

EUGEN MÜLLER und WOLFGANG RUNDEL

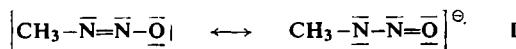
Untersuchungen an Diazomethanen, IX¹⁾

EINE WEITERE NEUE SYNTHESE VON DIAZOMETHAN
UND VON ISODIAZOMETHAN

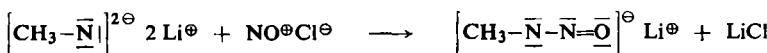
Aus dem Institut für Angewandte Chemie
und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 23. August 1957)

Lithiummethylamid und Nitrosylchlorid reagieren unter geeigneten Bedingungen unter Bildung von Diazomethylolithium in guten Ausbeuten. Durch entsprechend geführte Hydrolysen des letzteren sind somit Diazomethan und Isodiazomethan leicht herstellbar. Der Reaktionsablauf wird auch in seinen Beziehungen zu den „Azotaten“ von A. HANTZSCH und den „Isoazotaten“ von J. THIELE erörtert.

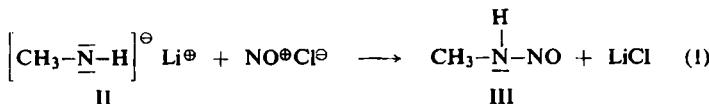
Vor kurzem hatten wir über eine neue, einfache Synthese von Diazomethan und Isodiazomethan aus Distickstoffmonoxid und Methylolithium berichtet¹⁾. Das hierbei entstehende Diazomethylolithium könnte sich über ein instabiles Primärprodukt, das mesomere Anion I, gebildet haben:



Um der Frage dieses primären, instabilen Zwischenproduktes weiter nachzugehen, versuchten wir, I bzw. Diazomethylolithium aus Dilithiummethylamid und Nitrosylchlorid herzustellen:



Da diese Versuche aber an der Schwierigkeit der Herstellung der erforderlichen Dilithiumverbindung²⁾ scheiterten, setzten wir das leicht zugängliche Monolithiummethylamid (II) mit Nitrosylchlorid um, wobei nun die dem Anion I entsprechende „Säure“, entweder Methylnitrosamin (III) oder Methyldiazohydroxyd, entstehen sollte:



Zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen führten wir die Umsetzung von Nitrosylchlorid mit der farblosen ätherischen Suspension von II bei tieferen Temperaturen (-80°) durch. Während äußerlich hierbei nur eine leichte Gelbfärbung des ursprünglich farblosen Niederschlags zu sehen ist, liefert die wäßrig alkalische Hydrolyse dieses Niederschlags Diazomethan.

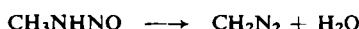
¹⁾ VIII. Mitteil.: E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. 90, 1302 [1957].

²⁾ Vgl. auch R. JUZA und E. HILLENBRAND, Z. anorg. allg. Chem. 273, 297 [1953].

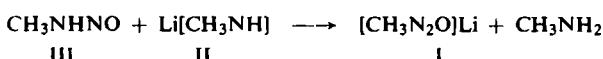
Nimmt man die Zersetzung des gelblichen Niederschlags mit primärer Kaliumphosphatlösung vor, so entsteht Isodiazomethan. In der sauren wäßrigen Lösung finden sich in üblicher Weise Hydrazine. Damit ist sichergestellt, daß als erstes faßbares Reaktionsprodukt auch in diesem Falle das Diazomethylolithium vorliegen muß. Seine Bildung ist durch Umsetzung von Diazomethan mit II erklärbar. Wir konnten in gesonderten Versuchen zeigen, daß diese Reaktion sich unter unseren Bedingungen praktisch augenblicklich vollzieht³⁾:



Die Bildung von Diazomethan ist auf zwei Wegen denkbar: entweder zerfällt das zunächst gebildete Methylnitrosamin \rightleftharpoons Methyldiazohydroxyd in einer seiner tautomeren Formen in Diazomethan und Wasser:

