

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.

achten kann¹⁾. Das Diphenyldiazomethan ist in der Tat in vieler Hinsicht sehr reaktionsfähig, aber doch nicht in dem erwarteten Maße. In vielen Fällen setzt es sich träger als Diazomethan um. Die obige Parallele besteht also nach den bisherigen Untersuchungen nicht.

So reagiert es mit Alkohol und Aminen recht träge, mit organischen Säuren lebhafter, aber doch langsamer als Diazomethan. Die Benzhydrierung mit Diphenyldiazomethan erfolgt also viel weniger leicht als die Methylierung mit Diazomethan.

Genauer untersucht wurden auch die Reaktionen zwischen Diphenyldiazomethan und solchen ungesättigten Verbindungen, die sich an Diphenylketen leichter als an Keten anlagern. Dibenzalacetone, ferner Schiffsche Basen²⁾, die sich mit Diphenylketen leicht umsetzen, reagieren mit Diphenyldiazomethan nicht. Dagegen tritt Reaktion ein, und zwar in allen Fällen sehr leicht, mit Nitrosobenzol, mit Thiobenzophenon, mit Azodicarbonester; Körper mit einer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung, die sich auch mit Diphenylketen leicht umsetzen. Über die erhaltenen Reaktionsprodukte wird in einer anderen Arbeit berichtet.

Mit ungesättigten Säureestern, wie Fumarester, Zimtester, reagiert Diphenyldiazomethan wie das Diazomethan, nur viel weniger leicht; dabei ist, wie man auch in anderen Fällen beobachtet hat, die Äthylenbindung des Fumaresters reaktionsfähiger als die des Zimtesters. Ungesättigte Verbindungen ohne Carbonyl, wie Diphenyläthylen³⁾, Isopren, Tetrahydrobenzol, die mit Diazoessigester nicht, oder wie das Isopren, nur schwer reagieren, konnten mit Diphenyldiazomethan nicht zur Reaktion gebracht werden. Ebensowenig waren bisher die Reaktionsprodukte von Diphenyldiazomethan und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten worden⁴⁾, die nur in sehr geringer Menge beim Kochen von Diazokörpern mit den Kohlenwasserstoffen entstehen und vom Ketazin nicht vollständig getrennt werden konnten. Man darf daraus natürlich nicht auf eine geringere Reaktionsfähigkeit des Diphenyldiazomethans im Vergleich zum Diazoessigester schließen.

¹⁾ Staudinger, Die Ketene (Verlag F. Enke), S. 98.

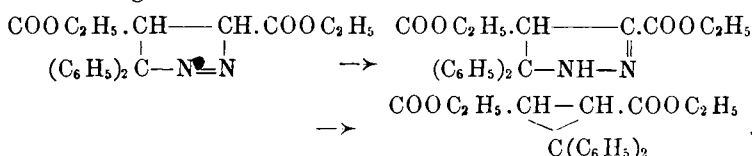
²⁾ Diazomethan reagiert mit Benzalanilin ebenfalls nicht. v. Pechmann, B. 28, 861 [1895].

³⁾ Styrol + Diazoessigester, Buchner, B. 36, 3783 [1903]; vergl. Buchner, A. 273, 324; vergl. ferner v. Pechmann, Über analoge Diazomethan-Reaktionen, B. 28, 860 [1895].

⁴⁾ Norcaradien-Derivate, vergl. Buchner, B. 33, 684 [1900] und folgende Arbeiten.

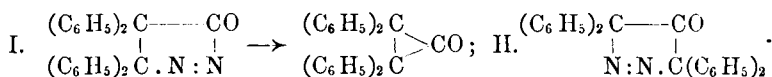
Die Diazoessigester-Reaktionsprodukte sind nur deshalb leichter zugänglich, weil man hier in der Hitze arbeiten kann¹⁾.

Aus Fumarestern erhält man ein Pyrazolinderivat, das beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in das entsprechende Trimethylen-derivat übergeht:



Aus Zimtsäureester konnte nur das Trimethylen-derivat isoliert werden.

An Diphenylketen mit seiner besonders reaktionsfähigen Doppelbindung lagert sich Diphenyldiazomethan leicht an. Das Reaktionsprodukt war nicht unter Stickstoffabspaltung in das erwartete Ketotrimethylen-derivat überzuführen, und wir geben ihm deshalb die Formel II, nicht I:



Wir untersuchten endlich noch die Reaktionen von anderen Körpern mit Zwillingsdoppelbindungen und Diphenyldiazomethan. Phenylisocyanat tritt nicht in Reaktion. Bei Zugabe von Schwefelkohlenstoff und Senföl zu Diphenyldiazomethan beobachtet man, daß der Diazokörper viel rascher als in anderen Lösungsmitteln zersetzt wird, und daß dabei nicht wie sonst Ketazin, sondern teilweise auch Tetraphenyläthylen entsteht.

