

Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Diazoverbindungen



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule

in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Alice Gaule

dipl. Fachlehrerin der Naturwissenschaften

aus **Zürich.**

Referent: Herr Prof. Dr. H. STAUDINGFR
Korreferent: Herr Prof. Dr. F. P. TREADWELL

169



ZÜRICH □ 1916.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern.

Leer - Vide - Empty

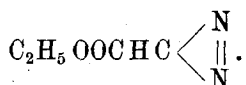
Vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Professor Dr. H. Staudinger im analytisch-chemischen Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich hier für seine stets freundliche, reiche Unterstützung bei den Untersuchungen herzlich Dank sagen.

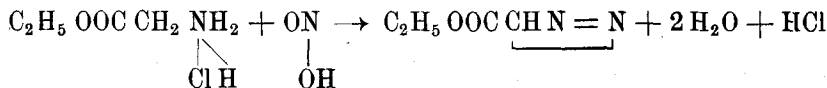
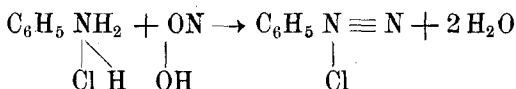
Leer - Vide - Empty

Einleitung.

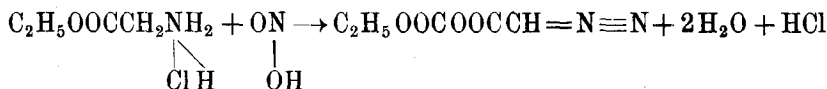
Curtius, der mit dem Diazoessigester den ersten Diazokörper der Fettreihe gewann, gab ihm die Formel



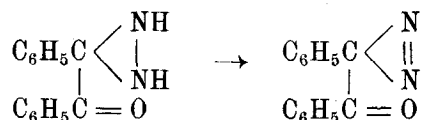
Zum vorneherein schien diese Auffassung den Tatsachen gerecht zu werden. Darstellung und leichte Ersetzbarkeit der zwei Stickstoffatome durch Wasser, Halogenwasserstoff u. s. w., wobei der Stickstoff, ebenso wie beim Erwärmen, gasförmig entweicht, ließen zwar auf eine nahe Verwandtschaft mit den aromatischen Diazoverbindungen schließen. Die Formeln derselben ließen sich aber nicht ohne weiteres auf die aliphatische Reihe übertragen; im Diazobenzolchlorid sind die zwei Stickstoffatome durch eine Valenz an Kohlenstoff gebunden, im Diazoessigester durch deren zwei. Vergleichen wir die Bildungsweisen:



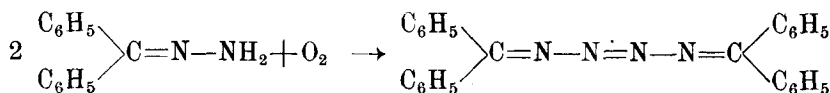
so wird das deutlich. Für die Bildung des Diazoessigesters ist auch folgende Darstellung möglich:



Curtius zog diese zweite Formulierungsmöglichkeit, welche auf eine andere Formel für Diazoessigester geführt hätte, nicht in Betracht. Als er¹⁾ aus den Hydrazonen des Benzils und des Benzophenons durch Oxydation zu Verbindungen gelangte, welche ähnliche Eigenschaften wie Diazokörper zeigten, machte er verschiedene besondere Annahmen, um bei seiner Diazoformel bleiben zu können. Dem Benzilhydrazon gab er eine ringförmige Konstitution, sodaß die Oxydation zum ringförmig konstituierten Diazo-desoxybenzoin erklärlich wurde:



Im Oxydationsprodukt des Benzophenonhydrazons, von welchem letzterem er selbst die kettenförmige Bindung der Stickstoffatome durch Kondensation mit Benzaldehyd nachgewiesen hatte, glaubte er einen ganz neuen Verbindungstypus, ein Tetrazon, vor sich zu sehen. Er formulierte die Oxydation daher:



Staudinger und Kupfer²⁾ zeigten später, daß Fluorenonhydrazon und Di-p-methoxybenzophenon sich mit Benzaldehyd kondensieren lassen. Sie oxydierten die beiden Körper und fanden durch Molekulargewichtsbestimmung, daß die Oxydationsprodukte monomolekular sind, daß man es mit andern Worten hier mit Diazoverbindungen zu tun hat. Dies wurde bestätigt durch einen Vergleich von Diazoessigester mit Diphenylendiazomethan in ihren Reaktionen und weiter durch die Darstellung von Diazokampfer aus dem Kampferhydrazon durch Forster und Zimmerli.³⁾ Neuerdings wurde nun das oxydierte Benzophenonhydrazon⁴⁾ selbst durch Molekulargewichtsbestimmung und Untersuchung der Reaktionen ebenfalls als Diazo Verbindung erkannt und damit die

1) J. pr. Ch. (2) 44, 182 u. 200.

2) B. 44, 2197.

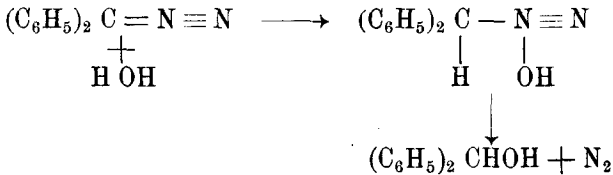
3) Journ. Chem. Soc. T. 97, 2156.

4) Diss. Pfenninger, Zürich 1915.

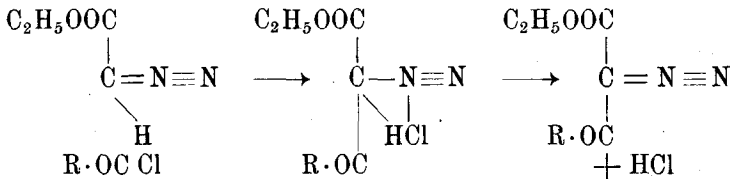
Annahme von „Tetrazonen“ überflüssig gemacht. Allein die Bildungsweise aus Hydrazonen fand unter Beibehaltung der ursprünglichen Diazoformel keine gute Erklärung. Es lag nahe, sich in den Diazoverbindungen die kettenförmige Anordnung der Stickstoffatome erhalten zu denken:



Angeli⁵⁾ und später Thiele⁶⁾ machten diesen Vorschlag. Thiele glaubte mit dieser Formulierung auch den Ersatz von Stickstoff durch Wasser oder Halogenwasserstoff besser erklären zu können, indem er primäre Anlagerungsprodukte annahm, analog denjenigen, welche sich mit Ketenen bilden.



Die Bildung solcher Zwischenprodukte, aus denen sich Wasser bezw. Salzsäure abspaltet, gewinnt durch neuere Versuche an Wahrscheinlichkeit. Diazoessigester reagiert mit Säurechloriden⁷⁾ unter Abspaltung von Salzsäure. Man kann diese Reaktion gut erklären, indem man zuerst unter Bildung eines Diazoniumchlorides Anlagerung an die Doppelbindung annimmt:

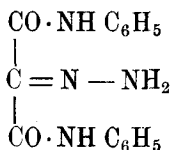


⁵⁾ Gazz. chim. 24, II, 46.

⁶⁾ B. 44, 2522.

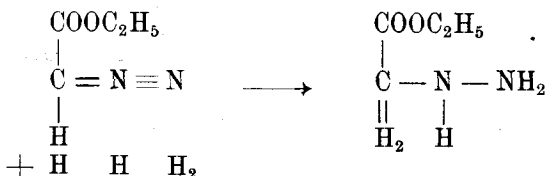
⁷⁾ Diss. Becker, Zürich 1915.

Seither wurden nun auch andere Reaktionen herbeigezogen, um die Thiele'sche Diazoforniel zu begründen. Da die Bildung von Diazomethanderivaten durch Oxydation die ursprüngliche Forniel unwahrscheinlich gemacht hatte, hoffte man durch gelinde Reduktion eine Entscheidung herbeizuführen. Dimroth und Fester⁸⁾ reduzierten Diazomalonanilidosäureester mit Schwefelwasserstoff zu einem Hydrazon. S. Müller⁹⁾ stellte fest, daß diesem die Forniel



zukommt, indem er es mit Benzaldehyd kondensierte.

Darapsky¹⁰⁾ gelang es, Diazoessigester zum Hydrazinoessigester zu reduzieren:



Forster und Zimmerli¹¹⁾ gewannen aus Diazo-Kampfer durch Reduktion mit Schwefelammonium das Kampferchinonhydrazon, dessen kettenförmige Konstitution sie mit Benzaldehyd nachwiesen.

Für kettenförmig gebundenen Stickstoff in den aliphatischen Diazoverbindungen schien auch die Bildung von Hydrazin- und Hydrazonderivaten aus denselben mit Organomagnesiumverbindungen zu sprechen. Forster und Cardwell¹²⁾ erhielten so aus Diazodesoxybenzoin z. B. Benzilphenylhydrazon:

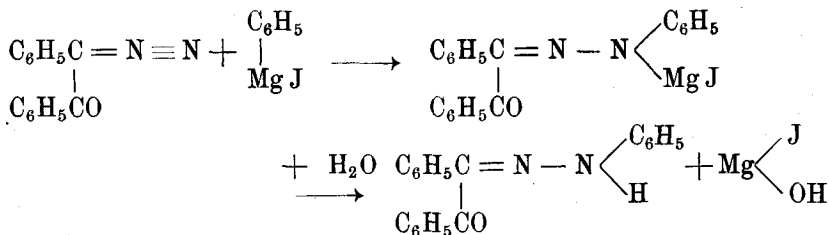
⁸⁾ Ann. 373, 361.

⁹⁾ Diss., München 1912.

¹⁰⁾ B. 45, 1654.

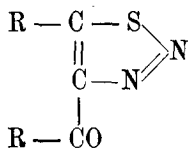
¹¹⁾ Journ. Chem. Soc. T. 97, 2171.

¹²⁾ Journ. Chem. Soc. T. 103, 865.

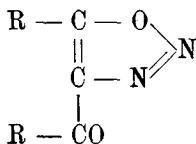


Zerner¹³⁾ gewann auf ähnliche Weise aus Diazoessigester und Methylmagnesiumjodid Glyoxylestermethylhydrazon.

