

EUGEN MÜLLER, PETER KÄSTNER und WOLFGANG RUNDEL

Untersuchungen an Diazomethanen, XXII *)

Zur Struktur des Isodiazomethans

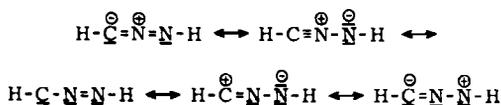
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. August 1964)

Das bisher nur aus den Reaktionen erschlossene „einfache“ Molekulargewicht des Isodiazomethans wird experimentell gesichert. Die sogenannte PASSERINI-Reaktion der Isonitrile wird auf das Isodiazomethan übertragen und so eine Beziehung zwischen beiden Stoffklassen wahrscheinlich gemacht. Der vermutliche Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

I. MOLEKULARGEWICHT

Für das Isodiazomethan, die von E. MÜLLER^{1,2)} aufgefundene tautomere Form des Diazomethans, die man durch vorsichtige Hydrolyse bei schwach saurem pH aus Alkalimetallverbindungen des Diazomethans erhält, wurde von den Entdeckern eine monomolekular mesomere Formulierung vorgeschlagen:



Die Molekülgröße wurde in der Hauptsache aus den bis dahin bekannten, stets das einfache Molekülskelett des Isodiazomethans enthaltenden Reaktionsprodukten sowie aus Analogien zu beispielsweise der Stickstoffwasserstoffsäure abgeleitet. Eine direkte Molekulargewichtsbestimmung war an der Zersetzlichkeit der Substanz gescheitert²⁾.

Auf einem Umweg konnte nun das Molekulargewicht des Isodiazomethans auch experimentell bestimmt werden³⁾, wobei sich zeigte, daß es innerhalb der durch die Methodik bedingten höheren Fehlergrenzen zumindest in Lösung^{**)} tatsächlich das der monomeren Formulierung entsprechende Molekulargewicht besitzt.

Die Bestimmung erfolgte kryoskopisch nach BECKMANN in Benzol. Da das Isodiazomethan nicht eingewogen werden kann, wurde dessen Gehalt durch KOH-katalysierte Umlagerung in Diazomethan und anschließende Wägung des daraus erhaltenen *m*-Nitro-benzoesäure-methylesters ermittelt. Zur Sicherheit wurde auch von der Lösung nach der Umlagerung die Gefrierpunktsdepression gemessen.

*) XXI. Mittel.: E. MÜLLER, B. ZEEH und R. HEISCHKEIL, Liebigs Ann. Chem. 677, 47 [1964].

***) Die damit scheinbar in Widerspruch stehende, im Vergleich zum Diazomethan viel geringere Flüchtigkeit könnte durch Assoziation beim Konzentrieren der Lösungen erklärt werden.

1) E. MÜLLER und D. LUDSTECK, Chem. Ber. 87, 1887 [1954].

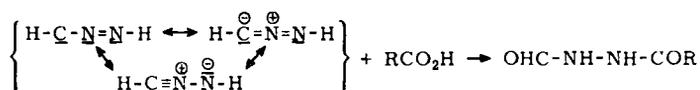
2) E. MÜLLER und W. KREUTZMANN, Liebigs Ann. Chem. 512, 264 [1934].

3) Auf Grund einer länger zurückliegenden Diskussion mit Herrn Professor Dr. R. ...

Die normalerweise dargestellten ätherischen Isodiazomethan-Lösungen werden bei Raumtemperatur bereits merklich zersetzt. Zu kryoskopischen Messungen sind sie wegen des tiefen Gefrierpunktes des Äthers nicht geeignet. Deshalb mußten hier wesentlich unbeständigere benzolische Lösungen benutzt werden. Solche Lösungen können nur wenige Stunden aufbewahrt werden. Versuche, zu IR- oder NMR-spektroskopischen Messungen eine Lösung des Isodiazomethans in CCl_4 herzustellen, scheiterten; bereits wenig oberhalb des Schmelzpunktes von Tetrachlorkohlenstoff (-25°) trat lebhaftere Zersetzung ein. Ein in Äther aufgenommenes IR-Spektrum läßt wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels nur eine Bandenschar bei $3-3.2 \mu$ erkennen, die versuchsweise der $=\text{N}-\text{H}$ - und $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung zuzuordnen sind.

II. ISODIAZOMETHAN, EIN ISONITRILANALOGON?

Praktisch die einzige bislang bekannte Reaktion des Isodiazomethans, die zu definierten Produkten führt, ist die Umsetzung mit Carbonsäuren zu *N*-Formyl-*N'*-acylhydrazinen¹⁾:

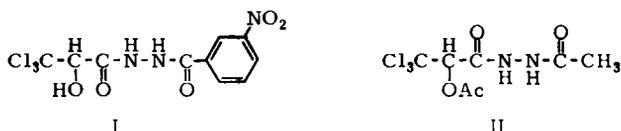


mit Wasser entsteht analog *N*-Formyl-hydrazin.