Um Einblick in diese merkwürdige Reaktion zu erhalten, ließen wir Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Anilin einwirken, wobei man nach folgender Gleichung den Dithiocarbanilsäure-benzhydrylester erhält:



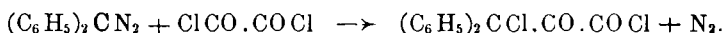
Es hat also die unbeständige Dithiocarbanilsäure das Diphenyldiazomethan zersetzt. Die Reaktion zwischen Diphenyldiazomethan und Schwefelkohlenstoff bedarf noch weiterer Aufklärung.

Wie Diphenylketen mit einer Reihe von Säurechloriden reagiert²⁾, so auch Diphenyldiazomethan, und zwar setzt sich Oxalylchlorid mit beiden Körpern viel lebhafter um als Phosgen. Aus Diphenyldiazo-

¹⁾ Sehr leicht reagiert Chinon mit Diphenyldiazomethan; das Produkt wird später beschrieben.

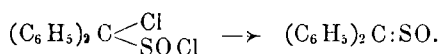
²⁾ Staudinger, Göhring und Schöller, B. 47, 40 [1914].

methan und Phosgen erhält man Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid, mit Oxalylchlorid Diphenyl-chlor-brenztraubensäurechlorid:



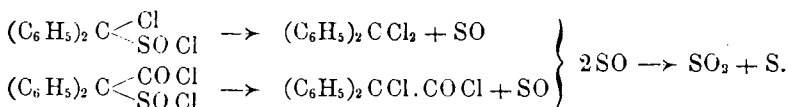
Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester lagern sich an Diphenyldiazomethan nicht an. Bei Gegenwart von Benzoylchlorid zersetzt sich der Diazokörper in Tetraphenyläthylen. Dagegen setzt sich Diphenyldiazomethan mit einer Reihe anorganischer Säurechloride um, wie Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Nitrosylchlorid, Schwefelchlorür und den Zinckeschen aromatischen Schwefelchlorid-Produkten ¹⁾. Über einen Teil der Reaktionen wird erst später berichtet.

Mit Thionylchlorid sollte man das Diphenylchlormethansulfinsäurechlorid erhalten, das zu einem Thionylmethylenderivat führen könnte:

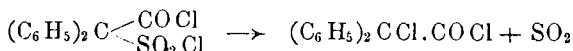
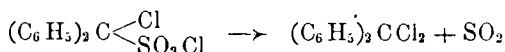


Statt dessen entstehen Diphenyldichlormethan, Schwefel und Schwefeldioxyd. Das Sulfinsäurechlorid ist also unbeständig, ganz analog wie man auch aus Diphenylketen ²⁾ und Thionylchlorid statt des Sulfinsäurechlorids Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid neben Schwefel und Schwefeldioxyd erhält.

In beiden Fällen zersetzt sich also das SO in SO₂ und Schwefel.



Mit Sulfurylchlorid bekommt man statt des Diphenylchlormethan-sulfonsäurechlorids, dem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Diphenylsulfons, ebenfalls Diphenyldichlormethan, analog wie man auch aus Diphenylketen und Sulfurylchlorid das Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid gewinnt:



Es sei schließlich noch erwähnt, daß weder ein Polymerisationsprodukt des Diphenyldiazomethans noch ein Anlagerungsprodukt mit Alkali erhalten werden konnte; das erwartete Diazotat resp. das Iso-diazotat wurde auf anderem Wege gewonnen.

¹⁾ A. 391, 55.

²⁾ B. 47, 40 [1914].

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diphenyl-diazomethan.

Das Benzophenonhydrazon¹⁾ wird mit gelbem Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Die Oxydation verläuft in benzol- oder petrolätherischer Lösung ziemlich rasch, in der Regel innerhalb 5—6 Stunden, in Ätherlösung auffallend langsamer²⁾, so daß sich dieses Lösungsmittel zur Darstellung weniger eignet. Am besten verwendet man möglichst tiefsiedenden Petroläther, Sdp. 30—40°, um das Lösungsmittel beim Aufarbeiten rasch entfernen zu können. Bei Anwendung von Benzol nach der Curtiusschen Vorschrift wird ein Teil des Diazoproduktes unter Ketazinbildung zersetzt.