Eine Komplikation erhält die Frage nach der Formel aliphatischer Diazoverbindungen durch die „Diazoanhydride“. Wolff¹⁴⁾ entdeckte mit der Diazotetronsäure eine Gruppe von besonders trüg reagierenden, sehr schwach gefärbten Diazoverbindungen. Außer der Beharrlichkeit, mit welcher sie ihren Stickstoff festhielten bei Einwirkung von Säuren oder Jod, hatten sie noch das Gemeinsame, mit Schwefelwasserstoff Thiodiazole zu bilden, Verbindungen von der Formel:



Auf Grund dieser Eigenschaften gab er ihnen die Konstitution:



und den Namen: Diazoanhydride.

Als der Diazomalonester aufgefunden wurde, und es sich zeigte, daß er bei außerordentlich blasser Färbung und geringer Reaktionsfähigkeit doch Sauerstoff nicht durch Schwefel ersetzen ließ, kam Dimroth¹⁵⁾ auf die Vermutung, es handle sich bei den Diazoanhydriden nicht um einen neuen Verbindungs-

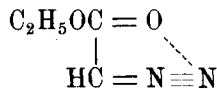
¹³⁾ Monatshefte f. Ch. 34, 1612 u. 1624.

¹⁴⁾ Ann. 312, 121.

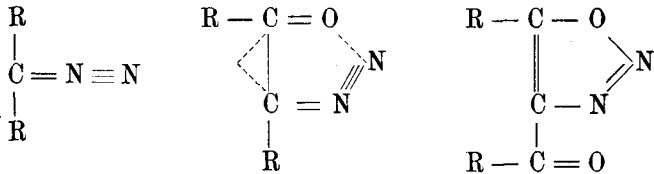
¹⁵⁾ Ann. 373, 339.

typus, sondern nur um eine, auch in anderen Fällen nachgewiesene Wirkung benachbarter ungesättigter Gruppen. Dafür schien ihm auch zu sprechen, daß Diazopropylen beständiger ist als Diazo-
propan.¹⁶⁾ Als dann die neueren Diazoverbindungen wie Diphenyl-
diazomethan und Diphenylendiazomethan bekannt wurden und
man sah, daß sie so viel leichter Stickstoff verlieren als Diazo-
essigester, schien das sehr für Dimroth's Annahme zu sprechen.
Also eine Carbonylgruppe in Nachbarstellung zur Diazogruppe
bewirkt schon, daß der Stickstoff fester gebunden ist.

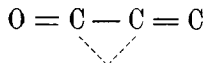
Da indessen zwischen nichtcarbonylsubstituierten und car-
bonylsubstituierten Diazoverbindungen ein sprungweiser Unter-
schied in der Zersetzlichkeit zu bestehen schien, konnte auch
folgende Annahme gemacht werden: Es findet in den offenkettig
zu formulierenden Diazoverbindungen mit Carbonyl in Nachbar-
stellung zwischen diesem und dem ungesättigten Stickstoff Aus-
gleich der Partialvalenzen statt; etwa so:



Wo eine zweite ungesättigte Gruppe hinzutritt, geht diese
lose Bindung in eine Valenzbindung über und wir gelangen zu
den Diazoanhydriden Wolffs:



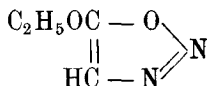
Das Vorhandensein einer konjugierten Doppelbindung



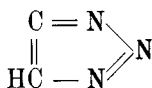
in diesem letzten System konnte zur Erklärung der Stabilität
des Anhydridringes bei Hinzutritt einer zweiten Carbonylgruppe

¹⁶⁾ Beide Verbindungen wurden aus den Nitrosourethanen dargestellt. Nird-
linger u. Acree, Americ. Chem. Journ. 43, 381 (1910).

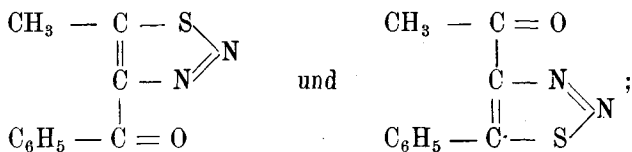
angeführt werden. In Beilsteins Handbuch der Chemie¹⁷⁾ findet sich gar der Diazoessigester selbst schon als Anhydrid formuliert:



Diese Annahme wird jedoch nach neuen Versuchen, die teilweise im vierten Teil dieser Arbeit beschrieben sind, unwahrscheinlich. Es wurde von dem Phenylbenzoyldiazomethan festgestellt, daß es in seiner Reaktionsfähigkeit mit Säuren eine Mittelstellung zwischen Diazoessigester und Diphenyldiazomethan einnimmt. Ein Sprung zwischen carbonylsubstituierten und carbonylfreien Verbindungen, wie er einer losen oder festen Ringbildung in den ersteren entspräche, ist also nicht vorhanden. Für die verhältnismäßig große Beständigkeit von Verbindungen wie Diphenyldiazomethan, welches mit Propyldiazomethan in Beziehung zu setzen ist,¹⁸⁾ müßte zudem eine ganz neue Annahme gemacht werden, ebenso für Diazoacetonitril. Hier können überall keine „Anhydrid“-Ringe vorliegen, denn z. B. eine Ringformel für Diazoacetonitril



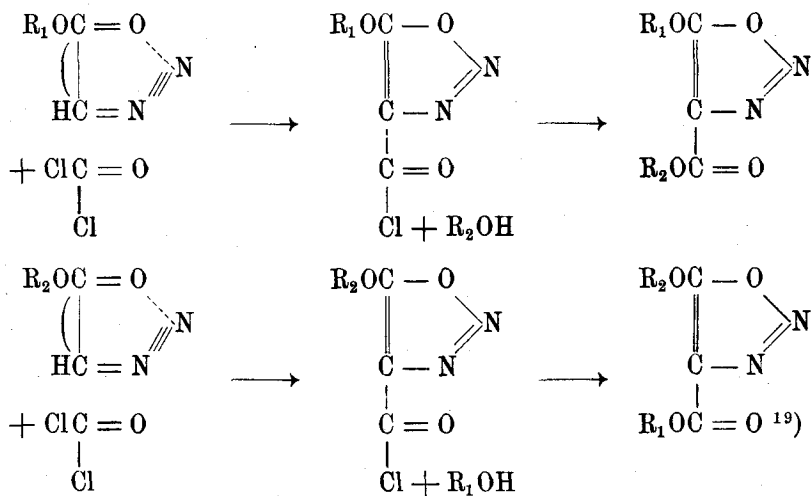
ist schon räumlich ganz undenkbar. Es wurden in einem Ringssystem auch bisher nie Zwillingsdoppelbindungen gefunden. Gegen die Annahme von teilweiser oder vollständiger Absättigung zwischen Stickstoff und Sauerstoff in den carbonylsubstituierten Diazomethanderivaten sprechen aber noch andere Tatsachen, z. B. das Fehlen von isomeren Diazoanhydriden entsprechend den isomeren Thiodiazolen:



¹⁷⁾ Beilstein, Handbuch d. Chemie 1893, I, S. 1493 und ferner Curtius, Journ. pr. Ch. (2) 39, 114.

¹⁸⁾ Vergl. das im I. Teil der Arbeit über den ungesättigten Charakter des Diphenylenrestes Gesagte.

ferner das Fehlen von isomeren Diazomalonestern, wie sie aus Diazoessigestern, Phosgen und Alkoholen erhalten werden sollten:



Diskussion der Formeln von Curtius und von Thiele.

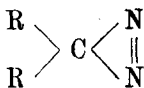
Läßt man auf Grund des Angeführten die Diazoanhydridformeln fallen, so bleiben für die aliphatischen Diazoverbindungen immer noch zwei Formulierungen möglich: die offene Formel Thieles und die Ringformel von Curtius. Gegen die erstere spricht aber sehr stark die Art, wie Carbonylgruppen (ungesättigte Gruppen) die Diazogruppe beeinflussen. Betrachten wir die folgende Tabelle.

¹⁹⁾ Versuche von Herrn dipl. chem. C. Maechling.

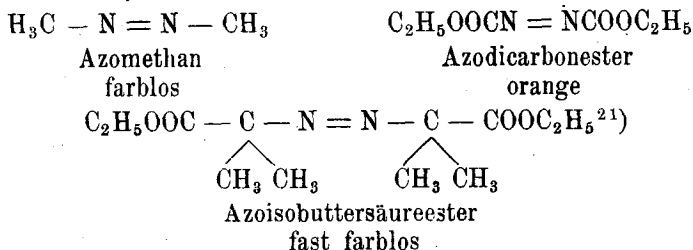
Ketone	Phenyldrazone	Diazoverbindungen
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
farblos	schwach gelb	rot
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
gelb	gelb	orange
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array}$
orangerot	gelb	gelb
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
farblos	fast farblos	tief blaurot
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
schwefelgelb	gelb	orange
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array}$
goldgelb	gelb-rot	hellgelb
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$
Säure farblos ?	fast farblos	zitronengelb
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \end{array}$
hell grüngelb	gelb	blassgelb

²⁰⁾ In der Richtung der Pfeile Zunahme der Reaktionsfähigkeit und Farbvertiefung.

