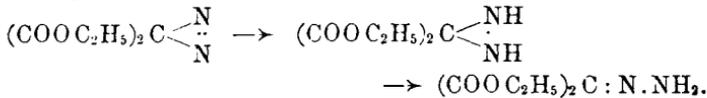


ester lagert eben Wasserstoff an die Azogruppe an und die Hydrazinverbindung lagert sich um¹⁾):



3. Stickstoffabgabe beim Erhitzen unter primärer Bildung von Methylenderivaten, eine Reaktion, die im ersten Teil der Arbeit behandelt ist. Diese Zersetzung wird von Substituenten ganz anders beeinflußt als die Ringöffnung nach Reaktion I. Die Tendenz der Stickstoffabgabe beim Erhitzen steht nach Untersuchungen einer folgenden Arbeit nämlich mit der Stabilität der Diazoverbindungen gegen Säuren in keinem Zusammenhang. Das gegen Säuren sehr beständige Dibenzoyldiazomethan verliert seinen Stickstoff sehr leicht.

Von den neuen Diazoverbindungen sollen endlich noch die Absorptionsspektren untersucht werden und so die Hantzschschen Untersuchungen²⁾, die ja auch für die Curtiussche Formel sprachen, noch weiter ausgedehnt werden. Hr. Dr. Lifschitz teilt als vorläufiges Resultat mit, daß das Diphenylendiazomethan ein dem Azobenzol ähnliches Absorptionsspektrum zeigt.

Sind durch diese Diskussion auch noch nicht alle Bedenken gegen die Curtiussche Formel weggeräumt, bleibt z. B. noch unverständlich, warum sich denn der Diazoessigester nicht in Isodiazoessigester umlagert, so kann doch durch diese neuen Resultate die Curtiussche Formel wesentlich gestützt werden, und wir werden sie in den folgenden Arbeiten anwenden, hoffen aber durch eine Reihe noch im Gang befindlicher Untersuchungen einen definitiven Entscheid über die Konstitution der Diazokörper liefern zu können.

197. H. Staudinger und Alice Gaule:

Vergleich der Stickstoff-Abspaltung bei verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen³⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Vergleicht man eine größere Zahl aliphatischer Diazoverbindungen, die sogenannten Diazoanhydride inbegriffen, in ihren Reaktionen, so fällt auf, daß sie sich in ihrer Tendenz, namentlich unter dem Einfluß von Säuren Stickstoff abzuspalten, einerseits und in ihrer Farbe

¹⁾ Nach Versuchen von Fr. A. Gaule.

²⁾ A. Hantzsch und J. Lifschitz, B. 45, 3011 [1912].

³⁾ Aliphatische Diazoverbindungen, 4. Mitteilung.

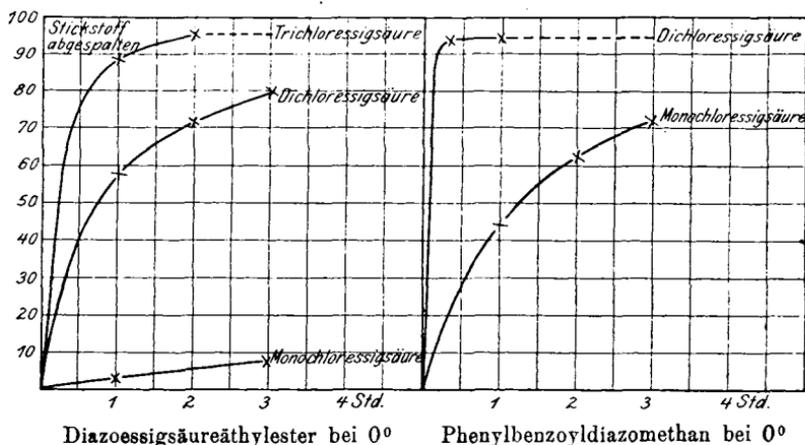
andererseits sehr stark unterscheiden. Es lag nahe, sich zu fragen, ob ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht und ob Substituenten beide in bestimmter regelmäßiger Weise beeinflussen. Die Geschwindigkeit, womit Stickstoff abgespalten wird, läßt sich sehr leicht messen, und es ist daher möglich, durch Vergleich zu einer Übersicht über die Körperklasse zu gelangen. Bei einer Reihe von Diazomethan-Derivaten wurde sie nun messend verfolgt, und zwar einerseits unter dem Einfluß von Säuren, andererseits in der Wärme. Nachstehende Resultate haben indessen nicht die Bedeutung von genauen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, welche etwa denjenigen Bredigs an die Seite zu stellen wären. Sie genügen nur zur vorläufigen Orientierung.

Stickstoffabspaltung mit Säuren.

Bredig¹⁾ stellte fest, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Diazoessigesters proportional ist der Konzentration der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen. Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln wie Cumol und Brombenzol eine Abhängigkeit besteht zwischen der Säurestärke und der Geschwindigkeit, womit Stickstoff aus der Diazoverbindung abgespalten wird²⁾. Nachfolgende Kurven machen das deutlich.

Stickstoff-Abspaltung in Cumollösung.

K für Essigsäure	= 0.0018	für Dichloressigsäure	= 5.14
für Chloressigsäure	= 0.155	für Trichloressigsäure	= 121.0

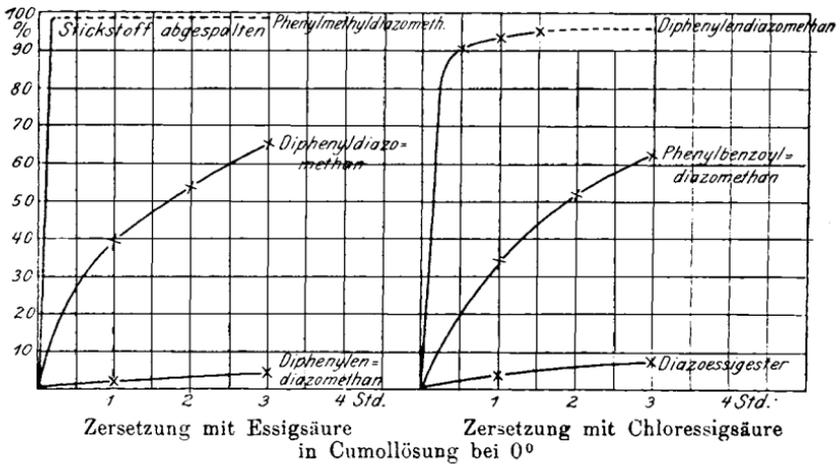


¹⁾ Vergl. Bredig, Z. El. Ch. 1905, 525.

