

# Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester

(II. Mitteilung)

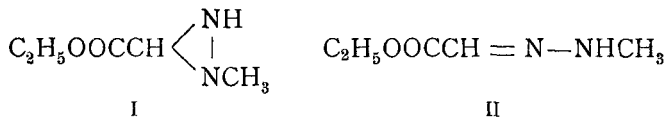
von

**Ernst Zerner.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1913.)

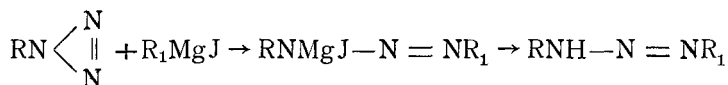
Vor kurzem habe ich gezeigt,<sup>1</sup> daß bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Diazoessigester ein Körper entsteht, der entsprechend dem Ergebnis der Analyse und in Anbetracht der Spaltungsprodukte entweder als Methylhydrazieessigsäure-äthylester (I) oder als Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters (II) anzusprechen ist:



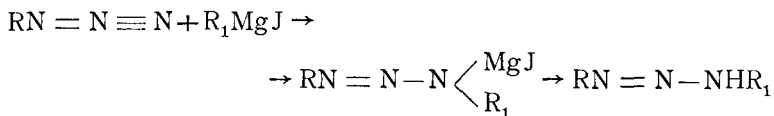
Ich habe schon damals der Ansicht Ausdruck gegeben, daß der Körper wahrscheinlich der Konstitution II entspricht, und zwar besonders deshalb, weil sonst die Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Diazoessigester voll-

<sup>1</sup> M. 1913.

kommen wesensverschieden wäre von der Reaktion der den aliphatischen Diazokörpern außerordentlich nahestehenden Azoimide. Letztere geben nach Dimroth<sup>1</sup> Diazoaminverbindungen, welche entweder durch Ringaufspaltung:



oder nach Thiele<sup>2</sup> durch Addition des Magnesiumhalogenalkyls an ein Stickstoffatom:



entstanden sein können. Keinesfalls aber erfolgt die Addition der Organomagnesiumverbindungen an beide Stickstoffatome ohne Ringsprengung. Daher schien mir die Formel I für das Produkt aus Magnesiummethyljodid und Diazoessigester, welche eben diese Art der Reaktion verlangt hätte, sehr unwahrscheinlich und demzufolge auch eine offene Formulierung der aliphatischen Diazoverbindungen, wie sie von Angeli<sup>3</sup> und Thiele<sup>4</sup> vorgeschlagen worden ist, sehr plausibel zu sein.

Unterdessen ist die von mir bereits erwähnte, damals in den *Chemical News* mit einem kurzen Auszug angekündigte Arbeit von Forster and Cardwell: *Constitution of aliphatic diazo-compounds* (*Chem. Soc.*, 103, 86 [1913]) erschienen, die sich gleichfalls mit der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf aliphatische Diazoverbindungen, und zwar auf Diazocampher und Diazodesoxybenzoin befaßt. Diese Autoren kommen gleichfalls zu dem Schluß, daß den fetten

<sup>1</sup> B., 36, 909 (1903); B., 38, 670 (1905); B., 39, 3905 (1906).

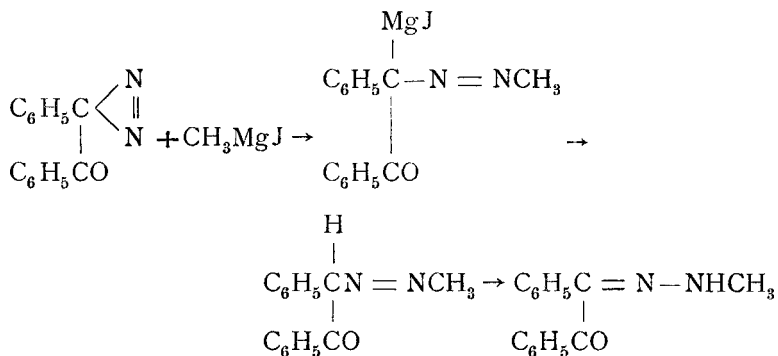
<sup>2</sup> B., 44, 2524 (1911).

<sup>3</sup> R. A. L., 20, I, 626 (1911).

<sup>4</sup> L. c.

