

# Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan.

Von

Rautgundis Rotter

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1926)

## I. Karbodianil und Diazomethan.

Bekanntlich hat H. v. Pechmann mit seinen Schülern in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß das Diazomethan ähnlich dem Diazoessigester sich an verschiedenartige ungesättigte Verbindungen addieren kann und dabei heterozyklische Ringe liefert. Solche Additionsreaktionen gelangen ihm bei Azetylen,<sup>1</sup> Estern ungesättigter Karbonsäuren,<sup>2</sup> Phenylsenfö, <sup>3</sup> Chinonen,<sup>4</sup> Nitrosobenzol<sup>5</sup> und Substitutionsprodukten desselben.<sup>6</sup>

Die interessantesten Reaktionen, welche durch diese Arbeiten bekannt geworden sind, reizten dazu, solche Additionsversuche neuerdings aufzunehmen und auf andersartige ungesättigte Verbindungen auszudehnen. Die ersten Ergebnisse erzielte ich mit Karbodianil,  $C_6H_5-N=C=N-C_6H_5$ , wovon im folgenden berichtet werden soll. Gleichzeitig sollen bezüglich der Darstellung dieser interessanten Substanz einige nicht unwesentliche praktische Erfahrungen mitgeteilt werden.

Versuche über das Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Diazomethan sind im Gange und soll hierüber sowie über Ergebnisse des Studiums der Addition von Diazomethan an Chinone in einer weiteren Mitteilung demnächst berichtet werden.

Vereinigt man eine ätherische Lösung von Karbodianil mit Diazomethan, so findet zunächst keine äußerlich merkbare Umsetzung statt. Bei mehrstündigem Stehen tritt aber unter Voraussetzung der richtigen Konzentration der Lösung eine Abscheidung schöner Krystalle ein. Das Reaktionsprodukt entspricht der Formel  $C_{14}H_{12}N_4$ . Auf Grund des durch v. Pechmann für die Kondensation zwischen Phenylsenfö und Diazomethan aufgeklärten Reaktionsverlaufes:

<sup>1</sup> Ber. 31, 2950.

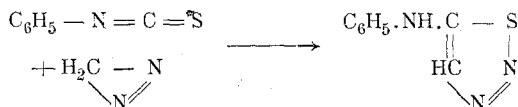
<sup>2</sup> Ber. 33, 3594, 3597.

<sup>3</sup> Ber. 28, 860; 29, 2588.

<sup>4</sup> Ber. 32, 2292.

<sup>5</sup> Ber. 30, 2461; 2871.

<sup>6</sup> Ber. 31, 293, 296, 557.



erschien für meinen Fall von vornherein das Reaktionsschema



d. h. also die Bildung eines Triäzols wahrscheinlich. Zur Gewißheit wird diese Annahme durch den Umstand, daß O. Dimroth<sup>1</sup> das oben formulierte Triazol (1-Phenyl-5-anilino-triazol) aus 1-Phenyl-5-chlortriazol und Anilin bereits dargestellt hat und daß die Dimroth'sche Verbindung mit der von mir erhaltenen identisch ist. Der hier geschilderte Weg ist aber experimentell einfacher, da für ihn die Ausgangsmaterialien viel leichter zugänglich sind als für die Synthese nach Dimroth.

### Versuche.

10 g frisch dargestelltes (also im wesentlichen noch monomolekulares) Karbodianil werden in 50 *cm*<sup>3</sup> trockenen Äthers gelöst. In diese Lösung leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß das aus 10 *cm*<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan entwickelte Diazomethan. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, worauf sich das Kondensationsprodukt in schönen Krystallen abscheidet. Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol liefert die Verbindung rein vom Schmelzpunkt 142°. (Schmelzpunkt des von Dimroth dargestellten 1-Phenyl-5-Anilinotriazols: 142°.)<sup>1</sup>

#### Analyse:

4·103 *mg* Substanz gaben 10·69 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·895 *mg* H<sub>2</sub>O.

2·3875 *mg* » » 0·490 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 16° und 746 *mm* Druck.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>:

C 71·190%  
H 5·080%  
N 23·730%

Gef.:

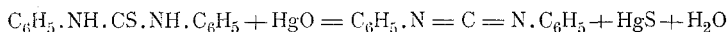
71·060%  
5·170%  
23·800%

Ausbeute 4 g. Die Ausbeute läßt sich noch etwas erhöhen durch Aufarbeiten der Mutterlauge. Es empfiehlt sich aber, darauf zu verzichten, da durch Nebenreaktion sich ein Isonitril bildet, dessen entsetzlicher, an Händen und Kleidern festhaftender Geruch

<sup>1</sup> Ann. 364, 225.

sich sehr störend geltend macht. Eine quantitative Umsetzung zwischen dem Karbodianil und dem Diazomethan ist deshalb nicht zu erwarten, weil das Karbodianil schon bald nach seiner Darstellung teilweise polymer wird und polymeres Karbodianil, wie ein damit ausgeführter Versuch gezeigt hat, mit Diazomethan nicht reagiert.

