

# Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan

(III. Mitteilung)

## Kondensation von Diazomethan mit Karbo-di-( $\alpha$ -naphthylimid) und Karbo-di-( $\beta$ -naphthylimid)

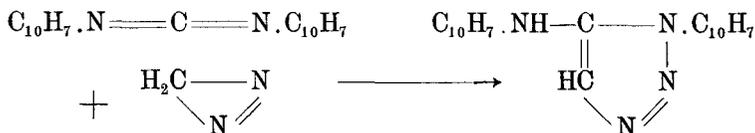
Von

RAUTGUNDIS ROTTER und ELSA SCHAUDY

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

Die überraschende Reaktion zwischen Karbodianil und Diazomethan, welche nach der früheren Feststellung<sup>1</sup> des einen von uns zu glatter Bildung von 1-Phenyl-5-anilino-triazol führt, wurde nunmehr von uns auf ihre allgemeine Gültigkeit bei Karbodiimiden geprüft. Als Versuchsobjekte wählten wir Karbo-di-( $\alpha$ -naphthylimid) und Karbo-di-( $\beta$ -naphthylimid). In beiden Fällen entstanden die entsprechenden Triazole.



### Versuche.

Zur Darstellung von Karbo-di-( $\alpha$ -naphthylimid)  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ .

Die in der Literatur vorhandene Vorschrift von A. HUHNS<sup>2</sup> liefert nur bei Aufwand von Zeit und Geduld die Verbindung, und zwar in schlechter Ausbeute. Ohne jede Schwierigkeit läßt sich die Verbindung auf folgendem Wege gewinnen:

30 g trockenes (gefälltes) Quecksilberoxyd werden mit 10 g wasserfreiem Chlorkalzium in einer Reibschale rasch und kräftig zusammengerieben. Das Gemisch wird dann mit 100 cm<sup>3</sup> Benzol

<sup>1</sup> R. ROTTER, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 327, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 327.

<sup>2</sup> A. HUHNS, Ber. D. ch. G. 19, S. 2405.

eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, um das im Quecksilberoxyd vorhandene Wasser ganz an das Chlorkalzium zu binden. Dann fügt man 10 g feingepulverten Di- $\alpha$ -naphthylthioharnstoff hinzu und kocht noch etwa 4 Stunden. Eine Probe der Flüssigkeit wird nun durch gehärtetes Filtrierpapier abfiltriert und mit alkoholischer, ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, wie solche beim Versetzen einer alkoholischen Silbernitratlösung mit ein wenig wässrigem Ammoniak (bis zur Bildung einer klaren Lösung) entsteht. Ist die Entschwefelung des Thioharnstoffes noch nicht beendet, so entsteht eine braunschwarze Fällung von Silbersulfid. Diesfalls muß mit dem Erhitzen fortgefahren werden, bis eine neue Probe kein Silbersulfid mehr auftreten läßt. Dann wird die Lösung abgesaugt (nötigenfalls noch durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert) und das Benzol auf dem Wasserbad möglichst vollständig abdestilliert. Der Rückstand gibt beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab einen Kristallbrei.

Man streicht das Rohprodukt auf Ton. Sollte die Masse noch zu klebrig sein, so wird vorher noch mit ganz wenig eisgekühltem Äther verrieben. Umkristallisieren läßt sich das Produkt mit Benzin oder mit wenig Äther; beim Kühlen mit Eis kommt die Substanz in schönen Kristallen.

Strahlig angeordnete, lanzettförmige, farblose Kristalle. Schmelzpunkt 91—92°. Ausbeute 5 g (50% der Theorie).

#### Zur Darstellung von Karbo-di-( $\beta$ -naphthylimid).

Die von HUH<sup>3</sup> gegebene Vorschrift läßt das Präparat nicht gleich kristallisiert gewinnen und liefert dann Ausbeuten von nur 25% der Theorie. Verfährt man dagegen so, wie oben bezüglich der  $\alpha$ -Verbindung angegeben ist, wobei man wegen der Schwerlöslichkeit des Di- $\beta$ -naphthylthioharnstoffes zweckmäßig 150 cm<sup>3</sup> Benzol als Lösungsmittel anwendet, so gelingt die Darstellung vorzüglich. Die Entschwefelung nimmt in diesem Falle etwas mehr Zeit (sechs- bis siebenstündiges Kochen am Rückflußkühler; Prüfung mittels alkoholischer, ammoniakalischer Silbernitratlösung) in Anspruch.

Wichtig ist, daß man besonders zu Beginn häufig umschüttelt, weil sonst das Substanzgemisch zusammenbäckt. Ist letzterer Mißstand gleichwohl eingetreten, so unterbricht man

<sup>3</sup> A. HUH, Ber. D. ch. G. 19, S. 2406.

das Kochen und zerdrückt den entstandenen Kuchen mit einem Metallspatel.

