

Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazoessigester

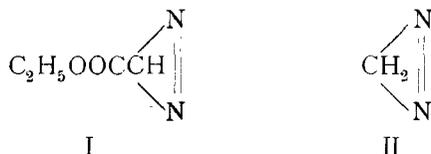
von

Ernst Zerner.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)¹

Der Entdecker des Diazoessigesters, Th. Curtius, hat diesem interessanten Körper eine ringförmige Struktur (I) zugeschrieben und als ein Jahrzehnt später v. Pechmann² die so überaus reaktionsfähige Muttersubstanz des Diazoessigesters, das Diazomethan, auffand, zögerte er nicht, ihm die analoge Konstitution (II) zu erteilen:



Beide Formeln sind durch lange Zeit in Geltung geblieben und erst vor kurzem hat zunächst Angeli³ in einer wenig

¹ Während des Niederschreibens dieser Mitteilung erschien in der Nummer der Chemical News vom 23. Mai eine ganz kurze Notiz über eine am 1. Mai der Chemical Society vorgelegte Arbeit von Forster und Cardwell. Diese bisher nicht erschienene Arbeit behandelt die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl und Phenylmagnesiumbromid auf Diazocampher und Diazodesoxybenzoin und die Verfasser kommen auch zu dem Schluß, daß die von Thiele vorgeschlagene offene Formel für die aliphatischen Diazoverbindungen wahrscheinlicher ist.

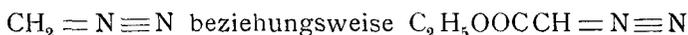
² B. 27, 1888 (1894).

³ R. A. L. 20, I, 626 (1911).

beachteten und im Zentralblatt gar nicht referierten Bemerkung und bald darauf, unabhängig von ihm, Thiele¹ in einer ausführlichen Publikation darauf hingewiesen, daß man dem Diazomethan, beziehungsweise Diazoessigester mit mehr Recht statt der ringförmigen Diazo-, eine offene Diazoniumformel zuweisen sollte:

V III

V III



In der letzten Zeit hat man sich im allgemeinen dieser neuen Anschauung akkommodiert,² gegen die irgendwelche experimentelle chemische Bedenken auch kaum vorgebracht werden konnten. Hingegen sind aus physikalischen Gründen Hantzsch und Lifschitz³ wiederum zu der alten Formel zurückgekehrt, da sie bei der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Diazoessigesters zu einer Kurve gelangten, die wohl den Azokörpern, aber keineswegs den Diazoniumverbindungen entsprach.

In der oben erwähnten Mitteilung weist J. Thiele auch darauf hin, daß nicht nur dem Diazomethan und Diazoessigester, sondern auch der diesen beiden Verbindungen sehr nahe stehenden Stickstoffwasserstoffsäure die Diazoniumformel zugehöre und daß auch gewisse Reaktionen des Stickoxyduls mit ihr recht gut in Einklang ständen, so daß man diesem sehr wohl die Formel $\text{O}=\text{N} \equiv \text{N}$ erteilen könnte.

Dimroth⁴ hat in einer Reihe glänzender Arbeiten die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Azide studiert und ist dabei zu Diazoamidverbindungen gelangt, die ja früher, soweit sie nicht rein aromatischer Natur waren, nicht zugänglich waren.

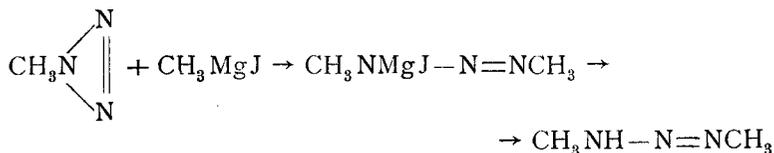
¹ B. 44, 2522 (1911); B. 44, 3336 (1911).

² z. B. Darapsky und Prabhakar, B. 45, 1657 (1912); B. 45, 2619 (1912). Staudinger und Kupfer, B. 45, 502 (1912).

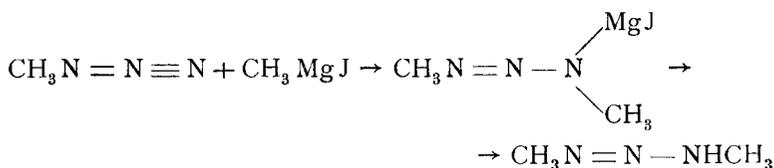
³ B. 45, 3022 (1912).

⁴ B. 36, 909 (1903); B. 38, 670 (1905); B. 39, 3905 (1906).

Er formuliert die Reaktion, etwa zwischen Methylazid und Methylmagnesiumjodid, folgendermaßen:¹



während nach Thiele² die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



Wie man leicht sieht, gelangt man nach beiden Formulierungen zu gleichen Endprodukten auch dann, wenn das Alkyl des Azids von dem der Organomagnesiumverbindung verschieden ist, da die Verbindungen $\text{RNHN} = \text{NR}_1$ und $\text{RN} = \text{NNHR}_1$ identisch sind; denn Dimroth³ konnte zeigen, daß aus Phenylazid und Naphtylmagnesiumbromid die gleiche Verbindung entsteht wie aus Naphtylazid und Phenylmagnesiumbromid.

Ich habe zunächst untersuchen wollen, ob das Stickoxydul, was übrigens von vornherein bei dessen bekannter Reaktionsträgheit nicht anzunehmen war, strukturell in irgendwelchem Zusammenhange mit dem Diazomethan und den anderen in Frage stehenden Körpern steht. Würde dasselbe etwa mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion treten, so könnte man zu einem sehr wertvollen und interessanten Ergebnis gelangen. Es sollte sich primär entsprechend der ersteren Formulierung



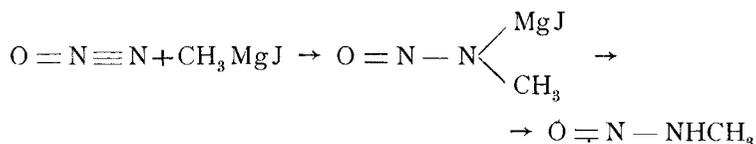
¹ B. 39, 3906 (1906).

