerie.

Die hier ermittelte Struktur für das HANTZSCHSche (*syn*)-Methyldiazotat-kalium in festem Zustand entspricht damit sozusagen dem „mesomeren Mittel“ der beiden von BAMBERGER zur Erklärung der Diazotatisomerie herangezogenen Formulierungen¹²⁾ — nun aber nur für *ein* Isomeres, will man nicht — was naheliegt — dem zweiten Isomeren die ganz analoge *trans*-Form zuweisen.



Das Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung zeigt aber auch, daß die Kaliumkationen tatsächlich den Atomen N¹ und O gleicherweise gegenüberstehen. Das Modell vereinigt somit alle chemischen Befunde.

Durch dieses Ergebnis, das auch mit den von R. KÜBLER und W. LÜTTKE an ¹⁵N-markierten aromatischen Diazotaten erzielten IR-spektroskopischen Befunden⁵⁾ in Einklang steht, dürfte zusammen mit dem gesamten chemischen Verhalten auch das Problem der Struktur des festen *syn*-Methyldiazotat-kaliums geklärt sein. Dieses Diazotat zeigt eine so ausgeprägte Mesomerie im —N—N—O-Anion, wie man sie z. B. im Benzol oder, enger verwandt, im Distickstoffoxyd findet.

Weitere im Gang befindliche Röntgenuntersuchungen am THIELESchen Methyldiazotat und an aromatischen *syn*- und *anti*-Diazotaten sollen dieses Ergebnis erhärten.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für ihre Unterstützung. Die Kernresonanzmessungen wurden uns durch Bereitstellung von Mitteln durch das WIRTSCHAFTSMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG zur Anschaffung eines NMR-Gerätes (Varian HR 60) ermöglicht. Auch hierfür sagen wir unseren Dank.

¹⁰⁾ Man kann annehmen, daß die Bindungsunterschiede signifikant sind (Signifikanzniveau: ca. 3% bzw. 0.1% Wahrscheinlichkeit eines Fehlers beim doppelten bzw. dreifachen mittleren Fehler). Wir untersuchen z. Zt. die Struktur mit dreidimensionalen Methoden, um genauere Bindungslängen und -winkel zu erhalten.

¹¹⁾ Dimeres *p*-Brom-nitrosobenzol: N—N = 1.31 Å; N—O = 1.35 Å.

¹²⁾ Zum Strukturproblem isomerer Diazotate allgemein vgl. z. B. H. ZOLLINGER, Die Chemie der Azofarbstoffe, Birkhäuser, Basel 1958.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung und sämtliche Umsetzungen des Methyl Diazotats erfordern Feuchtigkeits- und CO₂-Ausschluß und wurden deshalb unter getrocknetem Reinstickstoff ausgeführt.

Kalium-methyldiazotat (I): Wird entweder in bereits beschriebener Weise²⁾ aus Methyl-nitrosamin mit Kaliumäthylat oder analog zur Arbeitsweise von A. HANTZSCH und M. LEHMANN¹³⁾ durch Spalten geeigneter *N*-Nitroso-*N*-methyl-acylverbindungen mit Kaliumäthylat gewonnen.

I durch Spaltung von N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfamid (Diactin®): Zur Lösung von 2.3 g Kalium in 11 ccm absol. Äthanol und 50 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren und Eiskühlung 4.3 g (20 mMol) Diactin, gelöst in 50 ccm absol. Äther, schnell zufließen und filtriert den ausgefallenen farblosen Niederschlag sofort¹⁴⁾ durch eine bereitgehaltene Glasfritte (G3), die zur Druckfiltration mit Stickstoff eingerichtet ist, und wäscht mit 3 mal 25 ccm absol. Äther unter gutem Durchmischen aus. Das mikrokristalline Diazotat wird entweder i. Vak. getrocknet oder erneut in Äther suspendiert und direkt weiterverarbeitet.

Achtung! beim Einschmelzen oder heftigen Verreiben des trockenen Präparats auf Glasinterplatten o. ä. ist Vorsicht geboten, da Explosionen vorkommen können.

Ausbeute nach Gewicht nahezu quantitativ (mitfallende Nebenprodukte können täuschen); nach Methylesterausbeute (2.9 g = 16 mMol) bei der Umsetzung mit *m*-Nitro-benzoesäure²⁾ 80% d. Th., bez. auf Diactin.

Reaktionen von I mit Säurechloriden

a) *Toluolsulfochlorid*: In die Suspension von 18.5 mMol 80-proz. I in 50 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren bei 0° die Lösung von 2.5 g (13.5 mMol) reinem *p*-Toluolsulfochlorid in 25 ccm Äther langsam eintropfen. Nach 2stdg. Rühren wird filtriert. Die rötlichgelbe Ätherlösung hinterläßt beim Einengen i. Vak. 1.5 g rötliches, beim Anreiben erstarrendes Öl. Nach Abpressen auf Ton 1.3 g (6 mMol = 45% d. Th., bez. auf Säurechlorid) *N-Nitroso-N-methyl-toluolsulfamid*. Nach Kristallisation aus wenig Methanol rötlichgelbe Kristalle, Schmp. und Misch.-Schmp. 58–59°.