²⁾ Hier allerdings meistens unter Bildung des Esters.

Diese Abhängigkeit ermöglichte es, im Verhalten verschiedener Diazoverbindungen Säuren gegenüber Unterschiede zu finden, die sonst verborgen geblieben wären. Es wurden so zwischen der zersetzlichsten der genauer untersuchten Diazoverbindungen, dem Phenylmethyldiazomethan, und der reaktionsträgsten, dem Diazomalonester, so viele Zwischenstufen gefunden, als Körper zur Untersuchung gelangten.

Allgemein kann gesagt werden, daß Diazoverbindungen, welche kein Carbonyl der Diazogruppe benachbart enthalten, Säuren gegenüber am unbeständigsten, solche mit einer Carbonylgruppe beständiger und solche mit zwei Carbonylen am beständigsten sind. Die folgenden Kurven, welche aber, wie die früheren, nur ein ungefähres Bild geben können, zeigen das.



Ein Sprung ist nur zwischen den »Diazoanhydriden« und den übrigen Diazoverbindungen insofern vorhanden, als diese letzteren alle mit Trichloressigsäure (in Cumollösung) bei 0° merkbar, teilweise sehr heftig Stickstoff abspalten, während »Diazoanhydride« das nicht oder doch äußerst langsam tun und erst bei 100° reagieren¹⁾. Indessen ist zwischen den säureunbeständigsten »Diazoanhydriden« und der säurebeständigsten Diazoverbindung, dem Diazoessigester, der Unterschied nicht größer als z. B. zwischen diesem, der mit Essigsäure bei 0° keinen Stickstoff entwickelt, und Phenylmethyldiazomethan, welches ihn unter den gleichen Bedingungen augenblicklich verliert. Wie zwischen diesen Verbindungen Diphenyl-, Diphenylen- und Phenylbenzoyldiazomethan eine allmähliche Abstufung darstellen,

¹⁾ Bei 100° spalten Diazoanhydride zum Teil schon ohne Säure Stickstoff ab, so daß diese Messungen nicht maßgebend sind.

so müßte bei Untersuchungen von noch mehr Diazoverbindungen und Anwendung geeigneter Säuren auch zwischen »Diazooanhydriden« und Diazoverbindungen ein Übergang gefunden werden. So zeigte sich bei einem vorläufigen Versuch, daß Diazoacetophenon gegen Monochloressigsäure beständiger ist als Diazoessigester.

Wenn hier ein Einfluß der Carbonylgruppen auf die Säurebeständigkeit gefunden wird, so genügen die bisherigen Untersuchungen doch nicht, um Acetyl, Benzoyl und Carbäthoxyl in ihrer Wirkung zu unterscheiden. In vielen Fällen scheint die Carbäthoxylgruppe Säuren gegenüber besonders beständig zu machen. Das entspricht nicht einem besonders ungesättigten Charakter des Carbonyls in dieser Gruppe, denn das Carbonyl ist in Estergruppen am gesättigtsten¹⁾. Die säurebeständigste Diazoverbindung ist der Diazomalonester, obschon er nicht zu den »Diazooanhydriden« gerechnet wurde, da er mit Schwefelwasserstoff kein Thiodiazol bildet.

Stickstoffabspaltung in der Wärme.

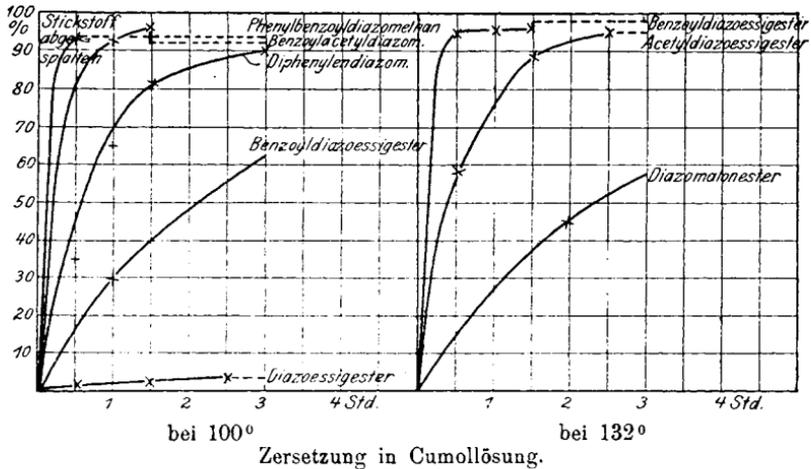
Viel verwickelter als bei der Zersetzung durch Säuren scheinen die Verhältnisse bei der Zersetzung unter dem Einfluß der Wärme. Viel mag dazu beitragen, daß der Reaktionsverlauf in den einzelnen Fällen verschieden ist. Es können Ketazine, Äthylenderivate, Pyrazolinderivate, Ketene usw. entstehen. Es zeigte sich hier ferner, daß geringe Verunreinigungen von großem Einfluß sein können, und daß man mit verschiedenen Lösungsmitteln stark unterschiedene Resultate erhält. Die angeführten Ergebnisse gestatten nur eine vorläufige Orientierung.

Allgemeine Regeln lassen sich nicht aufstellen. Die Methylgruppe scheint die Tendenz zur Stickstoffabgabe zu erhöhen, wie man aus der geringen Beständigkeit des Dimethyldiazomethans und des Phenylmethyldiazomethans schließen kann, welch letzteres unbeständiger ist, als das Phenyldiazomethan. Ebenso ist nach Curtius der Methyl-diazoessigester unbeständiger als der Diazoessigester.

