

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°.

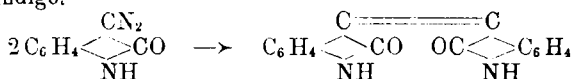
²⁾ J. Goldstein, Diplomarbeit, Karlsruhe 1912.

auch sehr leicht ab, aber die Diarylmethylene waren nicht zu isolieren.

Wir stellten eine Reihe neuer Diphenyldiazomethan-Derivate her; so das *p*-Methyl- und *p*-Dimethyldiphenyldiazomethan, *p*-Dibromdiphenyldiazomethan, in der Hoffnung, daß bei ihrer Zersetzung die substituierten Diphenylmethylene beständiger seien. Aber es wurden ebenfalls keine Anzeichen beobachtet, daß die Methylenderivate existenzfähig sind. In allen Fällen entstehen vielmehr hier wie beim einfachen Diphenyldiazomethan bei der Zersetzung die Ketazine.

Nach den günstigen Erfahrungen über den Einfluß von Diphenylgruppen auf die Existenzfähigkeit von Methylderivaten¹⁾ versuchten wir, über das Di-biphenyldiazomethan eventuell zu dem Di-biphenylmethylene zu gelangen, aber die Darstellung dieses Diazomethans gelang bisher nicht; man erhält sofort das Ketazin. Es sollen immerhin noch weitere Versuche in dieser Richtung unternommen werden.

Das schon von Curtius²⁾ hergestellte Diazoisatin ist relativ beständig. Beim Erhitzen geht es, analog dem Diazofluoren, in ein Äthylenderivat über, es bildet sich der schon von Wahl³⁾ beschriebene isomere Indigo.



Experimentelles.

Di-*p*-tolyl-diazomethan.

Das zur Herstellung des Diazoderivats nötige *p,p'*-Dimethylbenzophenonhydrazon wurde analog dem Benzophenonhydrazon durch Erhitzen von Ditolyketon mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf 150° hergestellt. Schmp. 108—110° aus Alkohol.

0.1410 g Sbst.: 15.5 ccm N (23°, 753 mm).

C₁₅H₁₆N₂. Ber. N 12.45. Gef. N 12.19.

Das Hydrazon (10 g) wird mit gelbem Quecksilberoxyd (12 g) in Benzollösung (100 ccm) 12 Stunden in der Kälte geschüttelt. Beim Absaugen der tiefviolettroten Lösung erhält man das Di-*p*-tolyldiazomethan als dunkelviolette Krystallmasse mit etwas Ketazin verunreinigt. Um es davon zu befreien, wird es in viel Petroläther aufgenommen, in dem es ziemlich schwer löslich ist, oder es wird aus wenig absolutem Äther öfter umkrystallisiert. Man kann es aus

¹⁾ Schlenk, A. 372, 1.

²⁾ Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 552 [1891].

³⁾ Wahl und Bagand, C. 1909, I, 1576; 1909, II, 2173.

Äther in schönen, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Krystallen, die tief violett sind und die bei 101° schmelzen, erhalten. Im Röhrchen höher erhitzt, verpufft der Körper.

0.2210 g Sbst.: 0.6552 g CO_2 , 0.1303 g H_2O . — 0.2420 g Sbst.: 27.5 ccm N (19° , 751 mm). — 0.2040 g Sbst.: in 10.25 ccm Benzol $\text{T}_1\text{—T}_2$ 0.429 $^{\circ}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 81.08, H 6.31, N 12.62, Mol.-Gew. 232.

Gef. » 80.86, » 6.60, » 12.93, » 222.

Beim Kochen in Benzollösung zersetzt sich das Diazoprodukt, und nach dreistündiger Dauer ist die Lösung vollständig entfärbt. Beim Abdunsten erhält man das Ketazin, das aus Eisessig umkrystallisiert bei $190\text{—}191^{\circ}$ schmilzt. Denselben Körper kann man auch erhalten, wenn man das Diazoprodukt im absoluten Vakuum vorsichtig erhitzt. In eine gekühlte Vorlage destilliert dabei kein Körper (Methylenderivat) über.

Analyse des Ditolylketon-ketazins. Gelbe Krystalle vom Schmp. $190\text{—}191^{\circ}$.

0.2110 g Sbst.: 0.6267 g CO_2 , 0.1985 g H_2O . — 0.2110 g Sbst.: 13.3 ccm N (22.5° , 753 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2$. Ber. C 86.54, H 6.73, N 6.73.

Gef. » 86.32, » 6.94, » 6.99.