Die Mesomerie des Isodiazomethans, sowie gewisse Eigenschaften (der charakteristische Geruch, die Instabilität und die große Polymerisationsneigung) lassen an eine Analogie zu den Isonitrilen bzw. den Nitroxiden denken. Frühere Versuche, Isonitrilreaktionen auf das Isodiazomethan zu übertragen, waren erfolglos⁴⁾.

Wir konnten nun in Anlehnung an die von M. PASSERINI⁵⁾ gefundene Reaktion der Isonitrile das Isodiazomethan mit der Kombination Carbonylverbindung und Carbonsäure umsetzen:

Vereinigt man Chloral, *m*-Nitro-benzoesäure und Isodiazomethan bei Raumtemperatur, so erhält man innerhalb von zwei Tagen 39% *N*-[*m*-Nitro-benzoyl]-*N'*-[β . β . β -trichlor-lactoyl]-hydrazin (I):



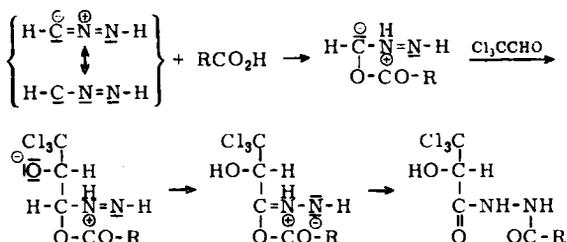
Analog liefert die vermutlich mit Spuren Essigsäure katalysierte Umsetzung mit Chloral und Acetanhydrid zusätzlich an der Hydroxylgruppe acetyliertes *N*-Acetyl-*N'*-[β . β . β -trichlor-lactoyl]-hydrazin (II); bei $1760/\text{cm}$ tritt die IR-Absorption des Ester-carbonyls auf. Die Konstitution der Reaktionsprodukte folgt aus den Bruchstücken Trichlormilchsäure, Hydrazin und *m*-Nitro-benzoesäure bzw. Essigsäure nach saurer Hydrolyse.

In Anlehnung an eine Formulierung mit primärer Anlagerung eines Protons an den Stickstoff, wie sie I. HAGEDORN⁶⁾ für Isonitrilreaktionen gebrauchte, läßt sich unsere Reaktion folgendermaßen beschreiben:

⁴⁾ D. LUDSTECK, Dissertat. Univ. Tübingen 1955.

⁵⁾ Gazz. chim. ital. **61**, 964 [1931].

⁶⁾ Vorgetragen auf der Dozententagung 1964, Freiburg; vgl. Angew. Chem. **76**, 583 [1964].



Auch die zu Anfang erwähnte Reaktion mit Carbonsäuren bzw. Wasser läßt sich zwanglos nach diesem Schema formulieren *).

Die ebenfalls aus der mesomeren Formulierung des Isodiazomethans ablesbare Bereitschaft zu 1.3-dipolaren Additionsreaktionen, wie sie zudem R. HUISGEN⁷⁾ bei den Nitrilimin, am C und endständigen N substituierten Isodiazomethanen, in großem Umfang durchführen konnte, und wie man sie auch für die isosteren Nitriloxide findet, ließen sich beim Isodiazomethan, dem unsubstituierten Nitrilimin, experimentell bisher nicht nachweisen. Umsetzungen mit zahlreichen Dipolarophilen der verschiedensten Klassen (Acrylnitril, Norbornadien, Phenylisocyanat, Phenylsenföhl, Styrol, Dicyclohexylcarbodiimid, Tetracyanäthylen) lieferten nur höhermolekulare Produkte und unerfreuliche Harze. Auch für eine denkbare Reaktionsweise des Isodiazomethans als „Carben“ haben wir bisher keine Anhaltspunkte gefunden.

Die Umsetzung mit Phenylisocyanat lieferte anfänglich Diphenylharnstoff. Dessen Bildung blieb jedoch aus, als man entsprechend der Darstellungsvorschrift¹⁾ durch Ausfrieren entwässerte Isodiazomethanlösung mit Phosphorpentoxid nachtrocknete. Das Isodiazomethan wird durch diese Behandlung nicht verändert.