Ferner wirkt die Carbonylgruppe in Bezug auf die Tendenz zur Stickstoffabspaltung nicht immer stabilisierend. Phenylbenzoyldiazomethan zersetzt sich rascher als das Diphenyldiazomethan und ungefähr gerade so leicht als das Diphenyldiazomethan. Auch eine zweite Carbonylgruppe hat auf die Beständigkeit der Diazoverbindung beim Erhitzen nicht immer einen erhöhenden Einfluß. Dibenzoyldiazomethan zersetzt sich nach vorläufigen Untersuchungen in der Hitze rascher als Benzoyldiazomethan, Benzoyldiazoessigester rascher als Diazoessigester. Ganz besonders unbeständig ist das Dibenzoyldiazomethan, so

¹⁾ Vergl. dazu Staudinger und Con, A. 384, 38.

daß die Benzoylgruppe die Beständigkeit einer Diazoverbindung herabsetzt¹⁾. Dagegen hat die Carboxyäthylgruppe einen hervorragend stabilisierenden Einfluß, auch erhöhter Temperatur gegenüber; denn Diazoessigester, hauptsächlich aber Diazomalonester sind ganz besonders schwer beim Erhitzen zu zersetzen. Die folgenden Kurven sollen dies veranschaulichen.



Das durchaus verschiedene Verhalten Säuren und erhöhter Temperatur gegenüber, wird unter der Annahme der Curtius'schen Formulierung verständlich. Man hat es offenbar mit zwei ganz verschieden gearteten Vorgängen zu tun. Säuren werden sich primär unter Öffnung des Ringes anlagern, worauf Stickstoff sofort abgespalten wird; diese Ringöffnung wird durch das Carbonyl gehindert. In der Hitze dagegen tritt eine Dissoziation in Methylen und Stickstoff ein, welche in ganz anderer Weise von den Substituenten beeinflusst wird.

Farbe und Reaktionsfähigkeit.

Zieht man zum Vergleich nun weiter die Farbe heran und fragt, ob diese mit der Reaktionsfähigkeit im Zusammenhang steht, so findet man einige Beziehungen, wenn man das Verhalten gegen Säuren betrachtet. Bei den Diazoverbindungen ohne Carbonyl vertieft sich die Farbe bei Einführung von Phenyl an Stelle von Wasserstoff. Mit der Vertiefung der Farbe wächst hier die Beständigkeit gegen Säuren (Diphenyldiazomethan, Diazomethan²⁾).

¹⁾ Auch Benzoylazid zersetzt sich sehr leicht unter Stickstoffabspaltung.

²⁾ Ob das rote Dimethyldiazomethan weniger säureempfindlich ist als Diazomethan, läßt sich nach den bisherigen Versuchen nicht bestimmen.

	Haltbarkeit bei ca. 16°	Zersetzung in siedend. Xylol	Zersetzung mit Säuren z. B. Essigs.	Farbe	Schmp. resp. Sdp
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{CN}_2$	explodiert	—	äußerst heftig	tiefgelb	Sdp. -28° (760 mm)
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CN}_2$	sehr schnelle Zersetzung	—	»	rot	Sdp. -30° (14 mm)
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{CN}_2$	einige Tage haltbar	sehr lebhaft	»	rotbraun	Sdp. +81° (15 mm)
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CN}_2$	schnelle Zer- setzung	äußerst lebhaft	»	tiefrot	Schmp. ca. -10°
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CN}_2$	bis 1 Woche haltbar	sehr lebhaft	»	bläulich, rot	Schmp. 29—30°
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CN}_2$	Monate haltbar	lebhaft	stürmisch	tieforange	Schmp. 95°
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CN}_2$	bis ca. 1 Woche haltbar	sehr lebhaft	lebhaft	orange	Schmp. 79°
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{CN}_2$	haltbar	mäßig	sehr langsam	gelb	Schmp. 50°
$\begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{CN}_2$	»	langsam	»	»	Sdp. 46—47° (15 mm)
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CN}_2$	haltbar	sehr lebhaft	beständig	hellgelb	Schmp. 114°
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CN}_2$	»	lebhaft	»	gelb	Sdp. 57° (0.1 mm)
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CN}_2$	sehr beständig	»	»	bläugelb	Schmp. 62°
$\begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CN}_2$	»	mäßig	»	»	Schmp. 84°
$\begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CN}_2$	»	langsam	»	hellgelb	Sdp. 83° (12 mm)
$\begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CN}_2$	»	kaum zersetzt	»	bläugelb	Sdp. 108° (11 mm)

Sobald aber eine Carbonylgruppe neben der Diazogruppe steht, wird die Farbe aufgehellt und die Reaktionsfähigkeit Säuren gegenüber nimmt ab. Das ist deutlich bei dem sehr zersetzlichen braunroten Phenyl Diazomethan und dem reaktionsträgen gelben Benzoyldiazomethan. Ferner tritt es in den Reihen Diphenyldiazomethan, Phenylbenzoyldiazomethan, Dibenzoyldiazomethan und Dimethyldiazomethan, Acetylmethyldiazomethan¹⁾ und Diacetyldiazomethan zutage, wovon in der einleitenden Arbeit die Rede war. Hier

¹⁾ Diels, B. 48, 223 [1915].

besteht also ein Zusammenhang. Am stärksten unterschieden in der Reaktionsfähigkeit sind die Verbindungen Diazomethan (tiefgelb, sehr reaktionsfähig), Diazoessigester (citronengelb, mäßig reaktionsfähig) und Diazomalonester (hellgelb, äußerst reaktionsträg). Nur sind hier die Unterschiede in der Farbe auffallend gering.

Vergleicht man indessen carbonylhaltige Verbindungen verschiedener Reihen, so findet man keine Zusammenhänge. Diacetyldiazomethan, das Säuren gegenüber sehr beständig ist, ist z. B. eher tiefer gefärbt, als der gegen Säuren reaktionsfähige Diazoessigester.

Als nur sehr allgemein ausgedrückt könnte man zusammenfassen: Carbonylgruppen hellen die Farben aliphatischer Verbindungen auf und erhöhen ihre Beständigkeit Säuren gegenüber.

Zwischen Farbe und Zersetzlichkeit in der Wärme lassen sich dagegen keine Abhängigkeiten finden; spaltet doch das orangefarbige Phenylbenzoyldiazomethan seinen Stickstoff so leicht wie das tieffarbige Diphenyl- oder Ditolyldiazomethan ab.

Die Tabelle auf voranstehender Seite möge zur kurzen Übersicht über das bisher Gefundene dienen.