Der krystallisierte Diazokörper ist im Dunkeln monatelang haltbar. Lösungen in Äther, Petroläther sind sehr beständig — merkwürdigerweise nicht solche in Schwefelkohlenstoff, worin er sich sehr leicht löst. Die tief violetten Lösungen sind nach eintägigem Stehen farblos. Beim Abdunsten erhält man einen Kohlenwasserstoff, der als Tetra-*p*-tolyl-äthylen angesprochen werden kann¹⁾. Denn das Diphenyl-diazomethan zersetzt sich in Schwefelkohlenstofflösung sehr rasch in Tetraphenyläthylen. Das Tetratolyläthylen wird nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in weißen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 151° erhalten²⁾.

0.2071 g Sbst.: 0.7005 g CO_2 , 0.1378 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}$. Ber. C 92.73, H 7.27.

Gef. » 92.25, » 7.45.

p-Tolyl-phenyl-diazomethan.

Nach einer früheren Angabe³⁾ soll es nicht gelingen, das Hydrazon des *p*-Methyl-benzophenons nach der üblichen Methode zu erhalten. Dies negative Resultat muß auf einem Versehen beruhen; denn

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. H. Gilmann.

²⁾ Das B. 14, 1530 [1881] erhaltene vermeintliche Tetratolyläthylen ist wohl anders konstituiert.

³⁾ Vergl. J. pr. [2] 86, 113 [1912].

wir konnten das Hydrazon leicht durch 9-stündiges Erhitzen des Methylbenzophenons (10 g) mit Hydrazinhydrat (3 g) und 10 ccm Alkohol auf 130° erhalten. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Reiben und Einstellen in Kältemischung zu einem Krystallbrei; Schmp. des *p*-Tolylphenylketon-hydrazons 80—81° aus Alkohol.

0.2040 g Stbst.: 24.5 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.95.

Das Hydrazon wird in Benzollösung mit Quecksilberoxyd oxydiert, wobei man anfangs mit Eiswasser kühlt, um Zersetzung des Diazoproduktes zu vermeiden. Nach 12-stündigem Schütteln wird die tiefrote Benzollösung nach dem Filtrieren im Vakuum abgesaugt, die erhaltene Krystallmasse in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen, wobei etwas Ketazin ungelöst bleibt. Beim Einstellen der Lösung in Kältemischung erhält man das Toly-phenyl-diazomethan in derben, violett-roten Krystallnadeln, die bei ca. 53—55° unter Zersetzung schmelzen. In Äther und Benzol ist es leicht löslich, in Alkohol ebenfalls, und zwar, ohne zersetzt zu werden. Dies Diazoprodukt ist unbeständiger als das vorige; beim Aufbewahren spaltet sich ziemlich rasch Stickstoff ab, und es geht in das Ketazin über. In verschlossenen Gefäßen darf es daher nicht aufbewahrt werden. Ebenso wird das Diazoprodukt beim Kochen in Benzollösung sehr rasch in das Ketazin verwandelt; letzteres wurde nicht näher untersucht.

0.2360 g Stbst.: 0.6363 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.2230 g Stbst.: 28.10 ccm N (22.5°, 753 mm). — 0.2360 g Stbst.: in 7.85 ccm Benzol T_1 — T_2 0.728°.

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80.76, H 5.78, N 13.46, Mol.-Gew. 208.

Gef. » 80.33, » 6.16, » 13.98, » 211.

p,p'-Dibromdiphenyl-diazomethan.

p,p'-Dibrombenzophenon-hydrazon wurde durch 9-stündiges Erhitzen von 5 g *p,p'*-Dibrombenzophenon, 1.5 g Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf 160—170° erhalten. Die Ausbeute an Hydrazon ist gering, und nebenher entstehen nicht untersuchte und nicht krystallisierte Massen¹⁾. Das Hydrazon scheidet sich beim Abkühlen in kleinen weißen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 92—94° schmelzen.

0.1370 g Stbst.: 9.95 ccm N (22.5°, 753 mm).

$C_{13}H_{10}N_2Br_2$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.07.

¹⁾ Ev. das Dibromdiphenylmethan durch Zersetzung des Hydrazons. Vergl. Staudinger und Kupfer, B. 44, 2207 [1911].

Das Diazoprodukt wird wie die vorstehenden durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten. Aus Petroläther gewinnt man es in hellrot gefärbten kleinen Kryställchen, die bei ca. 90—92° schmelzen. Auch die Lösungen des Diazoproduktes sind bedeutend schwächer gefärbt als die der vorstehenden.