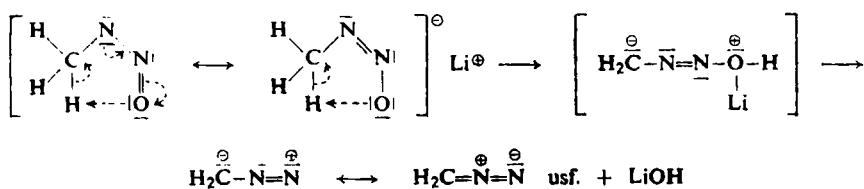


oder es tritt sofort mit der vorhandenen Lithiumverbindung II eine Ummetallierung ein:



worauf der Zerfall des Anions I wie bei der Umsetzung von Distickstoffmonoxid und Methylolithium unter Bildung von Diazomethan statthat. Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen neigen wir zu der letzteren Auffassung, zumal III in beiden denkbaren tautomeren Formen sicher eine stärkere „Säure“ als Methylamin sein wird.

Vollzieht sich diese Ummetallierung von III mit II ähnlich rasch wie die von Diazomethan mit II, so tritt auch hier wie beim N₂O-Versuch das instabile Anion von I als wichtiges Reaktionszwischenprodukt auf. Infolge der Mesomerie im Anion kann man hier nicht von einer lokalisierten N=N-Doppelbindung und damit von *cis-trans*-isomeren Formen sprechen. Der Zerfall des Anions I unter Bildung von Diazomethan wird eingeleitet durch den Übergang eines durch die benachbarten Stickstoffatome „acidifizierten“ Wasserstoffatoms der Methylgruppe zum Sauerstoff, womit gleichzeitig eine Elektronenverschiebung „ringsherum“ eintritt zu einer Form, die das Elektronengerüst des Diazomethans gleichsam vorgebildet enthält. Unter weiterer Abspaltung von LiOH tritt die endgültige Stabilisierung als Diazomethan unter Gewinn an Mesomerieenergie ein:

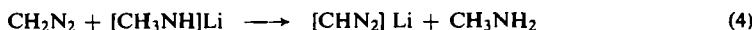


³⁾ Diazomethylolithium reagiert ebenso wie Diazomethan mit Nitrosylchlorid, allerdings viel weniger energisch. Da sich bei obiger Reaktion trotzdem sehr erhebliche Mengen an unverändertem Diazomethylolithium isolieren lassen, müssen beide Reaktionen, über die wir später berichten werden, unter unseren Versuchsbedingungen stark in den Hintergrund treten.

Anschließend erfolgt die Festlegung von Diazomethan mit II als Diazomethyl-lithium⁴⁾. Diese Auffassung der Bildung von Diazomethan aus I lässt sich auch auf die bekannten Bildungsreaktionen dieser Verbindung durch alkalische Spaltung der *N*-Nitroso-acyl-methylamine übertragen⁵⁾.

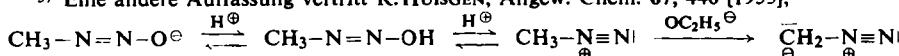
Gegen unsere Auffassung könnte man einwenden, daß die von A. HANTZSCH⁶⁾ aufgefundenen „Azotate“ als einigermaßen stabile Verbindungen bekannt sind. Diese Azotate lassen sich aber nur in Form ihrer „Hydrate“ bzw. „Alkoholate“ in Substanz unter geeigneten Bedingungen herstellen. Die Argumente von Hantzsch, der diese Verbindungen zunächst sozusagen als *N*-Hydrate oder *N*-„Halbacetale“⁷⁾ ansah, gegen seine eigene Formulierung sind heute wenig überzeugend. Gibt man diesen Hydraten oder Halbacetalen Gelegenheit zum In-Freiheit-Setzen des Anions I, dann tritt sofort der Zerfall unter Bildung von Diazomethan ein. In diesem Zusammenhang ist auch auf die von J. THIELE⁸⁾ gefundenen „Isoazotate“ hinzuweisen. Diese Verbindungen sind relativ stabil im Vergleich zu den Azotaten von Hantzsch, liefern aber unter geeigneten Bedingungen auch etwas Diazomethan. Möglicherweise liegen hier Strukturisomere zu den Azotaten Hantzschs vor, worauf die eigenartige Bildungsweise hindeutet scheint⁸⁾.

