

Das nach obigen Angaben gereinigte Bariumsalz wird in wenig Wasser suspendiert und mit Salzsäure angesäuert. Die in Form von schwach gelben Kristallen ausfallende *Thiazolo[5.4-b]chinolyl-(2)-sulfonsäure (XII)* wird abfiltriert und getrocknet. Schmp. 336–338° (Zers.).

$C_{10}H_6O_3N_2S_2$ (266.2) Ber. N 10.52 S 24.08 Gef. N 10.90 S 23.77

2-Hydroxy-thiazolo[5.4-b]chinolin (XI):

a) *Thiazolo[5.4-b]chinolyl-(2)-sulfonsäure (XII)* wird einige Minuten mit Wasser gekocht. Während des Kochens scheidet sich *2-Hydroxy-thiazolo[5.4-b]chinolin (XI)* in Form von weißen Kristallen ab. Schmp. 278–280° (Zers.) (aus wäBr. Alkohol mit Tierkohle).

$C_{10}H_6ON_2S$ (202.2) Ber. N 13.85 S 15.85 Gef. N 14.04 S 15.88

b) *2-Hydroxy-thiazolo[5.4-b]chinolin (XI)* läßt sich durch Oxydation des *2-Mercapto-thiazolo[5.4-b]chinolins (X)* mit Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpermanganat unter den in der I. Mitteil.¹⁾ angegebenen Bedingungen darstellen. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 276–278° (Zers.).

c) 0.5 g *2-Mercapto-3-amino-chinolin (V)* werden in 4ccm Toluol suspendiert, mit 4ccm einer 12.5% *Phosgen* enthaltenden Toluollösung versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Ab und zu wird umgeschüttelt. Die Substanz beginnt sich zu entfärben und wird nach 15–20 Min. schmutzig-weiß. Man filtriert, wäscht mit Toluol und trocknet. Rohausb. 0.55 g. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit verd. Essigsäure; man saugt ab, trocknet und kristallisiert aus wäBr. Alkohol (Tierkohle) um. Schmp. 280° (Zers.).

$C_{10}H_6ON_2S$ (202.2) Ber. N 13.85 Gef. N 13.95

Durch kurzes Kochen von *XI* mit *Acetanhydrid* erhält man ein *Acetylderivat* vom Schmp. 186–187° (Zers.) (aus Alkohol).

$C_{12}H_8O_2N_2S$ (244.2) Ber. N 11.47 Gef. N 11.71

EUGEN MÜLLER und WOLFGANG RUNDEL

Untersuchungen an Diazomethanen, VII¹⁾

ZUR KENNTNIS DER UMSETZUNG VON DIAZOMETHAN MIT METHYLLITHIUM²⁾

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 21. März 1957)

Bei der Umsetzung von Diazomethan mit Methyllithium entsteht neben dem Hauptprodukt, dem Diazomethylithium, die Lithiumverbindung des Formaldehyd-methylhydrazons.

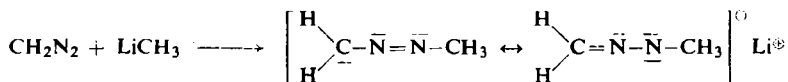
Bei der Herstellung des Diazomethylithiums aus Diazomethan und Methyllithium in absol. Äther erhält man nur etwa 70% der gesuchten lithiumorganischen Verbindung, bezogen auf das eingesetzte Methyllithium. Die restliche lithiumhaltige Substanz findet sich als noch nicht sicher bekannte organische Verbindung in der

¹⁾ VI. Mitteil.: E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. **89**, 1065 [1956].

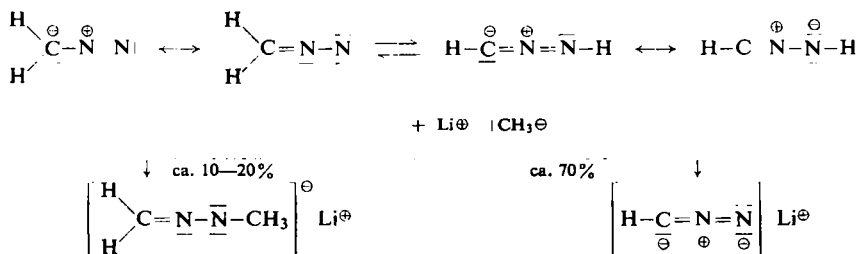
²⁾ Vgl. dazu E. MÜLLER und D. LUDSTECK, Chem. Ber. **87**, 1887 [1954].

ätherischen Lösung³⁾. Da wir bei einer anderen Untersuchung, über die im nachstehenden berichtet wird, ebenfalls auf die noch unbekannte ätherlösliche Lithiumverbindung stießen, wandten wir uns der genaueren Untersuchung dieses Nebenproduktes zu.