² B. 44, 2525 (1911).

³ Dimroth, Eble und Gruhl, B. 40, 2395 (1907). An dieser Stelle finden sich auch noch andere Beispiele.

also ein Körper bilden, der in nahem chemischen Zusammenhang mit dem von Hantzsch und Lehmann¹ bei der Einwirkung von höchst konzentrierter wässriger Kalilauge in der Kälte auf Nitrosomethylurethan erhaltenen Kaliummethylazotat $\text{CH}_3\text{N} = \text{NOK} + \text{H}_2\text{O}$ stünde. Gleich wie dieses müßte auch das obige Magnesiumadditionsprodukt, vorsichtig mit Wasser zersetzt, Diazomethan liefern, was eine sehr bequeme und einfache Darstellung dieses interessanten und wichtigen Körpers und vielleicht auch seiner Homologen ermöglicht hätte.

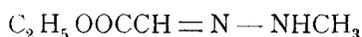
Auch nach der Thiele'schen Formulierung hätte man zu Diazomethan gelangen sollen, da sich intermediär



ein kaum beständiges Nitrosamin eines primären Amins gebildet hätte, das wohl im Augenblick seiner Entstehung Wasser abgespalten und Diazomethan geliefert hätte.

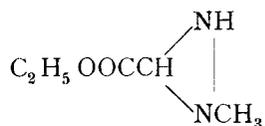
Wie vorauszusehen war, hat sich jedoch diese Möglichkeit nicht erfüllt. Das Stickoxydul reagiert mit der ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl nicht, weder wenn man längere Zeit eine mit Stickoxydul gesättigte Grignardlösung stehen läßt, noch wenn man erwärmt. Es kann also mit dem Diazomethan und Diazoessigester nichts zu tun haben.

Hingegen reagieren die beiden letzteren Körper außerordentlich lebhaft mit Organomagnesiumverbindungen. Aus Diazoessigester und Magnesiumjodmethyl erhielt ich einen Körper, der seiner analytischen Zusammensetzung und seinen Spaltungsprodukten nach, entweder das Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters:

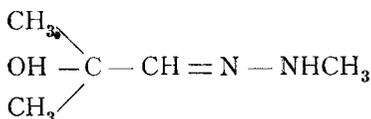


¹ B. 32, 897 (1902). Zu dem gleichen Endprodukt (Diazomethan) müßte ein dem Thiele'schen Methylisozotat (Ann. 376, 253 [1910]) analog zusammengesetztes Magnesiumadditionsprodukt führen.

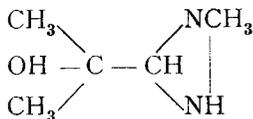
oder den N-Methylhydraziessigsäureäthylester¹



darstellt. Denn er gibt die Molisch'sche Thymol-, die von Baur,² und die Tollens'sche Naphtoresorcinreaktion, welche von Mandel und Neuberg³ auch für Glyoxylsäure als gültig gefunden wurde, zeigt bei der Analyse den dieser Formel entsprechenden Gehalt an Äthoxyl und Methyl am Stickstoff und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glyoxylsäureäthylester und Methylhydrazinsulfat. Die Doppelbindung am Stickstoff muß also weit reaktionsfähiger gegenüber dem Magnesiumhalogenalkyl sein als die Karbäthoxylgruppe; denn nur dadurch kann der gewiß seltene, eigentlich ganz vereinzelt Fall der Isolierung eines Reaktionsproduktes, in dem die Karbäthoxylgruppe unangegriffen bleibt, zustande kommen. Als Nebenprodukt entsteht ein Öl, das bei der Spaltung mit Säuren gleichfalls Methylhydrazin liefert, während das zweite Reaktionsprodukt nicht sichergestellt werden konnte. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß es das entsprechende Derivat des Oxyisobutyraldehyds, also entweder dessen Methylhydrazon (I) oder das N-Methyl dimethoxy-methylhydrazimethylen (II) darstellt.



I



II

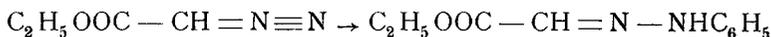
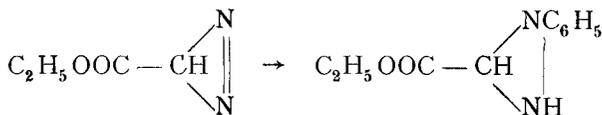
Um zwischen den beiden Formulierungen zu entscheiden, untersuchte ich die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diazoessigester, weil ich hoffte, hierbei entweder auf das

¹ Nomenklatur nach Curtius J. pr. [2], 44, 96 (1891).

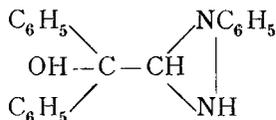
² B. 46, 856 (1913).

³ Biochem. Zeitsch. 13, 148 (1910).

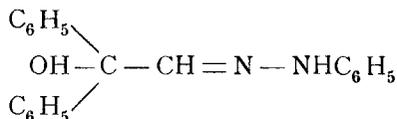
bereits dargestellte Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters¹ oder auf ein Isomeres desselben zu stoßen.



