

# Über Diazomethan

(vorläufige Mitteilung)

von

**Rud. Wegscheider**, k. M. k. Akad., und **Heinr. Gehringer**.

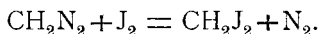
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Bei der Darstellung einiger Estersäuren durch Diazomethan machten wir die Beobachtung, daß sich immer mehr Ester gebildet hat, als der dazu benützten Diazomethanmenge entsprach.

Der Gehalt der verwendeten ätherischen Diazomethanlösung wurde nach der von v. Pechmann<sup>1</sup> angegebenen Methode mit einer ätherischen Jodlösung von bekanntem Titer ermittelt.

Wie v. Pechmann ausführt, spielt sich die Reaktion zwischen Diazomethan und Jod so ab, daß auf ein Molekül  $\text{CH}_2\text{N}_2$  zwei Atome J einwirken, unter Bildung von Methylenjodid und Stickstoff:



Der Widerspruch zwischen der obigen Beobachtung und der von v. Pechmann aufgestellten Reaktionsgleichung hat uns veranlaßt, die Natur der Diazomethanlösung genauer zu untersuchen.

Die diesbezüglichen Versuche sind bereits im Gange und wir wollen vorläufig nur einen anführen, welcher das

---

<sup>1</sup> Ber., 27, 1888.

Verhältnis zwischen den in Reaktion tretenden Mengen von Benzoesäure und Diazomethan betrifft.

Bei der Ausführung des Versuches gingen wir folgendermaßen vor:

Eine ätherische Lösung von Nitrosomethylurethan wurde mit einer entsprechenden Menge 25prozentigen methylalkoholischen Kalis destilliert. Die abdestillierte ätherische Diazomethanolösung wurde mit wasserfreiem Äther auf  $250\text{ cm}^3$  ergänzt und davon  $5\text{ cm}^3$  mit einer ätherischen Jodlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0.01044\text{ g J}$ ) titriert.

Es wurden  $9.2\text{ cm}^3$  Jodlösung verbraucht.

Unter der Annahme, daß auf ein Molekül  $\text{CH}_2\text{N}_2$  zwei Atome J kommen, berechneten wir den Gehalt der restierenden  $245\text{ cm}^3$  und fanden denselben zu  $0.778\text{ g CH}_2\text{N}_2$ .

Diese Lösung wurde mit der äquivalenten Menge Benzoesäure ( $2.30$  statt  $2.26\text{ g}$ ), ebenfalls in Äther gelöst, langsam versetzt. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, aber die Lösung zeigte nach beendeter Reaktion noch immer eine gelbe Färbung.

Hierauf wurde der Äther sofort abdestilliert, um einerseits zu sehen, ob im Destillat noch Diazomethan vorhanden ist, andererseits um den Destillationsrückstand zu untersuchen. Letzterer bildete eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche den Geruch des Benzoesäuremethylesters hatte.

Um zu sehen, ob auch noch unveränderte Benzoesäure vorliegt, wurde der Rückstand wieder in Äther gelöst und mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt.

In der wässerigen Schichte konnte durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Ausschütteln mit Äther keine Benzoesäure nachgewiesen werden. Es mußte also die gesamte Benzoesäure in Ester übergeführt worden sein, was auch durch Abdunsten der mit Ammoniak geschüttelten ätherischen Lösung bestätigt wurde, indem der Rückstand reiner Ester war und auch nahezu das erforderliche Gewicht zeigte, nämlich  $2.5\text{ g}$  statt  $2.56\text{ g}$ .

Das Destillat war gelb gefärbt. Es wurde auf  $500\text{ cm}^3$  ergänzt und davon  $10\text{ cm}^3$  wieder mit obiger Jodlösung titriert.

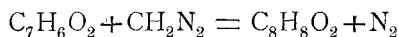
Diese  $10\text{ cm}^3$  verbrauchten noch  $5.6\text{ cm}^3$  Jodlösung, mithin enthielten die übrigen  $490\text{ cm}^3$  noch  $0.474\text{ g}$  Diazomethan.

Diese Lösung wurde abermals mit Benzoesäure, in Äther gelöst, und zwar mit der dreifachen Menge der theoretisch notwendigen ( $4\cdot2\text{ g}$  statt  $4\cdot13\text{ g}$ ) versetzt. Es trat wieder eine lebhaft Gasentwicklung ein und die Lösung wurde erst jetzt farblos.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden aus dem Rückstande durch wässriges Ammoniak  $1\cdot9\text{ g}$  Benzoesäure isoliert, welche durch den Schmelzpunkt  $120$  bis  $121^\circ$  und durch die Eisenchloridreaktion identifiziert wurden. Der Rest war in Methylester übergeführt worden und zwar wurden entsprechend den  $2\cdot3\text{ g}$  freier Säure  $2\cdot6\text{ g}$  Benzoesäuremethylester gebildet.

Aus diesem Versuche geht also folgendes hervor:

Legt man den nach v. Pechmann bestimmten Diazomethangehalt zugrunde und verwendet die nach der Gleichung



nötige Menge Benzoesäure, so wird zwar die Benzoesäure vollständig verestert, aber das vorhandene Diazomethan nicht aufgebraucht. Tatsächlich konnte die Diazomethanlösung bei dem mitgeteilten Versuche doppelt so viel Benzoesäure verestern, als nach der Titration zu erwarten wäre. Ob immer dasselbe Verhältnis gefunden werden wird, bleibt noch zu untersuchen.

Versuche zur Aufklärung dieser merkwürdigen Erscheinung behalten wir uns vor. Ehe diese abgeschlossen sind, wollen wir uns nicht darüber äußern, ob die v. Pechmann'sche Reaktionsgleichung unrichtig ist oder ob die in üblicher Weise bereitete Diazomethanlösung neben Diazomethan noch andere kräftig alkylierend wirkende Körper enthält.

Für eine zur Ausführung dieser Untersuchungen gewährte Subvention sagen wir der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien ergebenen Dank.