Das nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibende Produkt kristallisiert beim Erkalten sofort. Nach dem Aufstreichen auf Ton ist es schon ziemlich rein (Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  statt  $144^{\circ}$ ). HUHNS empfiehlt die Reinigung mit Benzol-Äthergemisch; eine solche ist aber verlustreich. Es empfiehlt sich mehr, das Rohprodukt am Rückflußkühler mit Ligroin auszukochen und die entstandene klare Lösung von den an den Gefäßwänden sich anhängenden Schmierern abzugießen. Die Lösung scheidet beim Erkalten die reine Verbindung ab. Mit der Mutterlauge wird der im Kolben verbliebene Rückstand neuerdings ausgekocht und so fort, bis der Ligroinauszug beim Erkalten nichts mehr ausscheidet.

Farblose, sechseckige Blättchen vom Schmelzpunkt  $144^{\circ}$  (auch das absolut reine Produkt besitzt nur diesen Schmelzpunkt und nicht den von HUHNS angegebenen von  $145$  bis  $146^{\circ}$ ).

#### K a r b o - d i - ( $\alpha$ - n a p h t h y l i m i d ) u n d D i a z o m e t h a n .

1 g Karbodinaphthylimid wurde in  $15\text{ cm}^3$  trockenem Äther gelöst und zu dieser Lösung das aus  $3\text{ cm}^3$  Nitrosomethylurethan zu gewinnende Diazomethan destilliert. Das Reaktionsgemisch blieb mehrere Tage im Eisschrank stehen. Erst nach 5—6 Tagen erschien eine farblose Ausscheidung. Nachdem das Gemisch dann noch einige Tage in der Kälte gestanden hatte, wurde der Niederschlag abfiltriert. Das Produkt ließ sich aus Essigester umkristallisieren. Glänzende weiße Kristalle vom Schmelzpunkt  $184^{\circ}$ . Ausbeute an reiner Substanz  $0.4\text{ g}$  (35% der Theorie).

Entsprechend der Umsetzung von Karbodianil mit Diazomethan liegt 1- $\alpha$ -Naphthyl-5- $\alpha$ -naphthylaminotriazol vor.

3.917 mg Substanz gaben  $11.3\text{ mg CO}_2$  und  $1.7\text{ mg H}_2\text{O}$

5.26 mg „ „ „ bei  $23.5^{\circ}\text{C}$  u.  $763.5\text{ mm}$  Druck  $0.748\text{ cm}^3$  Stickstoff.

Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4$ : C 78.57, H 4.76, N 16.67%.

Gef.: C 78.68, H 4.86, N 16.45%.

0.0077 g Substanz gaben in  $0.0852\text{ g}$  Kampfer eine Schmelzpunktserniedrigung von  $11.3^{\circ}$ .

Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4$ :  $M = 336$ .

Gef.:  $M = 320$ .

#### K a r b o - d i - ( $\beta$ - n a p h t h y l i m i d ) u n d D i a z o m e t h a n .

Da die  $\beta$ -Naphthylverbindung in Äther nur sehr wenig löslich ist, wurde als Lösungsmittel Dioxan,  $\text{O}:(\text{C}_2\text{H}_4)_2:\text{O}$ , verwendet.

2 g Karbo-di- $\beta$ -naphthylimid wurden in 25 g Dioxan<sup>4</sup> in der Wärme gelöst, worauf noch 10 cm<sup>3</sup> Benzol hinzugefügt wurden. Zu dieser Lösung wurde das aus 5 g Nitrosomethylurethan gebildete Diazomethan destilliert. Wenn sich bereits etwas Karbodinaphthylimid ausgeschieden hatte, ging es nun wieder in Lösung. In wenigen Minuten begann die Kristallabscheidung. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt, welches bereits den scharfen Schmelzpunkt 199° zeigte, ließ sich aus Essigester und ebenso aus Propylalkohol umkristallisieren.

Die Verbindung 1- $\beta$ -Naphthyl-5- $\beta$ -naphthylaminotriazol bildet weiße, lanzettförmige oder rhombenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 202°. Ausbeute 0.6 g. Wenig löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Äther.

5.692 mg Substanz gaben 16.445 mg CO<sub>2</sub> und 2.485 mg H<sub>2</sub>O

4.02 mg „ „ 11.58 mg CO<sub>2</sub> und 1.840 mg H<sub>2</sub>O

4.208 mg „ „ 0.60 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° C und 763.5 mm Druck.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>: C 78.57, H 4.76, N 16.67%.

Gef.: C 78.56, 78.79, H 4.89, 5.12, N 16.62%.

0.0082 g Substanz gaben in 0.0993 g Kampfer eine Schmelzpunktserniedrigung von 10.5°.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>: M = 336.

Gef.: M = 315.

---

<sup>4</sup> ANSCHÜTZ und BROEKER, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2844.