

Eine genaue Charakteristik der in mancher Beziehung eigenartigen Iz-Amidoindazole, Alph^{H} , findet man in einer demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinenden Abhandlung.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

447. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. October.)

Bei der Darstellung von Diazomethan aus Nitrosomethylurethan und alkoholischem Kali erhält man nur 50 pCt. der theoretischen Ausbeute, ohne dass ein Theil des Ausgangsmaterials wieder zurückgewonnen werden kann. Daraus geht hervor, dass Nebenreactionen stattfinden, welche theils durch anderweitige Spaltungen des Nitrosokörpers, theils durch secundäre Veränderungen des Diazomethans hervorgerufen werden können.

Da die unmittelbare Aufklärung dieser Vorgänge mehrfachen Schwierigkeiten begegnete, wurden einige kohlenstoffreichere Nitrosoacylamine dargestellt und in der angedeuteten Richtung untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Ausbeute an Diazoverbindung abnimmt, und die Nebenreactionen in den Vordergrund treten. Nitrosoäthylurethan lieferte nur 20 pCt. Diazoäthan, Phenyl Diazomethan war auf analogem Weg überhaupt nicht zu erhalten. Dagegen wurde bei der Untersuchung jener Substanzen eine Reihe neuer Reactionen gefunden, welche, da ihrer Uebertragung auf das Nitrosomethylurethan nichts im Weg steht, auch über das Verhalten dieses selbst Licht verbreitet haben.

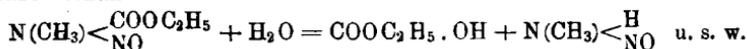
Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaassen übersichtlich zusammenstellen.

A. Spaltungsreactionen.

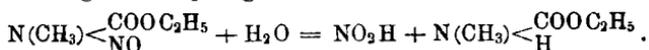
Nitrosomethylurethan kann durch Alkalien in dreierlei Weise verändert, d. h. verseift, werden:

¹⁾ 13. Mittheilung über Diazomethan.

Hauptreaction: 1. Abspaltung des Carbäthoxyls unter Bildung von primärem Aethylcarbonat und Nitrosomethylamin, resp. Diazomethan:



Nebenreactionen: 2. Abspaltung der Stickoxydgruppe unter Bildung von salpetriger Säure und Urethan:

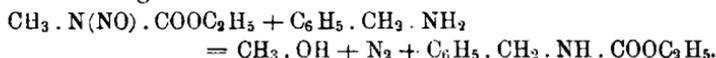


3. Abspaltung beider Acyle unter Bildung von primärem Carbonat, salpetriger Säure und Methylamin:

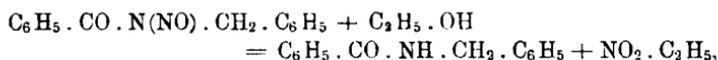


Vorstehende Spaltproducte konnten — Methylamin nur in sehr geringen Mengen — bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosomethylurethan nachgewiesen oder wenigstens wahrscheinlich gemacht werden.

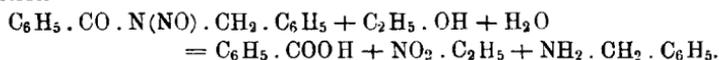
Im Sinn der Hauptreaction verläuft die Zersetzung auch, wenn man an Stelle von Alkali gewisse Aminbasen, am zweckmässigsten Benzylamin einwirken lässt. Das primäre Carbonat kann dann bequem als Benzylurethan gefasst werden, während an Stelle der Diazoverbindung Alkohol und Stickstoff auftreten:



Die Nebenreactionen konnten bequemer am Nitrosobenzoylbzylamin studirt werden, welches sich wie die nitrosirten Acylurethane verhält. Es zerfällt, am glattesten beim Erwärmen mit Alkohol, theils in Benzoylbzylamin und Aethylnitrit —

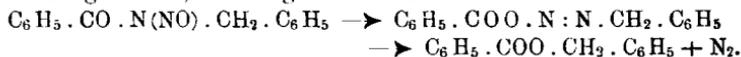


theils in Benzoësäure, Aethylnitrit und Benzylamin — 2. Nebenreaction —



Ausser den drei Verseifungsreactionen wurde bei dem Nitrosobenzoylbzylamin noch eine

4. Spaltung beobachtet, bei welcher diese Verbindung unmittelbar in Stickstoff und Benzylbenzoyl zerfällt. Vielleicht geht dieser Reaction eine Umlagerung des Nitrosokörpers in eine Diazoverbindung voraus, wie folgende Formeln verdeutlichen:



Die analoge Veränderung erleidet möglicherweise auch das Nitrosomethylurethan, welches dann in Stickstoff und Aethylmethylcarbonat

zerfällt. In der That wurde dieser gemischte Ester unter den Einwirkungsproducten von alkoholischem Kali auf Nitrosomethylurethan wahrscheinlich gemacht, jedoch ist seine Entstehung auch auf anderem Wege möglich, s. u. 6.

