

134. Eugen Müller und Dieter Ludsteck: Untersuchungen an Diazomethanen, V. Mitteil.¹⁾: Reaktives Verhalten von Diazomethylolithium

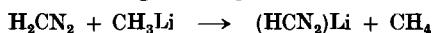
[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 6. April 1955)

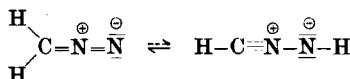
Meinem verehrten Freunde, „Meister“ Arndt, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet. E. M.

Es wird die Frage einer Tautomerie des Diazomethans erörtert. Das aus Diazomethan und lithiumorganischen Verbindungen erhaltenen Diazomethylolithium, $(\text{CH}_3)_2\text{Li}$, setzt sich leicht mit Carbonylverbindungen und mit Benzonitril um. Bei der Umsetzung mit Carbonsäurederivaten (Ester, Halogenide) erfolgt unter Abspaltung eines Salzes Ringschluß zum monosubstituierten 1,3,4-Oxdiazol. Die Umsetzungen mit aromatischen Ketonen, bei denen keine Abspaltung eines Salzes möglich ist, ergeben, vermutlich unter Zwischenbildung eines instabilen Oxdiazolinnderivates, als faßbare Endprodukte Ketimide und Lithiumcyanat. Benzonitril reagiert mit Diazomethylolithium unter Bildung von 3(bzw. 5)-Phenyl-1,2,4-triazol.

Wie die Untersuchung der Umsetzung von Methylolithium mit Diazomethan, auch unter Verwendung von am Kohlenstoff isotop markiertem Methylolithium, gezeigt hat, verläuft diese Reaktion quantitativ als eine Ummetallierung gemäß der Bruttogleichung:



Dabei bleibt es fraglich, ob hier der direkte Weg eines Austausches von am Kohlenstoff befindlichem Wasserstoff beschritten wird, oder die Reaktion sich aus einer anderen Form, etwa über ein Gleichgewicht mit einer acideren, tautomeren Form des Diazomethans, heraus abspielt. Einen ersten Hinweis auf die Möglichkeit eines allerdings sehr einseitig gelagerten Tautomeriegleichgewichts der Art:



kann man darin erblicken, daß aus Alkalimetallverbindungen des Diazomethans bei geeigneter Arbeitsweise ein Isodiazomethan entsteht, das in Gegenwart von Hydroxyl-Anionen sich praktisch quantitativ wieder in das normale Diazomethan umlagert. Wir hatten schon früher²⁾ darauf hingewiesen, daß hier offenbar ähnliche Tautomerieverhältnisse wie bei der Cyan- bzw. Thiocyanäsäure, dem Cyanamid und der Blausäure vorliegen.

In unserer Auffassung von dem Vorliegen eines Tautomeriegleichgewichts Diazomethan \rightleftharpoons Isodiazomethan werden wir durch die gleichzeitig und unabhängig von uns veröffentlichten Ergebnisse von J. M. Mills und H. W. Thompson³⁾ bestärkt. Die eingehende Untersuchung der Schwingungsrotationsbänder des Diazomethans, insbesondere der Absorptionsbande bei 2100 cm^{-1} (4.76μ), führte die genannten Forscher zu der Ansicht, daß eine tautomere

¹⁾ IV. Mitteil.: E. Müller u. W. Rundel, Chem. Ber. 88, 917 [1955], voranstehend.

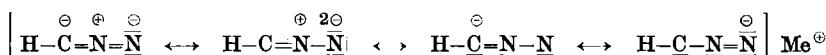
²⁾ III. Mitteil.: E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1891 [1954].

³⁾ Trans. Faraday Soc. 50, 1270 [1954].

Form des Diazomethans $\text{HC}\equiv\text{N} \rightarrow \text{NH}$, das isostere (isoelectronic) Analogon der Stickstoffwasserstoffsäure, in geringer Menge im normalen Diazomethan vorhanden ist.

Auf unseren Fall der Metallierung angewandt, würde das bedeuten, daß an Stelle eines unmittelbaren Metall-Wasserstoff-Austausches am Kohlenstoffatom des Diazomethans aus einem wohl ganz überwiegend zugunsten des normalen Diazomethans liegenden Gleichgewicht die tautomere Isodiazomethanform rascher mit der metallorganischen Verbindung reagiert, d. h. die Acidität des Isodiazomethans müßte größer sein als die des Diazomethans. Eine solche Deutung steht mit den bisherigen experimentellen Erfahrungen in Einklang, bedarf aber zu ihrer Sicherung noch weiterer Untersuchungen.

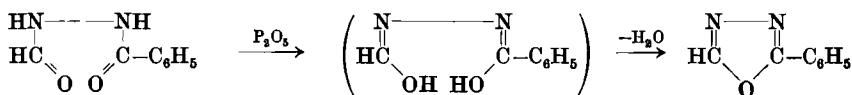
Die Alkalimetallverbindungen des Diazomethans bzw. seines Isomeren kann man, sofern es sich um wahre, ionisierte, salzartige Verbindungen handelt, als Substanzen mit einem z. B. zwischen den folgenden Formulierungen liegenden mesomeren Anion schreiben:



Wenn gleich man nur mit großer Vorsicht aus dem reaktiven Verhalten von Salzen Rückschlüsse auf die möglicherweise tautomere Konstitution dieser Salze bzw. der zugrunde liegenden metallfreien Verbindungen ziehen kann, haben wir uns der Untersuchung von Umsetzungen des von uns dargestellten Diazomethylolithiums zugewandt. Neben dieser Zielsetzung interessieren diese Versuche weiterhin auch deshalb, weil noch wenig über die Natur und Reaktionsweise von *N*-Li-Verbindungen⁴⁾ bekannt ist, im Gegensatz zu den besser untersuchten *C*-Li-Verbindungen⁵⁾.