Zur Darstellung des Diazomethans wurden 39.2 g ($\frac{1}{5}$ Mol.) Benzophenonhydrazon mit 44 g ($\frac{1}{5}$ Mol. = 43.3 g) gelbem Quecksilberoxyd in 200 ccm niedrig siedendem Petroläther, unter Kühlung mit einem nassen Tuche, 6—9 Stunden lang geschüttelt. Die tiefdunkelrote Lösung wird vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltriert. Etwa gebildetes Ketazin bleibt ebenfalls ungelöst. Die Petrolätherlösung wird dann im Vakuum rasch abgesaugt. In der Regel erhält man das Diphenyldiazomethan in prächtig ausgebildeten Krystallnadeln, die dem Chromtrioxyd ähnlich sehen, nur tiefer gefärbt sind. Die Ausbeute schwankt zwischen 33—38 g = 85—98 % der Theorie.

Das Diphenyldiazomethan ist in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Essigester, leicht löslich, mit tiefbordeauxroter Farbe. In Alkohol löst es sich etwas schwerer und kann aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Zur Analyse wird es in tiefsiedendem Petroläther, unter schwachem Erwärmen, gelöst und durch Einstellen in Kältemischung ausgeschieden, wobei man es in langen Nadeln erhält. Diphenyldiazomethan schmilzt bei 29—30° zu einer tiefroten

¹⁾ Darstellung nach Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 194. Es wurden im Autoklaven Mengen von 500 g Benzophenon zur Reaktion gebracht. Versuche, das Benzophenonhydrazon unter Umgehung des Autoklaven durch Kochen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade darzustellen, hatten keinen Erfolg.

²⁾ Zum Beispiel wurden 5 g Hydrazon mit 5.5 g HgO in 20 ccm Äther geschüttelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden hatte die Oxydation noch nicht begonnen, nach 2 Stunden erst war eine schwache Rotfärbung zu bemerken. Nach 30 Stunden war die Reaktion vollkommen beendet. In Benzol oder Petroläther tritt die Reaktion nach 1—2 Minuten ein, so daß sich die Bildung des Diphenyldiazomethans durch Schütteln des Hydrazons mit gelbem HgO als Vorlesungsversuch demonstrieren läßt.

Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen unter Verpuffung zersetzt, und zwar bei ca. 115°¹⁾).

0.2498 g Sbst.: 0.7379 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.2919 g Sbst.: 37.20 ccm N (15°, 725 mm).

C₁₃H₁₀N₂. Ber. C 80.37, H 5.19, N 14.44.

Gef. » 80.56, » 5.40, » 14.15.

1. 0.2608 g in 13.83 g Benzol T₁—T₂ 0.505°. — 2. 0.4873 g in 13.83 g Benzol T₁—T₂ 0.934°.

C₁₃H₁₀N₂. Mol.-Gew. Ber. 194.10. Gef. 190, 192.

Beim Stehen zersetzt sich das Diphenyldiazomethan und geht unter allmählicher Entfärbung in Ketazin über.

1. 1.0595 g verlieren beim Stehen im Exsiccator, in einem hellen Raume (5 Monate), 0.0790 g, berechnet 0.0736 g.

2. 5.0591 g verlieren in 6 Monaten 0.3729 g, berechnet 0.3652 g.

Tage	Verlust in g
1	0.0013
2	0.0027
11	0.0129
171	0.3729

Der zu große Stickstoffverlust rührt daher, daß geringe Mengen Diazomethan beim Stehen unter Autoxydation in Benzophenon²⁾ übergegangen sind.

Weit schneller zersetzt sich Diphenyldiazomethan im Sonnenlicht oder beim Belichten mit der Quarzglaslampe.

Läßt man Diphenyldiazomethan sich unter Verpuffen zersetzen, so bleibt eine braune Schmiere zurück, in der nach Behandeln mit Methylalkohol in geringer Menge Ketazin festgestellt wurde. Die Hauptmenge der Zersetzungsprodukte sind schmierige Körper.

Versuche zum Nachweise von aktivem Stickstoff bei der Zersetzung von Diphenyl-diazomethan.

Wenn man Diphenyldiazomethan verpuffen läßt, so beobachtet man eine blaue Lichterscheinung über dem Diphenyldiazomethan, im Moment, bevor die Explosion eintritt. Im Dunkeln ist dieses phos-

¹⁾ Bei ganz reinem Diphenyldiazomethan ist es gelungen, geringe Mengen unverändert in einem Reagensgläschen zu destillieren, und erst beim Überhitzen der Dämpfe trat die Verpuffung ein. Der Verpuffungspunkt ist also in weitem Maß abhängig von der Art des Erhitzens und der Reinheit der Substanz.

