

157. Eugen Müller und Wolfgang Rundel: Untersuchungen an Diazomethanen, VI. Mitteil.¹⁾: Umsetzung von Diazoäthan mit Methyl-lithium

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 29. Dezember 1955)

Im Gegensatz zum Diazomethan erhält man bei der Umsetzung von Methyl-lithium mit Diazoäthan zu etwa gleichen Teilen das 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol und Acetaldehyd-methylhydrazon neben entsprechenden Mengen Methan. Die Sonderstellung des ersten Gliedes der homologen Reihe der Diazoalkane tritt damit deutlich in Erscheinung.

Nachdem die Darstellung der schon lange gesuchten tautomeren Form des Diazomethans, des sog. Isodiazomethans²⁾, durch geeignete Hydrolyse des Diazomethyl-lithiums gelungen war³⁾, sollte weiter untersucht werden, ob auch von dem nächst höheren Homologen, dem Diazoäthan, eine entsprechende isomere Form zu erhalten wäre.

Auf Grund der Erfahrungen beim Diazomethan wurde daher versucht, aus Diazoäthan mit Hilfe von Methyl-lithium ein Diazoäthyl-lithium darzustellen, dessen geeignet durchgeführte Hydrolyse das gesuchte „Isodiazoäthan“ ergeben sollte. Der Nachweis eines etwa gebildeten Isodiazoäthans könnte dann mittels der für das Isodiazomethan sehr charakteristischen Reaktion mit organischen Säuren, z. B. *m*-Nitrobenzoesäure, geschehen, die in unserem Fall zu dem *N*-Acetyl-*N'*-*m*-nitrobenzoyl-hydrazin führen müßte.

Gibt man zu ätherischer Methyl-lithiumlösung unter Rühren tropfenweise trockene ätherische Diazoäthanlösung, so erhält man nach vorübergehender Rotfärbung der Reaktionslösung unter Methanentwicklung tatsächlich einen lithiumhaltigen, allerdings gelben Niederschlag. Zersetzt man diesen unter frischem Äther mit wäßriger prim. Kaliumphosphatlösung, wie das Diazomethyl-lithium zur Darstellung des Isodiazomethans, so entsteht eine nahezu farb- und geruchlose Ätherlösung, die nach Zusatz von *m*-Nitrobenzoesäure aber nicht das erwartete Hydrazin liefert und beim Behandeln mit Alkali auch kein Diazoäthan zurückbildet, beim Eindunsten jedoch einen geringen, größtenteils kristallinen Rückstand hinterläßt.

Auch bei Hydrolyse mit Wasser, wobei die wäßrige Phase stark alkalisch bleibt, erhält man kein Diazoäthan zurück. Die ätherische Phase liefert dann zwar eine kristalline Fällung mit *m*-Nitrobenzoesäure, die aber nicht das erwartete Hydrazinderivat, sondern Methylammonium-*m*-nitrobenzoat darstellt.

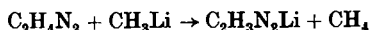
Dieses Verhalten des Niederschlags steht im Widerspruch zu den erwarteten Eigenschaften eines Diazoäthyl-lithiums; ebenso die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung des Niederschlags und seiner Bildungsbedingungen: 1. Der Li-Gehalt des Niederschlags beträgt nur 7.2 % statt der für Diazoäthyl-lithium $C_2H_5N_2Li$ zu erwartenden 11.2 %, 2. beträgt selbst bei Anwendung

¹⁾ V. Mitteil.: E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 88, 921 [1955].

²⁾ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2506 [1901].

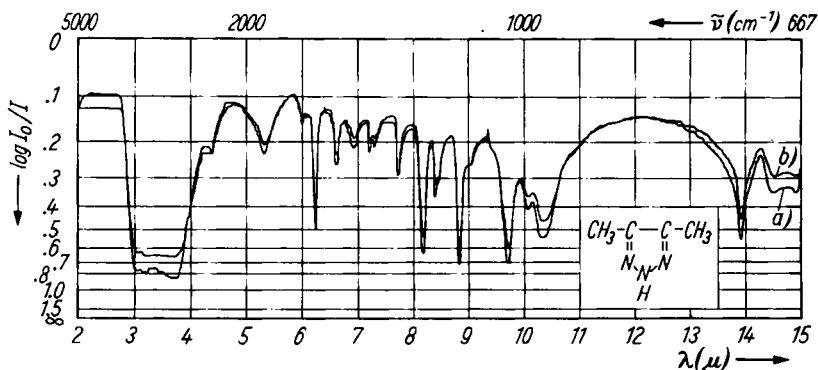
³⁾ E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954].

eines Diazoäthanüberschusses die entwickelte Methanmenge nur maximal 50 % der dem eingesetzten Methyllithium entsprechenden, und 3. beträgt der Diazoäthyllithium-Verbrauch mindestens das 1.5-fache der der Reaktion



entsprechenden Menge.