Diazomethylolithium und Benzoylbromid

Um den Anschluß an unsere früheren Versuche⁶⁾ zu gewinnen, ließen wir Benzoylbromid auf den von der Reaktionslösung abgetrennten und ausgewaschenen Niederschlag von Diazomethylolithium einwirken, wobei eine merkliche Wärmetönung eintritt. Bei der Aufarbeitung erhält man eine bei 37° schmelzende farblose Verbindung, die wir auch schon früher bei der analogen Umsetzung mit Diazomethylnatrium erhalten hatten. Da wir in dem Reaktionsprodukt ein Oxdiazolderivat vermuteten, stellten wir aus *N*-Formyl-*N'*-benzoyl-hydrazin durch Erwärmen mit Diphosphorpentoxid einen Stoff dar; dem wir wegen der Analogie seiner Bildung mit der Stolléschen⁷⁾ Synthese von 2,5-disubstituierten 1,3,4-Oxdiazolen die Konstitution eines in 2 (bzw. 5)-Stellung monosubstituierten 1,3,4-Oxdiazols zuerteilen möchten:



⁴⁾ Über *N*-Na.-Verb. s. W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **464**, 281 ff. [1928]. ⁵⁾ G. Wittig, Angew. Chem. **53**, 241 [1940]; **66**, 70 [1954].

⁶⁾ E. Müller u. H. Disselhoff, Liebigs Ann. Chem. **512**, 252 [1934].

⁷⁾ R. Stollé, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 796 [1899]; J. prakt. Chem. [2] **68**, 130 [1903]; **69**, 366, 474 [1904]; **70**, 408, 423 [1904].

Zur Sicherung der Konstitution dieses noch unbekannten 2 (bzw. 5)-Phenyl-1.3.4-oxdiazols synthetisierten wir das 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol und verglichen die IR-Spektren⁸⁾ beider Stoffe.

Abbild. 1 zeigt das IR-Spektrum des auf zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Phenyloxidiazols, gemessen in Kaliumbromid. Aus der Übereinstimmung der Spektren geht die Identität der beiden Stoffe hervor.

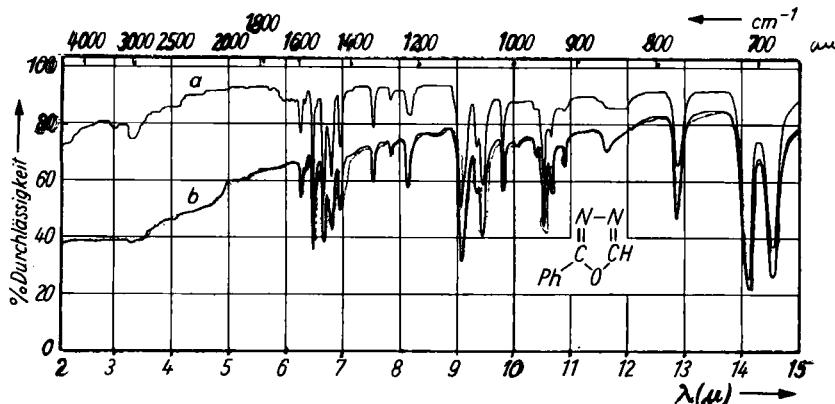


Abbildung. 1. IR-Spektrum des 2(bzw. 5)-Phenyl-1.3.4-oxdiazols (in Kaliumbromid).
a) aus Formyl-benzoyl-hydrazin; b) aus Diazomethylolithium und Benzoylbromid

In Abbild. 2 ist das IR-Spektrum des nach Stollé bereiteten 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazols wiedergegeben.

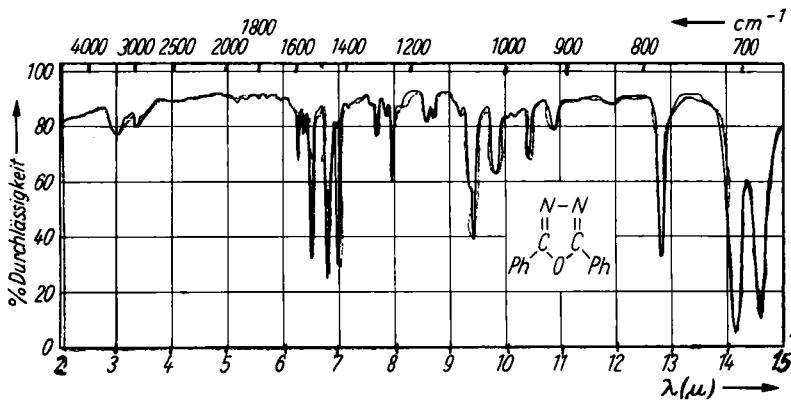
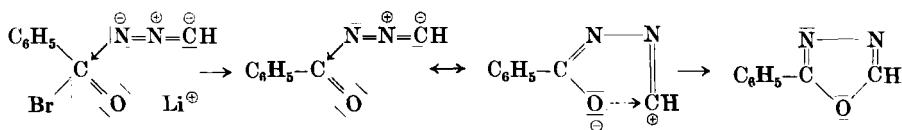


Abbildung. 2. IR-Spektrum des 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazols (in Kaliumbromid)

Es zeigt sich, daß die Spektren der mono- und di-(phenyl)-substituierten Oxdiazole in folgenden Banden übereinstimmen: 6.26 (6.31) μ ; 6.50 μ ; 6.98 (6.95) μ ; im Gebiet der γ -Schwingungen treten bei beiden Verbindungen 3 Banden auf: bei 12.87 (12.82) μ ; 14.15 μ ; 14.55 (14.6) μ (in Klammer:

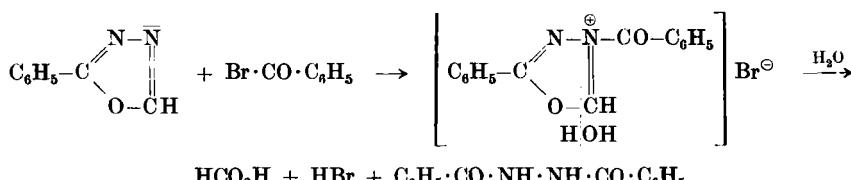
⁸⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Hrn. Dr. E. Bieker vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen.