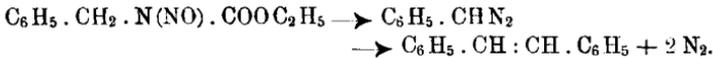
B. Secundäre Reactionen des Diazomethans.

Zu den vorstehend geschilderten Spaltungsreactionen gesellen sich noch Prozesse, welche theils auf der Spaltung primär gebildeten Diazomethans (5), theils auf der Wechselwirkung desselben mit primärem Aethylcarbonat (6) und mit Alkohol (7) beruhen.

5. Diazomethan zerfällt zum Theil wahrscheinlich in Stickstoff und Aethylen:



Ein Analogiefall dieser Reaction ist der von Curtius beschriebene Uebergang des Diazoessigesters in Fumarsäureester. Eine ähnliche Spaltung wurde an dem Nitrosobenzylurethan beobachtet, welches beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zunächst jedenfalls in Phenyl-diazomethan übergeht, das aber im Augenblick seiner Entstehung weiter verändert wird und unter anderen Producten Stilben liefert:



6. Säuert man den bei der Darstellung des Diazomethans im Destillationskolben hinterbleibenden Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an, so lässt sich ein farbloses, bei 105–110° siedendes Oel isoliren, welches die Reactionen der Kohlensäureester giebt und nach Allem Aethylmethylcarbonat sein kann, entstanden durch Einwirkung von Diazomethan auf primäres Aethylcarbonat.

Die Reaction wurde genauer wieder an Nitrosobenzoylbenzylamin verfolgt, welches bei der Spaltung u. A. Benzoesäure und Phenyl-diazomethan liefert:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

welche weiter unter Bildung von Benzylbenzoat auf einander einwirken können. Eine andere Möglichkeit, die Entstehung dieses Esters zu erklären, ist schon oben unter 4. erwähnt.

7. Unter den Nebenproducten bei der Diazomethan-Darstellung kann ferner Dimethyläther auftreten, entstanden durch Wechselwirkung von Diazomethan und Methylalkohol:



Diese Reaction wurde beobachtet am Nitrosobenzylurethan, welches mit methylalkoholischem Kali intermediär Phenyl-diazomethan und dann Benzylmethyläther lieferte, ferner am Nitrosobenzoylbenzylamin, aus welchem beim Kochen mit Aethylalkohol Benzyläthyläther entstand.

Experimentelles.

Versuche, unmittelbar Stickstoff aus Diazomethan abzuspalten.

Die successive Abspaltung von Stickstoff aus Diazoessigester (Curtius), aus diazomethandisulfonsauren Salzen (v. Pechmann), die Bildung von Stilben aus Nitrosobenzylurethan, resp. dem intermediär daraus entstehenden Phenyldiazomethan (s. u.) machen die analoge Reaction auch beim Diazomethan wahrscheinlich, wobei unter anderen Verbindungen Methenylazin, $\text{CH}_2 : \text{N}_2 : \text{CH}_2$, und schliesslich Aethylen auftreten können. Auch die Entstehung von Methylen war zu berücksichtigen. Unter den Einwirkungsproducten des alkoholischen Kalis auf Nitrosomethylurethan ist jenes Azin bis jetzt nicht entdeckt worden. Bei verschiedenen Versuchen, die gewünschten Spaltungsproducte durch Erwärmen des Diazomethans zu erhalten, zeigte sich dieses zuerst von relativ grosser Beständigkeit, bei 200° erfolgte eine heftige Explosion. Auch durch die Gegenwart von Kupferpulver, Platinmohr, Lithium u. s. w. konnte die Reaction nicht im gewünschten Sinne beeinflusst werden.

Erwähnt sei noch, dass aus einer ätherischen Diazomethanlösung sich beim Stehen manchmal minimale Quantitäten eines weissen, flockigen, aus Chloroform krystallisirenden Körpers abscheiden; in Gegenwart von Platin, Natrium u. dgl. entsteht etwas mehr davon, aber immer noch so wenig, dass die Untersuchung bisher verschoben wurde.