Hydrolysiert man die nach dem Abtrennen des festen Diazomethylolithiums erhaltene ätherische Lösung und fügt nach Trennung der Phasen zur Ätherlösung eine ätherische Lösung von *m*-Nitrobenzoesäure, so erhält man eine kristalline Fällung der Bruttozusammensetzung $C_7H_5O_4N \cdot C_2H_6N_2$ (I). Die saure Hydrolyse dieses Stoffes ergibt Monomethylhydrazin und Formaldehyd neben *m*-Nitrobenzoesäure. Aus der wäßrigen Phase, die bei der Hydrolyse anfällt, lassen sich ebenfalls noch geringe Mengen des Monomethylhydrazins sowie kleine Mengen nicht näher untersuchter aminartiger Stoffe isolieren. Daraus folgt, daß das Methylhydrazon des Formaldehyds vorgelegen haben könnte. Zur Bestätigung dieses Befundes wurde das aus Formaldehyd und Monomethylhydrazin hergestellte Hydrazon mit *m*-Nitrobenzoesäure umgesetzt, wobei sich augenblicklich eine mit der obigen Verbindung I identische Substanz bildet. Damit ist bewiesen, daß in der ätherischen Lösung bei der Umsetzung von Diazomethan mit Methylolithium die Lithiumverbindung des Formaldehydmethylhydrazons nebenher entsteht⁴⁾:



Den Ablauf der Reaktion zwischen Diazomethan und Methylolithium kann man daher so formulieren:



Die Bildung des Diazomethylolithiums dürfte über die tautomere, acidere Isodiazomethanform sich abspielen, die des Hydrazons über eine Addition, wie sie auch bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Diazomethan bekannt ist⁵⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE, besonders Herrn Prof. Dr. O. BAYER, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. HÜCKEL danken wir herzlich für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

³⁾ Die gasanalytische Bestimmung der bei der Einwirkung von CH_3Li auf CH_2N_2 -Lösungen entwickelten Methanmenge ließ sich mit einfachen Hilfsmitteln nicht genau genug gestalten, um sichere quantitative Schlüsse auf den Gesamtverlauf der Reaktion geben zu können, vgl. I. c. 2), Anm. 10, S. 1892.

⁴⁾ Vgl. hierzu die VIII. Mitteil.: E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. 90, 1302 [1957], nachstehend, und E. MÜLLER und W. RUNDEL, Tautomerie aliphatischer Azoverbindungen, Chem. Ber. 90, 1307 [1957].

⁵⁾ H. STAUDINGER und Mitarbb., Helv. chim. Acta 2, 619 [1919]; 5, 75 [1922]; H. GILMAN und Mitarbb., J. org. Chemistry 3, 99 [1939].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Gewinnung von I

Aus 30 mMol *Methylolithium* (1.35 m äther. Lösung) wird in üblicher Weise²⁾ mit einem geringen Überschuß an *Diazomethan Diazomethylolithium* ausgefällt. Die durch Zentrifugieren und einmaliges Nachwaschen mit Äther gewonnene überstehende Lösung wird mit soviel Wasser zersetzt, daß sich 2 klare Phasen bilden. Die abgetrennte wäßrige Phase enthält nach erneutem Ausäthern noch kleine Mengen basischer Bestandteile, von denen Methylhydrazin als Dibenzoylderivat identifiziert werden konnte.

Die vereinigten Ätherphasen werden mit ca. 2 g *m*-Nitrobenzoesäure versetzt, worauf alsbald Kristallisation von I einsetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Man erhält 600–1400 mg schwach gelbes Rohprodukt (8–20%, bezogen auf eingesetztes CH₃Li), je nach den Reaktionsbedingungen bei der Diazomethylolithium-Darstellung.

Nach Umkristallisieren aus Essigester unter Kohlezusatz stellt I fast farblose derbe Kristalle dar, leicht löslich in Wasser und Alkoholen, Schmp. ab 104° (Zers. unter Braunfärbung), völlig geschmolzen ab ca. 140°.

C₉H₁₁O₄N₃ (225.2) Ber. C 48.00 H 4.92 N 18.66 Gef. C 48.01 H 4.90 N 18.03

Beim Kochen von I mit verd. Säure tritt intensive Gelbfärbung auf. Im wäßr. Destillat läßt sich Formaldehyd nachweisen (Dimedid, Schmp. 186°, mit authent. Formaldehyd-dimedid keine Depression). Aus dem Destillationsrückstand kristallisiert *m*-Nitrobenzoesäure. Läßt man I über Nacht mit Phloroglucin in Salzsäure⁶⁾ stehen, so läßt sich nach Abfiltrieren der gebildeten Kondensationsprodukte Methylhydrazin aus der Lösung isolieren (Dibenzoylderivat Schmp. 142°, Misch-Schmp. zeigt keine Depression).