Diphenylox diazol). Daraus geht hervor, daß an einer Ox diazolstruktur unserer aus Formyl-benzoyl-hydrazin gewonnenen Verbindung kein Zweifel besteht. Dieses synthetische 2-Phenyl-1.3.4-ox diazol ist nun im Schmp., Misch-Schmp., Analyse und IR-Spektrum völlig identisch mit unserem Reaktionsprodukt aus Diazomethyl lithium und Benzoylbromid, wodurch dessen Konstitution als 2-Phenyl-1.3.4-ox diazol gesichert ist. Bei der Bildung dieses Stoffes reagiert demnach nicht nur das Halogen mit dem Metall, sondern die Carbonylgruppe greift ebenfalls nach Umgruppierung der Elektronen im Diazomethylrest unter Auffüllung der Oktettlücke am C der „aufgerichteten“ Carbonylgruppe in das Geschehen ein, es vollzieht sich eine Reaktion „rundherum“:



Durch die Bildung des quasi-aromatischen Ox diazolringes wird das primäre Reaktionsprodukt mit dem noch freien Diazomethylrest stabilisiert und die Umsetzung abgeschlossen. Das Diazomethyl lithium reagiert dabei primär sowohl mit dem Metall wie auch mit dem endständigen negativierten Stickstoffatom.

Führt man die Umsetzung von Diazomethyl lithium mit überschüssigem Benzoylbromid bei $50-60^\circ$ durch, so erhält man neben geringen Mengen des 2-Phenyl-1.3.4-ox diazols das N,N' -Dibenzoyl-hydrazin. Wie gesonderte Versuche mit Phenylox diazol und Benzoylbromid unter diesen Bedingungen gezeigt haben, reagiert das überschüssige Benzoylbromid mit bereits gebildetem Phenylox diazol in folgender Weise:



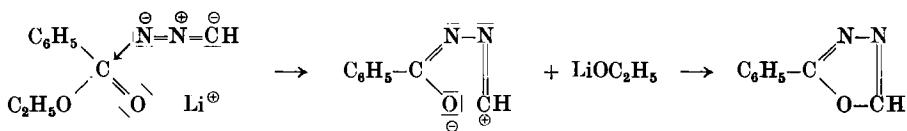
Eine ähnliche Spaltung ist bei 1.2.4-Triazolen mit Benzoylhalogeniden unter Bildung von N,N' -Dibenzoyl-hydrazin seit langem bekannt⁹⁾.

Diazomethyl lithium und Benzoësäure-äthylester

Da diese Umsetzung nicht so heftig wie beim Benzoylbromid-Versuch verläuft, wurde das Reaktionsgemisch einige Stunden auf $50-60^\circ$ gehalten. Die Aufarbeitung ergab dasselbe 2-Phenyl-1.3.4-ox diazol vom Schmp. 37° , das man aus der Metallverbindung und Benzoylbromid erhält. Cyansäure (vergl. später) konnte bei der Aufarbeitung nicht gefunden werden.

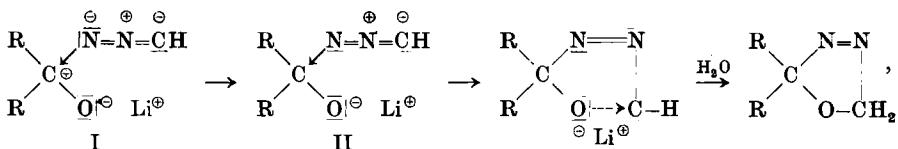
⁹⁾ G. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 118 [1907]; A. Hantzsch u. O. Silberrad, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 85 [1900].

Die Reaktion ist demnach zu formulieren nach:



Diazomethylolithium und Benzophenon

Bei den im voranstehenden beschriebenen Umsetzungen besitzt die Carbonylverbindung einen als LiX abspaltbaren Rest. Führt man die Umsetzung der metallorganischen Verbindung mit einem aromatischen Keton aus, so sollte man bei analogem Reaktionsablauf die Bildung eines Oxdiazolinsystems,

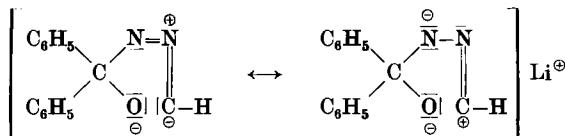


infolge der hier sehr unwahrscheinlichen Abspaltungsmöglichkeit von LiX z. B. als LiC_6H_5 erwarten.

Die Umsetzung des Diazomethylolithiums verläuft mit Benzophenon sehr lebhaft unter Aufsieden des als Lösungsmittel verwendeten Äthers. Man führt die Reaktion durch mäßiges Erwärmen des Reaktionsgefäßes (Schlenk-Rohr, Arbeiten unter Stickstoff) zu Ende und erhält nach der Aufarbeitung ein Gemisch von nicht umgesetztem Benzophenon und Benzophenonimid. Bei der Aufarbeitung des ursprünglichen Reaktionsgemisches konnte in der wässrigen Phase das Cyanation sowohl durch die Blaufärbung der neutralisierten Lösung mit Kobaltsalzen¹⁰⁾ wie auch durch Bildung des Hydrazodicarbonamids¹¹⁾ einwandfrei nachgewiesen werden. Formhydroxamsäure, die bei der Hydrolyse des intermediär gebildeten Oxdiazolinringes evtl. auch entstehen könnte, konnte dagegen nicht gefunden werden.

Der Reaktionsverlauf lässt sich nach diesen Ergebnissen folgendermaßen darstellen:

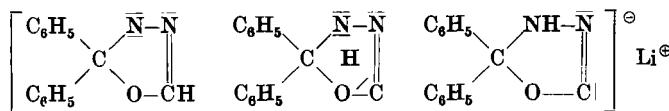
Das Lithium-Kation richtet die Carbonylgruppe des aromatischen Ketons auf, und das freie Elektronenpaar des Diazomethyl-Anions schiebt sich in die Oktettlücke am Kohlenstoff der Carbonylgruppe ein ($\text{I} \rightarrow \text{II}$). In dem organischen Anion erfolgt nun eine Umgruppierung der π -Elektronen:



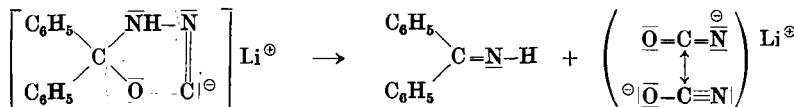
¹⁰⁾ R. Fosse, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 171, 722 [1920].