Tatsächlich erhielt ich bei dieser Reaktion einen Körper vom Schmelzpunkt 132°, der jedoch nicht das gesuchte Produkt, sondern das analoge Derivat des Diphenyloxyacetaldehyds darstellt:



beziehungsweise



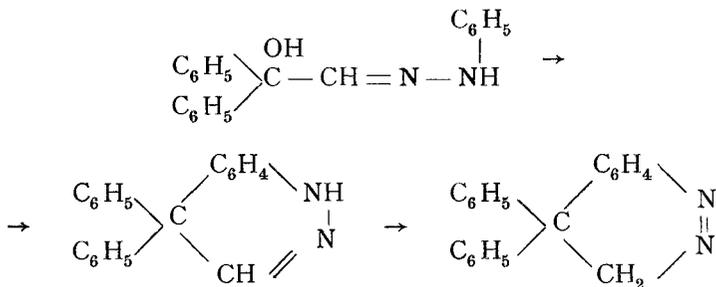
Das Hauptprodukt der Reaktion bildete ein carbylaminartig reagierendes Öl, aus dem sich ein krystallisierendes Produkt außer dem bereits erwähnten nicht gewinnen ließ. Es konnte auf diesem Wege also die Frage nach der Natur des Produktes aus einer Organomagnesiumverbindung und Diazoessigester, die auch auf die Struktur des Diazoessigesters selbst Licht geworfen hätte, nicht gelöst werden.

Die Spaltung des oben erwähnten Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazons mit verdünnter Schwefelsäure, durch welche ich zum Diphenyloxyacetaldehyd gelangen wollte, verläuft nicht in dieser Richtung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure resultiert nämlich ein roter Körper, der eigentliche basische Eigenschaften nicht zeigt und dem Ergebnis der Analyse entsprechend 1 Mol Wasser weniger enthält als das

¹ Steyrer und Seng, M. 17, 630 (1896); v. Pechmann, B. 29, 2163 (1896).

Ausgangsmaterial. Am wahrscheinlichsten ist, daß unter Wasserabspaltung Ringschluß eingetreten ist, der je nach der Konstitution des Produktes aus Diazoessigester und Phenylmagnesiumbromid zu verschiedenen Produkten führen kann.

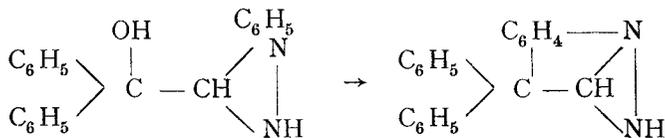
I.



Man würde nach Gleichung I zu einem dem Cinnolin,¹ respektive Dihydrocinnolin nahestehenden Produkt gelangen. Allerdings ist das Cinnolin stark und das am Stickstoff hydrierte Dihydrocinnolin noch etwas basisch und beide farblos. Aber durch die Einführung der beiden Phenylgruppen könnte gewiß die Basizität herabgesetzt, ebenso wie die Farbe vertieft werden. Daß letzteres gewiß möglich ist, beweist die schwefelgelbe Farbe des allerdings noch ausgeprägten basischen Charakter zeigenden Phenylcinnolins.²

Nach der ringförmigen Formulierung des Ausgangsmaterials:

II.



würde man zu einem bicyclischen System gelangen, das einerseits ein Dihydrindol repräsentieren würde.

¹ Busch und Rast, B. 30, 524 (1897).

² Stoermer und Fincke, B. 42, 3124 (1909).

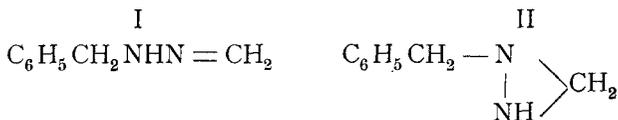
Dieser unter Wasserabspaltung entstandene Körper gibt schon in den geringsten Spuren mit konzentrierten Mineral-säuren eine viel tiefer rote Farbe als er selbst besitzt. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure, so sieht man zunächst dieselbe Erscheinung. Dunstet man diese Lösung im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure ein, so resultiert ein absolut farbloser Körper, dessen Analyse zeigt, daß er 1 Mol HCl aufgenommen hat. Ob derselbe ein Chlorhydrat ist oder einfach Salzsäure additionell angelagert hat, läßt sich nicht sicher entscheiden. Denn einerseits ist er in Wasser außerordentlich schwer, dagegen in Benzol leicht löslich, was gewiß gegen ein Chlorhydrat spricht, andererseits gibt die kochende wässrige Lösung doch noch mit kochender Silbernitratlösung eine deutliche Trübung von ausgeschiedenem Chlorsilber, was übrigens auch auf starke Labilität und nicht gerade auf den ionisierten Zustand des Chlors zurückgeführt werden kann.

Wahrscheinlicher ist wohl, daß der rote Körper nach Formulierung I entstanden ist, da in dem nach II. gebildeten Körper eine doppelte Bindung nicht vorkommt und eine chromophore Gruppierung fehlt. Wahrscheinlich ist daher auch, daß der Ausgangskörper ein Hydrazon und nicht eine Hydraziverbindung ist, so daß dementsprechend auch dem Diazoessigester die offene Diazoniumformel zugehören würde. Ich will mich jedoch so lange nicht definitiv äußern, als nicht mehr experimentelles Material geliefert ist. Ich habe mit Herrn G. Wechsberg das nähere Studium dieses Körpers aufgenommen und hoffe bald darüber berichten zu können.

Noch ein Moment spricht für die Hydrazonformel der Produkte aus Diazoessigester und Organomagnesiumverbindungen, daß nämlich andernfalls die Reaktion bei Diazoessigester einerseits und bei den Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure andererseits wesentlich verschieden verlaufen müßte, während doch die nahe Verwandtschaft beider Körper unbestreitbar ist.

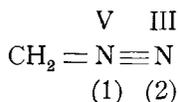
Andererseits muß ich auch darauf hinweisen, daß ich bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan zu einem Körper gelangt bin, der entweder das noch unbe-

kannte Benzylhydrazon des Formaldehyds (I) oder das Benzylhydrazimethylen (II) repräsentieren muß.