²⁾ Nach halbjährigem Stehen wurde das vollständig entfärbte Produkt mit Petroläther behandelt und so das Benzophenon ausgezogen und als Phenylhydrazon charakterisiert.

phoreszenzartige Leuchten weithin sichtbar. Da das Phosphorescieren nicht in der Substanz selbst stattfindet, sondern wie eine kleine Flamme über der Substanz schwebt, so wurde vermutet, daß dieses Leuchten mit der Stickstoffabspaltung zusammenhängt und dieser Stickstoff als aktiver Stickstoff abgespalten werde. Aktiver Stickstoff soll zwar, nach Untersuchungen von Strutt¹⁾, ein gelbliches Leuchten zeigen. Ob sich aktiver Stickstoff bei der Zersetzung von Diphenyldiazomethan bildet, müßte dadurch nachzuweisen sein, daß sich derselbe mit Äthylen und Acetylen zu Blausäure verbinden sollte. Es wurde Diphenyldiazomethan in Äthylen- und Acetylen-Atmosphäre zur Explosion gebracht, und zwar wurden Versuche bei gewöhnlichem, sowie unter vermindertem Druck (ca. 40 mm) ausgeführt.

In einem weiten Verbrennungsrohr befinden sich drei Porzellanschiffchen mit je 1 g Diphenyldiazomethan in Abständen von 10–12 cm von einander, um ein Übergreifen des Verpuffens von einem Schiffchen auf das andere zu verhindern. Am dem einen Ende des Rohres, das mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird, ist eine mit Glaswolle, die mit KOH 1 : 1 getränkt wurde, ausgefüllte Absorptionsröhre. Das andere Ende des Rohres ist mit dem Äthylengasometer verbunden. Durch Evakuieren wurde das Rohr mit Äthylengas gefüllt. Bei ca. 40 mm Druck wird die Zersetzung durch Erhitzen des betreffenden Schiffchens eingeleitet. Die Substanz schmilzt, siedet auf, wobei sich auch im Tageslicht ein leichtes bläuliches Phosphorescieren beobachten läßt, und verpufft. Zur Aufarbeitung wurde die Kalilauge auf Blausäure untersucht, aber keine gefunden.

Auch als die Zersetzung in Äthylen- und Acetylen-Atmosphäre unter Atmosphärendruck ausgeführt wurde, wobei die Verpuffungen viel lebhafter sind und viel rascher erfolgen, konnte nie die Bildung von aktivem Stickstoff nachgewiesen werden.

Bei den Versuchen in Acetylen-Atmosphäre und unter vermindertem Drucke beobachtet man ein Leuchten nicht nur über dem Schiffchen selbst, sondern auch an der Eintrittsstelle des Gases. Diese leuchtende Zone ist ungefähr 8–10 cm lang und läßt sich durch vermehrtes Acetylen-Durchleiten nicht vertreiben. Dabei ist auffallend, daß dieses Leuchten am Ende des Rohres beinahe von derselben Intensität ist wie dasjenige über dem Schiffchen.

Weiter wurde auch geprüft, ob dieses Leuchten auf eine Autoxydationserscheinung zurückzuführen ist, und die Zersetzung des Diphenyldiazomethans in trockener, reiner Stickstoff-, Kohlensäure- und Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt, sowohl unter gewöhnlichem Druck wie auch bei 40 mm. Das Leuchten tritt aber in allen Fällen unvermindert auf. In Kohlensäure-Atmosphäre ist sogar die Licht-

¹⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 88, 539–49. B. 47, 420, 1049, 2283–2284 [1914].

erscheinung besonders intensiv und von gelblicher Farbe, während sonst immer ein bläuliches Phosphorescieren beobachtet wurde.

Es wurden auch noch andere Diazoverbindungen untersucht, ob sie beim Verpuffen aufleuchten. Ditolylidiazomethan verhält sich ganz genau wie Diphenyldiazomethan. Beim Diphenyldiazomethan tritt die Verpuffung viel rascher und unvermuteter ein. Es ist nur einen Moment ein rötliches Flämmchen zu beobachten. Diazodesoxybenzoin leuchtet nicht auf, ebenfalls nicht Diazoessigsäure-äthylester beim Überhitzen im Reagensglase; dagegen beobachtet man bei der Explosion des Diazoessigsäure-methylesters, der zum Unterschiede vom Diazoessigsäure-äthylester heftig explodiert, ein schwach bläuliches Licht.