¹¹⁾ J. Leboucq, J. Pharmac. Chim. 5, 531 [1927]; s. a. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 544, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

Dabei bleibt jetzt wegen der Unmöglichkeit der Abspaltung der Phenylgruppe die Elektronenverschiebung auf der Zwischenstufe der Dihydroverbindung stehen, der Ringschluß führt zu einem Oxdiazolin-Anion:



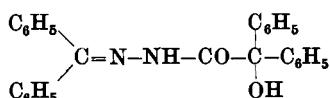
Der letzte Schritt besteht dann in der Abtrennung des Cyanations unter Bildung von Benzophenonimid:



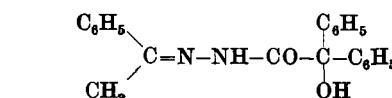
Dabei sei dahingestellt, ob diese Abspaltung des LiNCO sich bereits während der Reaktion oder erst bei der Aufarbeitung vollzieht.

Die treibende Kraft dieser Reaktion dürfte neben der Ringbildung vor allem die Salzbildung des Lithiumcyanats sein, wie ja bei metallorganischen Reaktionen oft die Salzbildung den energetisch ausschlaggebenden Faktor darstellt. Der erste Schritt der Reaktion entspricht ganz dem Mechanismus der Anlagerung des Diazomethylolithiums an Benzoylbromid oder Benzoësäureester. Während dort aber die Reaktion unter Abspaltung von LiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{OC}_2\text{H}_5$) unter Bildung des Oxdiazolringes abgeschlossen werden kann, ist hier der intermediär sich bildende Oxdiazolinring sehr instabil und zerfällt unter Bildung des Imids und Cyanats. Oxdiazolinringe dieser Art haben wir in der Literatur nicht beschrieben gefunden.

Wird der Versuch mit Benzophenon nicht nur mit dem sich aus Methylolithium und Diazomethan bildenden Niederschlag (CHN_2Li), sondern zusammen mit der überstehenden Lösung ausgeführt, so erhält man außer dem Benzophenonimid ein farbloses Nebenprodukt, das bei $187-188.5^\circ$ schmilzt und die Zusammensetzung $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ besitzt. In diesem Stoff dürfte die Schiffsche Base aus Benzophenon und Benzilsäure-hydrazid, also das Benzilsäure-[diphenyl-methylenhydrazid] (III) vorliegen.



III

IV Benzilsäure-[α -phenyl-äthylidenhydrazid]

Zur Konstitutionsermittlung untersuchten wir das IR-Spektrum der entsprechenden Schiffschen Base aus Acetophenon und Benzilsäure-hydrazid¹²⁾ (IV). Die IR-Spektren der beiden Stoffe sind so weitgehend ähnlich, daß man mit erheblicher Sicherheit unserer Verbindung die obige Konstitution III zusprechen

¹²⁾ Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] 95, 198 [1917].

kann. Das Spektrum von III (aufgenommen in Kaliumbromid) zeigt eine Bande bei 3.17μ mit einer Schulter bei 3.10μ . Diese Banden können NH- und OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden (in assoziiertem Zustand). Die aromatische C—H-Valenzschwingung liegt bei 3.35μ . Bei 6.01μ tritt eine scharfe Bande auf, bei 6.70 und 6.79μ eine Doppelbande. Die Bande bei 8.54μ kann der C—O-Einfachschwingung einer tert. Alkoholgruppe zugeordnet werden. Bei 13.0μ , 13.25 und 14.45μ treten γ -Schwingungen auf, die dem monosubstituierten Phenylkern entsprechen. Das Spektrum von IV (ebenfalls in Kaliumbromid) zeigt weitgehende Übereinstimmung in den oben aufgeführten Hauptbanden von III. Insbesondere tritt eine starke Bande bei 6.05μ und eine Doppelbande bei 6.70 und 6.78μ auf.

Das Nebenprodukt III konnte weder bei der Umsetzung des Benzophenons mit dem Diazomethylolithium-Niederschlag noch bei der Umsetzung mit der bei der Herstellung im Diazomethylolithium anfallenden überstehenden ätherischen Lösung allein erhalten werden. Zur Bildung dieses Stoffes müssen zwei Benzophenonmoleküle mit einer Diazomethylolithiummolekel reagiert haben. Der Reaktionsablauf lässt sich auf verschiedene Weise deuten, z.B. durch Einwirkung von überschüssigem Benzophenon auf das Oxidiazolin-Anion und anschließende „Cyanat“-Spaltung. Nähere Untersuchungen zum Bildungsmechanismus dieses Nebenproduktes haben wir nicht ausgeführt, so daß auf eine Formulierung dieser Reaktion verzichtet sei.

Diazomethylolithium und Fluorenon

Um die Isolierung des im vorigen Versuch erhaltenen Benzophenonimids, das schlecht zu charakterisieren ist, zu umgehen, wurde ein weiterer Versuch mit Fluorenon gemacht, da hier das Imid eine wohlkristallisierte Substanz darstellt. Die Umsetzung der metallorganischen Verbindung mit Fluorenon verläuft analog der im voranstehenden beschriebenen Benzophenon-Reaktion. Neben nicht umgesetztem Fluorenon entsteht das Fluorenonimid in einer Ausbeute von rund 40 % d. Theorie. In der wäßrigen Phase findet man bei der Aufarbeitung wieder das Cyanation.

Bei einem Versuch dieser Art wurde auch die überstehende Lösung von der Herstellung des Diazomethylolithiums für sich mit Fluorenon umgesetzt. Man erhält eine farblose, sehr zersetzbare lithiump- und stickstoffhaltige Substanz, die sich an der Luft unter Abgabe eines geruchlosen Gases (Stickstoff?) in Fluorenon zersetzt. Eine Konstitutionsaufklärung dieses nur in geringen Mengen auftretenden Stoffes wurde nicht durchgeführt.

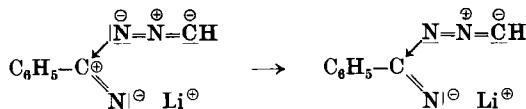
Diazomethylolithium und Benzonitril

Beide Komponenten reagieren lebhaft miteinander. Der ursprünglich farblose Niederschlag des Diazomethylolithiums nimmt dabei eine gelbe Farbe an. Nach der Aufarbeitung erhält man in einer Ausbeute von 42 % d. Th. einen farblosen Stoff vom Schmp. $119\text{--}120^\circ$. Er ist nach Analyse, Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem von uns zum Vergleich auf verschiedenen Wegen dargestellten 3(bzw. 5)-Phenyl-1,2,4-triazol¹³⁾.