Der ätherunlösliche Anteil löst sich unter Freisetzung geringer Mengen Diazomethan in Wasser und liefert nach Eindampfen und Behandeln mit Phosphorpentachlorid 0.95 g Toluolsulfochlorid (5 mMol = 37% d. Th.) zurück.

b) *Chlorameisensäure-äthylester*: Analog a) werden 2.5 g Diazotat (ca. 80-proz.) mit 2.1 g (19.5 mMol.) unter N₂ frisch dest. Chlorameisensäure-äthylester, gelöst in 100 ccm absol. Äther, umgesetzt. Die vom Unlöslichen abfiltrierte Ätherphase hinterläßt nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers über eine kleine Kolonne 2.0 g (15.5 mMol, 80% d. Th.) *N-Nitroso-N-methyl-urethan* als rosa gefärbtes Öl, dessen IR-Spektrum keine Verunreinigungen erkennen ließ¹⁵⁾.

c) *α-Naphthoylchlorid*: 3.0 g I mit 4.7 g (25 mMol) frischem *α*-Naphthoylchlorid, gelöst in 200 ccm absol. Äther, nach a) umgesetzt, ergab nach Einengen der filtrierten Ätherphase auf ca. 15 ccm 0.3 g (1 mMol) *α-Naphthoesäureanhydrid* (farbloses Kristallpulver, Schmp. 138 bis 142°, Lit. 145°) und nach Entfernen des restlichen Äthers *N-Nitroso-N-methyl-α-naphthoylamid*

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 897 [1902].

¹⁴⁾ Schnelles Arbeiten ist unbedingt erforderlich, da sonst Kaliumsalze von *N*-Methyl-toluolsulfamid bzw. Toluolsulfonsäure, die mit Verzögerung ausfallen, mit in das Präparat gelangen, das dann allerdings leichter filtrierbar wird.

¹⁵⁾ Selbst „reinste“ Präparate des Handels enthalten meist größere Mengen *N*-Methyl-urethan u. a.

als gelbes, in der Kälte erstarrendes Öl. Nach Abpressen auf Ton 3.7 g (18.5 mMol oder 74% d. Th.) vom Schmp. 61–63°. Durch mehrfaches Kristallisieren aus Benzol/Petroläther gelbe, beim Erhitzen verpuffende Nadeln vom Schmp. 66–67°.

$C_{12}H_{10}N_2O_2$ (214.2) Ber. N 13.08 Gef. N 13.5 Mol.-Gew. 212 (in Benzol)

d) *p*-Nitro-benzoylchlorid (3.5 g = 19 mMol) ergab analog c) mit 2.8 g 80-proz. Diazotat 0.45 g (1.4 mMol = 12% d. Th.) rohes Säureanhydrid als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 183° (Schmp. rein = Lit.-Schmp. 189°) und 2.4 g (60% d. Th.) *N*-Nitroso-*N*-methyl-Derivat, Schmp. 79.5–80.5° nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol/Petroläther (Lit.⁶⁾: 83.5°).

e) *o*- und *m*-Nitro-benzoylchlorid: 25 mMol (4.7 g) frisch dest. Säurechlorid in 200 ccm absol. Äther und 28–30 mMol Diazotat in 100 ccm absol. Äther analog a). Die filtrierten Ätherphasen liefern durch Einengen die Nitrodiazoacetophenone als gelbliche Kristalle; deren Mutterlaugen hinterlassen die *N*-Nitroso-*N*-methyl-säureamide als Öle, die sich bei der Destillation zersetzen, beim Stehenlassen an der Luft jedoch langsam in die kristallinen *N*-Methyl-säureamide übergehen.

Die in einem Fall vorgenommene Chromatographie des mit *m*-Nitro-benzoylchlorid erhaltenen Öls in Äther an neutralem Al_2O_3 führte nach heftiger Gasentwicklung in der Säule zur Elution von ca. 20% (0.9 g = 5 mMol) *m*-Nitro-benzoessäure-methylester vom Schmp. 76°.

Aus den ätherunlöslichen Anteilen wird mit siedendem Chloroform das Säureanhydrid extrahiert. Der dabei verbleibende Rückstand (hauptsächlich Kaliumchlorid) liefert nach Aufnehmen in verd. Salzsäure noch kleine Mengen der Nitrobenzoessäuren. (Die Produkte wurden jeweils durch Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren identifiziert, Ausbeuten vgl. Tab.).