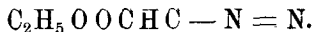
So wird deutlich, wie die Carbonylgruppen in der Diazoreihe gerade entgegengesetzt wirken wie in andern, namentlich der Ketonreihe. Bei Annahme einer Kohlenstoff-stickstoff-doppelbindung wäre das schwer zu erklären — finden wir doch z. B. in der Reihe der Phenylhydrazone und — soweit sie bekannt sind — auch in den Reihen der Hydrazone, der Schiff'schen Basen und der Ketazine die Beeinflussung durch Carbonylgruppen ganz analog wie in der Ketonreihe. Die Curtius'sche Formulierung wird diesen Tatsachen viel besser gerecht. In



liegt eine Azoverbindung vor. Vergleichen wir Azoverbindungen unter einander, z. B.:



so finden wir, daß Carbaethoxyl farbvertiefend wirkt, nur wenn es unmittelbar an Azostickstoff gebunden ist, wie in Azodicarbonester, dagegen nicht, wenn es in β -Stellung dazu steht.²²⁾ In β -Stellung zur Stickstoffdoppelbindung stehen nun die Carbonylgruppen der aliphatischen Diazoverbindungen, wenn sie nach Curtius zu formulieren sind, z. B.:

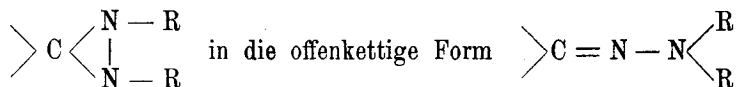


Es kann so recht wohl begriffen werden, daß wir hier die Farbvertiefung und Zunahme der Zersetzlichkeit durch Einführung von Carbonylgruppen nicht finden.

²¹⁾ Thiele u. Heuser, Ann. 290, 34.

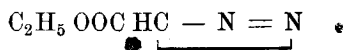
²²⁾ β -Dicarbonylverbindungen sind ebenfalls im Gegensatz zu α -Dicarbonylverbindungen ungefärbt. Allgemein verstärken Doppelbindungen den ungesättigten Charakter nur der benachbarten Doppelbindungen. Vergl. Staudinger und Kon, Ann. 384, 56.

Führt nun die Gegenüberstellung mit andern Verbindungstypen und der Vergleich der Diazoverbindungen unter einander zu der Curtius'schen Formel zurück, so bleibt doch die Thiele'sche Formel zur Erklärung sehr vieler Reaktionen weit besser geeignet. Dieser Widerspruch wird einigermaßen gelöst durch Versuche im zweiten Teil dieser Arbeit. Es zeigte sich nämlich, daß Hydrazikörper leicht in Hydrazone übergehen. Wir verstehen so, daß bei den Reaktionen der Diazoverbindungen stets Hydrazone und nicht Hydrazidivate entstehen. Solche wurden auch nicht bei äußerst gelinder Reduktion erhalten, wie im dritten Teil der Arbeit gezeigt wird. — Ferner wurde gefunden, daß die Umlagerung der Ringform

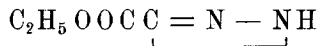


durch Estergruppen erschwert wird. Das ermöglicht vielleicht eine Erklärung für die besonders große Widerstandsfähigkeit von Diazoessigester und Diazomalonester. Auch andere Carbonylgruppen wirken in der gleichen Richtung.²³⁾

Von den Einwänden, welche Thiele gegen die Curtius'sche Formel machte, bleibt namentlich noch einer unwiderlegt: Im Ester



müßte das Wasserstoffatom, das in β -Stellung zur Doppelbindung steht, sehr beweglich sein und an Stickstoff wandern. Man müßte ein Isomeres



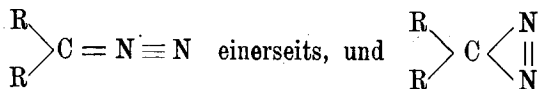
kennen, welches nicht bekannt ist.²⁴⁾

Die Formelfrage der aliphatischen Diazoverbindungen kann also nicht als erledigt betrachtet werden. Die Entscheidung könnte durch die Auffindung einer chemischen oder physikalischen Konstanten, welche einen Schluß auf die Atombindungen erlaubt,

²³⁾ Vergl. Müller, B. 47, 3003, 3017 über Dibenzoylhydrazieessigester.

²⁴⁾ Vergl. Curtius, B. 41, 3140.

herbeigeführt werden. Hantzsch²⁵⁾ hat mit seinen spektroskopischen Untersuchungen den Anfang dazu gemacht. Ganz unwiderlegbar wäre sie aber erst bei Auffindung von isomeren Diazoverbindungen bezw. entsprechenden Reduktionsprodukten, welche dem Typus



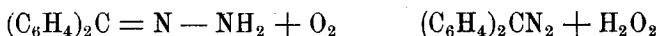
andererseits entsprechen.

²⁵⁾ B. 45, 3022.

Diphenylendiazomethan.

I. Theoretischer Teil.

Zur Darstellung. Diphenylendiazomethan wurde zuerst von Staudinger und Kupfer¹⁾ durch Oxydation von Fluorenonhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd dargestellt. Es bot immer einige Schwierigkeit, ein gutwirkendes Quecksilberoxyd zu finden und das fein verteilte Metall aus der Lösung der Diazoverbindung zu entfernen. Daher war es sehr willkommen, als sich eine neue Methode ausarbeiten ließ, nach welcher weit bequemer und billiger oxydiert werden kann. Diphenylendiazomethan entsteht nämlich glatt durch Autoxydation von Fluorenonhydrazon in Gegenwart von Alkali:



Es tritt hierbei Wasserstoffsperoxyd auf, ähnlich wie bei den Autoxydationen von Aldehydhydrazonen zu Osazonen, welche von Biltz²⁾ und später von Busch und Dietz³⁾ untersucht wurden. Zwischenprodukte nach Art der Peroxyde von Busch und Dietz wurden nicht beobachtet.

Die Entdeckung einer neuen Oxydationsmethode für Hydrazone erweckte die Hoffnung, neue, bisher nicht erhaltene Diazoverbindungen gewinnen zu können. Besonders Tetramethyl-di-p-amino-diphenyldiazomethan, welches von Staudinger und Kupfer durch Oxydation mit Quecksilberoxyd nicht dargestellt werden konnte, wäre von Interesse. Leider wird aber das Hydrazon des Michler'schen Ketons von Sauerstoff in alkalischer Lösung nicht angegriffen.

Ebensowenig reagieren Mesoxalesterhydrazon, Benzophenonhydrazon, Di-p-Methylbenzophenonhydrazon, P-Methylbenzophenon-

¹⁾ B. 44, 2207.

²⁾ Ann. 305, 165; 308, 1; 321, 1; 324, 310.

³⁾ B. 47, 3277.

hydrazon und Benzildihydrazon mit Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien. Einzig beim Benzilmonohydrazon trat die orange Farbe des Diazodesoxybenzoin auf, allein dieses ließ sich nicht von gebildeten Schmierem trennen.

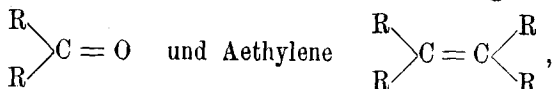
Zur Herstellung sehr unbeständiger Diazoverbindungen, wie Dimethyl-, Phenyl-, Phenylmethyl-diazomethan, eignet sich diese Oxydationsmethode nicht, da die Hydrazone, z. B. Acetophenonhydrazon, schon durch Feuchtigkeit sehr rasch in das entsprechende Ketazin verwandelt werden.

Zur Farbe. Diphenylendiazomethan ist bedeutend heller gefärbt als Diphenyldiazomethan. Das fällt auf; denn vergleicht man entsprechende Verbindungen, welche sich von Benzophenon, vom Di-p-Methoxybenzophenon, vom Michler'schen Keton, vom Fluorenon ableiten, so findet man von den ersten nach den letzten in dieser Reihe im allgemeinen Farbvertiefung. Die auf S. 22/23 stehende Tabelle möge dies veranschaulichen.

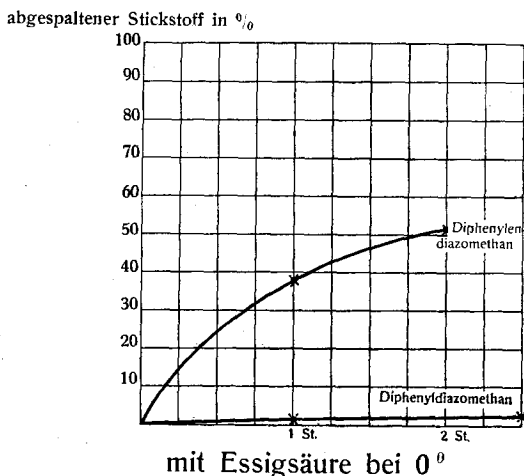
All diese Verbindungen, welche hier mit den Diazomethanderivaten verglichen werden, enthalten ein Kohlenstoffatom, das einerseits doppelt an Sauerstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden ist und andererseits zwei gleiche Radikale bindet. Ist in den aliphatischen Diazoverbindungen Kohlenstoff ebenfalls doppelt an Stickstoff gebunden, wie Thiele das ja annimmt: $C=N\equiv N$, dann wäre bei ihnen eine ähnliche Beeinflussung durch die Radikale zu erwarten: Diphenylendiazomethan müßte tiefer gefärbt sein als Tetramethyldi-p-aminodiphenyldiazomethan, dieses tiefer als Di-p-methoxydiphenyldiazomethan und dieses wieder tiefer als Diphenyldiazomethan. Sehen wir zu: Die bekannte Methoxyverbindung steht in ihrer Farbe dem Diphenyldiazomethan zu nahe, um etwas entscheiden zu können, das Diphenylendiazomethan aber ist viel heller gefärbt als dieses. Das wäre erklärlich mit der Annahme, daß hier eine Farbe zweiter Ordnung⁴⁾ vorliegt. Das Zwischenglied: Tetramethyldi-p-aminodiphenyldiazomethan müßte dann tiefer gefärbt sein als Diphenyldiazomethan, welches dunkel blaurot ist, also etwa blau oder grün.

⁴⁾ Wie sie Piccard in der Reihe d. Wurster'schen Rots zu finden glaubt. B. 46, 1843. Vergl. auch Straus B. 46, 2267.