Unter den genannten Voraussetzungen lässt sich der gesamte Reaktionsverlauf folgendermaßen beschreiben:



⁴⁾ Gelegentlich haben wir bei Versuchen mit N_2O und LiCH_3 auch die Bildung geringer Mengen von freiem Diazomethan beobachten können.

⁵⁾ Eine andere Auffassung vertritt R. HUISGEN, Angew. Chem. 67, 440 [1955].



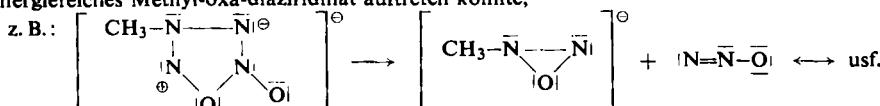
Auf Grund unserer eigenen Versuche möchten wir der obigen Deutung den Vorzug geben.

⁶⁾ A. HANTZSCH und M. LEHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 897 bes. 899 [1902]. Dort auch als Nitrosaminsäure bzw. Nitrosaminethersäure bezeichnet.

⁷⁾ $-\text{N}-\text{N}=\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} -\text{N}-\text{N}^{\text{ONa}}_{\text{OH}}$ und mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$: $-\text{N}-\text{N}^{\text{ONa}}_{\text{OC}_2\text{H}_5}$,

hier ist die $(-\text{N}-)-\text{N}=\text{O}$ -Gruppe in gewisser Analogie zur Ketogruppe aufgefaßt, was in besonderen Fällen durchaus möglich erscheint.

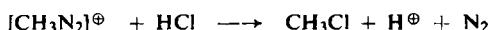
⁸⁾ J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 376, 239, 252 [1910]. – Diese Isoazotate entstehen durch alkalische Nitrosierung von Nitrosomethylhydrazin mittels Äthylnitrits, wobei N_2O abgespalten wird. Der Reaktionsablauf ist über eine innermolekulare Addition (mesoionisches Diaza-furoxanderivat) und Abspaltung formulierbar, wobei das Isoazotat als ebenfalls noch energiereiches Methyl-oxa-diaziridinat auftreten könnte,



Zur Entscheidung über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieser Arbeitshypothese haben wir entsprechende Versuche aufgenommen.

Berücksichtigt man die üblichen Verluste bei der Aufarbeitung des Diazomethyl-lithiums auf Diazomethan, so beträgt die Ausbeute an letzterem, bezogen auf das eingesetzte Nitrosylchlorid, mindestens 60–70 % d. Th.

In der wäßrigen alkalischen Lösung lassen sich Chlorionen, aber auch Nitritionen nachweisen, letztere in einer Menge von 15–23 %, bezogen auf das eingesetzte Nitrosylchlorid. Außerdem kann man in der abgetrennten Ätherphase kleine Mengen nicht ionogen gebundenen Chlors feststellen. Das Vorhandensein von Nitritionen und nicht ionogen gebundenem Chlor deutet auf verschiedene Nebenreaktionen wie z. B.



und eine Hydrolyse des eingesetzten Nitrosylchlorids.

Der Ablauf der obigen Reaktionen nach den Gleichungen (1) bis (4) schließt weitere Voraussetzungen ein.

Die Metallverbindung II muß konstitutionell die Voraussetzungen nicht nur als Reaktionspartner, sondern auch als geeignetes Ummetallierungsmittel für Diazomethan und III mitbringen, eventuell noch als Abfangmittel für gebildetes Wasser dienen. Der Vorteil der gewählten Metallverbindung II ist ferner, daß bei diesen Reaktionen keine unerwünschten reaktionsfremden Stoffe eingeschleppt werden.

Schließlich sollte unter unseren Versuchsbedingungen auch der andere Reaktionspartner, das Nitrosierungsmittel, entweder nicht mit dem gebildeten freien Amin oder aber viel rascher mit der Lithiumverbindung als mit dem Amin selbst reagieren.

Wie gesonderte Versuche, über die wir in Kürze berichten, zeigen, läßt sich die Reaktion von Nitrosylchlorid mit dem freien Amin unter Bildung von Diazomethan realisieren. Da über die Unterschiede der Geschwindigkeiten beider Reaktionen nichts bekannt ist, wird man zunächst mit einer Bildung von Diazomethan in gewissem Umfang auch auf diesem direkten Wege rechnen müssen.