Ich habe versucht, diesen Körper auch aus Benzylhydrazin und Formaldehyd aufzubauen, bin dabei jedoch zu einem wesentlich anderen Produkt gelangt. Während der aus Diazomethan hergestellte Körper völlig beständig ist, auch längeres Aufbewahren verträgt und gute analytische Werte liefert, ist letzterer ähnlich dem von Curtius¹ hergestellten Benzylhydrazon des Benzaldehyds überaus zersetzlich und gibt, unmittelbar nach der Darstellung analysiert, bereits viel zu niedrige Stickstoffwerte.

Es ist also leider nicht gelungen, mit aller Sicherheit zwischen der offenen und der ringförmigen Struktur der Einwirkungsprodukte von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester und damit der Struktur dieser Körper selbst zu entscheiden, wenn auch die offene Formel sehr wahrscheinlich gemacht worden ist. Doch möchte ich immerhin darauf hinweisen, daß die von Thiele vorgeschlagene Formel

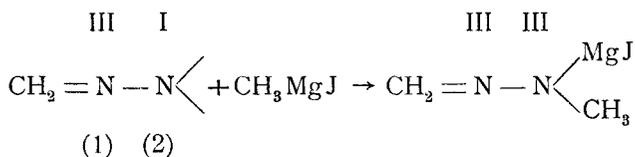


manches Unwahrscheinliche hat. Der in ihr angenommene fünfwertige Stickstoff in einer nicht ionisierbaren Verbindung hat Thiele selbst Bedenken gemacht, welche sein Hinweis auf die Nitroverbindungen, in denen fünfwertiger Stickstoff allerdings allgemein angenommen wird, mir nicht ganz zu zerstreuen scheint.

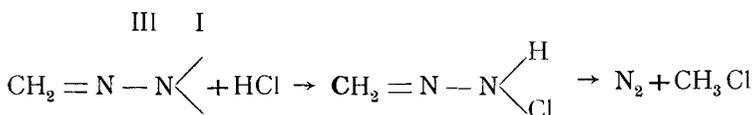
Auch die Addition des Magnesiumhalogenalkyls an den dreiwertigen Stickstoff (2) läßt sich nur so erklären, daß gleichzeitig die Wertigkeit des anderen Stickstoffes (1) auf 3 herab-

¹ J. pr. [2] 62, 96 (1900).

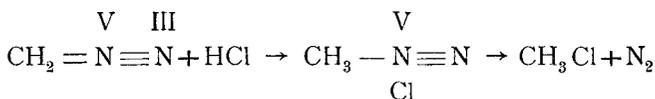
sinkt. Viel einfacher und wenn das auch paradox klingen mag, unseren heutigen Strukturanschauungen mehr entsprechend erschiene es mir, den Stickstoff (2) als einwertig anzunehmen, ähnlich wie man in den Carbylaminen den einen Kohlenstoff heute allgemein als zweiwertig ansieht. Damit wäre auch die Addition der Organomagnesiumverbindung glatt erklärt.



Die Einwirkung von Salzsäure würde dann nach folgendem Schema verlaufen:



Thiele formuliert die Reaktion nach der Gleichung:



nimmt also ein vollkommen den aromatischen Diazoniumverbindungen entsprechendes Zwischenprodukt aus. Gerade die absolute Unbeständigkeit des aliphatischen Produktes weist darauf hin, daß es anders konstituiert ist, als die korrespondierende aromatische Verbindung und dieser Anforderung würde die erste Formulierung entsprechen.

So wie es Curtius gelungen ist, aus Diazoessigester, beziehungsweise dessen Reduktionsprodukten, zum ersten Male das Hydrazin herzustellen, scheint die Möglichkeit gegeben, die Einwirkungsprodukte von Magnesiumhalogenalkylen auf Diazoessigester zur Darstellung der monoalkylsubstituierten Hydrazine zu verwerten, was in manchen Fällen gewiß von Interesse sein wird, da diese Körper oft nur sehr schwierig zugänglich oder — all das betrifft natürlich nur die Derivate

der Fettreihe — noch nicht erhalten sind. Aus Äthylmagnesiumjodid und Diazoessigester, wobei übrigens ein krystallisiertes Produkt noch nicht gefaßt werden konnte, erhielt ich tatsächlich durch Spaltung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure Äthylhydrazinsulfat.

Experimenteller Teil.

Stickoxydul und Magnesiumjodmethyl. In zwei Versuchen wurde in eine aus 1 g Magnesium und Jodmethyl bereitete Lösung 2 bis 3 l trockenes Stickoxydulgas eingeleitet. Es wurde zunächst mit Eis gekühlt, wobei sehr viel Lustgas vom Äther absorbiert wurde. In dem einen Fall wurde dann nach $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und das Stickoxydul wieder ausgetrieben, im anderen das Eis schmelzen und die Flüssigkeit etwa 5 Stunden in diesem Zustand stehen gelassen. Irgendwelche Veränderung war in keinem Falle zu bemerken. Bei der Zersetzung durch Zutropfen von Eiswasser konnten nur die normalen Erscheinungen beobachtet werden, wie bei der Zersetzung eines Magnesiumhalogenalkyls. Die abgedunstete ätherische Lösung hinterließ keinerlei Rückstand. Es ist also in keinem Fall Reaktion eingetreten.

