

354. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 28. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Die Eigenschaft der Nitrosoanilide vom Typus des Nitrosoacetanilides, sich mit primären Anilinbasen zu Diazoamidverbindungen zu vereinigen¹⁾, legt es nahe, den Versuch in die Fettreihe zu übertragen, um möglicherweise zu den einfachen fett-aromatischen Diazoamidkörpern und den Diazoamidverbindungen der Fettreihe zu gelangen.

Von dieser Untersuchung wurde ich einstweilen durch eine merkwürdige Beobachtung über das Verhalten acylierter Nitrosamine von der Formel $\text{NR} \cdot \text{Ac} \cdot \text{NO}$, worin $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ u. s. w. und $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{CONH}_2, \text{COOC}_2\text{H}_5$, gegen Alkalien abgelenkt. Während die genannten Verbindungen durch Säuren unter Freiwerden von salpetriger Säure, durch Ammoniak, primäre und sekundäre Aminbasen der Fettreihe unter Stickstoffentwicklung (Franchimont) zerlegt werden, erhält man bei der Einwirkung von Alkalien unter bestimmten Bedingungen gelbe Körper, welche wahrscheinlich alle als Diazoverbindungen der Methankohlenwasserstoffe zu betrachten sind. Dies ist bisher zwar nur für einen einzigen Fall, aber in diesem, wie ich glaube, mit aller Bestimmtheit nachgewiesen.

Lässt man auf Nitrosomethylbenzamid, Nitrosomethylurethan und ähnliche Nitrosoderivate des Methylamins Alkalien einwirken, so entsteht neben anderen Producten ein gelbes Gas²⁾, welches das lang gesuchte

Diazomethan

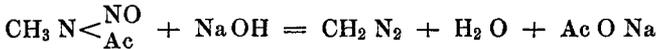
ist. Die Ausbeute betrug bisher 50 pCt. der Theorie. Ueber die Einzelheiten des Verfahrens möchte ich erst Mittheilung machen, wenn es weiter vervollkommen ist.

Die neue Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Gas, durch Kälte wahrscheinlich condensirbar zu einer gelben Flüssigkeit. Scheinbar geruchlos, besitzt es höchst giftige Eigenschaften, welche zunächst Athemnoth, Brustschmerzen und Abgeschlagenheit hervorrufen und das Arbeiten damit äusserst unangenehm machen. Ich habe daher vorerst von der Verdichtung des Körpers abgesehen und ihn bisher nur in ätherischer Lösung dargestellt. Trotzdem bereitete es auf Grund der bahnbrechenden Arbeiten von Curtius auf

¹⁾ Diese Berichte 27, 651.

²⁾ Diese Beobachtung wurde, wie ich beim Niederschreiben dieser Zeilen sehe, an Nitrosomethylurethan auch von Franchimont, Rec. 9, 146 (1890) gemacht, jedoch wie es scheint nicht weiter verfolgt.

dem Gebiete der fetten Diazoverbindungen keine besonderen Schwierigkeiten, auch ohne Elementaranalyse die Zusammensetzung der neuen Verbindung, wie ich glaube, mit aller Schärfe festzustellen. Danach entspricht dieselbe nicht den aromatischen Diazokörpern, sondern dem Diazoessigäther, dessen Muttersubstanz sie ist. Alle bisherigen Beobachtungen stehen mit der Formel $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix}$ in Einklang. Die Entstehung der Verbindung aus den acylirten Nitrosaminen kann vielleicht durch die Gleichung:



veranschaulicht werden.

Ins Auge fallend war vor Allem die grosse Aehnlichkeit, welche der Körper in seinem chemischen Verhalten mit dem Diazoessigäther zeigt, vor welchem er sich, wie schon die kurze Bekanntschaft damit gelehrt hat, durch noch grössere Reactionsfähigkeit auszeichnet. Von seinen Eigenschaften hebe ich zunächst diejenigen hervor, durch welche seine Natur und die angenommene Formel bewiesen wird.

Verhalten gegen Säuren und Wasser.

Charakteristisch ist die Empfindlichkeit der Verbindung gegen verdünnte Säuren. Die gelbe ätherische Lösung wird dadurch bei gewöhnlicher Temperatur momentan unter Stickstoffentwicklung entfärbt. Eine solche Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Jod (siehe unten) festgestellt war, lieferte mit verdünnter Salzsäure in Berührung gebracht so viel Stickstoff als der Gleichung:



entspricht. Verlangt 16.2 ccm N, gefunden 16.0 ccm N. Auf Methylchlorid ist nicht geprüft worden.

Fast ebenso leicht wie durch Säuren wird die Verbindung durch Wasser zerstört, was wohl die Ursache ist, weshalb sie so lange der Entdeckung entgangen ist. Etwas beständiger ist sie gegen Alkohol.

Verhalten gegen Jod.