Ist der Reaktionsweg somit noch nicht in allen Einzelheiten sicher bekannt, so ist doch hiermit erstmalig gezeigt, daß man auch von einfachen und leicht zugänglichen Metallderivaten des Methylamins unter der Einwirkung nitrosylierend wirkender Reagenzien wie Nitrosylchlorid unmittelbar, d. h. ohne Synthese und Isolierung von Zwischenstoffen in guten Ausbeuten zum Diazomethan und Isodiazomethan gelangen kann.

Im übrigen ist diese Reaktion nicht auf das Lithiumderivat des Methylamins beschränkt, sondern gelingt auch z. B. mit dem technisch zugänglichen Natriummethylamid.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche, die Feuchtigkeitsausschluß erfordern, wurden nach den üblichen Methoden unter Reinststickstoff ausgeführt.

1. Herstellung von Lithiummethylamid²⁾

Zu einer äther. *Methylamin*-Lösung, die durch Einleiten von trockenem gasförmigem Methylamin in absol. Äther erhalten wurde, läßt man unter Rühren bei Eiskühlung die äquivalente Menge einer äther. *Methylolithium*-Lösung langsam zulaufen. Unter Entweichen von Methan, das einen geringen Teil des Amins ($\sim 5\%$) mit sich führt, entsteht eine farblose Suspension des Amids in absol. Äther.

2. Umsetzung von Lithiummethylamid mit Nitrosylchlorid

a) *Diazomethan*-Herstellung: Zu einer, wie im Voranstehenden erläutert, hergestellten *Lithiummethylamid*-Suspension (ca. 40 mMol) in 50 ccm absol. Äther läßt man unter gutem Rühren bei -80° eine auf ca. 0° vorgekühlte Lösung von 12–13 mMol *Nitrosylchlorid*, in ebenfalls 50 ccm absol. Äther gelöst, im Verlauf von 1–2 Stdn. zutropfen. Dabei färbt sich die *Methylamid*-Suspension etwas gelb.

Nach beendeter *Nitrosylchlorid*-Zugabe werden bei -40° ca. 20 ccm 45-proz. Kalilauge zugegeben. Während der Zersetzung des Niederschlages läßt man langsam auftauen und gibt in kleinen Anteilen noch so viel Wasser hinzu (ca. 10–20 ccm), daß sich zwei klare Schichten bilden. Wenn das Aufhören der Schaumbildung die Beendigung der Zersetzung anzeigen, kann die gelbe Ätherphase abgetrennt werden.

Zur Gehaltsbestimmung an *Diazomethan* wird diese Ätherlösung, evtl. nach Entfernen eines Teils des vorhandenen Methylamins durch Ausschütteln mit währ. Alkalilauge, in überschüssige äther. *m-Nitrobenzoësäure*-Lösung (ca. 5 g) gegeben. Nach Abtrennen von etwas gebildetem *Methylammoniumsalz* und überschüssiger *m-Nitrobenzoësäure* und kurzem Trocknen erhält man beim Eindunsten dieser äther. Lösung *m-Nitrobenzoësäure-methylester* (~ 1 g) vom Schmp. 76°. Nach dem Umkristallisieren ist der Schmp. und Misch-Schmp. mit reinem *m-Nitrobenzoësäure-methylester* 78°. Unter Berücksichtigung der bei dieser Aufarbeitung auf *Diazomethan* üblichen Verluste erhält man eine Ausbeute an *Diazomethan* von mindestens 60–70 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte *Nitrosylchlorid*.

b) *Isodiazomethan*-Herstellung: Verwendet man zur Hydrolyse des bei der Reaktion gebildeten Niederschlags prim. Kaliumphosphat-Lösung⁹⁾, so erhält man eine kaum gefärbte äther. Lösung von *Isodiazomethan*, die frei von Methylamin ist. Mit *m-Nitrobenzoësäure* erhält man hieraus in bekannter Weise das *N-Formyl-N'-m-nitrobenzoyl-hydrazin* vom Schmp. 198–200° (aus Wasser ungelöst 202°). In der währ. Lösung läßt sich wie üblich Hydrazin nachweisen.