Diazoessigester und Magnesiumjodmethyl. In eine aus 5 g Magnesium und 35 g Methyljodid in üblicher Weise bereitete Lösung von Magnesiumjodmethyl werden 10 g mit dem doppelten Volum trockenen Äthers verdünnter Diazoessigester unter Eiskühlung zutropfen gelassen. Es tritt sehr heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit gerät, wenn man nicht sehr langsam zufließen läßt, trotz der energischen Kühlung ins Sieden. Als bald hat sich das Reaktionsprodukt tief braun gefärbt, ohne daß sich eine wesentliche Menge Niederschlag ausscheidet. Nachdem aller Diazoessigester zugegeben ist, wird noch kurze Zeit stehen gelassen und dann in eine eisgekühlte Lösung von 50 g Chlorammonium, die mit etwa 10cm^3 22prozentigem Ammoniak¹ versetzt wird, unter heftigem Rühren

¹ Um die sauer reagierende Chlorammonlösung zu neutralisieren. Siehe Dimroth, B. 38, 671 (1905).

eingegossen. Der Äther wird abgehoben und die wässrige Lösung im Apparat nach Schacherl erschöpfend mit Äther extrahiert. Die vereinigten mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösungen hinterlassen reichlich Krystalle, die in ein Öl eingebettet sind. Der Ätherrückstand riecht deutlich mäuseartig, ähnlich wie Acetamid. Man destilliere bei nicht zu hoher Temperatur, da die Substanz mit Ätherdämpfen etwas flüchtig ist (Geruch). Durch Verreiben mit kaltem Alkohol oder Äther lassen sich die Krystalle größtenteils von dem anhaftenden Öl befreien. Ausbeuten an demselben 3 bis 4 g, also zirka 30% der Theorie.

Dieser Körper, der bei langsamem Abdunsten seiner alkoholischen Lösung in zentimeterlangen Nadeln erhalten wird, ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroläther nicht löslich. Auch in Wasser löst er sich recht beträchtlich und kann sehr gut aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Aus Benzol umkrystallisiert, ist er nahezu farblos und zeigt den Schmelzpunkt 91 bis 92°. Er gibt die Molisch'sche Thymolreaktion, Rotfärbung mit konzentrierter H_2SO_4 und 15 prozentiger alkoholischer Thymollösung und die Naphtoresorcinreaktion von Tollens. Er reduziert kräftig ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung und rötet fuchsin-schwefelige Säure beim Kochen. Metallverbindungen scheint der Körper nicht zu liefern, denn die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischem Silbernitrat keinen Niederschlag. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Erwärmung tritt keine Veränderung ein, erst bei Anwesenheit von sehr wenig Kalilauge erfolgt momentan Reduktion.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz lieferte folgende Resultate:

- I. 5·89 mg Substanz gaben nach Pregl 9·94 mg Kohlensäure und 3·66 mg Wasser.
- II. 5·62 mg Substanz gaben nach Pregl 9·55 mg Kohlensäure und 3·56 mg Wasser.
- III. 4·605 mg Substanz gaben nach Pregl 10·862 cm^3 Stickstoff (20°, 743 mm).
- IV. 4·96 mg Substanz gaben nach Pregl 10·925 cm^3 Stickstoff (21°, 754 mm).
- V. 6·22 mg Substanz gaben nach Pregl 11·166 cm^3 Stickstoff (20·5°, 755 mm).
- VI. 4·30 mg Substanz gaben nach Pregl 10·7987 cm^3 Stickstoff (21°, 759 mm).

VII. 6·705 *mg* Substanz gaben nach Zeisel (in der Anordnung von Pregl)
12·02 *mg* Jodsilber.

VIII. 0·2131 *g* Substanz gaben nach Herzig und Meyer 0·3844 *g* Jodsilber.¹

In 100 Teilen:

	G e f u n d e n							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	46·03	46·34	—	—	—	—	—	—
H	6·95	7·09	—	—	—	—	—	—
N	—	—	21·32	21·48	21·63	21·54	—	—
OC ₂ H ₅	—	—	—	—	—	—	34·43	—
CH ₃ (am Stickstoff)..	—	—	—	—	—	—	—	11·54
	Berechnet für							
	<u>C₅H₁₀O₂N₂</u>							
C			46·16				
H			7·69				
N			21·54				
OC ₂ H ₅			34·61				
CH ₃ (am Stickstoff)..			11·54				

Dieses krystallisierte Produkt der Reaktion entspricht also, wie die analytischen Resultate beweisen, in seiner Zusammensetzung dem Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters oder dem N-Methylhydrazisigsäureäthylester. Um die Ausbeute an diesem Körper, in welchem die Karbäthoxylgruppe des Diazoessigesters unangegriffen bleibt und welches zweifelsohne das erste Einwirkungsprodukt der Reaktion bildet, zu erhöhen, habe ich versucht, genau 1 Mol Magnesiumjodmethyl auf 1 Mol Diazoessigester in Reaktion zu bringen, einmal auch in der Weise, daß ich die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindung in die Diazoessigesterlösung unter heftigem Schütteln einfließen ließ. Das Reaktionsbild war das gleiche, wie oben beschrieben, und die Ausbeute keine bessere. Es blieb vielmehr etwas Diazoessigester unangegriffen, wie an dem Geruch leicht zu erkennen war.

Um die Konstitution dieses Körpers einwandfrei nachzuweisen, wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

¹ Das Jodsilber, das aus dem Äthoxyl stammte, ging bei dieser Bestimmung verloren.

Zu bemerken ist, daß er wesentlich beständiger ist, als die Hydraziessigsäure, da er beim Umkrystallisieren aus Wasser absolut unverändert bleibt, während Curtius¹ von der Hydraziessigsäure sagt, daß sie nur in kalter, schwach alkalischer Lösung beständig sein dürfte, und die daher in freiem Zustand nicht gefaßt werden konnte. Auch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte wirkt nur sehr langsam ein, hingegen läßt er sich durch wenige Minuten langes Kochen mit diesem Reagens glatt in Glyoxylsäureäthylester und Methylhydrazinsulfat spalten.