Nitrosoäthylurethan.

Darstellung genau wie Nitrosomethylurethan, diese Berichte 28, 856. Lachsfarbiges Oel, spec. Gewicht 1.0735 bei 15° , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Sdp. 90° unter 42 mm, 86° unter 36 mm Druck (von Hrn. Dr. Jacobi bestimmt).



Erwärmt man die Lösung von 5 ccm Nitrosokörper in dem 30—40-fachen Volum Aether mit 10 ccm 25-procentigem methylalkoholischem Kali, so destillirt mit dem Aether Diazoäthan ab. Die ätherische Lösung ist dunkler gelb, als die des Diazomethans. Gemäss der Titration mit Jod erhält man im Durchschnitt 20 pCt. der theoretischen Ausbeute. Im Verhalten vom Diazomethan nicht zu unterscheiden.

Nitrosoäthylurethan und Benzylamin. Unter den primären Basen wirkt Benzylamin am leichtesten auf die Nitroverbindung ein. Diese wird dabei wahrscheinlich in Diazoäthan und primäres Aethylcarbonat gespalten, worauf ersteres in Stickstoff und Alkohol zerfällt und letzteres mit der Base Benzylurethan (ca. 80 pCt. der Theorie) liefert; dazu ist zu bemerken, dass das

Urethan auch unmittelbar ohne intermediäre Bildung von Aethylkohlenensäure entstehen könnte.

Ueberlässt man die Lösung molekularer Mengen Nitrosoäthylurethan (14.6 g) und Benzylamin (10.7 g) in Aether (20 g) sich selbst, so tritt bald eine lebhaftere Stickstoffentwicklung ein, wobei die Lösung hellgelb wird. Zuletzt wird kurze Zeit erwärmt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und fractionirt. Die Hauptmenge (13.5 g), welche bei 262–264° destillirt und zu weissen, bei 44° schmelzenden Krystallen von aromatischem Geruch erstarrt, ist Benzylurethan.

Nitrosobenzylurethan.

Benzylurethan. Aus Benzylamin und Chlorameisensäureester in Gegenwart von Natronlauge. Das feste Reactionsproduct wird aus kochendem Ligroin umkrystallisirt. Farblose Blätter, Schmp. 44°.



Nitrosobenzylurethan. In die kühl gehaltene, ätherische Lösung des Urethans wird Stickstofftrioxyd bis zur dauernden Grünfärbung eingeleitet, mit Wasser und Soda gewaschen und der Aether abdestillirt. Rothgelbes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit einem Tropfen methylalkoholischen Kalis, so erhält man nicht Phenyl diazomethan, sondern, unter stürmischer Stickstoffentwicklung, Stilben und Benzylmethyläther.

Zu der eiskalten Lösung von 10 g Nitrosokörper in 30 g Holzgeist wurde so lange 25-procentiges holzgeistiges Kali getropft, als Gasentwicklung stattfand; verbraucht wurden 2.5 ccm, was etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Kali entspricht. Die Lösung wurde dabei dunkelroth. Dann wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei zum Schluss Gasentwicklung eintrat und die Farbe in gelb umschlug. Der 6 g betragende Rückstand wurde durch Destillation in zwei Portionen zerlegt, ein bei 165–175° übergehendes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches Benzylmethyläther, Siedep. 167–168°, war, und einen bei etwa 300° siedenden Antheil, der leicht als Stilben identificirt werden konnte. Er erstarrte in der Vorlage und krystallisirte aus Aether in glänzenden, rhombischen Blättchen, die den Schmp. 123° und alle Eigenschaften des Stilbens besaßen.

Nitrosobenzoylbenzylamin.

In eine kalt gehaltene Suspension von 50 g Benzoylbenzylamin in 500–600 g Aether wird Stickstofftrioxyd eingeleitet, bis Alles gelöst und dauernde Grünfärbung eingetreten ist. Nach dem Waschen mit Wasser und mit Soda und nach dem Trocknen wird auf dem Wasserbad langsam bis höchstens auf das halbe Volum concentrirt, weil

sonst eine Explosion eintreten kann. Dann hinterlässt die Lösung nach dem freiwilligen Verdunsten rosastichige Prismen, welche am Licht allmählich grün werden. In allen Lösungsmitteln leicht löslich. Ganz kleine Quantitäten können aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt werden, bei grösseren Mengen tritt unter Aufschäumen Zersetzung ein. Schmp. 46—47°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.7. Gef. N 12.0.