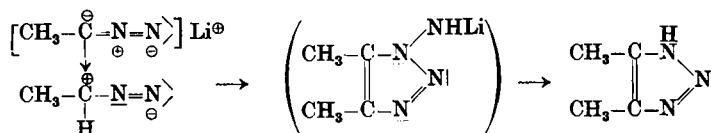
Systematische Versuche führten dann zur Isolierung einer kristallinen Verbindung $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$ vom Schmp. $92-94^\circ$ als dem einen Hauptreaktionsprodukt neben öligen, stark reduzierend wirkenden Begleitstoffen. Bei dem kristallinen Produkt handelt es sich auf Grund von Analyse, IR-Spektrum*) und allen sonstigen Eigenschaften um das 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol von H. v. Pechmann⁴⁾.



Abbild. 1. IR-Spektrum des 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazols in KBr.

a) aus Diazoäthan und CH_3Li ; b) nach H. v. Pechmann

Die Entstehung dieser Verbindung in Mengen von 45–50 % d. Th., bezogen auf Diazoäthan, läßt sich so erklären, daß 2 Moll. Diazoäthan unter dem Einfluß von Methyllithium unter Ausbildung einer neuen C–C-Bindung miteinander reagieren, evtl. über Diazoäthyllithium als Zwischenstufe für den einen Reaktionspartner. Das in erster Stufe entstandene Molekül würde sich dann unter Ringschluß zum quasiaromatischen Triazolsystem stabilisieren:



Die auf diese Weise entstandene Li-Verbindung des *C,C'*-Dimethyl-*N*-amino-triazols könnte dann unter Abspaltung der NH_2 -Gruppe das gefundene Produkt ergeben. Wie diese an sich bekannte Abspaltung im einzelnen erfolgt,

*) Für Aufnahme des Spektrums danken wir Herrn Dr. E. Biekert vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen.

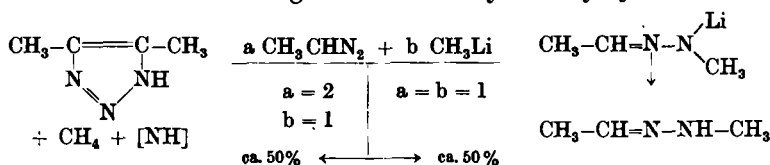
⁴⁾ H. v. Pechmann u. W. Bauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 661 [1919]. Zur Konstitut. siehe R. Stollé, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1742 [1926].

ist nicht geklärt; möglicherweise entsteht dabei das unmittelbar nach der Hydrolyse vorhandene Methylamin, wobei die Methylgruppe von CH_3Li geliefert würde.

Grundsätzlich besteht für Diazoäthan und Methylithium außer der zum Triazolderivat führenden noch eine andere, bisher nicht erörterte Reaktionsmöglichkeit, nämlich die einer Addition, analog zur Addition von Grignard-Verbindungen an Diazoalkane, die zu Hydrazinen bzw. Hydrazonen führt⁵⁾. Daß solche Verbindungen auch hier entstehen, dafür spricht neben dem starken Reduktionsvermögen des Reaktionsgemisches und der niedrigen Ausbeute an Triazolderivat auch die nur 50-proz. Umsetzung des Methylithiums zu Methan. Daher versuchten wir, auch Art und Menge dieser stark reduzierenden Reaktionsprodukte festzustellen.