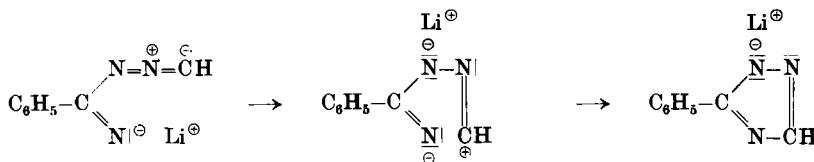
Die C≡N-Dreifachbindung reagiert demnach analog wie die Carbonylgruppe, indem unter der Wirkung des Lithium-Kations eine „Aufrichtung“ und

¹³⁾ G. Pellizzari, Gazz. chim. ital. **41** II, 29 [1911]; E. Hoggarth, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1160.

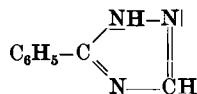
anschließend die Auffüllung der Oktettlücke am Kohlenstoff der Nitrilgruppe durch den Azeniatstickstoff des Diazomethyl-Anions statthat:



Darauf erfolgt wieder eine Umgruppierung der π -Elektronen, aber (wie bei der Umsetzung des $(\text{CHN}_2)\text{Li}$ mit Ketonen) nur bis zum „linken“ Stickstoffatom, woraufhin Ringbildung zum 1.2.4-Triazolderivat eintritt:



Nach der Hydrolyse entsteht das 3(bzw.5)-Phenyl-1.2.4-triazol:



Der Reaktionsweg verläuft hier primär ganz analog den Umsetzungen mit den Carbonylverbindungen und erinnert in der Art der Stabilisierung unter Bildung eines Triazolringes an die Oxdiazolbildung bei den Versuchen mit Benzoylbromid und Benzoësäureester.

Wird bei diesem Versuch der Diazomethylolithium-Niederschlag zusammen mit der dabei anfallenden überstehenden ätherischen Lösung mit Benzonitril umgesetzt, so färbt sich die Reaktionsmischung nach etwa 1 Stde. tiefdunkelvioletten¹⁴⁾. Die Aufarbeitung ergibt neben dem 3(bzw.5)-Phenyl-1.2.4-triazol in geringen Mengen das isomere 4(bzw.5)-Phenyl-1.2.3-triazol¹⁵⁾. Auch die Bildung dieses isomeren Triazolderivates lässt sich analog der Bildung des Nebenproduktes der Benzophenon-Reaktion (Substanz III) deuten.

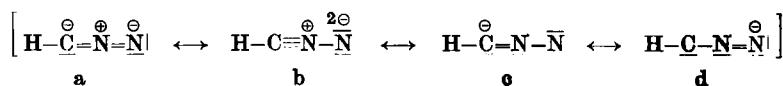
Dieses als Nebenprodukt auftretende isomere Triazol wird übrigens weder bei der Umsetzung der überstehenden Lösung (von der Herstellung her) noch mit dem reinen Diazomethylolithium-Niederschlag gefunden. Die Verhältnisse bei der Bildung dieses 4(bzw.5)-Phenyl-1.2.3-triazols sind demnach ganz analog der Bildung des Nebenproduktes der Benzophenon-Reaktion.

¹⁴⁾ Die Ursache der tiefvioletten Färbung konnte nicht ermittelt werden.

¹⁵⁾ E. Olivieri-Mandala u. A. Coppola, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 19 I, 566 [1910]; Gazz. chim. ital. 40 II, 438 [1910].

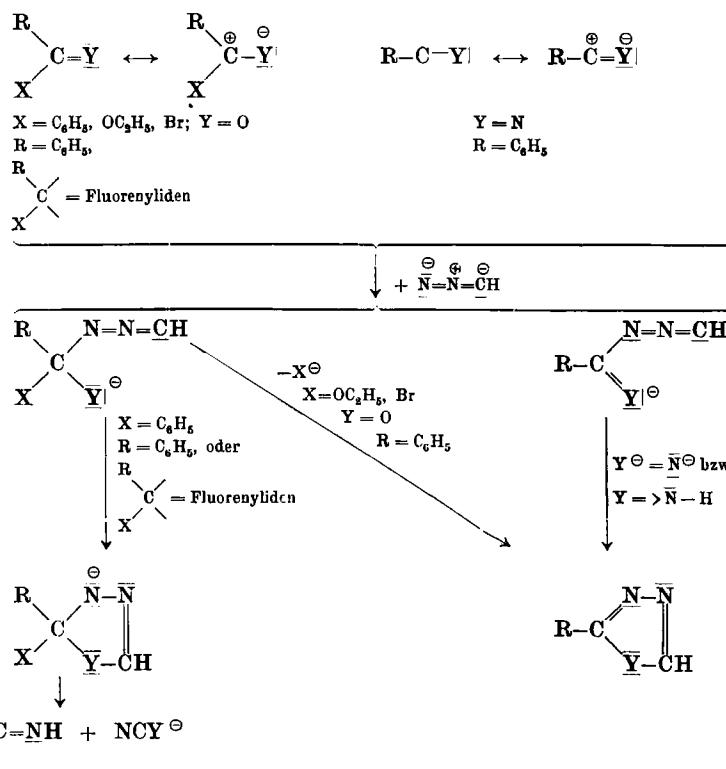
Zur Reaktionsweise und Konstitution des Diazomethylolithiums

Eingangs war bereits darauf hingewiesen worden, daß das Diazomethyl-Anion mesomer gemäß den folgenden Formulierungen ist:



Die beiden letzten Formulierungen (c, d) dürften gegenüber a und b energetisch benachteiligt sein, da sie Atome mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen und eine geringere Zahl von Bindungen aufweisen. Von den beiden ersten Formulierungen (a, b) erscheint uns diejenige mit gleichmäßiger Verteilung der Ladungen (a) begünstigter als b zu sein.

Wie nun das reaktive Verhalten des Diazomethyl-Anions zeigt, ist es die Azeniatform, die sich in Oktettlücken, z. B. die Carbeniumanordnung, einlagert. Bevorzugt*) verlaufen dabei solche Reaktionen, bei denen anschließend durch Bildung eines quasi-aromatischen Rings auch das endständige C-Atom des Diazomethyl-Anions (der „zweiwertige“ Kohlenstoff!) stabilisiert werden kann. Alle bisher untersuchten Reaktionen des Diazomethylolithiums kann man so deuten:



^{*)} Unsere weiteren Versuche veröffentlichen wir später.

