

Fortsetzung der Tafel

	Darst. nach Reaktion	Schmp. ^a	<i>n</i> _D ²⁰	Analysen
Tripentadecyl-methanol	(2)	53.7–54.6 (korrig.)	1.4448	C ₄₆ H ₉₄ O (663.2) Ber. C 83.30 H 14.28 Gef. C 82.72 H 14.02
Trihexadecyl-methanol	(2)	56.2–57.3 (korrig.)	1.4461	C ₄₉ H ₁₀₀ O (705.2) Ber. C 83.44 H 14.29 Gef. C 83.46 H 14.66
Triheptadecyl-methanol	(1)	62–62.6 (korrig.)	1.4451	C ₅₂ H ₁₀₆ O (747.3) Ber. C 83.58 H 14.29 Gef. C 83.93 H 14.36
Trioctadecyl-methanol	(2)	64–64.8 (korrig.)	1.4472	C ₅₅ H ₁₁₂ O (789.4) Ber. C 83.68 H 14.30 Gef. C 83.70 H 14.60

Die ersten drei Glieder sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die übrigen farblose Kristalle.
Die Mikroanalysen wurden vom Laboratorium Alfred Bernhardt, Mühlheim (Ruhr), ausgeführt.

133. Eugen Müller und Wolfgang Rundel: Untersuchungen an Diazomethanen, IV. Mitteil.¹⁾: Umsetzung von Diazomethan mit Methyl-[¹⁴C]-lithium

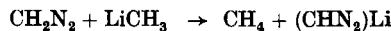
[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 6. April 1955)

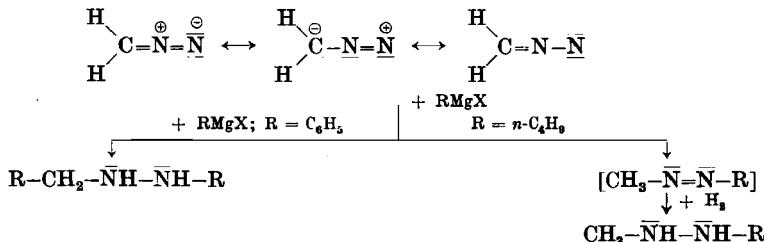
Meinem verehrten Freunde, „Meister“ Arndt, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet. E. M.

Bei der Umsetzung von Diazomethan mit radioaktiv indiziertem Methyl-[¹⁴C]-lithium findet sich die gesamte Aktivität in dem entweichenden Methan. Damit ist der früher angenommene Mechanismus dieser Umsetzung als der einer reinen Ummetallierung bewiesen.

Vor kurzem hat der eine von uns mit D. Ludsteck¹⁾ berichtet, daß sich Methylolithium²⁾ mit Diazomethan unter Bildung einer explosiven Diazo-methylolithium-Verbindung quantitativ umsetzt gemäß der Bruttogleichung:



Dieses Verhalten steht in einem gewissen Gegensatz zu den früher von H. Staudinger³⁾ und H. Gilman⁴⁾ untersuchten Reaktionen des Diazomethans mit Grignard-Verbindungen, wobei durch eine endständige Addition von RMgX , sei es am Stickstoff oder an den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen des Diazomethans, substituierte Hydrazinderivate entstehen:



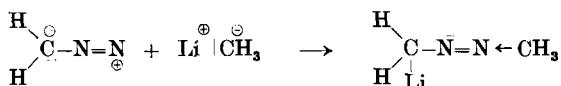
¹⁾ III. Mitteil.: E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954].

²⁾ Auch mit C_6H_5Li erhält man dasselbe $Li(CHN_2)$.

³⁾ Helv. chim. Acta 2, 619 [1919]; 5, 75 [1922]. ⁴⁾ J. org. Chemistry 3, 99 [1939].

In letzterem Falle führt offenbar eine Reduktionswirkung des Grignard-Reagens schließlich zum substituierten Hydrazin.

Auf unseren Fall angewandt, sollte ein Teil des eingesetzten Methylolithiums unter Bildung der Lithiumverbindung des Azomethans oder des ent-



sprechenden Hydrazins $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ bzw. in Analogie zu den Staudingerschen Versuchen nach zweimaliger Aufnahme von Methylolithium unter Bildung des Methyl-äthyl-hydrazins verloren gehen. Daß dies nicht der Fall ist, haben frühere Untersuchungen über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion gezeigt⁵⁾. Um sicher zu gehen, daß in Zusammenhang mit diesen früheren quantitativen Methanbestimmungen jede eingesetzte CH_3Li -Molekel bei der Reaktion auch als CH_4 erscheint, haben wir daher die Umsetzung von Methylolithium mit Diazomethan noch einmal wiederholt, diesmal unter Verwendung von radioaktiv indiziertem Methylolithium:



Wenn sich dabei nur eine „Ummetallierung“ abspielt, müßte sich die gesamte Aktivität des eingesetzten Methylolithiums in dem entstehenden Methan wiederfinden.