Ihre ungefähre Menge läßt sich durch Titration mit Jodlösung ermitteln; sie beträgt unter Zugrundelegung des Jodverbrauchs von Hydrazinen ca. 40 %, bezogen auf eingesetztes Diazoäthan. Über die Art der Verbindungen geben u. a. die bei ihrer reduktiven Spaltung entstehenden Bruchstücke Auskunft: Nach Reduktion der bei Gewinnung des Triazolderivats verbleibenden Mutterlaugen mit Zinkstaub und Säure können als einzige Verbindungen Methylamin und Ammoniak isoliert werden. Aus dem Wasserdampfdestillat nicht reduzierter Mutterlaugen läßt sich dann statt obiger Spaltprodukte Methylhydrazin gewinnen, und bei Ausschluß von Säure während der Aufarbeitung des ursprünglichen Hydrolysats gelingt es, daneben Acetaldehyd zu fassen sowie eine Verbindung $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Substanz zu isolieren, die sich in Acetaldehyd und Methylhydrazin spalten läßt, also höchstwahrscheinlich ein Hydrat des Acetaldehyd-methylhydrazons darstellt.

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß sowohl eine Ummetallierung zwischen Diazoäthan und Methylithium mit anschließender additiver Aufnahme einer weiteren Molekel Diazoäthan – letztlich unter Dimethyltriazolbildung – als auch eine unmittelbare Addition von Methylithium an das Diazoäthan unter Bildung von Acetaldehyd-methylhydrazon statthat:



Beide Reaktionsweisen laufen dabei offenbar mit vergleichbarer Geschwindigkeit, so daß im Endergebnis ein Gemisch annähernd gleicher Teile der beiden Reaktionsprodukte vorliegt. Dafür spricht auch der Metallgehalt des primär entstandenen Niederschlags, der mit 7.2 % etwa in der Mitte zwischen den Werten für die Li-Verbindungen von Acetaldehyd-methylhydrazon (9.1 %) und Amino-dimethyltriazol (5.95 %, Mittelwert aus beiden 7.5 %) liegt.

Die vorliegenden Versuche zeigen somit, daß auch das Diazomethan wie die Anfangsglieder anderer homologer Reihen den folgenden Gliedern gegenüber

⁵⁾ H. Staudinger u. Mitarbb., *Helv. chim. Acta* **2**, 619 [1919]; **5**, 75 [1922]; H. Gilman u. Mitarbb., *J. org. Chemistry* **8**, 99 [1939].

eine gewisse Sonderstellung einnimmt, und daß ein dem Isodiazomethan entsprechendes Tautomeres bei den höheren Homologen auf dem beim Diazomethan gangbaren Weg nicht mehr erhältlich ist. Ob eine dem Diazomethylithium entsprechende Verbindung bei der Dimethyltriazolbildung als Zwischenstufe auftritt, sei dahingestellt. Des weiteren haben die Versuche eine deutliche Analogie zwischen Diazoäthan=Methyl-diazomethan und Phenyl-diazomethan in ihrem Verhalten gegen metallorganische Verbindungen aufgedeckt: Vom Phenyl-diazomethan ist schon länger bekannt, daß es in einer analogen Reaktion, allerdings mit Phenyl-biphenyl-ketondinatrium an Stelle von Methylithium, das entsprechende Diphenyltriazol in hoher Ausbeute liefert⁶⁾.

Beschreibung der Versuche

Soweit notwendig, wurde unter Reinststickstoff gearbeitet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1. Ausgangsprodukte

Methylithium: Die verwendeten ätherischen Lösungen (1.2–1.5 molar) wurden aus Methylbromid und Lithium im Schlenk-Rohr dargestellt³⁾.

Diazoäthan wurde ebenfalls in äther. Lösung verwendet. Die Darstellung erfolgte teilweise nach der Mesityloxydmethode⁷⁾, meist aber aus Nitrosoäthylharnstoff⁸⁾, analog zur bekannten Darstellung von Diazomethan, jedoch bei Temperaturen um -15°). Ausb. 65–70% an ca. 0.5 molarer Lösung. Getrocknet wurden die Lösungen durch Ausfrieren bei -80° oder mehrstündiges Stehenlassen über Kaliumhydroxyd und Destillieren im Stickstoffstrom³⁾. Zur Gehaltsbestimmung wurde ein aliquoter Teil mit überschüss. *m*-Nitrobenzoesäure umgesetzt und der Säureüberschuß mit Lauge titriert.