Wenngleich durch die bisherigen Ergebnisse eine Beziehung zwischen dem Isodiazomethan und den Isonitrilen nicht unwahrscheinlich ist, bedarf die schwierige Frage der Struktur dieser Molekel noch weiterer Bearbeitung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Arbeiten wurden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Äther. *Diazomethan*-Lösungen wurden aus *N-Nitroso-N'-methyl-harnstoff* und 40-proz. Kalilauge hergestellt und mindestens 3 Stdn. über festem Kaliumhydroxid getrocknet. Zur Darstellung der *Isodiazomethan*-Lösung wird entsprechend l. c.¹⁾ *Diazomethan* unter guter Kühlung langsam zu einer äther. *Methylithium*-Lösung getropft. Der ausgefallene Niederschlag wird durch Zentrifugieren mit absol. Äther gewaschen, mit KH_2PO_4 -Pufferlösung hydrolysiert und die Lösung bei -80° ausgefroren. Die vollständige Trocknung wird durch Stehenlassen über wenig Phosphorpentoxid erreicht.

*¹⁾ Nach A. GAUTIER, Ann. Chimie [4] 17, 224 [1869], reagieren Isonitrile mit Carbonsäuren zu Formylaminen + Säureanhydrid.

⁷⁾ Angew. Chem. 75, 608 [1963].

I. Molekulargewichtsbestimmung

Aus 50 ccm auf -60° abgekühlter *Isodiazomethan*-Lösung wurde der Äther i. Hochvak. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage überdestilliert, wobei ca. 0.5 ccm einer gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit zurückblieben. Sie wurden in der Kälte (!) mit 50 ccm (44.09 g) absol. Benzol aufgenommen und langsam auf 10° gebracht.

20 ccm dieser benzolischen Lösung wurden durch Zufügen von festem, gepulvertem *Kaliumhydroxid* umgelagert (etwa 3 Stdn.) und das entstandene *Diazomethan* als *m*-Nitrobenzoesäure-methylester ausgewogen. Man erhielt 0.37 g Ester. Das entspricht einer Molarität von 0.10.

Mit dem anderen Teil der benzolischen Lösung wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN durchgeführt. Die Temperaturdepression betrug 0.847° ; das entspricht einer Molarität von 0.145.

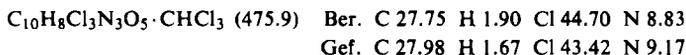
Dieser Teil wurde zur Kontrolle ebenfalls über KOH umgelagert und erneut die Gefrierpunktsdepression bestimmt. Einem Δt von 0.807° entspricht nun eine Molarität von 0.14.

Daraus ergibt sich, daß die Molekulargewichte von Diazomethan und Isodiazomethan einander entsprechen.

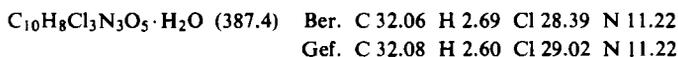
Der abweichende Wert der gravimetrischen Bestimmung läßt sich damit erklären, daß die Isodiazomethan-Lösung noch Fremdmoleküle enthält, die zwar eine Temperaturdepression hervorrufen, aber sich nicht zum Ester umsetzen lassen.

II. „Passerini-Reaktion“

N-[*m*-Nitro-benzoyl]-*N'*-[β,β,β -trichlor-lactoyl]-hydrazin (I): Je 30 mMol wasserfreies Chloral und *m*-Nitro-benzoesäure in absol. Äther vereinigt man mit 100 ccm einer 0.25 *m* Isodiazomethan-Lösung. Nach 2–3 Tagen wird stark eingeengt. Im Eisschrank kristallisieren 3.5 g I (39%). Aus Chloroform farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. $165-168^\circ$ (korr.) mit einem Mol. Kristallchloroform.

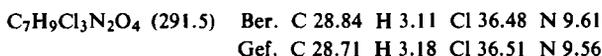


Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser wird das Chloroform gegen ein Mol. Kristallwasser ausgetauscht.



Kocht man I 45 Min. mit 4 *n* HCl, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln von *m*-Nitrobenzoesäure ab (Misch-Schmp. und IR-Spektrum). Anschließend wird mit Äther ausgeschüttelt, die wäbr. Phase alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reduziert Fehlingsche Lösung; mit Benzoylchlorid erhält man *N,N'*-Dibenzoylhydrazin vom Schmp. $237-239^\circ$. Die Ätherphase hinterläßt beim Abdunsten β,β,β -Trichlor-milchsäure vom Schmp. $115-118^\circ$ (aus Tetrachlormethan) (Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

N-Acetyl-*N'*-[β,β,β -trichlor-*O*-acetyl-lactoyl]-hydrazin (II): Wasserfreies Chloral und Acetanhydrid (je 30 mMol) werden, in absol. Äther gelöst, mit einer Isodiazomethan-Lösung (25 mMol) vereinigt. Nach 3 Wochen haben sich 2.2 g (28%) II abgeschieden. Aus Chloroform farblose Kriställchen vom Schmp. 185° (korr.).



Wie bei I findet man nach Hydrolyse Hydrazin und β,β,β -Trichlor-milchsäure. Die Trichlormilchsäure begleitende Essigsäure wurde gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten identifiziert.