Es ist nun aber noch eine andere Auffassung möglich. Für Ketone



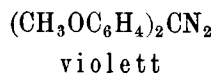
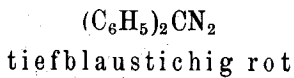
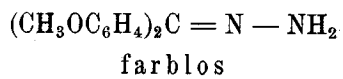
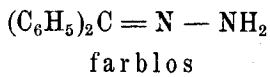
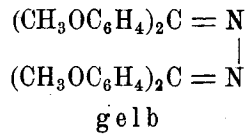
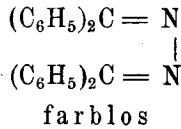
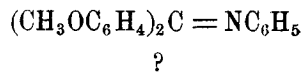
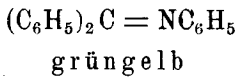
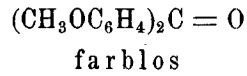
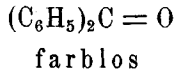
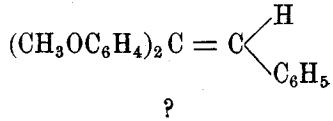
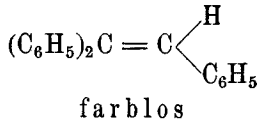
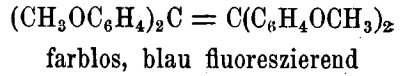
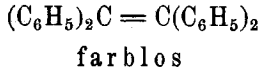
in denen R der Reihe nach 1. Phenyl, 2. p-Methoxyphenyl, 3. p-Dimethylaminophenyl und 4. Phenylen bedeutet, ist gezeigt worden, daß der Farbvertiefung von eins nach vier eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen $\text{C}=\text{O}$ ⁵⁾ und $\text{C}=\text{C}$ ⁶⁾ parallel geht, und daß sie abhängt von der Zunahme des ungesättigten Zustandes von der Diphenylgruppe nach der Diphenylengruppe.⁶⁾ Bei aliphatischen Diazoverbindungen hellen, — wie im allgemeinen Teil dieser Arbeit ausgeführt wurde —, ungesättigte Gruppen, welche der Diazogruppe benachbart sind, die Farbe auf und machen die Diazoverbindungen gegen Säuren beständig.^{6a)} Dies trifft offenbar auch bei Einführung der Diphenyl- und der Diphenylengruppe zu: Das Diphenyldiazomethan ist dem ungesättigteren Charakter des Diphenylenrestes entsprechend nicht nur heller gefärbt, sondern auch weniger zersetzlich als Diphenyldiazomethan. Vorstehende Kurven mögen das zeigen:

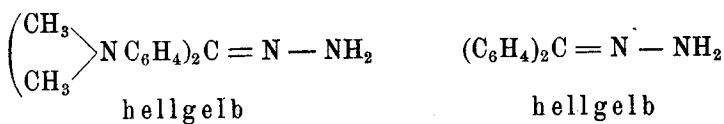
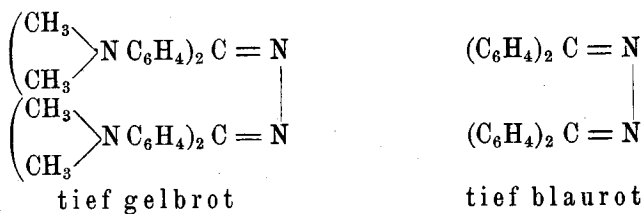
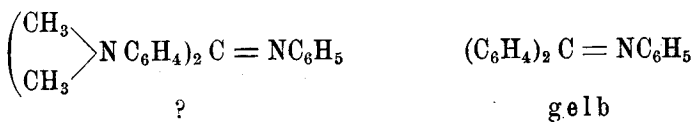
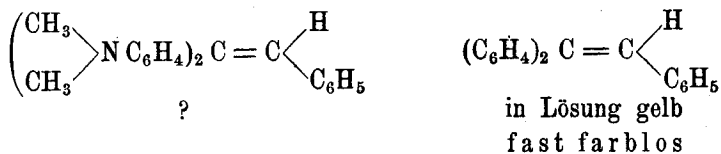
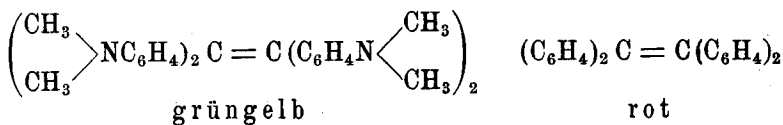


⁵⁾ Staudinger u. Con, Ann. 384, 38.

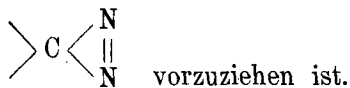
⁶⁾ Thiele B. 33, 666 u. Ann. 347, 290. Henle, Diss. München, 1907.

^{6a)} Namentlich Carbonylgruppen wirken in dieser Weise. Diazopropylen und Diazoacetonitril sind beide ebenfalls relativ reaktionsträg, ihre Farbe dagegen ist relativ dunkel. Das Diazopropylen z. B. ist tief weinrot. Vergl. Am. Chem. Journ. 43, 381 und B. 31, 2489.





Die Reihenfolge der Farbvertiefung von Diphenyl- über Dimethoxydiphenyl- und Tetramethyldiaminodiphenyl-Verbindung, welche für Ketone, Aethylene, Ketazine u. s. w. gilt, muß demnach für Diazokörper umgekehrt werden, und die Diazoverbindung aus dem Hydrazon des Michler'schen Ketons wird also aller Wahrscheinlichkeit nach heller gefärbt sein, als Diphenyldiazomethan, dunkler als Diphenylendiazomethan, denn auxochrome Gruppen verstärken den ungesättigten Zustand des Benzolkerns.⁷⁾ Es spricht diese Umkehrung ferner dafür, daß in der Diazogruppe keine Kohlenstoffstickstoffdoppelbindung vorkommt und nicht die Thiele'sche, sondern die alte Curtius'sche Formel:



Die Reaktionen. Abgesehen von Unterschieden in der Geschwindigkeit der Reaktionen, wie sie schon oben angedeutet wurden, stimmen die Umsetzungen des Diphenyldiazomethans in ihrem Verlauf mit denjenigen der früher untersuchten aliphatischen Diazoverbindungen: — Diazoessigester, der reaktions-träger ist, und Diazomethan, Diphenyldiazomethan, welche leichter reagieren — weitgehend überein. Charakteristisch ist für Diphenylendiazomethan seine Tendenz, allen Stickstoff abzugeben. Beim Kochen der Benzollösung entsteht, wie schon früher beobachtet wurde,⁸⁾ der Graebe'sche Kohlenwasserstoff, d. h. Dibiphenyläthylen, während aus Diphenyldiazomethan unter den gleichen Bedingungen nur die Hälfte des Stickstoffs abgespalten wird und das Azin des Benzophenons zurückbleibt.⁹⁾ Der Graebe'sche Kohlenwasserstoff entsteht ebenfalls fast ausschließlich beim Kochen von Diphenylendiazomethan mit Toluol, Wasser und Alkohol.

Der Fluorenalkohol bildet sich nur in der Kälte, wenn man auf die alkoholische Lösung von Diphenylendiazomethan angesäuertes Wasser einwirken läßt, während Glykolester beim Kochen von

⁷⁾ Staudinger und Con, Ann. 384, 77.

⁸⁾ Staudinger und Kupfer, B. 44, 2208.

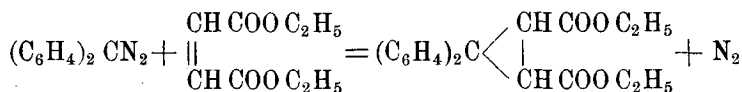
⁹⁾ Pfenninger, Diss. Zürich 1915.

Diazoessigester mit Wasser erhalten wurde.¹⁰⁾ Ein Aethyläther, entsprechend den aus Alkohol und Diazoessigester¹⁰⁾ oder Diphenyldiazomethan dargestellten Verbindungen, konnte nicht gewonnen werden.

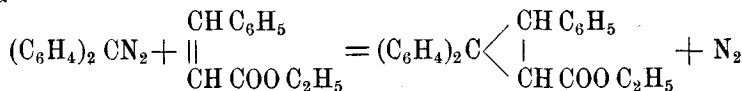
Glatt und analog den andern Verbindungen der Reihe¹¹⁾ verliefen die Reaktionen mit Halogenwasserstoff, mit organischen Säuren, Halogen und Anilin. Die Reaktionsprodukte: Fluorenylacetat, Fluorenylbenzoat, 9-Monochlorfluoren, 9-Dibromfluoren, Fluorenylanilin wurden größtenteils in befriedigender Ausbeute erhalten. Ketazin, welches bei den Reaktionen des Diphenyldiazomethans häufig auftritt, konnte hier nur in geringen Mengen nachgewiesen werden; dagegen bildet sich fast überall der Graebe'sche Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt.

Sehr deutlich zeigt sich die Neigung, allen Stickstoff abzuspalten im Verhalten gegenüber Aethylendoppelbindungen. Buchner¹²⁾ und Darapsky¹³⁾ hatten aus Diazoessigester mit ungesättigten Fettsäuren Pyrazolinderivate erhalten, Pechmann¹⁴⁾ ein solches aus Diazomethan und Fumarsäureester, Pfenniger¹⁵⁾ aus Diphenyldiazomethan und Fumarester.

Mit Fumarester und Zimmtester reagiert Diphenyldiazomethan auch in der Kälte schon unter Stickstoffabspaltung und es bilden sich Cyclopropanderivate, ohne daß die Zwischenstufe der Pyrazolinderivate zu isolieren ist.



und



¹⁰⁾ Curtius, Journ. pr. Ch. 38, 423.

¹¹⁾ Vergl. Curtius, J. pr. Ch. 38, 396, für Diazoessigester; Pechmann, B. 28, 855, für Diazomethan; Pfenniger, Diss. Zürich 1915, für Diphenyldiazomethan.

¹²⁾ Ann. 273, 222.

¹³⁾ B. 43, 1116.

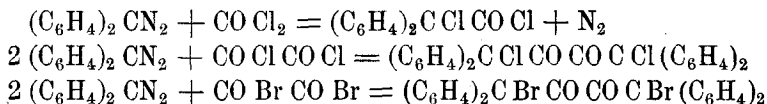
¹⁴⁾ B. 27, 1890.

¹⁵⁾ Diss. Zürich 1915.

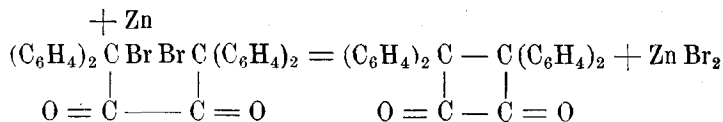
Diese Cyclopropancarbonester lassen sich zu den entsprechenden Säuren verseifen, welche ebenso wie die einfachen Trimethylencarbonsäuren¹⁶⁾ gegen Kaliumpermanganat äußerst beständig sind.