2. Umsetzung von Diazoäthan mit Methylithium

In einem kleinen Dreihalskolben läßt man beispielsweise zu 50 mMol Methylithium-Lösung unter Eiskühlung und Rühren langsam ca. 75 mMol äther. Diazoäthan-Lösung zutropfen. Unter Gasentwicklung tritt dabei erst Rotfärbung, dann, mit deren Verblasen, Bildung eines gelblichen Niederschlags ein. Da die Lösung ebenfalls einen gelben Farbton annimmt, läßt sich ein Diazoäthanüberschuß exakt nur durch Destillieren einer Probe der Reaktionslösung feststellen, wobei überschüss. Diazoäthan mit den ersten Ätheranteilen übergeht. Die Probe nach Gilman auf überschüss. metallorganische Verbindung versagt bald nach Einsetzen der Niederschlagsbildung (bei ihrer Ausführung überdeckt dann eine intensive Rotbraunfärbung jeden anderen Farbeffekt).

3. Versuch zur Gewinnung von Isodiazäthan

Nach beendeter Diazoäthanzugabe wird unter Stickstoff in verschließbare Zentrifugengläser³⁾ umgefüllt, der Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit absol. Äther ausgewaschen und unter frischem Äther bei guter Kühlung hydrolysiert. Die Ätherphase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet.

a) Hydrolyse mit gesättigter wäBr. KH_2PO_4 -Lösung: Die nahezu farb- und geruchlose Ätherphase liefert, mit *m*-Nitrobenzoesäure versetzt, nur Spuren einer Fällung. Beim Eindunsten ohne Säurezusatz hinterbleiben geringe Mengen eines krist. Rückstandes vom Schmp. $85\text{--}90^{\circ}$ (nach Waschen mit wenig Äther). Die ebenfalls farblose wäßrige Phase reduziert Fehling'sche Lösung. Permanganatlösung wird unter Gasentwicklung entfärbt.

⁶⁾ E. Müller u. H. Disselhoff, Liebigs Ann. Chem. 512, 254 [1934].

⁷⁾ D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] 1937, 1551; Org. Syntheses 25, 28.

⁸⁾ E. A. Werner, J. chem. Soc. [London] 115, 1100 [1919].

⁹⁾ L. C. Leitch, Canad. J. Res., Sect. B 28, 260 [1950].

b) Hydrolyse mit Wasser: Beide Phasen sind gelb gefärbt, reduzieren Fehlingsche Lösung und besitzen aminähnlichen Geruch. Die Ätherphase trübt sich auf *m*-Nitrobenzoesäurezusatz (äther. Lösg.) sofort, und allmählich entsteht eine krist. Fällung (ca. 300 mg) von Methylammonium-*m*-nitrobenzoat; nach Umkristallisieren aus Essigester-Äthanol unter Kohlezusatz feine, nahezu farblose Nadelchen vom Schmp. 182–190°. Der Misch-Schmp. mit einem durch Fällen von äther. Methylaminlösung mit äther. *m*-Nitrobenzoesäurelösung dargestellten Präparat vom Schmp. 186–191° war ohne Depression.

$C_7H_5O_4N \cdot CH_3NH_2$ (198.2) Ber. C 48.50 H 5.05 N 14.15 Gef. C 48.82 H 5.41 N 14.39

Das zum Vergleich in Analogie zur entsprechenden Formylverbindung¹⁰⁾ dargestellte *N*-Acetyl-*N'*-*m*-nitrobenzoyl-hydrazin kristallisiert aus Wasser in feinen verfilzten Nadelchen und ist, wie erwartet, in Äther sehr wenig löslich. Schmp. 185.5–187° (aus Aceton, farblose Prismen).

4. Analyse des CH_3Li -Diazoäthan-Niederschlags

Die Umsetzung wird in Zentrifugengläsern, wie sie für das Diazomethylithium entwickelt wurden, mit lithiumbromid-freier Methylithiumlösung und sorgfältig getrockneter destillierter Diazoäthanlösung im Überschuß vorgenommen⁹⁾. Der gewaschene Niederschlag wird i. Hochvak. bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er stellt dann schwach gelbliche, leicht zerreibliche Krusten dar, ist im Gegensatz zum Diazomethylithium nicht explosiv und unter Stickstoff ohne sichtbare Veränderung längere Zeit haltbar, verschmiert jedoch schnell an der Luft. Zur Bestimmung des Li-Gehaltes werden Teilmengen in einen Platintiegel eingewogen, mit Wasser zersetzt und das Lithium als Sulfat bestimmt.