Zum Nachweise des ersteren wurde der Körper mit wenig zweinormaler Schwefelsäure gekocht, erkalten lassen und da sich etwas Öl ausgeschieden hatte, das wohl ein Zersetzungsprodukt des Glyoxylsäureesters darstellte, die Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert. Dann wurde mit Natriumacetat und Benzaldehyd versetzt, gelinde erwärmt und geschüttelt, um das Methylhydrazin größtenteils zur Abscheidung zu bringen. Nach längerem Stehen wurde zur Entfernung des Benzylidenmethylhydrazins und des überschüssigen Benzaldehyds abermals ausgeäthert und die übrigbleibende wässrige Lösung mit Natriumacetat und Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt und einige Zeit am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters in hübschen gelblichen Nadeln ausgeschieden, die, einmal aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 129 bis 130° schmolzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid oder Kaliumbichromat violett-rot wird.²

5·245 mg bei 70° getrockneter Substanz gaben nach Pregl 0·691 cm³ Stickstoff (21°, 749 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂
N	15·07	14·60

¹ Curtius und Jay, B. 22, 777 (1894). Diese größere Beständigkeit ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Carboxylgruppe esterifiziert ist.

² v. Pechmann, B. 29, 2163 (1896) gibt als Schmelzpunkt an 130 bis 131°, Steyrer und Seng, M. 17, 630 (1896) geben an 127° (korr.). Irrtümlicherweise ist letztere Angabe in Beilstein IV, 700 mit 137° referiert.

Zum Nachweis des Methylhydrazins wurde der Körper mit etwas mehr als der berechneten Menge Normal Schwefelsäure zirka 5 Minuten gekocht. Dann wurde erkalten gelassen, ausgeäthert und die wässrige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Anrühren des Rückstandes mit kaltem Alkohol erhielt man reichlich Krystalle, die abgesaugt und in wenig Wasser aufgenommen wurden. Die abgedunstete Lösung hinterließ prächtige Nadeln, leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, vom Schmelzpunkt 142° . Die wässrige Lösung gibt beim Kochen mit Formaldehyd Gelb-, beim Versetzen mit Kaliumnitrit und Eisenchlorid Violettfärbung.¹

Acetylierung. 0.5 g des Körpers aus Diazoessigester und Magnesiumjodmethyl werden 5 Minuten mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten fällt nichts aus, auch nicht beim Eingießen in viel Wasser. Daher wird die Lösung auf dem Wasserbad stark eingeeengt und schließlich im Vakuum über Kali und Schwefelsäure abdunsten gelassen. Es hinterbleiben nach dem Aufstreichen des Rückstandes auf Ton schneeweiße Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroläther etwas schwerer löslich sind. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert zeigen sie den Schmelzpunkt 67 bis 69° . Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 6.24 mg Substanz gaben nach Pregl 0.882 cm^3 Stickstoff (19° , 740.5 mm).

II. 2.69 mg Substanz gaben nach Zeisel (Anordnung von Pregl) (3.69 mg Jodsilber).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$
N	16.10	—	16.28
OC_2H_5	—	26.35	26.17

Das bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Diazoessigester neben dem eben beschriebenen Methylhydrazon

¹ Thiele B. 42, 2580 (1909).

des Glyoxylsäureäthylesters entstandene Öl ließ sich nicht reinigen. Es wurde daher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, die Lösung ausgeäthert und die wässrige Flüssigkeit auf dem Wasserbad abgedampft. Sie hinterließ Methylhydrazinsulfat, das in der oben beschriebenen Weise mit Sicherheit identifiziert wurde. Der Ätherrückstand, der den Dimethyloxyacetaldehyd (Oxyisobutyraldehyd) hätte enthalten sollen, reduzierte zwar ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, rötete fuchsin-schwefelige Säure, gab jedoch weder eine Bisulfitverbindung, noch ein krystallisiertes Phenylhydrazon oder Semicarbazon. Ich versuchte ihn daher qualitativ nach Franke¹ nachzuweisen, indem ich das Oxim darstellen, dieses durch Kochen mit Acetanhydrid zunächst anhydrieren und das resultierende Nitril durch Soda in Blausäure und Aceton zerlegen wollte, welche letztere sich leicht hätten nachweisen lassen müssen. Indessen konnte ich keinen von beiden Körpern nachweisen und ich glaube annehmen zu dürfen, daß der gewiß sehr empfindliche Aldehyd durch das Kochen mit Schwefelsäure verändert worden ist.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diazoessigester. 4 g Magnesium wurden mit 28 g Brombenzol und etwas Jod in Gegenwart von Äther in Reaktion gebracht und zur eisgekühlten Lösung 10 g mit Äther verdünnter Diazoessigester zufließen gelassen. Es tritt sehr heftige Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich tiefbraun und es scheidet sich etwas gleichfarbiger Niederschlag aus. Die Reaktion läßt man etwa 10 Minuten andauern. Dann gießt man unter Rühren in eine mit Eis gekühlte Lösung von 50 g Chlorammon, die mit etwas Ammoniak versetzt ist. Die rotbraune ätherische Schicht wird abgehoben und die wässrige Lösung im Apparat nach Schacherl mit Äther extrahiert. Das Ausäthern mit der Hand ist unangenehm, weil sich an den Trennungsflächen beider Schichten große Mengen von Schmierien bilden. Die vereinigten ätherischen Lösungen, die mit Chlorcalcium getrocknet werden, hinterlassen einen sirupösen, stark

¹ M. 21, 215 (1900).

carbylaminartig riechenden Rückstand, in dem nach einigem Stehen wenig Krystalle ausgeschieden sind. Durch Lösen in Benzol, Fällern mit Petroläther und längeres Stehenlassen bei 0° erhielt ich neben einer schmierigen Ausscheidung eine reichliche Menge von Krystallen (Spieße), die mechanisch von der Schmiere leicht abgetrennt werden konnten. Zur Reinigung wurden sie in Alkohol gelöst, filtriert und vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser wieder gefällt. Die Substanz schied sich da in prachtvollen rechteckigen Platten oder auch in platten Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 132°. Mit konzentrierter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure gibt der Körper schon in Spuren eine leuchtend rote Lösung, selbst bei längerem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure färbt er sich partienweise oberflächlich rot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid oder Kaliumbichromat violettrot. In den üblichen organischen Solventien, ausgenommen Petroläther, ist er leicht, in Wasser unlöslich.

Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr schlecht. Ich erhielt nach dieser Arbeitsmethode aus 10 g Diazoessigester zirka 2 g des krystallisierten Körpers, während der Rest Schmierwaren, die sich in keiner Weise reinigen ließen.¹

Der bei 85° getrocknete Körper gab bei der Analyse die dem Phenylhydrazon des Diphenyloxyacetaldehyds, beziehungsweise der korrespondierenden Hydraziverbindung entsprechenden Werte.

I. 5·70 mg Substanz gaben nach Pregl 16·53 mg Kohlensäure und 3·17 mg Wasser.

II. 13·415 mg Substanz gaben nach Pregl 1·10 cm³ Stickstoff (18°, 741·5 mm).

¹ Ich habe mit Herrn G. Wechsberg das Studium dieser Reaktion jetzt wieder aufgenommen und gefunden, daß bei Anwendung einer größeren Menge Magnesium (etwa 4 Mol) und der entsprechenden Quantität Brombenzol sich die Ausbeute wesentlich verbessern läßt. Wir erhielten aus 8 g Diazoessigester 4·5 g der oben beschriebenen Krystalle, nachdem dieselben zur Befreiung von Diphenyl bereits mit Ligroin ausgekocht worden waren.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{18}ON_2$
C	79·09	—	79·47
H	6·22	—	5·96
N	—	9·38	9·27

0·2071 g Substanz gaben 2 Stunden nach Zeisel mit Jodwasserstoffsäure erhitzt keine Spur Jodsilber; es ist also in diesem Körper die Karbäthoxylgruppe des Diazoessigesters bestimmt nicht mehr vorhanden. Im Kölbchen findet sich derselbe Körper, der auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entsteht und gleich unten beschrieben ist.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf diesen Körper. 1·1 g des Körpers aus Phenylmagnesiumbromid und Diazoessigester wurden mit der doppelten theoretischen Menge zirka 1 *n* Schwefelsäure 5 Minuten gekocht. Es ist bemerkenswert, daß die Reaktion erst nach einiger Zeit eintrat, was vielleicht auch damit zusammenhängt, daß die Substanz nicht gut benetzt wird. Die Krystalle sind dann zu einem roten Öl zusammengesmolzen, das nach dem Erkalten zu einem Klumpen erstarrt, von dem leicht abgegossen werden kann. Man löst diesen in kochendem Alkohol und versetzt mit sehr wenig Wasser und läßt einige Zeit im Eisschrank stehen. Dann erhält man Kryställchen von roter Farbe, die nochmals in gleicher Weise gereinigt, bei 69 bis 70° schmelzen. Ausbeute 0·8 bis 0·9 g. Mit konzentrierter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure geben sie schon in minimalen Mengen eine prächtige Rotfärbung, die alkoholische Lösung läßt sich durch Kochen mit Tierkohle nicht entfärben; mit alkoholischem Silbernitrat gibt sie auch auf Zusatz von Ammoniak keine Fällung. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig sehr leicht, in Petroläther etwas weniger leicht löslich. Die Lösungen fluoreszieren sehr schwach. In verdünnten Säuren ist der Körper unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 5·21 *mg* Substanz gaben nach Pregl 16·01 *mg* Kohlensäure und 2·53 *mg* Wasser.
 II. 10·626 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·944 *cm*³ Stickstoff (22°, 745 *mm*).
 III. 6·44 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·578 *cm*³ Stickstoff (23°, 745 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{20}H_{16}N_2$
C	83·81	—	—	84·51
H	5·43	—	—	5·64
N	—	10·08	10·14	9·87

Salzsäureadditionsprodukt. 0·2 *g* dieses roten Körpers werden in absolutem Alkohol gelöst und mit etwas gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt. Die Farbe wird tief dunkelrot, ohne daß ein Niederschlag auch bei starker Abkühlung ausfällt. Daher wird das Ganze im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk über Nacht abgedunstet. Am anderen Tage ist ein grünlicher Syrup zurückgeblieben, aus dem beim Verreiben mit Alkohol schneeweiße Nadeln erhältlich sind. Dieselben werden mit eiskaltem Alkohol gewaschen und das Filtrat neuerlich eingedunstet, wodurch man eine zweite Krystallisation erzielt. Ausbeute annähernd quantitativ.

Diese Krystalle geben mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure nur ganz schwache Rosafärbung, die vielleicht von minimalen Spuren anhaftenden Ausgangsmaterials herrührt. Im Kapillarrohr erhitzt sintern sie bei 160° stark zusammen, färben sich dunkel und schmelzen bei 167 bis 169° teilweise, völlig geschmolzen sind sie erst bei 225 bis 230°. Sie sind in Wasser außerordentlich wenig löslich, immerhin gibt eine mit Wasser aufgekochte Probe beim Versetzen mit kochender Silbernitratlösung deutliche Trübung von Chlorsilber. In Alkohol, Benzol und Eisessig ist der Körper außerordentlich leicht löslich, milder leicht in Äther. Die Lösungen sind schwach gelb und zeigen, speziell die alkoholische, schöne blaue Fluoreszenz. In Petroläther ist die Substanz unlöslich und man kann sie aus Benzol-lösung durch Petroläther in Form von feinen, silberweißen Nadelchen herausfällen. Analysiert wurde eine bei 80° getrocknete Probe.

