

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 Curtius'schen 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.

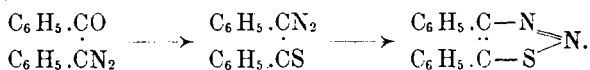
Schwefelwasserstoff verstehen. Die Reaktionen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Diazoverbindungen, die sehr leicht zu Ringaufspaltung neigen, wie eine Säure ein, und man erhält Mercaptanderivate; so wird aus dem Diphenyldiazomethan das Thio-benzhydrol gewonnen. Analog dürften sich alle nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen verhalten, während bei carbonylsubstituierten Diazoverbindungen eine derartige Reaktion bisher nicht beobachtet wurde, entsprechend den in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen, daß schwache Säuren auf diese Diazoverbindungen nur sehr langsam einwirken.

2. Bei carbonylsubstituierten Diazoverbindungen haben wir dann eine andre Reaktionsmöglichkeit: die Diazoverbindung wird — hauptsächlich bei Gegenwart von Ammoniak — reduziert, wie dies für Azoverbindungen bekannt ist. Primär sollten dabei Hydraziverbindungen entstehen, die sich aber wohl in der Regel in Hydrazone umlagern werden. So wurde aus Diazoacetophenon mit Schwefelwasserstoff¹⁾ und ebenso aus Diazomalonestern²⁾ das entsprechende Hydrazone erhalten. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoessigester wird später berichtet.

3. Bei carbonylsubstituierten Diazoverbindungen kann aber Schwefelwasserstoff auch auf die Carbonylgruppe einwirken, wenn die Carbonylgruppe genügend reaktionsfähig ist. Die thiocarbonylsubstituierten Diazoderivate werden sich dann bei der großen Reaktionsfähigkeit der CS-Gruppe sekundär in die Thiodiazolderivate umlagern. Danach ist es verständlich, daß aus dem Benzoylacetyldiazomethan zwei Thiodiazolderivate entstehen können, daß dagegen aus dem Benzoyl- und Acetyldiazoessigester nur ein Thiodiazolderivat resultiert, während aus Diazomalonestern kein Thiodiazolderivat erhalten wurde. Das Carbonyl der Carboxäthylgruppe ist eben zu wenig reaktionsfähig, als daß es mit Schwefelwasserstoff reagieren könnte.

Entsprechend diesen Anschauungen sollten auch aus monocarbonylsubstituierten Diazoverbindungen mit reaktionsfähigem Carbonyl Thiodiazole erhalten werden, und in der Tat gewinnt man aus dem Phenylbenzoyldiazomethan sehr leicht das Diphenylthiodiazol:

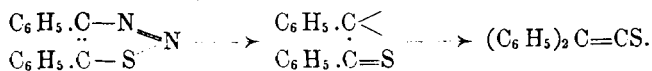


¹⁾ Wolff, A. 394, 24.

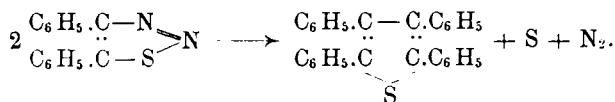
²⁾ Dimroth, A. 373, 338; Piloty und Neresheimer, B. 39, 516 [1906].

Diazoessigester kann, wie erwartet und wie unsere Versuche bestätigten, kein Thiodiazolderivat geben; merkwürdigerweise ist ein solches auch beim Diazoacetophenon nicht erhalten worden, vielleicht deshalb, weil hier die Reduktion zu leicht verläuft.

Das Diphenyl-thiodiazol war uns von besonderem Interesse, weil daraus durch Stickstoffabspaltung das Phenylthiobenzoylmethylen resultieren sollte, das sich zu dem bisher vergeblich gesuchten Diphenylthioketen umlagern könnte, analog der Bildung des Diphenylketens aus dem Phenylbenzoylmethylen¹⁾:



Das Thiodiazolderivat ist, wie nach Wolffs Untersuchungen zu erwarten war, sehr beständig. Es verliert erst bei 200° quantitativ seinen Stickstoff. Dabei erhält man in sehr guter Ausbeute Tetraphenylthiophen. Die Reaktion ist also ganz anders erfolgt als erwartet, und wesentlich ist, daß eine Phenylwanderung hier nicht eintritt:



Es sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, daß auch bei der Zersetzung des Phenylthiodiazolcarbonesters nicht der erwartete Phenylthioketencarbonester erhalten wird²⁾.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-diazomethan + Schwefelwasserstoff³⁾.