Reaktionsprodukte aus I und *o*- bzw. *m*-Nitro-benzoylchlorid

	Diazoketon	<i>N</i> -Methylamid	Anhydrid	Säure
<i>o</i> -Nitro-benzoylchlorid	10% Schmp. 92° *)	33%	42%	—
<i>m</i> -Nitro-benzoylchlorid	28% Schmp. 136–140° **)	20%	38%	8%

*) Lit. 105° **) aus Benzol/Petroläther.

m-Nitro-diazoacetophenon

$C_8H_5N_3O_3$ (191.1) Ber. C 50.26 H 2.64 N 21.98 Gef. C 50.77 H 3.02 N 21.20

Die während der Reaktion entweichenden Gase wurden durch eine etwas Äther enthaltende Kühlfalle (–70°) geleitet. Im schwach gelb gefärbten Inhalt der Falle konnte anschließend gaschromatographisch Methylchlorid und als *m*-Nitro-benzoessäureester wenig Diazomethan nachgewiesen werden.

f) *Benzoylchlorid*: 22 mMol (3.1 g) frisch dest. Benzoylchlorid und 3.2 g 80-proz. Diazotat liefern analog e) aus der eingeeengten Ätherlösung 0.8 g (5.4 mMol = 24% d. Th.) Diazooacetophenon vom Schmp. 42°, Lit.: 49–50°. Das aus der Mutterlauge des Diazoketons erhaltene gelbe Öl zersetzt sich bei der Destillation. Wird es in 50 ccm Toluol 3 Stdn. auf 80° erhitzt, entweicht Stickstoff entspr. 22% d. Th. *N*-Nitroso-*N*-methyl-benzamid. Das nach Abziehen des Toluols hinterbleibende Öl läßt sich nun zu farblosem Benzoessäure-methylester (IR-spektroskop. identifiziert) destillieren.

Reaktion von I mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol: Die Suspension von 18.5 mMol ätherfeuchtem Diazotat in 100 ccm absol. Äther wird nach Zutropfen von 15 mMol (2.7 g) 2,4-Dinitro-fluorbenzol 24 Stdn. gekocht. Die vom schokoladenbraun gewordenen Nieder-

schlag abfiltrierte und konzentrierte Ätherlösung liefert bei der chromatographischen Trennung an saurem Aluminiumoxyd (Woelm) 0.4 g Dinitrofluorbenzol zurück. Auf Zusatz von Äthylacetat wird anschließend ein gelbes Öl eluiert, das beim Stehenlassen an der Luft unter Gasentwicklung allmählich zu 2.4-Dinitro-*N*-methyl-anilin erstarbt. Gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 167–172° (0.7 g = 3.5 mMol), Lit.: 175°.

Aus dem ätherunlöslichen Teil konnten lediglich 0.5 g 2.4-Dinitro-phenol (ca. 2.5 mMol = 17% d. Th.) vom Schmp. 112° (braune Nadeln aus Äthanol) isoliert werden.

I und Acetanhydrid: Zur äther. Suspension (entspr. 15 mMol Diazotat) werden unter Eiskühlung 7.5 mMol (0.7 g) frisch dest. Acetanhydrid in 25 ccm Äther langsam zugetropft. Nach 3stdg. Rühren ist das Anhydrid verbraucht und man destilliert mit Äther 9 mMol (entspr. 1.6 g *m*-Nitro-benzoessäureester) Diazomethan über (60% d. Th.). Der Ätherrückstand der Destillation enthält nur Spuren Substanz und ist wie der abdestillierte Äther gaschromatographisch frei von Methylacetat.

Zersetzung von I mit CO₂: In eine siedende äther. Suspension von *I* wird ein Strom trockenes CO₂ eingeleitet. Nach kurzer Zeit ist Gelbfärbung zu beobachten und mit dem Äther destilliert Diazomethan über, das in überschüssige ätherische *m*-Nitro-benzoessäure geleitet wird. Nach Beendigung der Diazomethanentwicklung werden 2.45 g (13.5 mMol) reiner Methylester isoliert, das sind 92% der bei direkter Reaktion des Diazotats mit *m*-Nitro-benzoessäure erhaltenen Menge (2.65 g = 14.7 mMol. an identischer Probe bestimmt).

Einwirkung von Jod auf I: Zur Suspension von 3.9 g (40 mMol) 80-proz. *I* läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur ca. 600 ccm einer 0.1 *m* Jodlösung in absol. Äther so lange zutropfen, bis keine Entfärbung mehr eintritt, filtriert vom Niederschlag ab und erhält nach Entfernen des Äthers durch Jod braun gefärbtes Methylenjodid in 72-proz. Ausbeute (6.2 g = 23 mMol); nach Entfernen des Jods mit Thiosulfat und Destillation im N₂-Strom rein (IR-Spektrum), Sdp. 181°.

Zur Züchtung der Einkristalle und für die *NMR-Untersuchungen* wurden entweder IR-spektroskopisch als rein erkannte Chargen von *I* ausgewählt oder es wurde, wie bei der Kristallisation aus flüssigem Ammoniak, eine Vorreinigung durch fraktionierte Kristallisation (die Verunreinigungen kristallisieren aus konzentrierten Lösungen mit ca. 1.5 g Diazotat in 20 ccm flüssigem Ammoniak von –35° zuerst aus) und Fällung mit gekühltem absol. Äther vorgenommen.