Diazoessigäther geht nach den Untersuchungen von Curtius durch Jod unter Abspaltung von Stickstoff in Dijodessigäther über. Diazomethan liefert unter denselben Umständen Stickstoff und Methylenjodid:



Wird die ätherische Diazolösung mit ätherischem Jod versetzt, so verschwindet die Farbe des letzteren augenblicklich, und es tritt schliesslich ein Punkt ein, wo die vorher deutlich grüngelbe Lösung plötzlich farblos und durch einen weiteren Tropfen Jodlösung dauernd braungelb gefärbt wird. Führt man den Versuch mit einer in einem

gewöhnlichen Azotometer über Quecksilber befindlichen Diazolösung und einer Jodlösung von bekanntem Gehalt aus, so kann das entwickelte Stickgas gemessen und mit der verbrauchten Jodmenge verglichen werden. Es zeigte sich, dass bei einer frisch bereiteten Diazolösung verbrauchtes Jod und entwickelter Stickstoff nahezu äquivalent waren. Nach einer halben Stunde schon beginnt die zur Entfärbung nöthige Jodmenge bedeutend zurückzugehen, woraus folgt, dass sich die ätherische Lösung freiwillig zersetzt.

Durch Titration mit Jodlösung kann der Gehalt einer Diazolösung leicht festgestellt werden.

Methylenjodid. Aus der mit Jod entfärbten Diazolösung wurde dieses Jodid als schwach gefärbte Flüssigkeit von charakteristischem Geruch isolirt, welche im Kältegemisch erstarrt und bei 4° schmilzt.

Analyse: Ber. für CH_2J_2 .

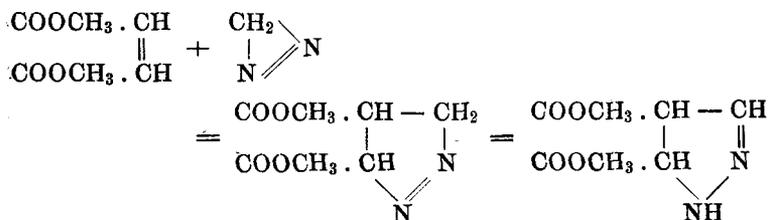
Procente: J 94.8.

Gef. » » 94.6.

Verhalten gegen Fumarsäuremethyläther.

Diazoessigäther bildet mit den Aethern ungesättigter Säuren Additionsproducte, welche nach E. Buchner¹⁾ als Pyrazolincarbonsäureester aufzufassen sind. Diese sind u. A. dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Mineralsäuren Hydrazin geben, bei der Destillation in Stickstoff und Trimethylencarbonsäureester zerfallen.

Die neue Verbindung zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Durch Fumarsäuremethyläther, welcher mir gerade zur Verfügung stand, wird die gelbe Diazolösung augenblicklich entfärbt und es entsteht der Buchner'schen Auffassung gemäss im Sinne der Gleichung:



Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethyl ester. In eine ätherische Lösung wurde so lange Fumarester eingetragen, bis die Flüssigkeit fast entfärbt war. Der Aether hinterlässt eine farblose Krystalldruse, welche nach dem Auswaschen mit Aether rein ist. 11 g Fumarester lieferten 14 g des Condensationsproducts, d. i. 100 pCt. der Theorie. Zur Analyse aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 214.

Ber. für $C_7H_{10}N_2O_4$.

Procenta: C 45.2, H 5.4, N 15.05.

Gef. » » 45.2, » 5.7, » 15.1, 15.1.

Dem von Buchner beschriebenen 3.5-Dicarbonester sehr ähnlich. Glänzende, rhombische Täfelchen, Schmp. 97° . Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroin. In Alkalien mit braunrother Farbe löslich, die beim Erwärmen verschwindet.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Kohlensäure abgespalten. Aus der braunen Lösung schieden sich die glasglänzenden Octaëder des salzsauren Hydrazins ab, identificirt durch Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Benzaldehyd (Benzalazin, Schmp. 93°).

In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Beim Kochen wird der Gesamtstickstoff, davon gegen 80 pCt. als Stickgas, der Rest wahrscheinlich als Ammoniak und Methylamin abgespalten. Dabei destillirt bei $200-202^\circ$ ein farbloses Oel, welches mit Kali verseift, ein Säuregemenge liefert, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Aether die cis, trans-Trimethylen-1.2-dicarbonensäure von Buchner¹⁾ isolirt werden konnte. Nach Buchner durch Behandlung mit Permanganat in Sodalösung gereinigt, krystallisirt sie aus Aether in Nadelchen vom Schmp. 175° , welche unzersetzt sublimiren und destilliren. Giebt mit Resorcin die Fluoresceinreaction.

Das beständige Silbersalz, ein farbloser Niederschlag, hatte — es stand nur eine geringe Menge zur Verfügung — annähernd den verlangten Silbergehalt.

Durch vorstehende Versuche scheint mir die Auffassung der neuen Verbindung als Diazomethan einstweilen genügend gerechtfertigt zu sein. Von ihren übrigen Eigenschaften theile ich vorläufig noch Folgendes mit. Gegen Silbernitrat und Fehling'sche Lösung verhält sie sich wie Diazoessigäther. Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte reducirt; bei Anwendung von Diazoäthan trat der Geruch nach Quecksilberäthyl auf, welcher auch bei der Einwirkung von feuchtem Quecksilber wahrgenommen wurde. Kork wird in kurzer Zeit wie durch Chlor gebleicht und zerstört, weshalb die ätherische Diazolösung in mit Kork verschlossenen Flaschen wenig haltbar ist.

Diazoäthan ist auf demselben Wege erhalten worden.

Auf Grund dieser vorläufigen Mittheilung bitte ich die Fachgenossen, mir die Untersuchung der fetten Diazokohlenwasserstoffe, bei welcher ich von Hrn. Dr. A. Loose aufs Eifrigste und Geschickteste unterstützt wurde, auf kurze Zeit zu überlassen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 704.