Gef. Li 7.03, 6.95, 7.22 Ber. Li 11.20 (für „Diazoäthyllithium“ $C_2H_3N_2Li$ (62.0))

Gesamtmenge an Reaktionsprodukt (Niederschlag + Trockenrückstand der Äthermutterlauge und des Waschäthers) aus 9 mMol Methylithium:

Ber. 558 mg „Diazoäthyllithium“ Gef. 889 mg, davon 635 mg als Niederschlag

Das bei der Umsetzung entweichende Gas (Methan mit einigen % Stickstoff (Schutzgas!)) wurde mit konz. Schwefelsäure ätherfrei gewaschen.

Gef. aus 20 mMol CH_3Li 220 ccm Methan (10 mMol)

5. Aufarbeitung des Reaktionsgemischs aus Diazoäthan und Methylithium, Trennung und Isolierung der Reaktionsprodukte: Die Umsetzung wird, wie oben beschrieben, durchgeführt, jedoch mit äquimolekularen Mengen (meist je 100 mMol) beider Komponenten, da dann weniger Schmierungen entstehen. Nach beendeter Umsetzung wird noch einige Zeit bei Zimmertemperatur gerührt und dann der ganze Ansatz ohne Isolierung des Niederschlags durch Zugabe von Wasser (bis zur Erzielung einer klaren Lösung) hydrolysiert.

Die gelbliche Ätherphase (I) wird abgetrennt, die stark alkalische wäßrige Phase (gelb) mehrmals mit Chloroform (II) ausgeschüttelt und eben salzsauer gemacht. Wurde nicht zu weit verdünnt, so scheiden sich beim Stehenlassen im Kühltisch gelbe Kristalle von rohem Dimethyltriazol-trihydrat (3.2 g) aus. Durch erschöpfende Ätherextraktion erhält man weitere Mengen (0.5 g) neben etwas Öl. (Insgesamt 3.7 g = 24 mMol oder 48% d. Th., bezogen auf Diazoäthan.) Nach Umkristallisieren aus Wasser unter Kohlezusatz erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 92–94° (identisch mit der bei 3. statt Isodiazoäthan erhaltenen Substanz vom Schmp. 85–90°). Beim Trocknen i. Vak. zerfallen die Nadeln unter Abgabe des Kristallwassers, und bei ca. 60° sublimiert die wasserfreie Substanz, die sich als sehr hygroskopisch (Rückbildung des Hydrats) erwies. Schmp. wasserfrei 72–73°.

$C_4H_7N_3$ (97.1) Ber. C 49.45 H 7.22 N 43.32 Gef. C 48.58 H 7.37 N 42.15

(nicht ganz wasserfrei, da Identität gesichert, wurde auf eine Zweitanalyse verzichtet).

Der Misch-Schmp. mit einem nach der Vorschrift von v. Pechmann⁴⁾ dargestellten Präparat zeigt keine Depression, ferner geben beide Präparate das gleiche Pikrat aus

¹⁰⁾ E. Müller u. W. Kreutzmann, Liebigs Ann. Chem. 512, 273 [1934].

äther. Lösungen der Komponenten: Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 177–178° (Mischprobe keine Depression). Das Dimethyltriazol ist amphoter und läßt sich infolge Salzbildung weder aus alkalischer noch stark mineralaurer Lösung ausäthern.

Die triazolfreie wäßrige Phase wird anschließend mit Zink und Salzsäure reduziert, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das mit Salzsäure neutralisierte Destillat liefert nach dem Eindampfen das in absol. Alkohol lösliche, durch Ätherzusatz fällbare Methylamin-hydrochlorid (500 mg; $\frac{1}{2}$ Ansatz) und Ammoniumchlorid (300 mg), das in absol. Alkohol unlöslich ist. Identifiziert durch Schmp. und Misch-Schmp. des *p*-Toluolsulfonsäure-methylamids (Schmp. 75–76°, Lit. 75°) bzw. als Benzamid (Schmp. 127°, Lit. 128°).