- I. 5·22 *mg* Substanz gaben nach Pregl 14·21 *mg* Kohlensäure und 2·14 *mg* Wasser.
 II. 8·14 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·627 *cm*³ Stickstoff (22°, 749 *mm*).
 III. 6·66 *mg* Substanz gaben nach Pregl 3·14 *mg* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{20}H_{17}N_2Cl$
C	74·24	—	—	74·84
H	4·59	—	—	5·30
N	—	8·78	—	8·73
Cl	—	—	11·60	11·08

Äthylmagnesiumjodid und Diazoessigester. Bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid (aus 41 *g* Jodäthyl und 6 *g* Mg) auf Diazoessigester (10 *g*), die in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt wurde, erhielt ich ein braunes, syrupöses, etwas karbylaminartig riechendes Produkt, das auch nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank nicht krystallisierte. Es wurde mit 2 *n*-Schwefelsäure kurz aufgeköcht, erkalten gelassen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ ein nicht unangenehm riechendes Öl, das ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte und fuchsin-schwefelige Säure beim Kochen rötete. Eine Bisulfitverbindung gab es nicht, ebensowenig konnte ein krystallisiertes Hydraxon, Semicarbazon oder Oxim erhalten werden.

Die wässrige Lösung hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen braunen Syrup, der beim Anreiben mit Alkohol reichlich Krystalle lieferte. Gewicht zirka 3 *g*. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, lieferten sie silberweiße, flache rhombische Tafeln. Mit Formaldehyd gekocht gab dieser Körper Gelbfärbung. Der Schmelzpunkt ist unscharf; die Krystalle sintern bei 105° und schmelzen bei 110 bis 120°. ¹ Die Analyse beweist, daß Äthylhydrazinsulfat vorliegt.

6·085 *mg* bei 80° getrockneter Substanz gaben nach Pregl 0·955 *cm*³ Stickstoff (18°, 750 *mm*).

¹ E. Fischer [Ann. 190, 291 (1879)] gibt für Äthylhydrazinsulfat keinen Schmelzpunkt an.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5NH.NH_2.H_2SO_4$
N	18·15 0/0	17·72 0/0

Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan. In eine aus 1·25 g Magnesium und der entsprechenden Menge Benzylchlorid bereitete Lösung wurde unter Eiskühlung Diazomethan aus 10 cm^3 Nitrosomethylurethan eindestilliert, wobei lebhafte Reaktion eintrat. Man ließ dann 2 Stunden in schmelzendem Eis stehen. Dann wurde in Eis gekühlte, mit etwas Ammoniak versetzte Chlorammonlösung unter kräftigem Rühren eingegossen und noch wiederholt ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum Krystalle (Platten), die in etwas Toluol und Öl eingebettet waren. Der Rückstand wurde mit kaltem Ligroin wiederholt durchgeknetet und die zurückbleibenden Krystalle auf Ton mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Sie zeigten nachher den scharfen Schmelzpunkt 124°, reduzierten ammoniakalische Silberlösung beim Kochen und zeigten die Bülow'sche Reaktion nicht.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 8·01 mg Substanz gaben nach Pregl 20·94 mg Kohlensäure und 5·34 mg Wasser.
- II. 2·33 mg Substanz gaben nach Pregl 0·432 cm^3 Stickstoff (21°, 742 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_{10}N_2$
C	71·30	—	71·64
H	7·46	—	7·46
N	—	21·02	20·90

Aus der Petrolätherlösung konnte nur noch Dibenzyl rein gewonnen werden, das durch Geruch, Schmelzpunkt (53° bis 54°) und Analyse identifiziert wurde.

0·0932 g Substanz gaben 0·3158 g Kohlensäure und 0·0651 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	92·4	92·3
H	7·8	7·7

Die Ausbeute an dem oben beschriebenen Körper war sehr schlecht. Leider hatte ich die verwendete ätherische Diazomethanlösung nicht titriert, so daß ich vorläufig bestimmte Zahlen nicht angeben kann.¹

Benzylhydrazin und Formaldehyd. Bei Zusatz von Formalin zu einer Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin erhielt ich anfänglich stets nur ein Öl, das nicht krystallisieren wollte. Zu einem festen Kondensationsprodukt gelangte ich erst, als ich unter Eiskühlung arbeitete. 0·5 g Benzylhydrazinchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und 0·25 cm³ 40prozentige Formalinlösung zugegeben. Nach kurzer Zeit haben sich kleine weiße Kryställchen abgeschieden, die scharf abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und rasch auf Ton abgepreßt werden. Der unscharfe Schmelzpunkt liegt da bei 64 bis 68°. Tut man dies nicht, so zerfließen sie nach einiger Zeit an der Luft. Aber auch bei raschem Arbeiten sind sie bald gelb und etwas klebrig. Die sofort ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab viel zu niedrige Werte:

10·21 mg Substanz gaben nach Pregl 1·539 cm³ Stickstoff (22°, 746 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂
N.	17·12	20·90

Die Untersuchung wird in den angedeuteten Richtungen fortgesetzt und ich bitte daher, mir das Arbeitsgebiet vorläufig zu überlassen.

¹ Die schlechte Ausbeute rührt zweifelsohne daher, daß trotz vorsichtigsten Destillierens etwas Methylalkohol mit der ätherischen Diazomethanlösung abdestillierte, wodurch ein Teil des Magnesiumbenzylchlorids der Zersetzung anheimfiel; daher kommt auch die relativ große Menge von Toluol im Reaktionsprodukt.