Endlich gibt Curtius¹⁾ an, daß die Explosion der Stickstoffwasserstoffsäure unter blendender Lichterscheinung vor sich geht. Dasselbe beobachtete Staudinger²⁾ bei der Explosion von Diazometan.

Diphenyl-diazomethan und Sauerstoff.

Beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Diazolösung in Benzol ist nach 6 Tagen noch keine Entfärbung wahrzunehmen. Das Diphenyldiazomethan ist also sicher nicht stark autoxydabel. Beim Belichten einer Lösung von Diphenyldiazomethan in Benzol im Quarzglasrohr mit ultravioletttem Licht tritt sehr schnell Stickstoffabspaltung ein, und es bildet sich Ketazin. Leitet man gleichzeitig Sauerstoff durch, so entsteht neben dem Ketazin Benzophenon, und zwar wurden aus 3 g Diphenyldiazomethan in 10 ccm Benzol nach 36-stündigem Belichten unter Durchleiten von Sauerstoff 1.4 g Ketazin und 0.4 g Benzophenon isoliert.

Einwirkung von Kohlenmonoxyd.

In gleicher Weise wurde versucht, ob sich Kohlenmonoxyd an das Diphenylmethylen im Entstehungszustande anlagern ließe. Dabei sollte Diphenylketen entstehen, das man durch Überführen in Diphenylacetanilid nachweisen könnte. Eine benzolische Lösung von Diphenyldiazomethan mit einem geringen Anilinzusatz wurde im Quarzglasrohr unter fortwährendem Durchleiten von Kohlenmonoxyd während 85 Stunden mit der Quecksilberdampfampe belichtet. Beim Aufarbeiten konnte nur Ketazin, aber kein Diphenylacetanilid nachgewiesen werden.

Endlich wurde noch Kohlenmonoxyd über festes Diphenyldiazomethan geleitet und dieses in kleinen Portionen zur Explosion gebracht, und nachher das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen

¹⁾ B. 23, 3027 [1890]; J. pr. [2] 43, 207. ²⁾ B. 45, 501 [1912].

und Wasser zugesetzt. Es konnte aber keine Diphenylessigsäure nachgewiesen werden. Ebenso erfolgte mit Nickelcarbonyl keine Umsetzung.

Diphenyl-diazomethan + Alkohole, Amine und Säuren.

Mit Alkohol reagiert Diphenyldiazomethan sehr langsam. Es läßt sich z. B. aus Methyl- und Äthylalkohol beim raschen Arbeiten unverändert umkrystallisieren, und erst nach längerem Kochen tritt Zersetzung unter Ketazinbildung und Entstehen von Benzhydrol-äther¹⁾ ein.

Aus 5 g Diphenyldiazomethan wurden nach 4-stündigem Kochen in 50 ccm absolutem Alkohol 2.8 g Ketazin und 1.8 g Benzhydrol-äther erhalten.

Mit Phenol setzt sich Diphenyldiazomethan ziemlich lebhaft unter Erwärmung und Entfärbung um. Bei größeren Mengen kann die Reaktion unter Verpuffen verlaufen. Bei Anwendung von einem Phenolüberschuß wurde Ketazin nicht nachgewiesen, wohl aber ein dickes Öl erhalten, das wahrscheinlich Benzhydrolphenyläther darstellt.

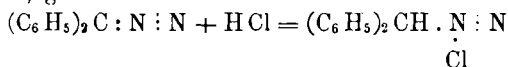
Mit organischen Säuren wie z. B. Essigsäure, reagiert Diphenyldiazomethan in unverdünntem Zustande sehr lebhaft, in verdünnter Lösung langsamer. Mit Benzoesäure in Äther wurde der Benzoesäure-benzhydrylester (Schmp. 89°)²⁾ in 92% Ausbeute erhalten.

Alkoholische Lösungen von Ammoniak, ebenso von Anilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Diphenyldiazomethan äußerst langsam ein.

5 g Diphenyldiazomethan wurden mit 10 g Anilin (fünffacher Überschuß) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1½ Stunden wird die entfärbte Lösung aufgearbeitet und das ölige Diphenylmethyl-anilin als Chlorhydrat (Schmp. 194°)³⁾ charakterisiert.

IV. Diphenyl-diazomethan und Salzsäure.

Starke anorganische Säuren wirken momentan, auch in verdünnter Lösung, auf Diphenyldiazomethan ein. Es wurden Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Diphenyldiazomethan bei tiefer Temperatur vorgenommen, in der Hoffnung, daß sich vielleicht unter diesen Bedingungen das primäre Reaktionsprodukt, ein aliphatisches Diazoniumsalz, gewinnen ließe:



¹⁾ Linnemann, A. 133, 17 (Sdp. 278°).