Um von Absolutmessungen der Aktivitäten unabhängig zu sein, führt man den Versuch folgendermaßen durch:

Aus $^{14}\text{CH}_3\text{J}$ bereitet man in üblicher Weise eine Methylolithiumlösung. Von dieser wird ein bestimmter Teil mit feuchtem Äther hydrolysiert. Das dabei entstehende gereinigte Methan dient nach dem Verbrennen in Form von Bariumcarbonat als Standard.

Einen anderen Teil der Methylolithiumlösung setzt man, wie zur Darstellung von Diazomethylolithium beschrieben, mit Diazomethan im Überschuß um. Das entweichende Methan wird in der gleichen Weise wie bei der Bereitung des Standards aufgefangen, verbrannt und als Bariumcarbonat fixiert.

Von seinem Gehalt an Ätherdampf läßt sich das anfallende Gasgemisch jeweils durch Ausfrieren bei -80° weitgehend befreien.

Die spezifischen Aktivitäten der Bariumcarbonatpräparate werden dann gemessen und miteinander verglichen. Dabei ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung, womit der angenommene Mechanismus eines reinen Austausches von Metall und Wasserstoff zwischen Diazomethan und Methylolithium bewiesen ist.

Hrn. Prof. F. Weygand danken wir für seine Unterstützung bei der Ausführung der radioaktiven Messungen und dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. O. Bayer, für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeiten.

⁵⁾ Eugen Müller u. H. Disselhoff, Liebigs Ann. Chem. 512, 240 [1934]; Eugen Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954].

Beschreibung der Versuche

1. $^{14}\text{CH}_3\text{J}$

Das $^{14}\text{CH}_3\text{J}$ wurde nach der Vorschrift von B. M. Tolbert⁶⁾ aus wäßrigem $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$, Jod und rotem Phosphor in einem Carius-Rohr dargestellt. Statt dem im Original beschriebenen Rohr mit Hahn wurde ein solches mit Kern- und Hülsenschliff verwendet, das nach dem Füllen zwischen den Schliffen unter Hochvakuum abgeschmolzen wurde. Das erhaltene Methyljodid wurde durch Schütteln mit Wasser und anschließend mit Diphosphorpentoxid gereinigt und getrocknet.

Eingesetzt wurden 3.5 ccm Methanol-Wassergemisch⁷⁾ mit einem geschätzten Gehalt von 0.3 ccm Methanol mit einer Aktivität von ca. 0.2 mC, verdünnt mit 0.65 ccm inaktivem Methanol. Ausb. 2.725 g (19.2 mMol) $\text{CH}_3\text{J} = 81.5\%$, bez. auf die angegebene Methanolmenge.

2. $^{14}\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung⁸⁾

In ein Schliffschlenkrohr mit Verschlußhahn und angeschmolzener Fritte, das mit ca. 35 ccm absol. Äther und 0.5 g Lithium in kleinen Schnitzeln beschickt war, wurde i. Hochvak. durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff das aktive Methyljodid zusammen mit etwas inaktivem (insgesamt 3.83 g = 27 mMol) eindestilliert. Das verschlossene Schlenk-Rohr wurde von der Hochvakuumapparatur abgenommen. Die nach dem Auftauen des Inhalts sofort einsetzende Reaktion wurde durch dauerndes Kühlen mit Eis gemäßigt und dann durch 1 stdg. Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt.

Die fertige Methylolithium-Lösung wurde unter Stickstoff durch die Fritte in eine Vorratsbürette filtriert. Läßt man, wie in Vorversuchen geschehen, nach der Vorschrift von H. Gilman⁹⁾ die Reaktion in siedendem Äther unter Rückfluß oder im geschlossenen Rohr ohne Kühlung sich vollziehen, so werden nur Ausbeuten um 30% erzielt.

Ausb. an aktiver Lösung: 31 ccm 0.67 mol. = 20.8 mMol oder 77% d. Theorie.