Leitet man in der Kälte Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Diphenyldiazomethan, so beobachtet man keine Gasentwicklung, auch nach 8 Stunden ist die Lösung nicht verändert. Merkwürdigerweise reagiert Diphenyldiazomethan in Alkohol sehr leicht mit Schwefelwasserstoff, es beginnt sofort in der Kälte eine Stickstoffentwicklung und nach 6 Stunden ist die Lösung entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das durch Destillation im absoluten Vakuum gereinigt wurde. Das Thio-benz-hydrol ist ein gelblich gefärbtes Öl von äußerst unangenehmem, anhaftendem Geruch. Sdp. 128–130° bei 1.2 mm.

¹⁾ Schroeter, B. **42**, 2345 [1909].

²⁾ vergl. Dissert. Hirzel, Zürich 1916.

³⁾ Nach Versuchen von Hrn. von Muralt.

$C_{13}H_{12}S$. Ber. C 78.0, H 6.0.
Gef. » 78.28, 78.34, » 6.12, 6.08.

Weiter wurde versucht, ob Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak reduzierend wirkt; aber auch dabei wurde nur Thio-benzhydrol erhalten, auch dann, als eine alkoholische Lösung mit Ammoniak gesättigt wurde und nach Zugabe von Diphenyldiazomethan Schwefelwasserstoff längere Zeit eingeleitet wurde.

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Schwefelwasserstoff.

Es wurde in eine alkoholische Suspension¹⁾ von Phenylbenzoyl-diazomethan Schwefelwasserstoff eingeleitet, um zu sehen, ob dieser carbonylsubstituierte Diazokörper, der mit schwachen Säuren relativ leicht reagiert, mit Schwefelwasserstoff Phenylbenzoylmercaptan bildet. Es erfolgt nur langsam Reaktion. Nach 5 Tagen war Lösung unter Entfärbung eingetreten; Schwefel hatte sich nicht ausgeschieden. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde das zurückbleibende Öl im absoluten Vakuum destilliert und so Diphenylessigsäure-äthylester in guter Ausbeute erhalten. Schmp. 58–59°, Mischprobe. Im Kölbchen blieb nur wenig Rückstand²⁾.

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel Ammoniak.

In eine gesättigte alkoholische Ammoniaklösung wurde in der Kälte Phenylbenzoyldiazomethan eingetragen und einige Tage Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Diazoprodukt ging allmählich unter Stickstoffentwicklung in Lösung; bei Absaugen des Alkohols wurde als einziges Reaktionsprodukt Diphenylacetamid erhalten. Schmp. 167–168°. Also war hier auch primär Kettenbildung erfolgt³⁾. Versetzt man eine alkoholische Lösung, resp. Suspensionen von Phenylbenzoyl-diazomethan, mit farblosem oder gelbem Schwefelammonium, so wurde hauptsächlich Diphenylacetamid neben etwas Diphenylthiodiazol erhalten und nicht, wie erwartet, das Reduktionsprodukt, das Hydrazon.



Dieses Produkt wurde erhalten, als Phenylbenzoyldiazomethan bei Gegenwart von wenig Ammoniak in Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde.

¹⁾ Der Diazokörper ist in Alkohol schwer löslich.

²⁾ Vergl. über die Umsetzung mit Alkohol: Schroeter, B. 42, 3356 [1909].

³⁾ Vergl. die analoge Reaktion mit Anilin, 11. Mitteilung.

35 g fein zerriebenes Phenylbenzoyldiazomethan wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert, 20 ccm verdünnte Ammoniaklösung, die bereits mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, zugesetzt und während 4 Tagen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Allmählich scheidet sich an Stelle des Diazokörpers ein farbloser Krystallbrei aus, der abfiltriert wurde. Ausbeute ca. 8 g. Das Thiodiazolderivat ist erst nach öfterem Umkrystallisieren rein zu erhalten; es wurde noch einige Male aus Äther umkrystallisiert. Im reinen Zustande sind es weiße Krystalle vom Schmp. 93—94°, die aber, wie das Wolff auch für andre Thiodiazolderivate angibt¹⁾, sehr lichtempfindlich sind und sich am Lichte gelb färben.

0.1384 g Subst.: 0.3595 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1566 g Subst.: 16.8 ccm N (18°, 729 mm). — 0.1791 g Subst.: 19.2 ccm N (19°, 729 mm). — 0.0861 g Subst. in 11.96 Benzol: 0.0165°.

C₁₄H₁₀N₂S. Ber. C 70.54, H 4.23, N₂ 11.76.

Gef. » 70.84, » 4.48, » 12.07, 12.02.

Mol.-Gew. Ber. 238. Gef. 218.