Einzig mit Diphenylketen konnte aus Diphenylendiazomethan ein stickstoffhaltiger Körper gewonnen werden, dessen Konstitution aber noch nicht sicher feststeht.

Organische Säurechloride spalten aus Diphenylendiazomethan, ebenso wie aus Diazomethan¹⁷⁾ und Diphenyldiazomethan,¹⁸⁾ allen Stickstoff ab. Man erhält aus Diphenyldiazomethan mit Phosgen Diphenylenchloressigsäurechlorid, mit Oxalylchlorid Dibiphenylen-dichlordiacetyl, mit Oxalylbromid Di-biphenylen-dibromdiacetyl.



Wie aus Diphenylenchloressigsäurechlorid durch Chlorabspaltung mit Zink und Diphenylketen entsteht, sollten aus obigen Derivaten durch Halogenabspaltung 4-Ringe entstehen, z. B.:



Es führte indessen weder die Behandlung mit Zink, noch diejenige mit molekularem Silber zum Ziel.

Auch anorganische Säurechloride wirken auf Diphenylendiazomethan. Stickstoff wird dabei stürmisch abgegeben. Das Reaktionsprodukt mit Sulfurylchlorid ist 9-Dichlorfluoren. Nitrosylchlorid führt zu einem gut kristallisierten Körper, welcher beim Erhitzen Stickoxyd abgibt, aber nicht weiter untersucht werden konnte.

¹⁶⁾ Buchner, Ann. 284, 198.

¹⁷⁾ Diss. Pfenninger, Zürich 1915.

¹⁸⁾ Dasselbst.

II. Experimenteller Teil.

Darstellung.

1. Das Hydrazon¹⁹⁾ des Fluorenon²⁰⁾ wurde in Portionen von 5 oder 10 g mit Benzol und doppelt äquivalenter Menge gelben Quecksilberoxyds²¹⁾ geschüttelt. Nach 24 Stunden war die Oxydation meistens beendet.²²⁾ Nach einigem Stehen setzte sich das fein verteilte Metall und die klare Lösung konnte abgossen werden. Beim Absaugen des Benzols in der Kälte schied sich das Diphenyldiazomethan in langen ziegelroten Nadeln aus. Es läßt sich aus warmem (nicht siedendem) Ligroin oder aus wenig Benzol und Petroläther umkristallisieren und schmilzt bei 95°. Aus siedendem Aethyl- und Methyl-Alkohol fällt es beim raschen Arbeiten unverändert wieder aus; in Chloroform ist es sehr leicht, in Äther mäßig löslich. In Schwefelkohlenstoff wird es auch bei längerem Stehen nur teilweise zersetzt, während Diphenyldiazomethan darin alsbald in Tetraphenyläthylen übergeht.²³⁾

2. Autoxydation des Fluorenonhydrazons. 100 g dieses Körpers wurden mit etwa 200 ccm Alkohol, in welchem 1,5 g Natrium gelöst waren, in einen dickwandigen Saugkolben gebracht und unter Durchleiten von kohlendioxidfreier Luft mit Glaskugeln²⁴⁾ 1—2 Tage geschüttelt. Wenn der Brei eine gleichmäßige hellrote Färbung erhalten hatte, wurde mit viel Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit entwickelte in der Wärme reichlich Sauerstoff und Wasserstoffsperoxyd ließ sich in ihr mit Kaliumjodstärke nachweisen. Nach dem Trocknen auf Ton wurde aus Ligroin umkristallisiert. Hierbei darf nur kurz und nicht über 50°—60° erhitzt werden, da sonst Zersetzung eintritt. Aus

¹⁹⁾ Nach Staudinger und Kupfer, B. 44, 2207 dargestellt.

²⁰⁾ Nach Graebe, Ann. 279, 258 dargestellt. Es muß Bichromat in größerem Überschuß angewendet werden, als dort angegeben.

²¹⁾ Es kommt wesentlich darauf an, daß das Quecksilberoxyd sehr fein verteilt ist. Rotes Quecksilberoxyd ist überhaupt unwirksam.

²²⁾ Im Winter war mehr Zeit erforderlich.

²³⁾ Pfenniger, Diss. Zürich 1915.

²⁴⁾ Zur feineren Durchmischung.

100 g Fluorenonhydrazon wurden 70 g reinen Diphenylendiazomethans gewonnen. Das Rohprodukt war mit Fluoren verunreinigt, welches — wie nachher gezeigt wird — aus dem Hydrazon durch Stickstoffabspaltung unter dem Einfluß von Alkalien entsteht.

Zum Beweis dafür, daß bei der Autoxydation keine Zwischenprodukte mit Alkali auftreten, dient folgender Versuch:

Reines Fluorenonhydrazon und alkoholische Natriumaethylatlösung wurden getrennt in ein Fläschchen gebracht. Dieses wurde evakuiert, verschlossen und 24 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit trat noch keine Rotfärbung auf. Das Hydrazon wurde gewaschen. Es schmolz unscharf zwischen 110°—120°. Mit Petroläther konnte es von beigemengtem Fluoren (Smp. 113°, Mischprobe 113°) befreit werden und schmolz dann bei 146° (Mischprobe 146°). Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich also aus dem Hydrazon unter dem Einfluß von Alkali.²⁵⁾

3. Versuche, die Hydrazone des Benzophenons, p-Dimethylbenzophenons, Methylbenzophenons, Benzils und des Michler'schen Ketons in alkalischer Lösung zu autoxydieren.

$\frac{1}{100}$ — $\frac{3}{100}$ Mol. der Hydrazone wurden je mit 20—50 ccm Alkohol, in welchem die berechnete (äquivalente) Menge Natrium gelöst war, in eine Literflasche gebracht, diese mit Sauerstoff aufgefüllt und verschlossen. Nach 1—2 tägigem Schütteln wurde geöffnet und die gewaschenen Produkte auf ihren Schmelzpunkt geprüft.

	Schmelzpunkt		Mischprobe
	vor dem Versuch	nach dem Versuch	
Benzophenonhydrazon	98°	98°	98°
Dimethylbenzophenonhydrazon	104—108°	104—108°	100—108°
Methylbenzophenonhydrazon	80°	80°	
Benzildihydrazon	140°	140°	
Hydrazon von Michlers Keton ²⁶⁾	148°	148°	

Benzilmonohydrazon geht sofort in eine orange Gallerte über, welche in Wasser teilweise löslich ist.

²⁵⁾ Vergl. Wolff, Ann. 394, 24.

²⁶⁾ Dieses Hydrazon wurde nach Wieland, Ann. 381, 232 dargestellt. Es wurde im Autoklaven auf 200—210° Ölbadtemperatur erhitzt. Dabei bildeten sich größere Mengen des Ketazins.

Reaktionen.

1. Graebe'scher Kohlenwasserstoff.

a) Durch Kochen von Diphenylendiazomethan mit Wasser.

2 g Diphenylendiazomethan wurden mit 50 ccm Wasser gekocht. Es schmolz und der Stickstoff entwich rasch. Nach 12 Stunden wurde die in Wasser ganz unlösliche Masse aus Äther umkristallisiert. Der Graebe'sche Kohlenwasserstoff wurde so in schönen roten Nadeln vom Smp. 185° gewonnen. Daneben entstand eine geringe Menge braunes, Äther unlösliches Pulver vom Smp. unscharf 230°, das Ketazin des Fluorenon.

b) Durch Kochen mit Alkohol.

3 g Diphenylendiazomethan wurden mit etwa 50 ccm absol. Alkohol 5 Stunden gekocht. Schon in der Wärme kristallisierte aus der Lösung der Kohlenwasserstoff in roten Nadeln vom Smp. 183° aus, beim Erkalten vermehrte sich die Ausscheidung; im ganzen wurden 1,5 g Tetraphenyläthylen erhalten. Das Aufarbeiten der Mutterlauge ergab neben Schmierem noch eine geringe Menge Ketazin.

2. Fluorenylalkohol.

5 g Diphenylendiazomethan wurden in 50 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und einem Tropfen konz. Salzsäure mehrere Tage stehen gelassen. Von wenig gebildetem Ketazin wurde dann abfiltriert. Beim Eindampfen schied sich der Alkohol in Form gelber und weißer Häutchen ab. Aus Petroläther umkristallisiert: feine weiße Nadelchen vom Smp. 153°. Denselben Schmelzpunkt fanden Schmidt und Stützel,²⁷⁾ welche den Alkohol aus dem entsprechenden Amin mit salpetriger Säure erhalten hatten.

²⁷⁾ Ann. 370, 18.

3. 9-Monochlorfluoren.

In die Lösung von 3 g Diphenylendiazomethan in etwa 50 ccm absol. Äther wurde solange trockenes HCl-Gas eingeleitet, als Stickstoff entwich. Beim Absaugen des Äthers schied sich das Fluorenylchlorid, noch durch Graebe'schen Kohlenwasserstoff gefärbt, in guter Ausbeute aus. In der Mutterlauge konnte neben Schmieren noch wenig Ketazin nachgewiesen werden. Das 9-Monochlorfluoren wurde, aus Alkohol umkristallisiert, in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° erhalten. Werner und Grob hatten es durch Einwirkung von P_5Cl_5 auf Fluorenylalkohol dargestellt und geben den Schmelzpunkt 90° an.²⁸⁾

4. 9-Dibromfluoren.

10 g Diphenylendiazomethan wurden in Schwefelkohlenstofflösung unter Kühlung mit 5 g Brom tropfenweise versetzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther von beigemengtem Tetraphenylenaethylen und Ketazin befreit. Schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 114° aus Aceton.