Erhitzt man statt mit Zink und Salzsäure mit Säure allein, macht alkalisch und destilliert mit Wasserdampf, so besitzt das Destillat reduzierende Eigenschaften, und der beim Eindampfen mit Salzsäure hinterbleibende Sirup liefert nach „Schotten-Baumann“ Di- und Tribenzoyl-methylhydrazin.

Dibenzoylderivat¹¹⁾: Alkalilöslich, Schmp. 142° (aus Benzol), Lit. 143°, Misch-Schmp. keine Depression.

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ (254.2) Ber. N 11.02 Gef. N 11.05

Tribenzoylderivat: Farblose Nadelchen aus Alkohol, in Alkali unlöslich, Schmp. 153° (aus Alkohol). Misch-Schmp. keine Depression.

$C_{22}H_{18}O_3N_2$ (358.4) Ber. C 73.73 H 5.06 N 7.82 Gef. C 73.67 H 4.93 N 7.88

Die Ätherphase (I) wird mit Natriumsulfat getrocknet. Sie liefert nach *m*-Nitrobenzoesäurezusatz wieder das Methylaminsalz und hinterläßt (nach Entfernen des Säureüberschusses) einen öligen braunen Destillationsrückstand (ca. 500–1000 mg), der Fehlingsche Lösung reduziert und aus dem bei Anwendung eines Diazoäthanüberschusses zur Umsetzung mit dem CH_3Li etwas *m*-Nitrobenzoesäure-äthylester (Schmp. 41°) sowie in jedem Fall durch Benzoylieren kleine Mengen der Methylhydrazinderivate erhalten werden.

Die vereinigten Chloroformauszüge (II), die nur schwach gefärbt sind, werden ebenfalls mit Natriumsulfat getrocknet. Sie liefern beim Behandeln mit *m*-Nitrobenzoesäure weitere Mengen des Methylaminsalzes (insgesamt erhält man davon ca. 1200 mg = 6 mMol). Durch Destillation über eine kleine Kolonne ohne vorherigen Säurezusatz erhält man außer der Hauptfraktion von Chloroform, das Methylamin enthält, und einem braunen harzigen Destillationsrückstand eine kleine Fraktion bis ca. 120°, die beim Verdunsten des noch darin enthaltenen Chloroforms blättchenförmige leicht flüchtige Kristalle (K) von betäubendem Geruch hinterläßt (250 mg nach Abpressen auf Ton, Schmp. ca. 56–60°). In Äther wenig löslich; äther. Pikrinsäurelösung fällt ein gelbes Pikrat vom Schmp. ca. 124–130° (Zers., nach Waschen mit Äther). Beim Versuch, dieses aus heißem Wasser umzukristallisieren, wird Acetaldehyd abgespalten (Geruch, Reaktion mit Fuchsin-schweflicher Säure), und beim Erkalten kristallisiert das Pikrat des Methylhydrazins¹²⁾ in feinen Nadeln aus. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material. 162° (Zers.).

$C_6H_2O_7N_3 \cdot CH_5N_2$ (275.2) Ber. C 30.55 H 3.30 N 25.45 Gef. C 30.58 H 3.14 N 25.18

Demnach könnte es sich bei K um Acetaldehyd-methylhydrazon handeln; Spaltung und Synthese der Verbindung sichern diesen Befund:

100 mg (1 mMol), gelöst in 5 ccm Wasser und wenig verd. Schwefelsäure, werden in einem kleinen Destillierkölbchen zum Sieden erhitzt. Aus dem in einer tiefgekühlten Vorlage aufgefangenen Kondensat erhält man nach Aufnehmen in wenig aldehydfreiem Alkohol mit Dinitrophenylhydrazin-Reagens ca. 100 mg Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon. Gelbe Nadelchen, Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthanol 144–145°, Lit. 147° (korr.)¹²⁾. Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 144°) ist ohne Depression. Der saure Destillationsrückstand im Kölbchen gibt nach Benzoylierung Dibenzoyl-methylhydrazin (150 mg), Schmp. 143° (identifiziert durch Misch-Schmp.).

¹¹⁾ G. v. Brünig, Liebigs Ann. Chem. 258, 10 [1889].

¹²⁾ Shriner-Fuson, Identification of Organic Compounds; R. Wiley & Sons, New York.

Zur Analyse von K diente eine aus Essigester umkristallisierte Probe (Schmp. 66–68°), die jedoch noch nicht völlig einheitlich gewesen sein dürfte. Mangels Substanz mußte jedoch auf eine weitere Reinigung verzichtet werden.