Diazoverbindungen die Thiele'sche Formulierung zukomme. Denn sie konnten aus Diazocampher und Methylmagnesiumjodid das Monomethylhydrazon des Campherchinons erhalten, das sich mit einem synthetisch aus Campherchinon und Methylhydrazin gewonnenen Präparat als identisch erwies. Auch das aus Diazodesoxybenzoin und Magnesiumjodmethyl gewonnene Reaktionsprodukt konnte mit einem synthetisch aus Benzil und Methylhydrazin dargestellten Körper identifiziert werden. Da nun derzeit allgemein angenommen wird, daß die Hydrazone keine ringförmige Konstitution haben, so ist die »Diazoniumformel« der fetten Diazoverbindungen damit sehr wahrscheinlich gemacht.

Der von Forster und Cardwell selbst angeführte Einwand, es könnte das Hydrazon aus intermediärer Azoverbindung entstanden sein etwa in folgender Weise:



den übrigens die Autoren dann selbst, aber aus anderen Gründen, für unwahrscheinlich halten und der eine Stütze für die Ringformel wäre, ist deshalb vollkommen unstichhaltig, weil es zur Bildung der obenerwähnten intermediären Azoverbindung niemals kommen kann. Denn erfahrungsgemäß erfolgt die Anlagerung einer Organomagnesiumverbindung an die Bindungen  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  etc., wohin ja auch diese Anlagerung unter Ringsprengung gehört, in der Art, daß das Alkyl an den Kohlenstoff geht. Zum Beleg möchte ich, wofern das überhaupt nötig sein sollte, nur einige Worte

V. Grignard's<sup>1</sup> aus einem vor kurzem vor der Société chimique gehaltenen zusammenfassenden Vortrage anführen: »Chaque fois que l'addition d'un organomagnésien résulte de la rupture partielle d'une liaison multiple, le radical organique se porte sur l'élément qui manifeste la valence maximum.«

Auch mir ist es jetzt gelungen, noch ein wesentliches Argument für die offene Formulierung der fetten Diazoverbindungen beizubringen. Ich erhielt nämlich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diazomethan als Hauptprodukt das Phenylhydrazon des Benzaldehyds, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Sicherheit identifiziert wurde.

Zu diesem Ende wurden 10 *cm*<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan, gemischt mit etwas Äther, in einem Kölbchen, das mit Gasleitungsrohr, aufgeschliffenem Tropftrichter und Rückflußkühler versehen war, mit etwas über 12 *cm*<sup>3</sup> 25prozentiger methylalkoholischer Kalilauge versetzt, erwärmt und das entwickelte Diazomethan durch einen langsamen Stickstoffstrom in eine aus 2·5 g Magnesium, 18 g Brombenzol und etwas Äther bereitete eisgekühlte Lösung hineingetrieben. Trotz dieser Vorsicht geht gewiß noch etwas Alkoholdampf mit, der ein wenig der Organomagnesiumverbindung unter Bildung von Benzol zersetzt. Es bildete sich ein hellbrauner Niederschlag und allmählich wurde das Ganze nahezu fest. Nachdem alles Diazomethan abgetrieben war, wurde mit einer eisgekühlten Lösung von 30 g Chlorammon, versetzt mit etwas Ammoniak, zersetzt, viermal ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Der nicht sehr dickflüssige, lauchartig riechende Rückstand krystallisierte zunächst nicht. Bald jedoch bildeten sich darin prächtige Nadeln, die sich ziemlich rasch vermehrten. Aus Petroläther umkrystallisiert, schmolzen sie bei 154 bis 155°. Am Lichte färben sie sich in kurzer Zeit rötlich, im Dunkeln geht die Farbe wieder zurück. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht wesentlich.

---

<sup>1</sup> Bull. vom 5. VI. 1913, p. XVII.

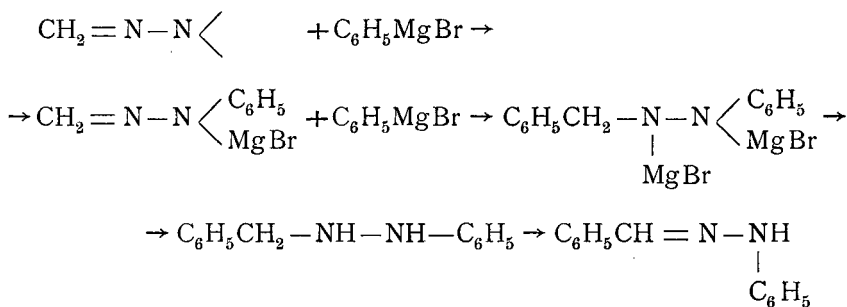
5·615 mg Substanz gaben nach Pregl 0·7056 cm Stickstoff (24°, 750 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
N .....	14·25	14·29

Der Mischschmelzpunkt mit Benzaldehydphenylhydrazon (Schmelzpunkt 155°) lag bei 154 bis 155°. Die Körper sind also identisch. Ausbeute an reinem Produkt 0·8 bis 0·9 g, an unreinem, von etwas tieferem Schmelzpunkt, überdies 0·6 bis 0·7 g. Dieses letztere wurde auf Ton von etwas Öl befreit, in welchem dem Geruch nach freies Phenylhydrazin enthalten gewesen zu sein scheint.