Die Mutterlaugen werden durch Absaugen aufgearbeitet und so noch geringe Mengen von dem Thiodiazolderivat erhalten. Es verblieb schließlich eine Schmiere, die mit Äther behandelt wurde; so wurden geringe Mengen des in Äther schwerlöslichen Diphenylacetamids gewonnen. Die ätherlöslichen Bestandteile waren nicht zum Krystallisieren zu bringen und wurden nicht weiter untersucht, da wahrscheinlich ein schwer zu trennendes Gemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte vorlag.

Zersetzung des Diphenyl-thiodiazols. Das Diphenylthiodiazol spaltet Stickstoff bei hoher Temperatur ab; kleine genau abgewogene Mengen wurden in Kohlensäureatmosphäre zersetzt und der Stickstoff in einem Azotometer aufgefangen. So wurde nachgewiesen, daß nach 6-stündigem Erhitzen in Xylollösung auf 140° nur ca. 1/3 der berechneten Menge, nach 5-stündigem Erhitzen in kochendem Brombenzol (Sdp. 152°) erst 1/4 der berechneten Menge Stickstoff abgespalten ist. In kochendem Naphthalin Sdp. 218°, in Benzoesäureester Sdp. 212°, ebenso beim Erhitzen mit freier Flamme ohne Lösungsmittel wird der Stickstoff quantitativ abgespalten.

0.3572 g Subst. gaben beim Erhitzen mit freier Flamme 39.6 ccm N (20°, 721 mm). — 0.4113 g Subst. gaben bei 4-stündigem Erhitzen in Benzoesäureester 42.2 ccm N (19°, 718.5 mm).

C₁₄H₁₀N₂S. Ber. N 11.76. Gef. N 12.25, 11.87.

Um die Reaktionsprodukte nachzuweisen, wurden einmal größere Mengen in kochendem Benzoesäureester resp. Naphthalin zersetzt und

¹⁾ Wolff, A. 325, 129.

sofort Anilin zugegeben, um eventuell gebildetes Keten resp. Zwischenprodukte zu charakterisieren. Das Anilin trat aber nicht in Reaktion.

Dann wurden 4 g Thiodiazolderivat in 10 ccm Benzoesäureester durch 4-stündiges Erhitzen im Ölbad zerlegt. Beim Erkalten wurden gelbe Krystalle erhalten, die sich durch Eisessig in geringe Mengen eines schwerer löslichen gelben Körpers, der bei 233—234° schmilzt, zerlegen ließen und in einen etwas leichter löslichen Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren bei 183—184° schmolz. Der höher schmelzende Körper, der ebenfalls schwefelhaltig ist, wurde nicht untersucht, möglicherweise ist er identisch mit dem schwefelhaltigen Zersetzungsprodukte des Trithiobenzaldehyds¹⁾. Der bei 183—184° schmelzende Körper ist nach öfterem Umkrystallisieren weiß und ist identisch mit Tetraphenylthiophen, wie durch Analyse und durch Mischprobe mit einem aus Trithiobenzaldehyd gewonnenen Tetraphenylthiophen nachgewiesen wurde.

Die Zersetzung des Diphenylthiodiazols (4.4 g) erfolgt glatter in kochendem Naphthalin (8 g) bei 4-stündigem Erhitzen. Das Naphthalin wurde danach in Benzol gelöst und durch Ätherzusatz das Tetraphenylthiophen ausgeschieden. Ausbeute 3.5 g. Nebenprodukte wurden keine beobachtet.

Analyse des Tetraphenylthiophens:

0.1342 g Sbst.: 0.4249 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₂₈H₂₀S. Ber. C 86.55, H 5.19.

Gef. » 86.35, » 4.93.

199. H. Staudinger und J. Goldstein: Aliphatische Diazoverbindungen. 6. Mitteilung: Diphenyl-diazomethan-Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe]²⁾.

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Wie früher mitgeteilt wurde, waren Versuche zur Herstellung von arylsubstituierten aliphatischen Diazoderivaten in der Hoffnung aufgenommen worden, daß diese zersetzlichen Körper unter Stickstoffabspaltung zu den freien Diarylmethylenen führen würden, die unter diesen besonders günstigen Bedingungen vielleicht in isolierbarer Form hätten gewonnen werden können.

Das Diphenylendiazomethan, ebenso das Dimethoxydiphenyldiazomethan, konnten zwar leicht gewonnen werden, gaben ihren Stickstoff

¹⁾ B. 24, 3312 [1891]. Schmp. 240—250°.

²⁾ J. Goldstein, Diplomarbeit, Karlsruhe 1912.