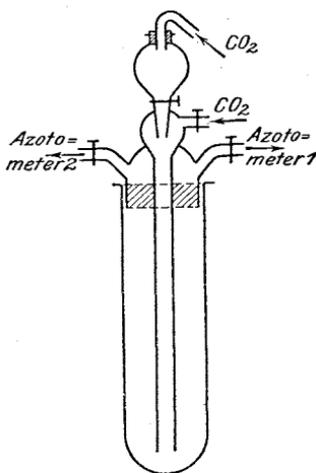
Experimenteller Teil.

Messung der Stickstoff-Abspaltung.

Die Stickstoffabspaltung der Diazoverbindungen bei Zugabe von Säuren oder in der Wärme wurde teils nur qualitativ beobachtet, teils, um genaue Resultate zu erhalten, in folgender Weise gemessen:

Lösungen der Diazoverbindungen wurden in einem Reagensglase von etwa 30 ccm Inhalt zur Zersetzung gebracht. Durch Schließ verbunden ist diesem ein Aufsatz mit 3 Ansatzrohren und Tropftrichter, wie nebenstehende Zeichnung zeigt. Die Hähne an den Ansätzen, welche zur Verbindung mit 2 Azotometern führen, erlauben, die Stickstoffabspaltungen nach bestimmten Intervallen zu messen, indem die Azotometer ausgewechselt werden. Zur Erhaltung konstanter Temperaturen tauchte das Reagensglas in Eis oder in ein Bad von siedendem Wasser oder siedendem Chlorbenzol (132°).

Als Lösungsmittel kamen nur solche in Betracht, deren Dampftension bei Zimmertemperatur zu vernachlässigen ist. Anfänglich wurde mit Brombenzol gearbeitet. Es zeigte sich, daß die Lösungen nicht sehr haltbar waren, daher wurde später in Cumol gelöst. Für exakte Messungen müßte



jedoch eine größere Anzahl von Lösungsmitteln systematisch untersucht und genau festgestellt werden, ob und welche Reaktionen sie mit den Diazoverbindungen eingehen. Diazoessigester z. B. wird möglicherweise in der Wärme mit Cumol reagieren können. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor dem Gebrauch destilliert.

Die Diazolösungen. Es wurde von der frisch destillierten bzw. frisch umkrystallisierten Diazoverbindung meist eine etwas geringere Menge genau abgewogen, als der Entwicklung von 100 ccm Stickstoff — bei Annahme totaler Abspaltung — entsprach und diese Menge in 10 ccm Lösungsmittel gelöst. Bei den folgenden Beispielen ist bei jeder Substanz angegeben, wie viel davon gelöst wurde und wie viel in der entsprechenden Menge Lösungsmittel gelöst sein sollte, damit 10 ccm Lösung genau 100 ccm Stickstoff entwickeln.

Zersetzung mit Säuren. Die Säuren wurden ebenfalls frisch destilliert, die Lösungen der Säuren waren denen der Diazolösungen etwas mehr als äquivalent.

Die Zersetzungen wurden teils bei 0°, teils bei 100° vorgenommen. 10 ccm Diazolösung befanden sich im Reagensglas. Nach Vertreiben aller Luft durch Kohlensäure wurden 10 ccm Säurelösung durch den Tropftrichter mittels Kohlensäure hereingetrieben. Bei Versuchen im Wasserbad wurde bis zum Augenblick des beginnenden Siedens damit gewartet. Die Zeit wurde vom Augenblick der Säurezugabe gerechnet.

Zersetzung in der Wärme. Bei diesen Versuchen, sowie bei den in der Wärme vorgenommenen Versuchen mit Säure wurden zwischen Reagensglas und Azotometer kleine Kühlvorlagen geschaltet, welche in Eis tauchten und zur Kondensation von mitgerissenem Cumol dienten. Bei den Versuchen in Cumol wurde zur gleichmäßigeren Stickstoffentwicklung ein kleines Platintetraeder in die Lösung gebracht, welches vor jedem Versuch ausgeglüht und nach Abkühlen hineingeworfen wurde. Die Zeit wurde vom Beginn des Siedens (Wasser, Chlorbenzol) gerechnet. Es sei auch hier nochmals darauf hingewiesen, daß die Messungen nicht exakte Messungen sein wollen, sondern zur Orientierung ausgeführt wurden.

Dimethyl-diazomethan.

(Bearbeitet von Dr. R. Endle.)

Aceton-hydrazon. Der schon von Curtius¹⁾ beschriebene, aber nicht rein erhaltene Körper läßt sich bequem aus Ketazin und wasserfreiem Hydrazinhydrat herstellen.

¹⁾ Curtius und Pflug, J. pr. [2] 44, 537.

35 g Ketazin werden mit 10 g reinem Hydrazin im Schliffkolben 10 Stunden auf 100° erwärmt und dann destilliert. Ausbeute 37 g Acetonhydrazon vom Sdp. 115–120°.

0.1846 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.1825 g H₂O. — 0.0933 g Sbst.: 34.20 ccm N (25°, 724 mm).

C₂H₃N₂. Ber. C 50.00, H 11.11, N 38.89.
Gef. » 50.29, » 10.98, » 38.70.

10 g Hydrazon und 30 g Xylol werden unter guter Kühlung mit 35 g gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt. Die Oxydation verläuft sehr schnell. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rot. Das Dimethyldiazomethan wurde dann im Vakuum abgesaugt, wobei das Xylol auf 0° gekühlt wurde und das Diazoprodukt in einer mit Äther-Kohlensäure auf –80° gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Es wurde so ca. 1 ccm einer roten Flüssigkeit erhalten.

Etwas günstiger waren die Ausbeuten, als der Versuch derart ausgeführt wurde, daß der Kolben während der Oxydation bei dem Schütteln ständig mit der evakuierten Vorlage in Verbindung stand, so daß das Dimethyldiazomethan sofort bei der Bildung abgesaugt wurde. Erhalten wurden in diesem Falle 2–3 ccm einer roten Flüssigkeit.