Bezüglich der Gewinnung des Karbodianil haben meine Versuche ergeben, daß man die von Weith<sup>1</sup> herrührende Darstellungsmethode für Karbodianil, die dem Schema



entspricht, durch den Zusatz eines wasserbindenden Stoffes (geglühtes Natriumsulfat oder Chlorkalzium) nicht unwesentlich verbessern kann. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtung und einiger anderer Erfahrungen kann ich folgende Darstellungsweise für Karbodianil als einfach und sicher zum Ziele führend empfehlen:

30 g Sulfokarbanilid werden mit 200 *cm*<sup>3</sup> Benzol und einem fein verriebenen Gemisch von 15 g wasserfreien Chlorkalzium und 70 g gelben Quecksilberoxyd versetzt. (Das Zusammenreiben des Quecksilberoxydes mit dem Chlorkalzium bietet den Vorteil, daß der Niederschlag von Quecksilbersulfid, der sich nachher bildet, nicht zusammenklumpt.) Das Reaktionsgemisch wird unter recht häufigem Umschütteln eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann durch Einstellen in Eiswasser auf Zimmertemperatur gebracht. Vom festen Rückstand wird abgesaugt und noch mit 50 *cm*<sup>3</sup> Benzol nachgewaschen. Ist das Filtrat noch nicht ganz klar, so wird noch durch ein Faltenfilter filtriert. Das Benzol wird darauf abdestilliert, und zwar zweckmäßig gleich unter Benutzung des Kölbchens, das nachher zur Vakuumdestillation des Rückstandes verwendet werden soll. Für die Vermeidung der Bildung wesentlicher Mengen polymeren Karbodianils ist von besonderer Wichtigkeit, daß das Abdestillieren des Benzols rasch geschieht, am besten so, daß man von Anfang an mit Paraffinbad oder besser Metallbad erhitzt, und zwar mit der Vorsichtsmaßregel, daß das Kölbchen, solange Benzol übergeht, nur zum kleinen Teil in die Heizflüssigkeit eintaucht. Erst wenn bei einer Badtemperatur von 140 bis 150° nichts mehr übergeht, beginnt man anschließend mit der Vakuumdestillation. Dabei destilliert dann zuerst noch etwas Benzol und ein höher siedendes Öl über. Dann steigt die Temperatur bei 10 bis 12 *mm* Druck rasch auf etwa 165° und es geht nun das ganze Produkt unter Hinterlassung von nur einem ganz unbedeutenden dunkelbraunen Rückstand als reines monomolekulares Karbodianil bei konstanter Temperatur über. Ausbeute 16 bis 17 g.

Wird die Destillation des Flüssigkeitsgemenges verzögert, dann destilliert nach dem monomolekularen Karbodianil langsam noch eine beträchtliche Menge polymeren Karbodianils über, das in der Vorlage bald glasig erstarrt. Die Ausbeute an monomolekularem Karbodianil ist unter diesen Umständen wesentlich kleiner.

<sup>1</sup> Ber. 7, 10.

Um trimeres Karbodianil krystallinisch zu erhalten, empfiehlt es sich, das genannte glasige Produkt in einer Reibschale mit Methylalkohol fein zu verreiben, das Gemisch einen Tag lang stehen zu lassen, dann das weiße Krystallpulver abzusaugen und im Vakuumexsikkator zu trocknen. Die Substanz ist dann rein weiß und zeigt den richtigen Schmelzpunkt von 160 bis 161° (unk.).<sup>1</sup>

## Analyse:

4·2385 mg Substanz gaben 0·5311 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 16° C. und 746 mm Druck.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>:

Gef.:

N 14·45%

N 14·87%

0·1692 g Substanz gaben in 17·48 g Benzol eine Gefrierpunkterniedrigung von 0·092°

Molekulargewicht ber. für (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: 582·3;

gef.: 536.

W. Miller und Plöchl<sup>2</sup> fanden bei einem Präparat Werte, die zwischen 518 und 548 schwankten.

Will man absichtlich reines monomeres Karbodianil in diese krystallinische Modifikation überführen, so läßt man es zunächst einfach stehen, bis es glasig erstarrt ist, was unterschiedlich lange, gewöhnlich einige Tage dauert. Dann behandelt man mit Methylalkohol wie oben beschrieben.

---

<sup>1</sup> F. P. laut Literaturangabe 158 bis 160°. Schall-Paschkowetzky, B. 25, 2886.

F. P. des trimeren Karbodianils 160 bis 161°.

<sup>2</sup> Ber. 28, 1008 (1895).

---