0.2053 g Sbst.: 0.3226 g CO₂, 0.735 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 14.00 ccm N (18°, 751 mm). — 0.2680 g Sbst.: in 8.0 g Benzols T₁—T₂ 0.496°.

C₁₃H₈N₂Br₂. Ber. C 43.82, H 3.34, N 7.86, Mol.-Gew. 337.

Gef. » 42.86, » 4.01, » 8.53, » 351.

Wie die Analyse zeigt, hat die leicht zersetzliche Substanz nicht in ganz reinem Zustande vorgelegen.

Beim Kochen der hellroten Benzollösung des Diazoproduktes tritt rasch Entfärbung ein; man erhält beim Abdunsten Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig bei 228—230° schmelzen und die das Ketazin des *p,p'*-Dibrom-benzophenons darstellen. Dasselbe Produkt wurde auch durch vorsichtiges Zersetzen des Diazokörpers im Vakuum erhalten; ein Versuch, der ausgeführt wurde, um zu sehen, ob event. ein flüchtiges Spaltungsprodukt des Diazokörpers (Methylen-derivat) abdestilliert werden könne.

0.2135 g Sbst.: 0.3611 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₂₆H₁₆N₂Br₄. Ber. C 45.62, H 3.51.

Gef. » 46.13, » 4.06.

Versuche zur Darstellung des Di-biphenyl-diazomethans¹⁾.

Das Hydrazon des Di-biphenylketons wurde durch 8-stündiges Erhitzen von 5 g des Ketons mit 1 g Hydrazinhydrat in 5 ccm Alkohol auf 160 dargestellt. Schmp. 172° aus Alkohol.

0.1624 g Sbst.: 0.5126 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 768 mm).

C₂₅H₂₀N₂. Ber. C 86.20, H 5.75, N 8.05.

Gef. » 86.08, » 5.91, » 7.78.

Zur Charakterisierung des Hydrazons wurde dasselbe durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd in die Benzalverbindung übergeführt. Schmp. 69—70° aus Alkohol.

0.1816 g Sbst.: 0.5846 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 748 mm).

C₃₂H₂₄N₂. Ber. C 88.07, H 5.50, N 6.42.

Gef. » 87.79, » 5.73, » 6.50.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dr. O. Kupfer, Karlsruhe.

Das Hydrazon wird beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in Benzollösung außerordentlich langsam angegriffen; nach einem Tage ist es fast völlig unverändert. Bei 8-tägigem Schütteln enthält die Lösung dagegen das Ketazin. Die Benzollösung färbt sich nur vorübergehend schwach rot, das Diazoprodukt war nicht zu isolieren. Es entstand auch nicht beim Schütteln der Komponenten in der Wärme; auch hier erfolgte Ketazinbildung. Schmp. des Ketazins 190° aus Alkohol.

0.1275 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{50}H_{36}N_2$. Ber. N 4.21. Gef. N 3.97.

Zersetzung des Diazo-oxindols (Azoisatin).

Das von Curtius beschriebene Diazoderivat wurde durch Erhitzen in Benzollösung im Bombenrohr auf 200° zersetzt; das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, es ist mit dem von Wahl beschriebenen isomeren Indigo identisch.

0.1861 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{16}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.28.

200. H. Staudinger, Eug. Anthes und F. Pfenninger: Diphenyl-diazomethan¹⁾.

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

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Nachdem wir eine Reihe Diaryl-methan-Derivate hergestellt und dieselben als relativ beständige Verbindungen kennen gelernt hatten, versuchten wir, das Diphenyldiazomethan in reinem Zustand zu isolieren. Nach der bisherigen Ansicht sollte es ein außerordentlich unbeständiger Körper sein²⁾; man kann es aber sehr leicht in reinem Zustand gewinnen; es ist neben dem Diazoessigester der am leichtesten zugängliche aliphatische Diazokörper. Auffallend ist beim Diphenyldiazomethan, wie bei den übrigen aromatisch substituierten Diazoderivaten, die starke Farbvertiefung, die das Diazomethan durch die Substitution erleidet. Man sollte annehmen, daß dementsprechend das blaurote Diphenyldiazomethan viel stärker ungesättigt und viel reaktionsfähiger sei, als das gelbe Diazomethan. Zeigt doch das farbige Diphenylketen eine große Mannigfaltigkeit in seinen Reaktionen, die man beim farblosen, einfachen Keten nicht in dem Maße beob-

¹⁾ Aliphatische Diazoverbindungen, 7. Mitteilung.

²⁾ Vergl. Wieland, Die Hydrazine (Verlag F. Enke), S. 102.