Das Dimethyldiazomethan ist eine leicht bewegliche, rote Flüssigkeit, die einen unangenehmen, betäubenden Geruch besitzt. Es läßt sich nicht unter Atmosphärendruck destillieren, dagegen im Vakuum. Der Siedepunkt wurde mit einem Eisenkonstantan-Thermoelement bestimmt und bei –31.2° (bei einem zweiten Versuch –30.8°) bei einem Vakuum von 14 mm gefunden. Eine Analyse war nicht auszuführen, denn das Dimethyldiazomethan ist sehr wenig haltbar. Bei Zimmertemperatur zersetzt es sich schon: es erwärmt sich unter Abgabe von Stickstoff, und bei reinen Präparaten kann plötzlich Verpuffung eintreten. Bei der Zersetzung in konzentrierter Lösung wurde als Zersetzungsprodukt Ketazin nachgewiesen. Lösungen des Dimethyldiazomethans in Äther oder Petroläther scheinen weniger haltbar zu sein als Diazomethanolösungen und schneller zu zerfallen, wenn auch bei reinem Dimethyldiazomethan nie eine explosionsähnliche Zersetzung beobachtet wurde, wie bei Diazomethan, das ähnlich wie Stickstoffwasserstoffsäure spontan heftig explodiert. Mit Säuren, auch mit schwacher Essigsäure, reagiert es momentan sehr heftig, ebenso mit Oxalylchlorid. Die Reaktionen wurden bisher noch nicht weiter untersucht.

Phenyl-diazomethan.

(Bearbeitet von Hrn. Dip.-Ing. Miescher.)

Nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ konnte dieser Körper nicht rein erhalten werden, worüber an anderer Stelle

¹⁾ Hantzsch und Lehmann, B. 35, 903 [1902].

berichtet wird. Dagegen gewinnt man ihn rein durch Oxydation des Benzalhydrazins.

9 g Benzalhydrazin wurden in ca. 50 ccm tiefsiedendem Petroläther suspendiert und unter Kühlung und Umschütteln mit 15 g gelbem Quecksilberoxyd oxydiert. In ätherischer Lösung läßt sich das Benzaldehyd-hydrazon wie das Benzophenon-hydrazon viel weniger gut (erst bei langem Schütteln) oxydieren. Wenn alles Quecksilberoxyd in Reaktion getreten ist, wird die rotbraune Petrolätherlösung abgesehen und der Petroläther möglichst rasch in gutem Vakuum durch Absaugen entfernt, wobei man den Kolben zweckmäßig mit Eiswasser kühlt. Das zurückbleibende braunrote Öl (7 g) kann im Vakuum, besser noch im absoluten Vakuum destilliert werden. Ein Teil des Phenyldiazomethans wird zersetzt, der Kolbenrückstand besteht aus Benzalazin. Im günstigsten Falle erhält man 4—5 g Destillat aus obiger Menge Hydrazin. Das Phenyldiazomethan ist eine braunrote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der an den des Acetonketazins erinnert. Es siedet bei 81° unter 15 mm, bei ca. $37\text{--}43^{\circ}$ unter 1.5 mm.

0.1563 g Sbst.: 0.4106 g CO_2 , 0.0751 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$. Ber. C 71.16, H 5.12.

Gef. » 71.64, » 5.38.

Die Stickstoffbestimmung kann nicht auf die normale Weise ausgeführt werden, da durch Kohlensäure das Phenyldiazomethan zersetzt wird und wir bei einer ganzen Reihe von Analysen deshalb bedeutend zu niedere Werte fanden. Es wurde deshalb eine abgewogene Menge Phenyldiazomethan durch Essigsäure zersetzt und der abgespaltene Stickstoff unter Durchleiten von Kohlensäure im Azotometer aufgefangen.

0.1499 g Sbst. in 2 ccm Benzol geben auf Zusatz von 2 ccm Eisessig 31.60 ccm N (21° , 723 mm).

Ber. N 23.73. Gef. N 23.28.

Das Phenyldiazomethan erstarrt bei -80° zu einer hellroten Krystallmasse, die bei ca. -29° wieder schmilzt.

Das reine Phenyldiazomethan verpufft in der Regel erst beim höheren Erhitzen, doch sind Destillationen mit Vorsicht auszuführen, da es auch heftig explodieren kann. In der Kälte ist es ziemlich haltbar, nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war es zum Teil unzersetzt. Die Stickstoffabspaltung tritt sehr rasch in kochender Xylol-lösung ein, langsamer in kochendem Benzol; es scheint das Phenyldiazomethan nur wenig zersetzlicher als das Diphenyldiazomethan zu sein, es ist aber weit beständiger als das Phenylmethyl-diazomethan. Genaue Messungen wurden noch nicht ausgeführt.

Bei der Zersetzung sowohl im reinen Zustande wie in Xylol-lösung geht es quantitativ in Benzalazin über; Stilben, das nach

Hantzsch und Lehmann das Zersetzungsprodukt sein soll, haben wir nicht beobachtet¹⁾.

Auch mit verdünnten Säuren, so mit verdünnter Essigsäure, reagiert das Phenyl Diazomethan sehr leicht. Es bildet sich Essigsäurebenzylester, ebenso erfolgt mit Oxalylchlorid heftige Reaktion.

Die Reaktionen sollen noch weiter untersucht werden.

Wir versuchten noch eine Reihe substituierte Phenyl Diazomethan-Derivate herzustellen, so z. B. das *m*- und *p*-Nitrophenyl-diazomethan²⁾, konnten aber beide noch nicht in reinem Zustande erhalten. Der bekannte Phenyl Diazomethan-*o*-carbonester³⁾ ist im festen Zustande einige Tage haltbar; beim Erhitzen verpufft er. In kochender Xylollösung gibt er stürmisch Stickstoff ab und in Cumollösung auf 100° erhitzt wird in einigen Minuten quantitativ Stickstoff abgespalten, er ist also zersetzlicher als Diphenyl Diazomethan. Leicht zersetzt sich der Körper ebenfalls mit verdünnter Essigsäure, wo in einigen Minuten in Cumollösung vollständige Stickstoffabspaltung eintritt.

Phenyl-methyl-diazomethan.

(Bearbeitet von Dr. R. Endle und Fr. Gaule.)

Acetophenon-hydrazon wurde nach der Vorschrift von Curtius und Pflug⁴⁾ dargestellt, kann aber bequemer durch 30-stündiges Erhitzen von Ketazin mit wasserfreiem Hydrazin im Ölbad auf 125—130° erhalten werden⁵⁾. Das Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von etwas Petroläther in Kältemischung gekühlt; es erstarrt dabei zu großblättrigen Krystallen, die durch Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther gereinigt werden. Schmp. 22°.