Vergleichspräparat für I

A. *Formaldehyd-methylhydrazon*: Zu 14.5 g *Methylhydrazin-sulfat* (100 mMol), gelöst in 30 ccm Wasser + 40 ccm 5*n* NaOH, gibt man bei Zimmertemperatur 7 ccm 40-proz. *Formalinlösung* (ca. 90 mMol) langsam zu. Nach Istdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur sättigt man mit Natriumhydroxyd und nimmt mit Äther auf. Dieser hinterläßt nach dem Trocknen mit Natriumhydroxyd und Destillieren 2.5 g Hydrazon in feinen verfilzten Nadelchen. Zur Reinigung wird auf Ton abgepreßt und aus Essigester + Petroläther umkristallisiert. Schmp. (nach mehrmaligem Umkrist.) 121–123° unter teilweisem Sublimieren. Leichtlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol. An der Luft nur kurze Zeit haltbar, unbegrenzt unter Stickstoff.

Gelegentlich fällt das Reaktionsprodukt mit Schmp. 104–107° an, es kristallisiert dann aus Essigester + Petroläther in feineren Nadelchen als die höherschmelzende Form und ist an der Luft deutlich unbeständiger, stimmt aber sonst in allen Eigenschaften (Analyse, Mol.-Gew., Fällungsreaktion mit *m*-Nitrobenzoesäure) mit der anderen Form überein. Der Misch-Schmp. beider Formen gibt eine deutliche Depression.

C ₂ H ₆ N ₂ (58.1)	Ber. C 41.36 H 10.41 N 48.23
Schmp. 121–123°	Gef. C 42.01 H 10.64 N 47.56
Schmp. 104–107°	Gef. C 41.34 H 10.26 N 47.02

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) gef. 122 (bzw. 104; 122), beide Substanzen scheinen demnach dimer zu sein.

⁶⁾ J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2578 [1909].

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens erhält man augenblicklich Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 162°), und nach Zersetzen mit Phloroglucin-Salzsäure läßt sich Methylhydrazin als Dibenzoylederivat isolieren (Schmp. 142°).

B. m-Nitrobenzoesäure-Salz: 200 mg obigen Hydrazons und 700 mg *m*-Nitrobenzoesäure, gelöst in je 10 ccm Äther, geben beim Vereinigen 600 mg kristallines Rohprodukt. Man saugt ab und wäscht mit Äther. Schmp. ab 104° (Zers.) nach Kristallisation aus Essigester. Misch-Schmp. mit *I* zeigt keine Depression.

EUGEN MÜLLER und WOLFGANG RUNDEL

Untersuchungen an Diazomethanen, VIII¹⁾

EINE NEUE SYNTHESE VON DIAZOMETHAN UND VON ISODIAZOMETHAN

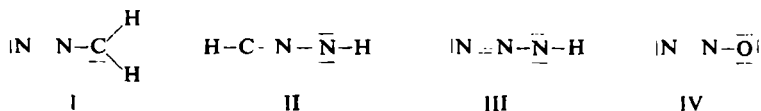
Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 21. März 1957)

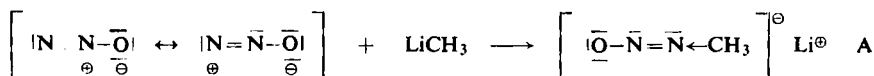
Distickstoffmonoxyd und Methyllithium liefern Methan, Lithiumhydroxyd und Diazomethyllithium, das durch alkalische Hydrolyse in Diazomethan, durch saure Hydrolyse in Isodiazomethan übergeführt werden kann. Die Ausbeute an Diazomethan, bezogen auf eingesetztes Methyllithium, beträgt etwa 70%. Als leicht abtrennbares Nebenprodukt entsteht die Lithiumverbindung des Formaldehyd-methylhydrazons.

Wie bereits an anderer Stelle²⁾ kurz mitgeteilt, haben wir in der Einwirkung von Methyllithium auf Distickstoffmonoxyd eine neuartige und verhältnismäßig einfache Diazomethansynthese aufgefunden, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die Analogie des Elektronenaufbaus von Diazomethan (I), Isodiazomethan (II) und Stickstoffwasserstoffsäure (III) legt eine weitere zum Distickstoffmonoxyd (IV) nahe:



Während II und III gegenüber Methyllithium als Säuren unter Salzbildung fungieren, kann I wegen der Tautomeriemöglichkeit zu II sowohl als „Säure“ wie auch unter Addition eine Reaktion mit der lithiumorganischen Verbindung eingehen. Für IV bleibt nur der letztere Weg, die Addition, übrig:



¹⁾ VII. Mitteil.: E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. 90, 1299 [1957], vorstehend.

²⁾ E. MÜLLER, D. LUDSTECK und W. RUNDEL, Angew. Chem. 67, 617 [1955].