²⁾ Linnemann, A. 133, 20.

³⁾ M. Busch, B. 37, 2693 [1904]; 38, 1767 [1905]; 40, 2097 [1907].

Es wurde bei -80° sowohl eine ätherische Lösung von HCl zu Diphenyldiazomethan zugegossen, wie auch Salzsäuregas in Diphenyldiazomethanolösung eingeleitet. In beiden Fällen scheidet sich eine geringe Menge eines weißen Niederschlags aus, der aus Ketazin besteht. Im Äther bleibt als Hauptprodukt Diphenyl-chlor-methan, das bei 168° und 20 mm Druck als farbloses Öl destilliert.

Das aliphatische Diazoniumsalz ist also auch bei dieser Temperatur nicht beständig.

Diphenyl-diazomethan + Schwefelkohlenstoff und Anilin:
 $(C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$.

3 g Diphenyldiazomethan mit 1.5 g Anilin werden in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Chlorcalcium-Verschluß stehen gelassen. Schon nach einer Stunde hat sich die Lösung unter Gasentwicklung vollkommen entfärbt, und es scheidet sich ein dicker Brei von farblosen Kristallen ab.

Ausbeute 4.0 g = 78% der Theorie. Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen, schmilzt der Dithiocarbanilsäure-benzhydriylester bei $129-130^{\circ}$.

0.1909 g Sbst.: 0.4980 g CO_2 , 0.0875 g H_2O . — 0.2824 g Sbst.: 11.15 ccm N (21° , 721 mm).

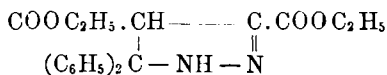
$C_{20}H_{17}NS_2$. Ber. C 71.58, H 5.11, N 4.18.

Gef. » 71.15, » 5.13, » 4.35.

Einwirkung von Körpern mit Doppelbindungen.

Äthylenverbindungen wirken im allgemeinen in der Kälte langsam oder gar nicht auf Diphenyldiazomethan ein. Rein und unverdünnt reagiert Fumarsäureäthylester lebhaft, während Benzalmalonester, Crotonsäureester und Zimtsäureäthylester erst nach acht Tagen eine Entfärbung bewirken. Gar nicht in Reaktion treten Diphenyläthylen, Isopren, Methylisopren, Mesityloxyd, Tetrahydrobenzol, ebenso Naphthalin in konzentrierter ätherischer Lösung.

5.5-Diphenyl-pyrazolin-3.4-dicarbonsäureäthylester,



Zu 2.6 g Fumarsäurediäthylester in 10 ccm absolutem Äther werden 3 g festes Diphenyldiazomethan zugegeben. Ohne merkliche Gasentwicklung tritt über Nacht Entfärbung der Lösung ein, und es scheidet sich das Anlagerungsprodukt in farblosen Tafeln aus. In der Kälte löst es sich in Alkohol, Äther, Essigester schwer, etwas leichter

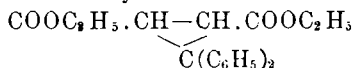
in Benzol, in der Hitze dagegen leicht. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 137—138°. Ausbeute 4.8 g = 86% der Theorie.

0.2266 g Sbst.: 0.5714 g CO₂, 0.1227 g H₂O. — 0.2783 g Sbst.: 20.01 ccm N (18°, 733 mm).

C₂₁H₂₂O₄N₂. Ber. C 68.81, H 6.05, N 7.65.

Gef. » 68.77, » 6.01, » 7.96.

1.1-Diphenyl-trimethylen-2.3-dicarbonssäureester¹⁾.



Das vorstehend beschriebene Pyrazolinderivat schmilzt unersetzt, bei 190—200° tritt aber ziemlich lebhaft Stickstoffabsplattung ein; sie erfolgt quantitativ, wie durch Auffangen des abgesplatteten Stickstoffs in einem Azotometer festgestellt wurde.

0.7628 g Sbst.: 53.8 ccm N (18°, 718 mm).

Ber. N 7.65. Gef. N 7.78.

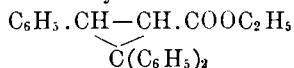
Der nach der Zersetzung resultierende Diphenyltrimethylen-dicarbonssäureester wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 181°.

0.2079 g Sbst.: 0.5682 g CO₂, 0.1211 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₄. Ber. C 74.56, H 6.51, O 18.93.