Beim Stehen im Exsiccator zersetzt sich das Hydrazon allmählich in Ketazin und Hydrazin.

Oxydation des Hydrazons. Je 5 g des Hydrazons wurden unter schwachem Erwärmen in 30 ccm tief siedendem Petroläther emulgiert, da es sich darin sehr schwer löst. Hierauf wurde mit 10 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt und, anfänglich unter guter Kühlung, 1—2 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit wird die dunkelrote Lösung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in Kältemischung stehen gelassen zur Ausscheidung von Ketazin, dann filtriert und der Petroläther erst im gewöhnlichen, dann im absoluten Vakuum abgesaugt, wobei am Schlusse

¹⁾ Evtl. ist Stilben sekundär aus Benzalazin bei höherer Temperatur entstanden.

²⁾ Vergl. Curtius und Lublin, B. 33, 2462 [1900].

³⁾ B. 46, 1097 [1913]; vergl. 11. Mitteilung.

⁴⁾ J. pr. [2] 44, 540 [1891].

⁵⁾ Analog der Vorschrift von Curtius und Franzen, B. 35, 3236 [1902].

mit Eis gekühlt werden muß. Phenylmethyldiazomethan wurde so als dunkelrotes Öl von eigentümlich süßlichem Geruch, das sich in organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther leicht löst, erhalten. Beim Abkühlen auf -80° erstarrt es zu einer roten Krystallmasse, auch aus konzentrierter Petrolätherlösung kann es durch Abkühlen auf -80° krystallisiert erhalten werden in Form von hellroten Krystallen, die bei ca. -10° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Eine Analyse war nicht auszuführen, denn das Öl beginnt bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten schon lebhaft Stickstoff zu entwickeln, indem es sich erwärmt und entfärbt. Bei größeren Mengen kann schließlich eine Verpuffung stattfinden. In Lösung ist der Diazokörper haltbarer. Eine Petrolätherlösung war nach 8 Tagen noch nicht vollständig entfärbt. Auf alle Fälle ist das Phenylmethyldiazomethan unbeständiger als das Phenyldiazomethan, das sich bei Zimmertemperatur in reinem Zustand nur langsam zersetzt. Bei der Zersetzung sowohl von reinem Diazokörper, wie auch bei der Zersetzung in Lösung wurde nur Ketazin gefunden. Styrol, das man als Umlagerungsprodukt des Phenylmethyldiazomethans hätte erwarten können, wurde nicht erhalten.

Wie die Zersetzung des Diphenyldiazomethans, so wird auch die des Phenylmethyldiazomethans durch Schwefelkohlenstoff beschleunigt. In konzentrierter Schwefelkohlenstofflösung verläuft die Stickstoffabspaltung stürmisch, die Reaktionsprodukte wurden noch nicht genauer untersucht.

Gegen Säuren ist das Phenylmethyldiazomethan sehr empfindlich. Verdünnte Lösungen von Benzoesäure und Essigsäure wirken momentan unter starker Stickstoffentwicklung ein. Mit Benzoesäure wurde neben viel Ketazin Benzoe- α -phenyläthylester erhalten, ein farbloses Öl vom Sdp. $170-172^{\circ}$, bei 10 mm.

Die Messungen, ergaben, daß Phenylmethyldiazomethan in Cumolösung bei Zusatz von verdünnter Essigsäure der Stickstoff in einigen Minuten vollständig abspaltet.

Diphenyl-diazomethan.

Farbe: tiefblaurot; Schmp. $29-30^{\circ}$; Haltbarkeit: einige Tage bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: stürmisch zersetzt; mit Eisessig: verpufft.

3.696 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.8661 g (100 ccm N entspr.)

» 50 » » » 4.3305 »

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	$^{\circ}\text{C}$	mm Hg	%
1 St.	36.6	16.0	723	38.6
2 »	13.5	16.0	723	52.8
3 »	11.4	16.0	723	64.9

II. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
15 Min.	90.4	16	725	95.5
30 »	0.5	16	725	95.9
45 »	0.3	16	725	96.2

III. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
15 Min.	90.0	16	721	94.6
35 »	1.0	16	721	95.5
50 »	0.6	16	721	96.2

IV. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
15 Min.	90.4	16	721	95.1
30 »	0.8	16	721	95.7
45 »	0.5	16	721	96.4

Bei Diphenyldiazomethan wurde bei qualitativen Versuchen beobachtet, daß mit Säuren immer neben Estern Ketazin entsteht, daher werden nie 100 % Stickstoff abgespalten.

0.840 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösung berechnet 0.8661 g.

V. Erwärmen auf 100°.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff	auf Ketazin berechneter Stickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%	%
30 Min.	58.3	18	722	53.4	106.9
60 •	19.0	18	722	71.0	142.1
90 »	1.0	18	722	71.9	143.9

1.071 g in 10 ccm Cumol.

2. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff	auf Ketazin berechneter Stickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%	%
30 Min.	69.7	18	720	50.1	100.2
60 »	17.9	18	720	64.4	128.6

keine Gasentwicklung mehr

Beim Stehen von Diphenyldiazomethan bildet sich nur Ketazin. Die Abspaltung von ca. 70 % des Gesamtstickstoffs deutet darauf hin, daß hier neben demselben noch Teträphenyläthylen entsteht: es finden vielleicht auch noch Nebenreaktionen mit Cumol statt.

Diphenylen-diazomethan.

Farbe: tief orangerot; Schmp. 95°; Haltbarkeit: bei Zimmertemperatur monatelang beständig¹⁾; in sied. Xylol: mäßig lebhaft zersetzt; in Eisessig: stürmisch zersetzt.

3.669 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.8581 g (100 ccm N entspr.)