Schon beim Erhitzen im Wasserbad tritt Verpuffung ein, grössere Mengen zersetzten sich dabei, auch in concentrirten Lösungen, unter lautem Knall. Beim Aufbewahren zerfliessen die Krystalle, indem sie in Stickstoff und Benzylbenzoat zerfallen und zwar fast quantitativ, wie folgender roher Versuch zeigt:

1 g Nitrosokörper (auf der Handwage abgewogen) wurde in einen mit Quecksilber gefüllten Eudiometer gebracht und bei Sommertemperatur sich selbst überlassen. Allmählich fing die Quecksilbersäule an zu sinken und nach ca. 60 Tagen war der niedrigste Stand erreicht. Das gebildete Gas war Stickstoff, seine Menge betrug 98 ccm (reducirt), während 93 ccm berechnet sind.

Auch durch alkoholisches Kali wird die Nitrosoverbindung lebhaft zersetzt, aber Phenyl diazomethan konnte ebenso wenig wie aus Nitrosobenzylurethan erhalten werden, da es zwar entsteht, aber sofort weiter verändert wird. Eingehender wurde die

Zersetzung beim Erwärmen mit Alkohol studirt. Dabei konnte das Auftreten sämmtlicher in der Einleitung angeführten Spaltungen constatirt werden: 1. in Benzoësäure und Phenyl diazomethan, welches theils als Benzyläthyläther, theils als Benzylbenzoat auftritt, 2. in salpetrige Säure und Benzoylbenzylamin und 3. in Benzoësäure, salpetrige Säure und Benzylamin.

13 g Nitrosokörper wurden mit 50 g Aethylalkohol auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt, wobei das Entweichen von Aethylnitrit nachgewiesen wurde. Nach dem Abdestilliren des Alkohols konnten aus dem Rückstand durch Soda Benzoësäure, durch verdünnte Salzsäure Benzylamin und schliesslich durch einen eingeleiteten Dampfstrom drei weitere Körper isolirt werden:

Benzyläthyläther, welcher zuerst als aromatisch riechendes Oel übergieng. Sdp. 184—186°. Ausbeute 2.1 g.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.4, H 8.8.
Gef. » 79.4, » 9.1.

Benzylbenzoat, welches zuletzt und sehr langsam übergieng. Sdp. 323°. Ausbeute 2.5 g.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.2, H 5.7.
Gef. » 79.2, » 5.8.

Benzoylbenzylamin, im Dampfstrom nicht flüchtig. Erstarrt beim Erkalten und krystallisirt aus Benzol in Blättchen vom Schmelzpunkt 105°. Ausbeute 3.0 g.

Hrn. Dr. Wilh. Schmitz habe ich für seine treffliche Unterstützung bestens zu danken, Hrn. Dr. Andreas Jacobi für die Ausführung einiger Analysen.

448. S. Gabriel und Ernst Leupold: Ueber die Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf *o*-Cyanbenzylchlorid.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einer Reihe von Jahren haben A. W. Day und S. Gabriel¹⁾ gezeigt, dass bei der Einwirkung von Vitriolöl auf *o*-Cyanbenzylrhodanid nach der Gleichung:



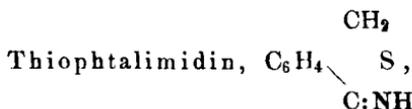
eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ entsteht, welche auch erhalten werden kann, wenn man *o*-Cyanbenzylchlorid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat zusammen bringt:



und welche sich im Hinblick auf ihr Verhalten ebenso gut als



wie als



auffassen lässt.

Die zuletzt erwähnte Darstellungsweise war weniger empfehlenswerth, weil sich zeigte, dass der Körper in Berührung mit der Mutterlauge besonders bei Anwesenheit überschüssigen Kaliumsulfhydrates unter Tiefrothfärbung der Flüssigkeit in eine äusserst schwerlösliche Verbindung übergeht, welche im durchfallenden Lichte tiefbraun, im reflectirten metallisch grün erscheint und die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$ besitzt.

Dieser gefärbte Körper, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$, der übrigens bequemer ohne Isolirung des Cyanbenzylmercaptans (Thiophthalimidins) direct aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid durch länger dauernde Berührung mit über-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2478.