Gef. » 74.49, » 6.51, —

1.1.2-Triphenyl-trimethylen-3-carbonsäureäthylester¹⁾,



Zimtsäureester und Diphenyldiazomethan reagieren auch unverdünnt äußerst langsam miteinander; nach 2-wöchigem Stehen ist die Farbe des Diphenyldiazomethans noch nicht verschwunden, nach 2-monatigem Stehen ist ein farbloser Sirup entstanden, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde deshalb einige Zeit auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffabsplattung erhitzt, das Reaktionsprodukt dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so obiges Trimethylen-derivat in farblosen Krystallen vom Schmp. 93°.

0.1921 g Sbst.: 0.5918 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

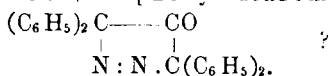
C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 84.22, H 6.43, O 9.35.

Gef. » 83.99, » 6.57, —

Beim Verseifen erhält man die entsprechende Säure, die bei 192° schmilzt und deren alkalische Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig ist.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Brenner.

Diphenyl-keten + Diphenyl-diazomethan:



Beide Körper reagieren unverdünnt momentan unter starker Erwärmung mit einander. Die Verbindungen wurden deshalb in absoluter ätherischer Lösung, natürlich in Kohlensäure-Atmosphäre, mit einander in Reaktion gebracht; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Krystallen aus; durch Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol wurde es in tiefgelben Krystallen vom Schmp. 136° erhalten. Die Farbe dürfte für obige Formel sprechen. Das isomere Produkt müßte tiefer gefärbt sein.

0.2721 g Sbst.: 0.8331 g CO_2 , 0.1280 g H_2O . — 0.2241 g Sbst.: 14.80 ccm N (16° , 729 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. C 83.47, H 5.19, N 7.22.

Gef. » 83.48, » 5.23, » 7.34.

Um aus dem Pyrazolonderivat das Tetraphenylketotrimethylen herzustellen, wurde 1 g des Produktes in 10 ccm Benzol 6 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Im Bombenrohr ist kein Druck. Aus der orangefarbigten Lösung konnte ein krystallisierter Körper nicht erhalten werden, sondern nur stickstoffhaltige Schmierer. Die Stickstoffabspaltung tritt also hier nicht leicht ein.

Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz schwach, und es bildet sich ein braunes Harz, das im Dunkeln rötlichgelb leuchtet. Selbst nach Monaten kann das Leuchten durch gelindes Anwärmen in derselben Intensität wieder hervorgerufen werden. Durch längeres, hohes Erhitzen wird der Körper zersetzt und zeigt die Erscheinung nicht mehr.

Um das Zersetzungsprodukt zu erhalten, wurden weitere 0.9 g in Kohlensäure-Atmosphäre im Vakuum zersetzt. Die Hauptmenge blieb als braunes Harz zurück, eine geringe Menge einer rötlichen Flüssigkeit ging über, die aber nicht identifiziert werden konnte. Tetraphenyläthylen entsteht nicht. Auch nicht, wenn man eine geringe Menge im Reagensglase für sich erhitzt. Ebenso wenig konnte die Bildung von Diphenylketen nachgewiesen werden.

Diphenyl-diazomethan und Säurechloride.

Diphenyl-diazomethan und Phosgen.

10 g Diphenyldiazomethan in 10 ccm niedrigsiedendem Petroläther werden in einem Bombenrohr unter Kühlung mit 5 ccm flüssigem Phosgen versetzt. Nach 30-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Diazolösung entfärbt; nach Öffnen der Bombenröhre, in der ein starker Druck herrscht, und nach Absaugen des überschüssigen

Phosgens erstarrt der Rückstand; das so erhaltene Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert. Ausbeute 12.5 g. — 92% der Theorie.

Läßt man Phosgen ohne Lösungsmittel auf Diphenyldiazomethan einwirken, so erhält man merkwürdigerweise schmierige Produkte, die nur geringe Mengen Diphenylchlor-essigsäurechlorid enthalten. Diphenylchlor-essigsäurechlorid selbst wirkt, wie festgestellt wurde, auf Diphenyldiazomethan nicht ein. Ebenso setzt sich Phosgen mit Benzophenonketazin nicht um.

Diphenyl-diazomethan und Oxalylchlorid.

In einem Bromierungskolben werden zu einer Lösung von 6.5 g Oxalylchlorid in 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung mit Kältemischung während 1½ Stunden 10 g Diphenyldiazomethan in ebenfalls 100 ccm Petroläther zutropfen gelassen. Anfangs erfolgt die Reaktion lebhaft unter sofortiger Entfärbung, dann langsamer, so daß erst nach einigem Stehen die Farbe des Diphenyldiazomethans verschwindet.