Die Bildung der in geringen Mengen erscheinenden Nebenprodukte läßt sich zwanglos durch Weiterreaktion von überschüssigem Reagens mit dem intermediär gebildeten Oxdiazolin-Anion erklären.

Da die dem Lithiumsalz zugrunde liegende „Säure“, das Isodiazomethan, sicher recht schwach ist, erscheint bei der Lithiumverbindung der typische Salzcharakter wenig ausgebildet zu sein und ein Übergang zu homöopolaren Verbindungen vorzuliegen¹⁶⁾. Ob das Diazomethylolithium etwa ähnlich dem Phenyllithium als Komplexverbindung der Art $[(\text{CHN}_2)_2\text{Li}]^\ominus \text{Li}^\oplus$ ¹⁷⁾ vorliegt, können wir derzeit nicht entscheiden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß wir bei unseren Reaktionen bis jetzt nicht mehr als 50 % Ausbeute erhalten haben.

Abschließend kann man sagen, daß das Diazomethylolithium die Reaktionen zeigt, die man von einer *N*-Li-Verbindung erwarten kann. Sie verlaufen hier besonders gut, wenn durch geeignete Wahl der Reaktionskomponente für die Möglichkeit einer Stabilisierung des entstehenden Primärprodukts in Form eines quasi-aromatischen Ringes gesorgt wird und so dem ebenfalls reaktionsfähigen Kohlenstoff(carbeniat)ende, („zweiwertiger“ Kohlenstoff!) des Diazomethyl-Anions Gelegenheit zur Stabilisierung gegeben wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. O. Bayer, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Hrn. Prof. W. Hückel sind wir für die Gastfreundschaft in seinem Institut herzlich dankbar.

Beschreibung der Versuche

Die Arbeiten wurden unter hochgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten bei den Umsetzungen des Diazomethylolithiums beziehen sich auf einen 70-proz. Umsatz bei dessen Herstellung aus Diazomethan und Methylolithium (s. I. c.²⁾). Die Arbeitstechnik und Darstellung der Ausgangsstoffe ist in der früheren Mitteilung²⁾ ausführlich beschrieben. Zu Hochvakuumdestillationen wurde eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe verwendet.

Diazomethylolithium und Benzoylbromid: Aus 68 mMol äther. Methyllithiumlösung stellt man sich durch Zutropfen überschüssiger äther. Diazomethanolösung (durch Ausfrieren des Wassers bei -80° getrocknet) wie üblich eine Suspension von Diazomethylolithium dar. Man zentrifugiert, gießt die überstehende Ätherlösung ab und überschichtet mit absol. Äther. Zu dem aufgewirbelten Niederschlag tropft man im Stickstoffstrom unter Eiskühlung 10.0 g (54 mMol; 6.4 ccm) frisch dest. Benzoylbromid (Sdp.₁₂ 93–94°) zu. Die Reaktionsmischung wird im Stickstoffstrom aus dem Zentrifugiergefäß in ein Schlenk-Rohr umgefüllt, eingeschmolzen und zwei Tage zusammen mit Glaskugeln geschüttelt. Beim Zersetzen des Reaktionsgemisches mit überschüssiger währ. Hydrogencarbonatlösung (Schütteln bis alles Benzoylbromid zersetzt ist), erhält man bei der Hochvakuumdestillation des Ätherrückstandes (rotes Öl) 2.45 g des 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazols als farbloses Öl, das im Eisschrank kristallisiert und auf einem abgekühlten Tonteller abgepreßt wird. Ausb. 35% d. Th.; Schmp. 36–37°.

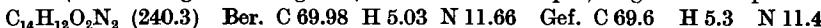
$\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_2$ (146.1) Ber. C 65.74 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.5 H 4.3 N 18.9

¹⁶⁾ Es liegt hier nahe, eine bestimmte Konstitution des LiN_2CH anzunehmen. Aber bei den bekannten Schwierigkeiten, solche Konstitutionen eindeutig festzulegen, soll bei dem derzeitigen Stand unserer Versuche darauf bewußt verzichtet werden. Zu dem allgemeinen Problem siehe z.B. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, Bd. I, S. 276 ff.; 7. Auflage, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1952.

¹⁷⁾ G. Wittig, R. Ludwig u. R. Polster, Chem. Ber. 88, 294 [1955].

Der Rückstand der Destillation bestand aus 2.5 g einer roten, nicht kristallisierenden festen Masse.

Erhitzt man das eingeschmolzene Reaktionsgut in einem ähnlichen Ansatz einige Stunden auf 50–60°, so erhält man neben obigem Phenyloxidiazol 0.9 g des äther- und wasserunlöslichen *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazins, als verfilzte Nadeln vom Schmp. 240 bis 241° (aus Eisessig oder Essigester). Der Misch-Schmp.¹⁸⁾ zeigt keine Depression.

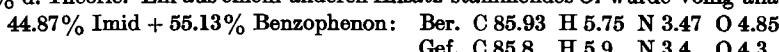


Synthese des 2(bzw. 5)-Phenyl-1.3.4-oxdiazols: *N*-Formyl-*N'*-benzoyl-hydrazin¹⁹⁾ wird unter Feuchtigkeitsausschluß im Destillierkölbchen mit der gleichen Gewichtsmenge Diphosphorpanoxyd verrieben. Bei der Hochvakuumdestillation dieses Gemisches erhält man bei einer Badtemperatur von 160–170° eine bei 64–66° siedende, farblose, leicht kristallisierende Substanz vom Schmp. 36–37°, die mit dem oben beschriebenen Phenyloxidiazol identisch ist. Die Ausbeuten sind hier nicht gut, da das zusammenbackende Diphosphorpanoxyd die Substanz zurückhält.

Umsetzung des 2(bzw. 5)-Phenyl-1.3.4-oxdiazols mit Benzoylbromid: 0.5 g des aus den oben erwähnten Reaktionen erhaltenen Phenyloxidiazols wird mit 2 g Benzoylbromid 1 Stde. im Wasserbad auf 70° erwärmt. Man schüttelt mit wässr. Hydrogencarbonatlösung, bis alles überschüssige Benzoylbromid zersetzt ist, und erhält 0.7 g *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin vom Schmp. 238–239° (aus Eisessig). Ausb. 85% d. Theorie.