3. Hydrolyse der $^{14}\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung

14 ccm der Methylolithium-Lösung (ca. 9.5 mMol) wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen kleinen Dreihalskolben unter Stickstoff durch langsames Zutropfen eines Gemisches von 20 ccm Äther, 0.2 ccm Wasser und 0.4 ccm Alkohol zerstetzt. Das durch den Kühler entweichende Methan passierte zur Entfernung des mitgerissenen Ätherdampfes eine mit Aceton-Trockeneis gekühlte Spiralkühlfalle.

Nach beendeter Zersetzung wurde mit Stickstoff nachgespült, bis insgesamt ca. 400 ccm Gas aufgefangen waren (über konz. Kochsalz-Lösung).

In der hydrolysierten Lösung wurde nach Wasserzusatz das Lithiumhydroxyd mit $n/10$ HCl zwecks Gehaltsbestimmung der Methylolithium-Lösung titriert.

Um festzustellen, wie weit mit der gewählten Methode die Entfernung des Äthers aus dem Gasstrom gelingt, wurde in einem gesonderten Versuch unter vergleichbaren Bedingungen reiner Stickstoff durch die Apparatur geleitet, wobei das Einleitungsrohr in den Äther tauchte. Durch Verbrennen wurde ein Restgehalt von ca. 0.7 Mol-% Äther gefunden. Aus dem Ätherdampfdruck bei -80° errechnet sich ein noch geringerer Gehalt.

4. Umsetzung von $^{14}\text{CH}_3\text{Li}$ mit Diazomethan

In der gleichen Apparatur wie bei 3. wurde aus 15 ccm (10.5 mMol) der CH_3Li -Lösung durch langsames Zutropfen von äther. Diazomethanolösung unter Röhren Diazomethylolithium gefällt. Das sich dabei entwickelnde Gas wurde, wie oben beschrieben, gereinigt und aufgefangen.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 1529 [1947]; M. Calvin, Isotopic Carbon (J. Wiley & Sons, New York 1949), S. 169; Houben-Weyl, Methoden d. Org. Chemie, Bd. IV/2, S. 649, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

⁷⁾ Nebenprodukt der Reduktion von $^{14}\text{CO}_2$ zu H^{14}CHO . F. Weygand u. H. Linden, Angew. Chem. **66**, 174 [1954]; Z. Naturforsch. **9 b**, 682 [1954].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 465 [1953]; dort finden sich keine näheren Angaben.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 [1933].

Die Diazomethanolösung wurde aus Nitrosomethylharnstoff dargestellt, über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und destilliert. Der anfänglich farblose Diazomethylolithium-Niederschlag wurde während der Reaktion allmählich bräunlich, wie sonst nur bei Luftzutritt. Es scheint, daß Verunreinigungen, die dem Methyljodid von der Darstellung her noch anhaften, dafür verantwortlich sind, denn diese Verfärbung wurde auch bei den Vorversuchen stets beobachtet, wenn nach dem beschriebenen Verfahren hergestelltes Methyljodid verwendet wurde.

Bei der versuchsweise durchgeführten Zersetzung zu Isodiazomethan und Umlagerung zu Diazomethan verhielt sich der verfärbte Niederschlag jedoch normal.

5. Verbrennung des Methans und Messung der Proben

Das aufgefangene Gas (Methan mit ca. 50% Stickstoff) wurde aus dem Vorratsgefäß durch eine Kapillare in das Verbrennungsrohr einer Apparatur zur C-H-Bestimmung gedrückt und bei 950° am Platinasbest-Kontakt mit Sauerstoff verbrannt. Statt der analytischen Absorptionsgefäß war ein größeres, mit carbonatfreier Natronlauge beschicktes angeschlossen (Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte).

Nach beendeter Verbrennung wurde die überschüssige Lauge durch Zugabe von Ammoniumchlorid abgestumpft und in der Wärme das Carbonat mit Bariumchlorid gefällt.

Da es nicht auf die Überführung des gesamt gebildeten Methans in Bariumcarbonat ankam, wurden zur Messung nur Teilmengen verbrannt.

Messung: Auf Schälchen von 1.4 cm Durchmesser (1.5 qcm Fläche) wurden jeweils 60 mg Bariumcarbonat gleichmäßig festgepreßt; diese, Präparaten von unendlicher Schichtdicke entsprechenden Proben, wurden unter einem Endfensterzählrohr gemessen.

Meßergebnisse: (Meßdauer jeweils 5 Min.)

	Präp. Serie 1	Präp. Serie 2	Mittelwert (korrig.)
Nulleffekt		ca. 15 Imp./Min.	
Standard-CH ₄	7086 Imp./Min.	6673 ,,	6865 ± 200 Imp./Min.
CH ₄ aus der Umsetzung .	6938 ,,	6429 ,,	6660 ± 250 ,,