Zum Aufarbeiten wird die gelb gefärbte Lösung durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit, es bleiben 13 g eines zähen, bräunlichen Öles. Beim Versuch, das Diphenyl-chlor-brenztraubensäurechlorid durch Destillation im Vakuum¹⁾ zu isolieren, tritt Zersetzung ein, und es destilliert Diphenylchlor-essigsäurechlorid über. Ausbeute 7.8 g. Das Chlorid ist nicht ganz rein, sondern möglicherweise durch etwas Diphenyl-dichlor-methan verunreinigt²⁾.

Um das Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid als primäres Reaktionsprodukt zu charakterisieren, wurde es bei einem weiteren Versuch in das Anilid verwandelt, das, aus Benzol umkrystallisiert, in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 132—133° erhalten wird. Das Produkt krystallisiert mit einem Molekül Krystallbenzol.

1.4453 g verlieren nach 3 stündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum von 9 mm 0.2612 g an Gewicht. Berechnet für 1 Mol. = 0.2638 g Benzol.

Zur Analyse wurde das so vorbereitete Produkt verwendet.

0.2872 g Sbst.: 0.7611 g CO₂, 0.1257 g H₂O. — 0.3617 g Sbst.: 13.02 ccm N (20°, 719 mm).

C₂₁H₁₆O₂NCl. Ber. C 72.08, H 4.61, N 4.00.

Gef. » 72.27, » 4.86, » 3.87.

Es wurde weiter versucht, den Diphenylchlorbrenztraubensäuremethylester herzustellen und zu isolieren. Derselbe zersetzt sich aber

¹⁾ Auch im Hochvakuum wird Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid zersetzt.

²⁾ Über die Zersetzung von Diphenylchlor-essigsäurechlorid unter Kohlenoxyd-Abspaltung vergl. Staudinger, A. 356, 72.

bei der Destillation im Hochvakuum und konnte nicht rein erhalten werden.

Diphenyl-diazomethan und andere Säurechloride.

Benzoylchlorid wirkt auf Diphenyldiazomethan auch in reinem Zustand nicht ein. Nach eintägigem Stehen hat sich ein Gemisch von Tetraphenyläthylen und Ketazin gebildet, ohne daß das Benzoylchlorid in Reaktion getreten wäre.

Chlorkohlensäureester reagiert ebenfalls nicht mit Diphenyl-diazomethan; auch nicht bei längerem Stehen. Beim Erwärmen bildet sich Ketazin; man sollte Diphenylchloressigester erwarten.

Thionylchlorid setzt sich in der Kälte langsam mit Diphenyl-diazomethan in Petrolätherlösung um, wobei sich Schwefeldioxyd entwickelt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Flüssigkeit entfärbt. Destilliert man nach Absaugen des Petroläthers das zurückbleibende Diphenyl-dichlor-methan im absoluten Vakuum, so erhält man ein farbloses Destillat, Sdp. 124—127°, Ausbeute 19 g aus 19.4 g. Bei einem Druck von 16 mm destilliert das Chlorid bei 160—162°, dabei tritt teilweise Umsetzung desselben mit Schwefel ein, so daß das Destillat von beigemengtem Thiobenzophenon blau gefärbt ist.

Sulfurylchlorid wirkt äußerst heftig auf Diphenyldiazomethan, so daß man unter starker Kühlung und Verdünnung arbeiten muß. Unter Stickstoff- und Schwefeldioxyd-Abspaltung entsteht quantitativ Diphenyldichlormethan.

Schwefelchlorür und Nitrosylchlorid endlich setzen sich lebhaft mit Diphenyldiazomethan um, die Reaktion wird noch weiter untersucht.

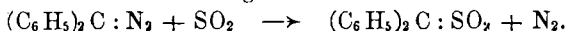
201. H. Staudinger und F. Pfenninger:

Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diphenyl-diazomethan¹⁾.

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

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Diphenyldiazomethan setzt sich mit Schwefeldioxyd lebhaft unter Stickstoffabspaltung um. Wir hofften, daß dabei das Diphenylsulfen entstehe, der erste Vertreter einer bisher noch unbekannten Körperklasse, die sicher viel Beziehungen zu den Ketenen aufweisen müßte²⁾:



¹⁾ Über aliphatische Diazoverbindungen. 8. Mitteilung. Vorläufige Mitteilung, vergl. Ch. Z. 1914, 758.

²⁾ Vergl. die Versuche von Wedekind und Schenk zur Darstellung eines Sulfens, B. 44, 198 [1911].