0,2395 g Subst.:	0,4237 g CO ₂ ,	0,0570 g H ₂ O
0,2694 g „	: 0,3126 g AgBr	
C ₁₃ H ₈ Br ₂	Ber.: C 48,16	H 2,5 Br 49,35
	Gef.: C 48,25	H 2,66 Br 49,37

5. Fluorenylanilin.

5 g Diphenylendiazomethan wurden ohne Lösungsmittel mit 5 ccm Anilin 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten blieb eine feste, rötlich gefärbte Masse, welche in Äther aufgenommen wurde. Mit Salzsäure wurde daraus ein in Wasser schwerlösliches Salz gefällt. Aus diesem konnte mit Natronlauge die freie Base gewonnen werden in Form schwachgelber Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 121° aus Aceton.

0,1182 g Subst.:	5,9 ccm N (18,5° 724 mm)
C ₁₉ H ₁₅ N	Ber.: N 5,4
	Gef.: N 5,57

²⁸⁾ B. 37, 2896.

6. Essigsäurefluorenylester.

5 g Diphenylendiazomethan wurden mit 3 g frisch destilliertem Eisessig über Nacht stehen gelassen. Von wenig Ketazin wurde abfiltriert und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff: gelbliche Kristalle vom Smp. 75°. Denselben Schmelzpunkt fand Barbier,²⁹⁾ während Schmidt und Metzger,³⁰⁾ welche zwei isomere Ester³¹⁾ aus Diphenylenglykolsäure und Essigsäureanhydrid erhalten hatten, die Schmelzpunkte zu 69—70° und 208—209° angeben.

7. Benzoessäurefluorenylester.

Während Diazomethan und Diphenyldiazomethan schon in der Kälte mit Benzoessäure lebhaft Stickstoff entwickeln, muß Diphenylendiazomethan mit der Säure erwärmt werden, um eine Reaktion zu bewirken.

Bei längerem Stehen der Diazoverbindung mit der berechneten Menge Benzoessäure in Ätherlösung, blieb sie unverändert. Erst nach Zugabe der doppelten Menge Säure und längerem Erwärmen auf 80° wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches von Benzoessäure und viel beigemengtem Graebe'schem Kohlenwasserstoff befreit und aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der noch rötlichen Kristalle lag bei 100° aus Aceton.

0,1434 g Subst.:	0,4388 g CO ₂ ,	0,0680 g H ₂ O
C ₂₀ H ₁₄ O ₂	Ber.: C 83,75	H 4,93
	Gef.: C 83,45	H 5,29

Schmidt und Stützel³²⁾ hatten aus Fluorenylalkohol und Benzoylchlorid einen Benzoessäurefluorenylester vom Schmelzpunkt 161° dargestellt. Möglicherweise liegt hier ein ähnlicher

²⁹⁾ Aus Fluorenalkohol und Essigsäureanhydrid. Ann. Chim. et phys. (5) 7, 504.

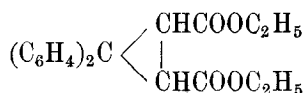
³⁰⁾ B. 39, 3395.

³¹⁾ Die Erklärung Schmidts kann kaum befriedigen. Sobald man sich die Anordnung der Atome im Raum vorstellt, statt in der Ebene, findet man, daß Cis-Trans-Isomerie ausgeschlossen ist.

³²⁾ Ann. 370, 19.

Isomeriefall vor, wie er von Schmidt und Metzger³⁹⁾ für Essigsäurefluorenylester gefunden wurde.

8. 1-Diphenylen-2-3-carbonsäureestercyklopropan.



aus Diphenylendiazomethan und fumarsaurem Äthyl.

10 g Diphenylendiazomethan wurden fein gepulvert, in etwa 50 ccm Äther suspendiert, und mit 10 g Fumarsäureaethylester versetzt. Nach kurzem Stehen in der Kälte spaltete sich unter Erwärmung lebhaft Stickstoff ab. Nach einigen Tagen wurde von Ketazin abfiltriert. Beim Stehen schieden sich 10,5 g des Cyklopropanderivates in Form fast farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 104° ab. Aus Alkohol umkristallisiert:

I	0,1090 g Subst.:	0,3009 g CO ₂ ,	0,0600 g H ₂ O
II	0,1279 g „ :	0,3507 g CO ₂ ,	0,0701 g H ₂ O
	C ₂₁ H ₂₀ O ₄	Ber.: C 74,99	H 6,00
		II Gef.: C 74,82	H 6,13

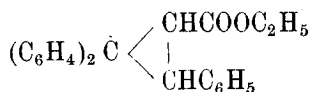
Die Säure. 10 g des Esters wurden mit 2 fach äquivalenter Menge Kaliumalkoholat in Alkohol verseift. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol abgedampft und das Salz in wenig Wasser aufgenommen. Mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure als weißes Pulver ausgefällt, welche bei 270° braun wird. Sie ließ sich aus Eisessig in Form farbloser Täfelchen kristallisiert erhalten.

0,1868 g Subst.:	0,4942 g CO ₂ ,	0,0740 g H ₂ O
C ₁₇ H ₁₂ O ₄	Ber.: C 72,8	H 4,3
	Gef.: C 72,1	H 4,43

Die Säure verändert Kaliumpermanganat in Gegenwart von Soda auch bei tagelangem Stehen nicht. Nach Wochen erst schied sich Braunstein aus.

³⁹⁾ B. 39, 3895.

9. 1-Diphenylen-2-phenyl-3-carbonsäureestercyklopropan.



aus Diphenylendiazomethan und zimmtsäurem Aethyl.

5 g Diphenylendiazomethan wurden in Äthersuspension mit äquivalenter Menge Zimmtester stehen gelassen. Es findet sehr langsam Stickstoffabspaltung statt.³⁴⁾ Nach etwa 3 Wochen hatten sich Kristalldrüsen ausgeschieden, welche, aus Alkohol umkristallisiert, bei 116° schmolzen. Farblose Blättchen.

I	0,1034 g Subst.:	0,3200 g CO ₂ ,	0,0550 g H ₂ O
II	0,1289 g „	: 0,4009 g CO ₂ .	0,0716 g H ₂ O
	C ₂₄ H ₂₀ O ₂	Ber.:	C 84,7 H 5,9
		I Gef.:	C 84,37 H 5,94

Die Säure. Der noch stark mit Graebe'schem Kohlenwasserstoff verunreinigte Ester wurde mit doppelmolekularer Menge alkoholischem Kali erst in der Kälte, dann einige Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach Abdampfen des Alkohols wurde das Salz in viel Wasser aufgenommen. Es schied sich daraus beim Erwärmen als Gallerte aus, welche bei starker Verdünnung durchs Filter ging, während der Graebe'sche Kohlenwasserstoff darauf zurückblieb. Aus dem Filtrat wurde die Säure mit Salzsäure gefällt. Aus Benzol: hellorange Kriställchen, Smp. 211°.

	0,1358 g Subst.:	0,4205 g CO ₂ ,	0,0643 g H ₂ O
	C ₂₂ H ₁₆ O ₂	Ber.:	C 84,6 H 5,1
		Gef.:	C 84,57 H 5,3

10. Diphenylendiazomethan mit Diphenylketen.

10 g Diphenylendiazomethan in Benzol wurden in Kohlendioxydatmosphäre mit etwa 10 g Diphenylketen versetzt. Nach 12stündigem Stehen und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Benzol abgesaugt und die zurückbleibende, dunkle Schmiere mit Äther überschichtet. Nach einigen Tagen war das

³⁴⁾ Daß Zimmtester langsamer reagiert als Fumarester, wurde auch in andern Fällen beobachtet.

Produkt kristallinisch geworden. Aus Essigester gelbe Täfelchen vom Smp. 162° unter Zersetzung.

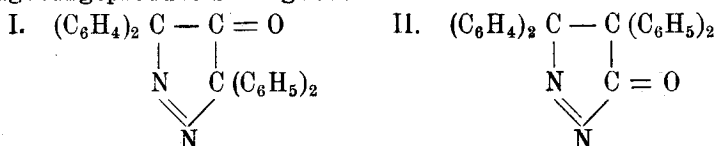
0,1105 g Subst.: 0,3389 g CO₂, 0,0480 g H₂O

0,1461 g „ : 9,5 ccm N₂ (20° 725 mm)

C₂₇H₁₈ON₂ Ber.: C 83,9 H 4,7 N 7,23

Gef.: C 83,64 H 4,86 N 7,23

Bei dieser Zusammensetzung sind zwei Konstitutionen des Anlagerungsproduktes möglich:



II. müßte voraussichtlich beim Erwärmen leicht Stickstoff und Kohlenoxyd abspalten, unter Bildung von α, α -Diphenyl- β - β -Diphenyläthylen.

Beim Erhitzen auf 260° konnte indessen aus einer kleinen Probe zwar 80—90% des Stickstoffs, aber keine Spur Kohlenoxyd abgespalten werden. Der Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

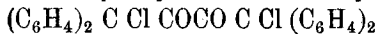
11. Diphenylenchloressigsäurechlorid.

Aus Diphenylendiazomethan und Phosgen.

3 g Diphenylendiazomethan in 10 ccm Petroläther wurden mit 2 g flüssigem Phosgen im Bombenrohr eingeschmolzen. Nach 3 Tagen wurde die gebildete gelbbraune Kruste aus absolutem Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 112°, der auch von Staudinger³⁵⁾ so angegeben wird.

Ausbeute an Rohprodukt 3,5 g.

12. Dibiphenylendichlordiacetyl.



aus Diphenylendiazomethan und Oxalylchlorid.³⁶⁾

Unter Eiskühlung wurden 7,5 g Diphenylendiazomethan (2 Mol.) in Benzol mit 2 g Oxalylchlorid (1 Mol.) tropfenweise

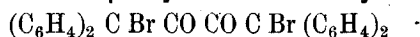
³⁵⁾ B. 39, 3062.

³⁶⁾ Diphenylenchlorbrenztraubensäurechlorid wurde hier nicht erhalten, auch bei andern Gewichtsverhältnissen, während das entsprechende Derivat aus Diphenyldiazomethan und Oxalylchlorid nachgewiesen werden konnte. Pfenninger, Diss. 1915.

versetzt. Lebhaftes Stickstoffentwicklung. Beim Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallisiert aus. Aus Benzol farblose Prismen vom Smp. 191°.