» 50 » » • 4.285 »

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1/2 St.	2.0	16	719	2.1
3 »	1.4	16	719	3.5
4 »	1.2	16	719	4.8

II. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1/2 St.	86.3	16	727	90.8
1 »	2.0	16	727	93.1
1 1/2 »	1.7	16	727	94.8
2 1/2 »	1.8	17	727	96.8 ²⁾

III. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	89.8	16.5	730.5	95.1
2 »	0.1	16.5	730.5	95.3 ²⁾

IV. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
10 Min.	85.6	16	719	89.3
20 »	0.5	16	719	89.9
25 »	0.4	16	719	90.2 ²⁾

¹⁾ Unreine Präparate zersetzen sich viel rascher.

²⁾ Auch aus Diphenyldiazomethan bildet sich bei der Reaktion mit Säuren stets eine kleine Menge Ketazin, daher findet man auch hier nicht 100 % Stickstoff abgespalten.

0.805 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösung ber. 0.8571 g (100 ccm N entspr.)

V. Erwärmen im Wasserbad.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1/2 St.	39.0	19	722	36.9
1 »	29.8	19	722	65.0
1 1/2 »	17.7	19	722	81.8
3 1/2 »	13.0	19	722	94.2

3.596 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm ber. 0.8571 g

» 50 » » 4.285 »

nicht ganz reines Produkt.

2. 10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1/2 St.	80.0	16	722	85.6 ¹⁾
1 »	8.0	16	722	94.2
2 »	0	16	722	94.2

Phenyl-benzoyl-diazomethan.

Farbe: orange; Schmp. 79^o); Haltbarkeit: einige Tage bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: stürmisch zersetzt; in Eisessig: sehr lebhaft zersetzt.

2.317 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.9911 g (100 ccm N entspr.)

» 25 » » » 2.477 »

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	1.4	13	725	1.37
2 »	0.3	13	725	1.66

¹⁾ Der hier beobachtete große Unterschied in der Geschwindigkeit, womit aus der gleichen Verbindung unter gleichen Bedingungen Stickstoff abgespalten wird, macht darauf aufmerksam, daß Verunreinigungen einen sehr starken Einfluß haben können.

²⁾ J. pr. [2] 44, 182 wird der Schmelzpunkt zu tief (63^o) angegeben.

0.935 g in 10 ccm Cumol.

II. Zugabe von 10ccm Monochlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	52.5	15	713	49.5
2 »	18.7	15	713	67.2
16 ¹ / ₂ »	28.8	15	713	94.3

4.462 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.9911 g

» 50 » » » 4.455 »

III. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
20 Min.	93.1	16	725.5	93.3
40 »	0.5	16.5	725.5	93.5
60 »	0.4	16.5	725.5	94.0

0.934 g in 10 ccm Cumol.

IV. Erwärmen auf 100°.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
¹ / ₂ St.	101.9	16	713	95.9
1 »	0.1	16	713	95.9

Diazoessigsäure-methylester.

Farbe: citronengelb; Sdp. 33° (10 mm); bei Zimmertemperatur haltbar; beim Erhitzen explodiert der Ester heftig; in sied. Xylol: langsam zersetzt; in Eisessig: nicht sofort zersetzt; mit Dichlor-essigsäure: verpufft.

2.042 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.4464 g (100 ccm N entspr.)

» 50 » » » 2.232 »

I. Zugabe von 10ccm Monochlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
¹ / ₂ St.	3.0	21	713	2.9
1 ³ / ₄ »	2.0	21	713	4.8

II. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:				
Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	36.4	20	720	35.2
2 »	17.0	18.5	720	51.6
5 »	15.8	18.5	720	66.8

III. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:				
Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	88.6	17	713	85.5
1½ »	7.0	23	713	92.0
2½ »	1.7	18.5	713	93.8

IV. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:					
Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff	auf Pyrazolin berechneter Stickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%	%
1 St.	8.4	21	722	8.1	12.1
2 »	8.3	18	722	16.1	24.1
4½ »	20.0	18	722	35.6	53.4

Diazoessigsäure-äthylester.

Farbe: citronengelb; Sdp. 46° (11 mm); haltbar bei Zimmertemperatur. Beim Erhitzen Zersetzung ohne Explosion. In siedendem Xylol: langsam zersetzt, mit Eisessig sehr langsame Reaktion; mit Dichlor-essigsäure verpufft. 2.326 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.5089 g (100 ccm N entspr.)
 » 50 » » » 2.5445 »

I. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:				
Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	3.4	14.5	727	3.4
2 »	2.0	15	727	5.4
3 »	2.3	15	727	7.7

II. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:				
Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	60.2	16	711	58.2
2 »	13.5	16	711	71.3
3 »	8.8	15	711	80.0
6¼ »	12.0	16	711	91.4

III. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	90.6	16	721.5	88.9
2 »	7.3	16	721.5	96.2

1.267 g in 25 ccm Cumol.

IV. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff	auf Pyrazolin berechneter Stickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%	%
1/2 St.	0.9	20	729	0.8	1.2
1 1/2 »	1.5	20	729	2.2	3.3
2 1/2 »	1.0	17	729	3.1	4.6
4 1/2 »	6.0	17	729	8.5	12.7

1.359 g = 25 ccm.

V. Erwärmen auf 130°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1/2 St.	96.7	16.5	717	80.5
1 »	0.5	16.5	717	80.9
1 1/2 »	0.2	16.5	717	81.1

Diazoessigester (Methyl- sowie Äthyl-) können beim Erhitzen sehr mannigfach verändert werden. Es kann Anlagerung an Cumol stattfinden unter Bildung von Norcaradien-estern¹⁾ oder es bilden sich Pyrazolin-tricarbonester²⁾, oder es entstehen Fumarester. Platin begünstigt namentlich die letzte dieser Reaktionen³⁾. So kann man sich die Abspaltung von 80 % N₂ erklären.

Diazo-acetophenon⁴⁾.

Farbe hellgelb, Schmp. 50°, halbtbar bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol langsam zersetzt.

In Eisessig keine Zersetzung; mit konzentrierter, ätherischer Monochloressigsäure langsam zersetzt — mit Dichloressigsäure stürmisch.

1) Vergl. Buchner, B. 37, 934 [1904].

2) Buchner, A. 273, 226; Darapsky, B. 43, 1116 [1910].

3) Vergl. Loose, J. pr. [2] 79, 507.

4) Nach Wolff, A. 325, 137 dargestellt.

Dibenzoyl-diazomethan¹⁾.