$C_3H_8N_2 \cdot H_2O$ (90.1) Ber. C 39.98 H 11.18 N 31.08 Gef. C 39.59 H 11.04 N 29.94

Darst. des Vergleichspräparats: Zu 10.5 g (75 mMol) Methylhydrazinsulfat, gelöst in 50 cm ca. 3 n NaOH werden unter Eiskühlung 2.8 g (65 mMol) frisch dest. Acetaldehyd, gelöst in ca. 10 cm Eiswasser, portionsweise zugegeben. Man läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, sättigt dann mit Natriumhydroxyd, trennt das ausgeschiedene Öl nach dem Erstarren ab und preßt auf Ton. Ausb. 3 g (45 % d.Th.). Nach Umkristallisieren aus wenig Essigester hexagonale Plättchen vom Schmp. 81–82°. Mischprobe mit K keine Depression.

$C_3H_8N_2 \cdot H_2O$ (90.1) Ber. C 39.98 H 11.18 N 31.08 Gef. C 40.09 H 11.04 N 30.37

Beim Versuch, die Verbindung i. Vak. über einem Trockenmittel zu sublimieren, erhält man ein Öl, das auf Wasserzusatz wieder die ursprünglichen Kristalle liefert, bei denen es sich demnach lediglich um ein Hydrat handeln dürfte, während das Hydrazon selbst ölig ist.

Wird die wäßrige Phase eines hydrolysierten Diazoäthan-Methyl lithium-Ansatzes vor dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert, so enthält die zurückbleibende Lösung neben dem gesamten Dimethyltriazol nur noch geringe Mengen reduzierender Substanz. Das Destillat (ca. $\frac{1}{2}$ l) gibt nach dem Ansäuern und erneuter Wasserdampfdestillation ebenfalls Acetaldehyd ab, der in einer gut gekühlten Vorlage mit ca. 20 cm Alkohol aufgefangen und mit Dinitrophenylhydrazin-Reagens in das Dinitrophenylhydrazon verwandelt wird. Der saure Destillationsrückstand hinterläßt beim Eindampfen einen halbfesten gelbroten Sirup, der beim Benzoylieren Dibenzoyl-methylhydrazin (2.5 g, ca. 10 mMol) neben der Tribenzoylverbindung liefert.

6. Die genaue Menge der gebildeten Hydrazinderivate wird an Teilmengen der Ansätze durch Titration mit Jodlösung¹³⁾ in hydrogencarbonatgepufferter Lösung nach vorhergehender saurer Hydrolyse bestimmt. Die so erhaltenen Durchschnittswerte liegen für Ansätze mit 100 mMol Diazoäthan bei 20–25 mMol für die wäßr. Phase und bei Hinzunahme der äther. Phase bei maximal 40–45 mMol, von denen nach den anderen Befunden der größte Teil aus Acetaldehyd-methylhydrazon resp. dessen Hydrolysenprodukt, Methylhydrazin, bestehen dürfte.

158. Roderich Graf: Über die Umsetzung von Chlorcyan mit Schwefeltrioxyd *)

[Aus dem Textilhilfsmittel-Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brünig, Frankfurt(Main)-Höchst]

(Eingegangen am 9. Januar 1956)

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Chlorcyan entstehen die bisher nicht beschriebenen Verbindungen CO_3NClS , CO_3NClS_2 und $C_2O_3N_2Cl_2S$, deren Konstitution sichergestellt wird. Es werden Vorschriften zur laboratoriumsmäßigen Herstellung dieser Verbindungen mitgeteilt und deren Eigenschaften näher beschrieben.

Gelegentlich einer Arbeit mit anderem Ziele wurde anfangs 1952 die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Halogenocyane näher untersucht.

Destilliert man in flüssiges Chlorcyan unter Rühren unterhalb von 0° aus hochprozentigem Oleum unter Kühlung solange Schwefeltrioxyd ein,

¹³⁾ R. Stollé, J. prakt. Chem. [2] 66, 333 [1902].

*) Vergl. dazu Dtsch. Bundes-Pat. 928896 vom 25. 3. 1952 (C. 1955, 11094), ferner Franz. Pat. 1073723 vom 24. 3. 1954.