I	0,1438 g Subst.:	0,3891 g CO ₂ ,	0,0492 g H ₂ O
I	0,1582 g	„ :	0,0974 g AgCl
II	0,1861 g	„ :	0,5022 g CO ₂ , 0,0642 g H ₂ O
II	0,1304 g	„ :	0,0788 g AgCl
	C ₂₈ H ₁₆ O ₂ Cl ₂	Ber.:	C 73,86 H 3,54 Cl 15,6
		I Gef.:	C 73,77 H 3,82 Cl 15,24

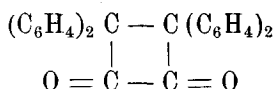
13. Dibiphenyldibromdiacetyl.



Zu 3,5 g (2 Mol.) Diphenyldiazomethan in Benzollösung wurden unter Kühlung 2 g (1 Mol.) Oxalylbromid getropft. Heftige Gasentwicklung. Beim Stehen scheidet sich ein Kristallbrei aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol: gelbe Blättchen vom Smp. 203°.

	0,2572 g Subst.:	0,1767 g AgBr
	C ₂₈ H ₁₆ O ₂ Br ₂	Ber.:
		Gef.:

Weder beim kurzen Kochen mit Zink in Benzol, noch mit molekularem Silber in Alkohol fand Reaktion statt. Bei längerem Kochen des Bromderivates mit Zinkspähnen konnten mit Silbernitrat im wässrigen Auszug zwar Bromjone nachgewiesen werden, aber das Reaktionsprodukt, welches bei 176° unter Zersetzung schmolz, enthielt immer noch Brom. Die Bildung eines Vieringes



hatte nicht stattgefunden.

14. 9-Dichlorfluoren

aus Diphenyldiazomethan und Sulfurylchlorid.

Unter Kühlung wurde zur absolut ätherischen Lösung (100 ccm) von 6 g Diphenyldiazomethan die Lösung der 2fach äquivalenten Menge Sulfurylchlorid in 50 ccm absol. Äther ge-

tropft. Stickstoff entweicht und eine flockige Masse scheidet sich aus. Nach Absaugen des Äthers und Umkristallisieren aus Alkohol: weiße Nadeln vom Smp. 100—102°. ³⁷⁾ Daneben entsteht Ketazin.

15. Diphenylendiazomethan und Nitrosylchlorid.

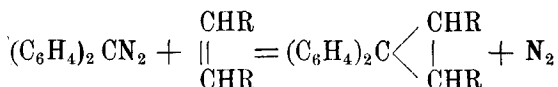
Zirka 2 g Nitrosylchlorid wurden in 5 ccm Äther gelöst und vorsichtig zu 2 g Diphenylendiazomethan in 10 ccm Benzol getropft. Heftige Gasentwicklung. Nach Absaugen des Lösungsmittels gelbe Masse. Aus Petroläther gelbe Nadeln vom Smp. 119°, unter NO-Abgabe. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad bleiben gelbe Nadeln, welche nicht mehr NO abgeben und bei 85° schmelzen. Sie sind noch chlorhaltig. Die Versuche mit Nitrosylchlorid sind noch nicht abgeschlossen.

³⁷⁾ 9-Dichlorfluoren wurde von Schmidt und Wagner aus Phosphorpentachlorid und Fluorenon dargestellt. Diese Forscher geben den Smp. 102,5° an. C. 1910, II, 316.

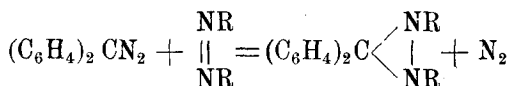
Versuche zur Herstellung isomerer Diazoverbindungen bzw. Hydrazone.

I. Theoretischer Teil.

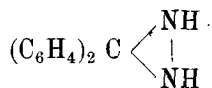
Mit Aethylenbindungen bildet Diphenylendiazomethan — wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde — unter Stickstoffabspaltung Kohlenstoffdreiringe. Es stand zu erwarten, daß analog mit Stickstoffdoppelbindungen, wie sie in Azoverbindungen vorkommen, 3-Ringe mit einem Kohlenstoffatom und zwei Stickstoffatomen entstehen würden, wie:



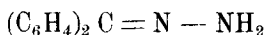
so



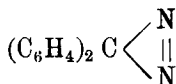
Durch passende Wahl der an Stickstoff gebundenen Radikale sollte es dann möglich sein, dieselben durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu einem Hydrazikörper



zu gelangen, welcher mit dem Fluorenonhydrazon, dessen Konstitution

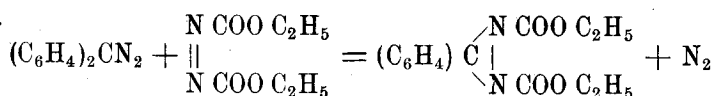


nachgewiesen wurde, isomer wäre und sich zu einer Diazoverbindung

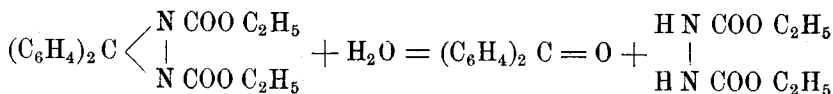


oxydieren ließe, falls das bekannte Diphenylendiazomethan offenkettig zu formulieren ist.

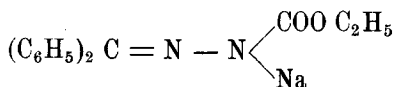
Als Azokörper wurde Azodicarbonester gewählt. Nachdem die Untersuchungen damit schon im Gange waren, wurden wir mit der Arbeit von E. Müller¹⁾ bekannt. Dieser Forscher hatte, von etwas anderen Gesichtspunkten ausgehend, Diazoessigester mit Azodicarbonester reagieren lassen. Wir setzten unsere Arbeiten fort, da wir neue, andersartige Beobachtungen gemacht hatten. Diphenylendiazomethan reagiert wie Diazoessigester mit Azodicarbonester unter Stickstoffabspaltung. Es bildet sich dabei ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 139°, welcher der erwartete Hydrazifluorendicarbonester ist.



Derselbe konnte mit verdünnter Säure leicht gespalten werden. Es entstanden Fluorenon und Hydrazindicarbonester, wodurch die Konstitution bewiesen ist.

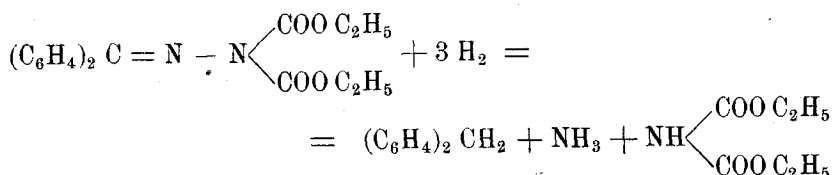


Der Versuch, durch vorsichtiges Verseifen zum Hydrazifluoren zu gelangen, führte nicht zum Ziel. Läßt man in der Kälte Natriumalkoholat auf den Ester wirken, dann tritt eine gelbe Farbe auf, es scheidet sich nach einigem Stehen Soda ab und nach Absaugen des Lösungsmittels bleibt eine Schmiere, welche in der Hauptsache aus einem Salz der Formel



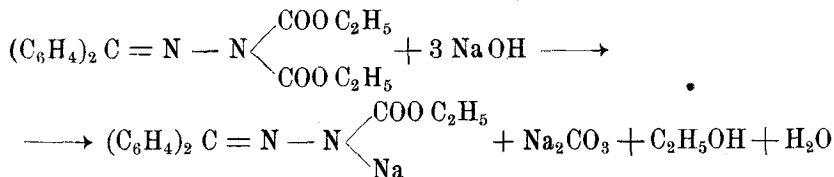
¹⁾ B. 47, 3001.

Definitiv bewiesen wird die Konstitution des Fluorenonhydrazon-
dicarbonesters durch die Reduktion. Fluorenonhydrazon läßt
sich mit Aluminiumamalgam zu Ammoniak und Fluoren redu-
zieren. Hier sollte bei der Reduktion daneben noch Iminodicarbon-
ester entstehen.



Er ließ sich bei Ausführung der Reduktion leicht identi-
fizieren. Dagegen entstand nicht Fluoren, sondern eine Aluminium-
doppelverbindung, die sich als gegen Säuren und Alkalien sehr
beständig erwies, und auf deren weitere Untersuchung daher
verzichtet wurde.

Es fragte sich nun, ob wenigstens aus dem Fluorenonhydrazon-
dicarbonester das einfache Hydrazon sich gewinnen ließ, dessen
Konstitution dadurch bewiesen wäre.⁴⁾ Beim Stehen des Esters
mit Natriumaethylat scheidet sich Soda aus, und aus der Lösung
kristallisiert das gleiche Salz aus, welches wir bei der Verseifung
des Hydrazifluorendicarbonesters angetroffen hatten. Dort be-
ruht also die Bildung des Salzes auf Verseifung und Umlagerung.⁵⁾



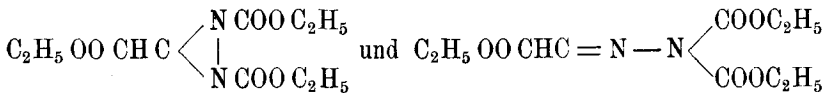
Mit verdünnter Säure entsteht daraus Fluorenonhydrazon-
monocarbonester. Läßt man auf diesen wieder Alkali einwirken,
so bildet sich sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme das
Natriumsalz zurück. Bei Einwirkung von Natron unter Luft-
ausschluß ging ein kleiner Teil allerdings in Hydrazon über,

⁴⁾ Bei der Kondensation mit Benzaldehyd, welche bisher als Beweis an-
erkannt wurde, ist immer noch Ringaufspaltung denkbar.

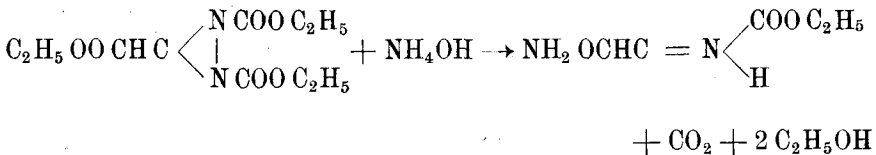
⁵⁾ Umlagerung allein unter dem Einfluß von Alkali wurde nie beobachtet.

welches zur Hauptsache aber in Fluoren weiter verwandelt wurde, dessen Entstehung unter den hier gegebenen Bedingungen in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde.