Diazomethylolithium und Benzoesäure-äthylester: Aus 67 mMol Methylolithiumlösung und überschüssiger Diazomethanolösung dargestelltes Diazomethylolithium wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen und der Niederschlag mit absol. Äther überschichtet. Der aufgewirbelte Niederschlag wird vorsichtig in ein Schlenk-Rohr übergeführt. Nach Zusatz von 7.0 g (47 mMol) frisch dest. Benzoesäure-äthylester wird abgeschmolzen. Nach einiger Zeit tritt eine geringfügige Erwärmung ein. Man hält das eingeschmolzene Reaktionsgut 5 Stdn. auf dem Wasserbad bei 50 bis 60°. Nach der Zersetzung der Reaktionsmischung mit Wasser unter Eiskühlung wird die Ätherphase mit Natriumsulfat getrocknet und zusammen mit den Ätherausfällen der Wasserphase vom Äther abdestilliert. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert, wobei bei 41–43° der nicht umgesetzte Benzoesäure-äthylester übergeht, und bei 64–66° 1.35 g 2(bzw. 5)-Phenyl-1.3.4-oxdiazol vom Schmp. 36–37° erhalten werden. Die Substanz ist identisch mit dem beim Benzoylbromid-Versuch erhaltenen Stoff. Ausb. 19.6% d. Theorie. Bei der Destillation blieben 0.3 g braunes Harz als Rückstand.

Diazomethylolithium und Benzophenon: Aus 75 mMol Methylolithiumlösung und überschüssigem Diazomethan stellt man sich wie üblich Diazomethylolithium dar. Nach Abzentrifugieren und Abgießen der überstehenden Lösung wird der Niederschlag vorsichtig in ein Schlenk-Rohr übergeführt und in absol. Äther suspendiert. Bei einer Temp. von –40° läßt man eine Lösung von 9.6 g (52 mMol) Benzophenon in absol. Äther zu tropfen. Bei Zimmertemperatur erwärmt sich die Reaktionsmischung bis zum Sieden des Äthers. Das abgeschlossene Reaktionsgefäß hält man mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln auf einem Bad von 50–60°. Die Farbe des Niederschlags verändert sich hierbei nicht; die Ätherlösung wird leicht gelblich. Bei einer Temp. von –20° wird die Reaktionsmischung mit Wasser zersetzt und durchgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der getrockneten Ätherphase wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 92–94° gehen 8.5 g eines farblosen Öles über. Das Öl ist ein Gemisch von Benzophenon und Benzophenonimid. Aus dem Stickstoffgehalt von 4.3% N berechnet sich ein Imidgehalt von 55.7% (d. s. 4.7 g bzw. 26.2 mMol). Die Ausb. beträgt 49.4% d. Theorie. Ein aus einem anderen Ansatz stammendes Öl wurde völlig analysiert:



¹⁸⁾ Darst. nach Org. Syntheses, Coll. Vol. II 208 [1943].

¹⁹⁾ E. Müller u. W. Kreutzmann, Liebigs Ann. Chem. 512, 264 [1934].

Der Imidgehalt wurde ebenfalls aus dem N-Gehalt berechnet. Während der Aufarbeitung ist ständig ein Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen, das durch Hydrolyse des Benzophenonimids entsteht. Läßt man das oben erhaltene Öl einige Tage an feuchter Luft stehen, so erhält man schmelzpunktreines Benzophenon zurück. Das von St. Goldschmidt und W. Beusche²⁰⁾ durch Oxydation von Benzhydrylamin mit Permanganat erhaltene Benzophenonimid hat dieselben Eigenschaften wie das in diesem Versuch zusammen mit nicht umgesetztem Benzophenon erhaltene Produkt.

In der wäßrigen alkalischen Phase wurde das Cyanation wie folgt nachgewiesen: Die vorsichtig neutralisierte alkalische Lösung gibt mit Kobaltsalzen eine Blaufärbung¹⁰⁾; beim Ansäuren mit verdünnten Säuren verschwindet die Färbung, und das Cyanat zerstetzt sich unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Wird die alkalische Lösung mit einer gesättigten wäßr. Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid versetzt, so fällt sofort ein krist. Niederschlag von Hydrazodicarbonamid¹¹⁾ vom Schmelz- und Misch-Schmp. 242° aus. Formhydroxamsäure konnte mit der Eisenchloridreaktion nicht nachgewiesen werden.

Wird in diesem Versuch bei der Darstellung des Diazomethylolithiums die überstehende äther. Lösung nicht vom Niederschlag abgetrennt, sondern mit ihm zusammen mit Benzophenon umgesetzt, so erhält man, ausgehend von 40 mMol Methyllithium, im Rückstand der Hochvakuumdestillation als Nebenprodukt 0.8 g einer farblosen krist. Substanz (Ausb. 5% d. Th., bez. auf CH_3Li), die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester bei 187–188.5° schmilzt. Analyse und Mol.-Gew. ergaben sich wie folgt:

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (406.5) Ber. C 79.78 H 5.45 N 6.88

Gef. C 80.2 H 5.6 N 7.0 Mol.-Gew. 393 (in Campher)

Zusammen mit diesen Daten ergab der Vergleich des IR-Spektrums dieser Substanz mit dem der von Curtius¹²⁾ dargestellten Schiffsschen Base aus Acetophenon und Benzilsäure-hydrazid, daß dieser Stoff identisch ist mit der entsprechenden Schiffsschen Base aus Benzophenon und Benzilsäure-hydrazid: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{Ph}_2$. Das Produkt gibt die für die Benzilsäure und deren Derivate charakteristische rote Halochromie mit konz. Schwefelsäure.