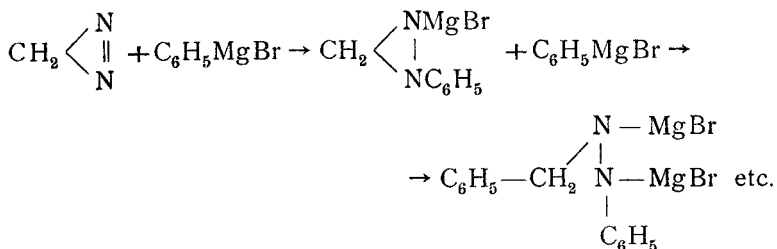
Die Entstehung dieses Körpers ist zweifelsohne folgendermaßen zu erklären:



Das erste Reaktionsprodukt ist also symmetrisches Phenylbenzylhydrazin, welches, wie bekannt, sehr leicht durch spontane Oxydation in Benzaldehydphenylhydrazon übergeht.<sup>1</sup>

Auch von der Ringformel aus wäre die Bildung des Benzaldehydphenylhydrazons durch folgendes Reaktionsschema zu erklären:

<sup>1</sup> Schlenk, J. pr. (2), 78, 51 (1908).



Einer reiflichen Überlegung kann jedoch diese Interpretation nicht standhalten. Denn dann müßte ein Stickstoffatom oder beide an der Addition von zwei Molen der Organomagnesiumverbindung teilnehmen, was erfahrungsgemäß nicht geschieht. Der vorliegende Fall wäre etwa mit der Atomgruppierung  $\text{N} = \text{C} = \text{O}^1$  oder  $\text{N} = \text{C} = \text{S}^2$  oder  $\text{N} = \text{C} = \text{N}^3$  zu vergleichen und in all diesen Fällen reagiert nur die eine Doppelbindung, weil eben das zweimal doppelt gebundene Kohlenstoffatom nur an der Addition eines Magnesiumhalogenalkyls teilnehmen kann.

Es ist also von Forster und Cardwell als auch von mir durch Anwendung einer außerordentlich gelinden Reaktion bewiesen worden, daß den fetten Diazoverbindungen eine offene Struktur zugehört. Und ich möchte nur noch mit einigen Worten die von mir vorgeschlagene Formel mit einwertigem Stickstoff streifen. Daß sie alle Argumente der Thiele'schen Formel, die ja ausführlich in der diesbezüglichen Publikation erwähnt sind, für sich hat, ist klar. Schwer läßt sich mit ihr die Addition von Körpern mit olefinischer Doppelbindung vereinigen, die, wie in letzter Zeit Darapsky<sup>4</sup> mit aller Sicherheit nachgewiesen hat, wirklich zu Pyrazolincarbonsäuren führt. Das betrifft aber die Thiele'sche Formel natürlich in gleichem Maße. Andererseits vermeidet sie den fünfwertigen Stickstoff, der in diesem Zusammenhang gegen jede Analogie ist, wie sehr richtig auch von Forster und Cardwell hervorgehoben wird, während der einwertige Stickstoff nur ohne

<sup>1</sup> Blaise, C. r., 132, 40 (1901).

<sup>2</sup> Sachs und Loevy, B., 36, 585 (1903); B., 37, 874 (1904).

<sup>3</sup> Busch und Hobein, B., 40, 4296 (1907).

<sup>4</sup> B., 46, 863 (1913).

Analogie ist. Die glatte Addition der Organomagnesiumverbindung macht die Annahme jedenfalls sehr verlockend,<sup>1</sup> und vielleicht ist gerade hierin, wie ich schon in meiner ersten Mitteilung hervorgehoben habe, der sehr wesentliche Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen begründet.

---

<sup>1</sup> Die glatte Addition des Magnesiumhalogenalkyls ist vollkommen analog der gleichen Reaktion bei den Isonitrilen, die von Sachs und Loevy (B., 37, 875 [1904]) untersucht worden ist.

---