Farbe blaßgelb, Schmp. 114°, haltbar bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol sehr lebhaft zersetzt. In der Kälte gegen Säuren beständig; noch nicht weiter untersucht.

Acetyl-benzoyl-diazomethan²⁾.

Farbe: blaß-grüngelb; Schmp. 62°; Haltbarkeit: beständig bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol lebhaft zersetzt; in siedender Dichloressigsäure mäßig lebhaft zersetzt.

2.011 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.8392 g (100 ccm N entspr.)
 » 25 » » » 2.098 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung im Wasserbad (100°).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1/2 St.	100.3	15	727	94.9
1 »	5.0	15	727	99.6
1 1/2 »	1.0	15	727	100.6

II. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
25 Min.	84.9	15	729	80.5
1 St.	16.8	15	729	96.5
1 1/2 »	2.5	15	729	98.9

0.549 g in 10 ccm Cumol.

III. Erwärmen auf 132° im Chlorbenzol-Bad.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
20 Min.	75	17.5	709	100.5

Diacetyl-diazomethan.

Isonitroso-acetylaceton wurde nach den Angaben von Wolff³⁾ mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert. Zinkfeile erwies sich als un-

¹⁾ Wieland, B. 37, 2526 [1904]; 39, 1488 [1906].

²⁾ Nach Wolff, A. 325, 137 dargestellt.

³⁾ Vergl. Wolff, A. 394, 37.

zureichend. Dann wurde bei -4° wie angegeben diazotiert. Das Diacetyldiazomethan ließ sich im absoluten Vakuum als tief citronengelbes Öl von eigentümlichem Geruch destillieren. Aus 10 g Oxim wurden so 2.1 g Diazoverbindung erhalten. Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft sie sehr heftig. Bei einer Destillation fand eine heftige Explosion statt.

Farbe: tief citronengelb, etwas dunkler wie Diazoessigsäureäthylester; Sdp. 57° (0.1 mm); Haltbarkeit: beständig bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol lebhaft zersetzt; in siedender Dichloressigsäure mäßig zersetzt.

1.426 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.5625 g (100 ccm N entspr.)
 » 25 » » » 1.406 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure im Wasserbad (100°).
 10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur $^{\circ}$ C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
$\frac{1}{2}$ St.	80.8	14	729	72.7
1 »	17.0	14	729	88.0
$1\frac{1}{2}$ »	6.0	14	729	93.4

II. Erwärmen auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur $^{\circ}$ C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
$\frac{1}{2}$ St.	73.3	13.5	727	65.9
1 »	17.0	14	727	81.2
$1\frac{1}{2}$ »	6.0	11.5	727	86.9

Benzoyl-diazoessigsäure-methylester¹⁾.

Farbe: fast farblos; Schmp. 84° ; haltbar bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol mäßig zersetzt; aus sied. Dichloressigsäure unverändert umzukrystallisieren, sehr langsam zersetzt.

4.582 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.9107 g (100 ccm N entspr.)
 » 50 » » » 4.558 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung
 im Wasserbad (100°).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur $^{\circ}$ C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	37.3	19	730	33.3
3 »	45.0	19	730	73.5
5 »	18.3	19	730	89.8
7 »	3.0	19	730	92.5

¹⁾ Aus Diazoessigester und Benzoylbromid dargestellt.

II. Erwärmen auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	33.4	22.5	717	28.9
2 »	21.7	19	717	48.0
4 »	34.2	15.5	717	78.5

III. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzol-Bad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	106.6	19	730	95.1
1 »	0.3	19	730	95.4

Acetyl-diazoessigsäure-methylester¹⁾.

Farbe: hellgelb, Sdp. 83° (12 mm); haltbar bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol sehr langsam zersetzt; in sied. Dichloressigsäure langsam zersetzt.
1.678 g in 25 ccm Cumol: für 10 ccm Lösg. ber. 0.6964 g (100 ccm N entspr.)
» 25 » » » 1.741 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	9.9	17	729	9.3
2 »	6.8	17	729	15.6
3 »	6.7	17	729	21.9

II. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzol-Bad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	63.2	20	728	58.5
1 1/2 »	33.6	19	728	89.6
2 1/2 »	6.0	18	728	95.5

Diazomalonsäure-äthylester²⁾.

Farbe: blaßgelb; Sdp. 106—108° (10—11 mm); haltbar bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol kaum zersetzt; in sied. Dichloressigsäure kaum zersetzt.

¹⁾ Aus Diazoessigester und Acetylchlorid gewonnen.

²⁾ Nach Becker aus Diazoessigester, Phosgen und Äthylalkohol dargestellt; wie sich später herausstellte, ist der so gewonnene Diazomalonester nicht rein, sondern etwas chlorhaltig.

3.913 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.8304 g (100 ccm N entspr.)
 » 50 » » • 4.152 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung
 bei Erwärmung auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
2 ³ / ₄ St.	3.7	18	727	3.5
6 ¹ / ₂ »	3.3	18	727	6.7
21 ³ / ₄ »	18.6	20	727	24.3

II. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzol-Bad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamtstickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%
1 St.	23.3	18	729	22.2
2 »	24.7	18	729	45.8
4 »	19.7	18	729	64.6
5 ¹ / ₂ »	11.2	18	729	75.3

198. H. Staudinger und J. Siegwart: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoverbindungen¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Diazoanhydride und aliphatische Diazoverbindungen unterscheiden sich nach bisherigen Versuchen wesentlich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Diazoanhydride geben Thiodiazolderivate, während Diazoverbindungen zu Hydrazonen reduziert werden. Eine erneute Untersuchung ergab, daß dieser Unterschied nicht wesentlich ist, und daß darauf nicht die andre Struktur der vermeintlichen Diazoanhydride gegründet werden kann.

Legen wir die in den einleitenden Arbeiten gegebenen Gesichtspunkte zugrunde, nehmen wir also an, daß alle Diazoverbindungen inklusive Diazoanhydride gleich — und zwar nach der Curtiusschen Formel — konstituiert sind, nehmen wir weiter an, daß Carbonylgruppen die Diazogruppe gegen Ringaufspaltung schützen, so können wir das verschiedenartige Verhalten von Diazoverbindungen gegen

¹⁾ Aliphatische Diazoverbindungen, 5. Mitteilung.