Diazomethylolithium und Fluoren: 68 mMol Methyllithiumlösung werden mit Diazomethan in geringem Überschuß wie üblich umgesetzt. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und unter Stickstoff mit absol. Äther ausgewaschen. Man setzt absol. Äther zu, wirbelt gut auf und fügt eine Lösung von 6 g (33 mMol) Fluoren, in wenig absol. Äther gelöst, unter Kühlung tropfenweise hinzu. Ohne Kühlung macht sich die Reaktionswärme am Aufsieden des Äthers bemerkbar. Das Reaktionsgemisch wird nun aus dem Zentrifugiergefäß unter Stickstoff in ein Schlenk-Rohr umgefüllt, das abgeschmolzen und unter wiederholtem Umschütteln auf einer Temperatur von 50–55° gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung vorsichtig mit Wasser zerstetzt, die Ätherphase mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der rote Rückstand wird i. Hochvak. destilliert, wobei bei 96–97° eine gelbe, leicht erstarrende Flüssigkeit destilliert. Ausb. 8.5 g. Bei einem Stickstoffgehalt von 3.23% N ergibt sich ein Gehalt an Fluorenimid von 41.3% (d. s. 3.5 g oder 19.7 mMol). Das entspricht einer Ausb. von 41.2% d. Theorie.

41.30% Imid + 58.70% Fluoren: Ber. C 86.87 H 4.69 N 3.23

Gef. C 86.3 H 4.8 N 3.2

Aus diesem Gemisch von Fluorenimid und Fluoren kann man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther das Fluorenimid als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 123–125° rein erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ (179.2) Ber. C 87.12 H 5.06 N 7.82 Gef. C 87.1 H 5.3 N 7.6

Der Misch-Schmp. mit dem von A. Klieg¹²⁾ durch Reduktion des Fluorennoxims erhaltenen Fluorenimid ergab keine Depression.

In der alkalischen wäßr. Phase wurde das Cyanation wie beim Benzophenon-Versuch nachgewiesen.

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 447, 203 [1926]; s. a. A. Lachman, J. Amer. chem. Soc. 46, 1482 [1924]; Org. Syntheses 10, 28 [1930]. ²¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2494 [1910],

Als Rückstand blieb bei der Hochvakuumdestillation eine braune, feste, nicht kristallisierende Masse (0.8 g).

Wird die bei der Diazomethylolithium-Darstellung anfallende überstehende Ätherlösung, die immer etwas trübe ist, allein mit Fluorenon umgesetzt, so zeigen sich nach dem Erhitzen der eingeschlossenen Reaktionsmischung auf 50° nach einiger Zeit farblose Kristalle an der Gefäßwand. Diese Substanz wurde mehrmals unter Stickstoff im eingeschmolzenen Doppelschlankrohr mit Äther ausgewaschen. Die Analyse ergab folgende Werte:

Gef. C 67.9 H 5.1 N 4.4 Li 2.4

Die Substanz verliert an der Luft sehr schnell an Gewicht. Von Wasser wird sie, unter Abgabe geringer Mengen eines geruchlosen Gases (Stickstoff?), in Fluorenon und Lithiumhydroxyd zersetzt. Die Konstitution dieser in sehr geringer Menge anfallenden Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden.

Diazomethylolithium und Benzonitril: Aus 68 mMol Methyllithiumlösung und überschüssigem Diazomethan stellt man sich wie üblich Diazomethylolithium dar. Der weiße Niederschlag wird abzentrifugiert, unter Stickstoff mit absol. Äther ausgewaschen, mit absol. Äther überschichtet und aufgewirbelt. Unter Kühlung mit Eiswasser lässt man 5.2 g (50 mMol) Benzonitril, in wenig Äther gelöst, zutropfen. Hierbei verfärbt sich der Niederschlag gelb. Ohne Kühlung kommt der Äther bei dieser Operation ins Sieden. Die Reaktionsmischung wird nun vorsichtig aus dem Zentrifugiergefäß in ein Schlenk-Rohr übergeführt, das zugeschmolzen und einige Stunden in ein Wasserbad von 50° gestellt wird. Der Ansatz wird in der Kälte mit wässriger Pufferlösung (prim. Kaliumphosphat) zersetzt. Äther und nicht umgesetztes Benzonitril werden aus der getrockneten Ätherphase durch Destillation entfernt. Es bleibt ein braunes Öl zurück (3.2 g), das beim Anreiben mit Benzol kristallisiert. Durch Hochvakuumdestillation erhält man bei 120–130° Badtemperatur daraus 2.9 g (bzw. 5)-Phenyl-1,2,4-triazol als ein zähes, beim Anreiben erstarrendes Öl vom Schmp. 119–120° (verfilzte Nadeln aus Benzol).

C₈H₇N₃ (145.2) Ber. C 66.19 H 4.86 N 28.95 Gef. C 66.3 H 4.9 N 28.7

Der Misch-Schmp. mit nach zwei weiteren Methoden dargestelltem 3-Phenyl-1,2,4-triazol¹³) zeigte keine Depression. Ebenfalls sind die Stoffe in ihren IR-Spektren völlig identisch.

Wird bei diesem Versuch der Diazomethylolithium-Niederschlag zusammen mit der bei seiner Darstellung anfallenden überstehenden Ätherlösung mit Benzonitril umgesetzt, so färbt sich die Reaktionsmischung tiefdunkelviolett. Nach derselben Arbeitsweise wie oben erhält man bei der Hochvakuumdestillation bei einer Temperatur von 115° 0.4 g eines leicht sublimierenden Stoffes als Nebenprodukt (Ansatz: 42 mMol). Der Schmp. beträgt 144–145° (Blättchen aus Benzol). Die Substanz wurde als das isomere 4 (bzw. 5)-Phenyl-1,2,3-triazol identifiziert (Ausb. 6.5% d.Th.).

C₈H₇N₃ (145.2) Ber. C 66.19 H 4.86 N 28.95 Gef. C 65.7 H 5.0 N 28.6

Der auf anderem Wege dargestellte Stoff¹⁵) zeigte keine Depression im Misch-Schmp. und ist auch im IR-Spektrum identisch mit unserem Produkt.

Als Hauptprodukt tritt auch hier das 3 (bzw. 5)-Phenyl-1,2,4-triazol auf.

Die Violettfärbung der Reaktionsmischung ist auch zu beobachten, wenn die bei der Diazomethylolithium-Darstellung anfallende überstehende Ätherlösung allein mit Benzonitril umgesetzt wird. Die Ursache dieser Färbung konnte nicht aufgeklärt werden. Bei dieser Umsetzung wurden nur harzige Stoffe erhalten, aus denen sich keines der beiden isomeren Phenyltriazole herausarbeiten ließ.