

Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan

II. Mitteilung

Kondensation von Diazomethan mit Schwefelkohlenstoff und Xylochinon

Von

Rautgundis Rotter

(Mitbearbeitet von Elsa Schaudy)

(Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1926)

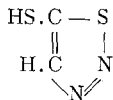
Auf Grund des durch v. Pechmann für die Kondensation zwischen Phenylsenföl und Diazomethan aufgeklärten Reaktionsverlaufes:



lag der Gedanke nahe, in Anbetracht analoger Valenzverteilung beim Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff



auch letzteren auf etwaiges Kondensationsvermögen gegenüber Diazomethan zu prüfen. Im Fall analogen Reaktionsverlaufes war die Bildung des interessanten Thiodiazols

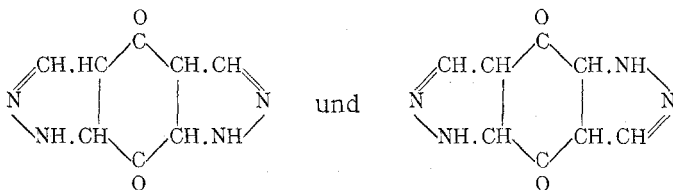


zu erwarten. Die diesbezüglich gemachten Beobachtungen machen in der Tat solchen Reaktionsverlauf nicht ganz unwahrscheinlich; zum mindesten ließen sie erkennen, daß Diazomethan mit Schwefelkohlenstoff wirklich reagiert. Es erwies sich aber das Umsetzungsprodukt so labil, daß es trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen ist, eine definierte Substanz zu isolieren.

v. Pechmann und See¹ haben aus Chinon (in ätherischer Lösung) und Diazomethan ein Kondensationsprodukt erhalten, das an der Luft nach dem Trocknen von selbst verpuffte, durch eine

¹ Ber. 32, 2292.

eigenartige Behandlung mit Alkohol und Natronlauge aber sich in einen recht stabilen Körper verwandeln ließ, für den eine der beiden Formeln



(Diketobenzodisdihydropyrazol) von ihnen als gültig betrachtet wurde. Obwohl in der zitierten Publikation dies nicht ausgesprochen ist, besteht doch kein Zweifel, daß bei der erwähnten Behandlung erst eine Umlagerung und Stabilisierung der Substanz vor sich geht. Denn, wie sich beim Nacharbeiten der Pechmann'schen Angaben zeigte, ist der primäre Körper z. B. äußerst feuchtigkeitsempfindlich, so daß das Aufspritzen eines Tropfens Feuchtigkeit augenblicklich lebhafte Verpuffung herbeiführt.

Um die Ursache der genannten Stabilisierung zu ergründen, war es wünschenswert, ein Analogon zu der noch nicht aufgeklärten labilen Substanz zu finden, das durch etwas größere Beständigkeit einer gründlichen Untersuchung zugänglich war. Demzufolge übertrugen wir die Pechmann'sche Behandlungsweise des Chinons zuerst auf Toluchinon, fanden das dabei gebildete Kondensat aber ebenso instabil. Tetrachlorchinon erwies sich als noch ungeeigneter, indem bei seiner Verwendung schon in der Reaktionsflüssigkeit lebhafte Gasentwicklung zu beobachten war, ohne daß eine nennenswerte Ausscheidung entstand. Dagegen erwies sich die Anwendung von Xylochinon als günstig. Dieses Chinon bildete nämlich bei unseren Versuchen ein zwar in der Flamme ebenfalls verpuffendes Kondensationsprodukt, das aber doch schon relativ stabil war, z. B. beim Reiben oder Befeuchten nicht explodierte. Es ist deutlich krystallisiert, gelblichweiß und besitzt dieselbe molekulare Zusammensetzung wie das sekundäre Produkt, das v. Pechmann und Seel aus ihrem Chinonadditionsprodukt erhalten haben, mit dem Unterschied natürlich, daß bei unserem Kondensat an Stelle des Benzochinons ein Molekül Xylochinon enthalten ist.

Versuche.

Diazomethan und Schwefelkohlenstoff.

Wenn man 2 g Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung mit der aus 5 g Nitrosomethylurethan erhältlichen Menge Diazomethanlösung (ebenfalls vorgekühlt) versetzt, so tritt, solange die Flüssigkeit sich im Eis befindet, nur schwache Stickstoffentwicklung auf. Als die Lösung dann auf Zimmertemperatur gebracht wurde, verstärkte sich die Gasentwicklung und die Flüssigkeit färbte sich unter Trübung

(vermutlich Schwefelausscheidung) gelb. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuumexsikkator hinterblieb ein sehr übelriechendes, an den Gefäßwänden stark kriechendes Öl. Dasselbe war sehr unbeständig und verpuffte beim Einbringen kleiner Mengen in die Flamme. Beim erneuten Behandeln mit Äther ging nur noch ein Teil in Lösung. Zusatz von ätherischer Quecksilberchloridlösung zu dieser ätherischen Lösung, der ein Quecksilbersalz des Thio-diazols fällen sollte, brachte nur wenig einer stickstofffreien Quecksilberverbindung zur Ausscheidung. Der im Äther ungelöst gebliebene Teil des ursprünglichen Öles bildete eine dunkle Schmiere, die sich zwar glatt in Chloroform löste, beim Eindunsten der Lösung aber unter Stickstoffentwicklung zersetzte.

Diazomethan und Xylochinon.

2 g Xylochinon in absolutem Äther werden ebenso wie 2 g Diazomethan in Äther in einer Kältemischung vorgekühlt und dann vereinigt. Beim längeren Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur krystallisierte langsam ein weißgelber Körper aus. In Alkohol und ebenso in Benzol ist er zwar einigermaßen löslich, beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln zersetzt er sich jedoch, so daß ein Umkrystallisieren nicht möglich war. Die Analyse des zweimal mit absolutem Äther dekantierten und gut von Äther befreiten Körpers zeigte aber, daß er bereits rein vorliegt und ein Mol. Xylochinon auf 2 Mol. Diazomethan enthält.

0.1106 g Substanz gaben 24.0 cm^3 Stickstoff bei 18° und 753 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$: 25.40% N;

gef.: 25.20% N.

Die Umwandlung dieses primären Kondensationsprodukts in das stabile soll weiter untersucht werden.