c) Nebenprodukte bei a) und b): Die ursprüngliche Äther-Lösung enthält nach dem Ablauf der Reaktion noch geringe Mengen nicht ionogen gebundenen Chlors. Kocht man den daraus abdestillierten Äther über Draht aus halogenidfreiem Natrium unter Rückfluß, so erhält man beim Auflösen des Alkalimetalls in Wasser nun ionogen gebundenes Chlor. Dieser Chloranteil (ca. 5–10%, bez. auf *Nitrosylchlorid*) muß somit in der Äther-Lösung in Form organischer Chlorverbindungen, vermutlich von *Methylchlorid*, vorhanden gewesen sein.

Die währ. alkalische Phase, die bei der Hydrolyse anfällt, enthält Chlorionen und Nitritionen. Letztere wurden durch Diazotieren von Anilin, Kuppeln mit β -Naphthol-Lösung und

⁹⁾ E. MÜLLER und D. LUDSTECK, Chem. Ber. 87, 1892 [1954].

Auswiegen des gebildeten Azofarbstoffs in einer Menge von 15 - 23 %, bezogen auf das eingesetzte Nitrosylchlorid, bestimmt.

Während der Nitrosylchlorid-Zugabe zu der Methylamid-Suspension wird etwas Gas entwickelt, das als Stickstoff mit wenig beigemischtem Ätherdampf erkannt wurde. Dies deutet unter Berücksichtigung der aufgefundenen Menge nicht ionogen gebundenen Chlors auf eine nebenher in untergeordneter Menge entstehende Methyldiazonium-Verbindung.

3. Umsetzung von Lithiummethylamid mit Diazomethan

Zu einer wie oben bereiteten *Lithiummethylamid*-Suspension aus 32 mMol Methylamin und ca. 50 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren und Eiskühlung 90 % der äquivalenten Menge äther. *Diazomethans* (40 ccm Lösung, enthaltend 26 mMol Diazomethan). Die Gelbfärbung der Äther-Lösung verschwindet dabei augenblicklich. Anschließende Hydrolyse des Niederschlags mit 30 ccm gesättigter prim. Kaliumphosphat-Lösung unter Kühlung mit Eis/Kochsalz liefert *Isodiazomethan*, das in üblicher Weise durch seine Reaktion mit *m*-Nitrobenzoësäure über das *N*-Formyl-*N'*-*m*-nitrobenzoyl-hydrazin (2.1 g) erkannt wurde.

REINHARD NAST, KLAUS VESTER und HERMANN GRIESSHAMMER

Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen, X¹⁾

ACETYLENIDE VON NICKEL(II)²⁾

Aus der II. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie
des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. August 1957)

Durch Umsetzung der Komplexe $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ in flüssigem Ammoniak unter anaeroben Bedingungen werden die farblosen bis gelben, teilweise pyrophoren Tetraammoniate der Nickel(II)-alkinylide $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ erhalten, die den Paramagnetismus von Nickel(II)-Verbindungen zeigen. Durch einen Abbau im Hochvakuum konnten hieraus die schwarzen, pyrophoren Verbindungen $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ und $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ gewonnen werden. Der Paramagnetismus der letztgenannten Substanz ist mit der mehrkernigen Formulierung $[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]]_x$ im Einklang. -- Durch Substitution ist aus dem $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ der gelbe Äthylendiaminkomplex $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{en} \cdot 2\text{NH}_3$ zu erhalten, der zum dunkelbraunen, pyrophoren $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ abgebaut werden kann. Die ionogene Struktur dieser Verbindung konnte durch magnetische und Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden.

Kürzlich wurde die Darstellung von Alkinylokomplexen von Nickel(II) des Typs $\text{Me}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) beschrieben³⁾. In Fortführung dieser Untersuchungen wurden Lösungen der Tetraalkynyloniccolate(II) in ver-

¹⁾ IX. Mitteil.: R. NAST und H. GRIESSHAMMER, Chem. Ber. 90, 1315 [1957].

²⁾ Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde schon früher kurz berichtet: R. NAST, Z. Naturforsch. 8 b, 381 [1953].

³⁾ R. NAST und KL. VESTER, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].