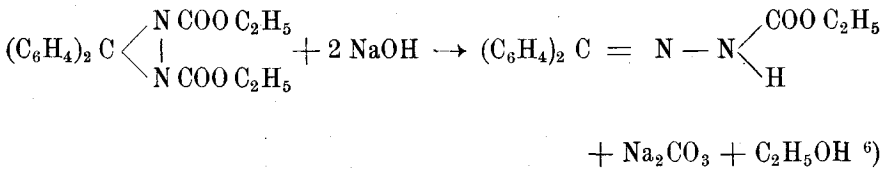
Eine Umlagerung des Hydrazikörpers, wie sie hier bei verhältnismäßig tiefer Temperatur verläuft, hatte Müller am Hydrazimethantricarbonester nicht beobachtet; konnte er ihn doch bei 190° destillieren. Eine solche scheint dagegen stattgefunden zu haben, als er Diazoessigester und Azodicarbonester unverdünnt reagieren ließ. Er fand dabei ein gelbes Öl, das mit Ammoniak in Glyoxylsäureamidhydrazonmonocarbonester übergeht. Nach unserer Ansicht liegt hier ein Gemisch vor, in welchem sich neben verunreinigendem Hydrazindicarbonester die beiden Isomeren



befinden. Darauf deuten die Farbe und die Analysenresultate. Unter dem Einfluß von Ammoniak werden beide unter Kohlensäureabspaltung verseift und der Hydrazikörper zugleich umgelagert:

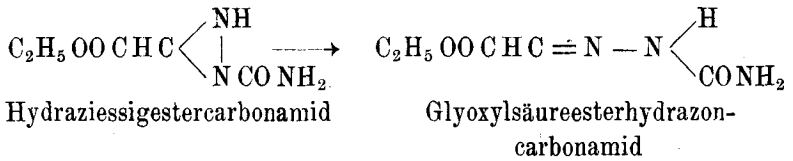


wie



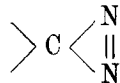
Beim Hydraziessigestercarbonamid hat Müller die Umlagerung in die offenkettige Form denn auch nachgewiesen.

6) Der freie Ester entsteht hier bei der Verseifung neben dem Natriumsalz in kleinen Mengen.

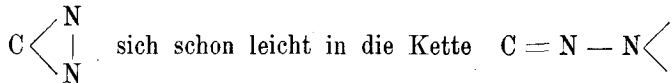


Sie findet hier beim Kochen mit Wasser statt. Eine analoge Umlagerung des Diphenylderivates konnte nicht beobachtet werden, da Diphenylendiazomethan und Azodicarbonamid nicht miteinander reagieren.

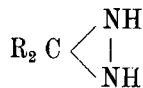
Wir haben im einleitenden Teil der vorliegenden Arbeit gesehen, daß alle Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen sich am besten mit der Thiele'schen Formulierung erklären lassen. Die hier beobachtete Umwandlung von Hydrazikörpern in Hydrazone läßt es möglich erscheinen, daß dennoch die Curtius'sche Formel beibehalten werden kann. Es ist anzunehmen, daß der Ring



sich sehr leicht aufspaltet, sobald Wasserstoff oder Radikale an Stickstoff treten. Bedenkt man, daß Cyklopropan dicarbonester beständiger sind als Cyklopropane⁷⁾ und ferner, daß der mit zwei Carbaethoxylgruppen substituierte Dreiring

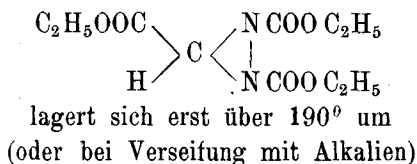
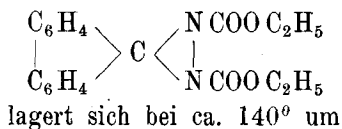
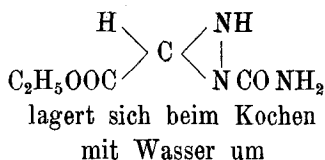
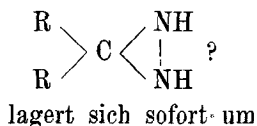


umlagert, während der Hydrazimethan tricarbonester viel beständiger ist, dann wird wahrscheinlich, daß einfache Hydrazikörper

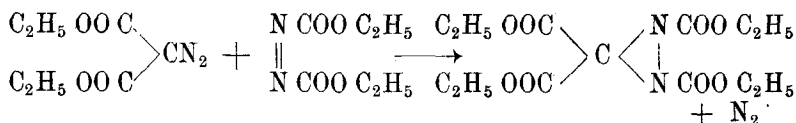


erst recht keinen Bestand haben und hauptsächlich aus diesem Grunde bisher nie mit Sicherheit gefunden wurden. Folgende Zusammenstellung möge das noch veranschaulichen.

⁷⁾ Buchner, Ann. 284, 197 u. ff.



Am beständigsten müßte der 3-Ring durch Einführung einer vierten Estergruppe werden. Diazomalonester und Azodicarbonester konnten indessen weder in der Kälte noch bei 100° unter Stickstoffabspaltung zur Reaktion gebracht werden. Es müßte dabei Hydrazimethantetracarbonester entstehen:



II. Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Azodicarbonester.

Bei Versuchen, Azodicarbonester nach den Angaben von Curtius⁸⁾ darzustellen, zeigte es sich, daß dabei bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, um zu guten Ausbeuten zu gelangen. Vor allem muß der Hydrazindicarbonester von dem beigemengten Chlorhydrat des Hydrazins durch Waschen mit Wasser sorgfältig befreit werden, da die Oxydation sonst zu heftig verläuft. Nach langem Ausprobieren wurde auf folgende Weise gearbeitet:

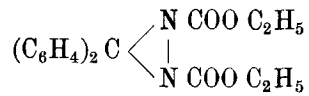
Je 16 g reinen Hydrazindicarbonesters wurden in 54 ccm konz. HNO₃ gelöst und 6 ccm rauchende HNO₃ zugegeben. Nach etwa 1/4 Stunde hat sich die Lösung gebräunt und an der Oberfläche hat sich ein braunes Öl angesammelt, welches in fein

⁸⁾ B. 27, 774.

verteilter Form die ganze Flüssigkeit trübt. Nun wird in einen 1 L. Scheidetrichter gegossen, worin sich viel Eiswasser und darüber geschichtet Äther befindet. Die vereinigten Ätherauszüge verschiedener Portionen werden sodann mit Wasser, dann zweimal mit Sodalösung und abermals mit Wasser gut ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation geht der Ester als eigentümlich riechendes, braungelbes Öl vom Siedepunkt 100—101° und 10—12 mm über. 84 g Hydrazindicarbonester ergaben so 65 g Azodicarbonester.

Der Azodicarbonester explodiert sehr heftig, wenn er überhitzt wird. $\frac{1}{10}$ g zertrümmert dabei ein Reagensglas unter heftigem Knall vollständig. Merkwürdigerweise erwähnt Curtius diese Eigenschaft nicht.

2. Hydrazifluorendicarbonester.



16 g Azodicarbonester in absolut ätherischer Lösung wurden mit der Lösung von 20 g Diphenylendiazomethan in möglichst wenig Benzol tropfenweise versetzt. Stickstoffentwicklung. Über Nacht schied sich ein gelblicher Kristallbrei aus. Dieser wurde aus Benzol und Äther umkristallisiert. Farblose Prismen. Smp. 139,5°. Rohprodukt 29,5 g.

Bei Versuchen mit verunreinigtem Diphenylendiazomethan schied sich auf den weißen Kristallen des Esters Ketazin in Form dunkelblauroter Nadeln vom Smp. 257° ab. Es konnte dieses nur durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff entfernt werden, worin es relativ leicht löslich ist.

0,3083 g Subst.; 22,9 ccm N (22° 723,5 mm)
 0,1680 g „ : 0,4162 g CO₂ 0,0817 g H₂O
 C₁₉H₁₈N₂O₄ Ber.: C 67,45 H 5,3 N 8,28
 Gef.: C 67,56 H 5,43 N 8,16

0,1737 g Subst. in 16,18 g Benzol: 0,185° Gefrierpunkts-
 erniedrigung.

C₁₉H₁₈N₂O₄ Ber.: Mol.-Gew. 338. Gef. 296.

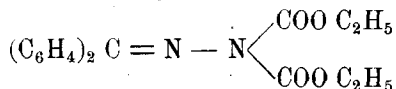
Aufspalten mit Säure.

$\frac{1}{4}$ g Hydrazifluorendicarbonester wurde mit $\frac{1}{4}$ ccm konz. Salzsäure im Reagensglas kurz gekocht, dann mit Wasser verdünnt und weiter erhitzt. Die Substanz schmilzt und wird intensiv gelb. Beim Erkalten schied sich als kompakte Masse Fluorenon aus, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 81° schmilzt. Aus der wässrigen Lösung fallen weiße Nadeln vom Smp. 133° aus. Die Mischprobe mit Hydrazindicarbonester schmilzt ebenfalls bei 133° .

Verseifen mit Natriumaethylat.

4 g Hydrazifluorendicarbonester in 100 ccm Äther wurden mit 0,5 g Natrium in 100 ccm Alkohol stehen gelassen. Es tritt sofort eine gelbe Färbung auf, welche sich mit der Zeit etwas vertieft.⁹⁾ Nach 9 Stunden wurden die Lösungsmittel abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Dabei bleibt ein Satz aus Soda und Fluorenonazin unlöslich. 1,2 g des gelben Natriumsalzes werden rein gewonnen. Die Mutterlaugen ergeben beim Eindunsten Schmierer, aus welchen durch Aufarbeiten nach einigem Stehen eine kleine Menge des Fluorenonhydrazomonocarbonesters gewonnen werden kann. Das Natriumsalz wird mit verdünnter Essigsäure fein verrieben und auf dem Wasserbad erwärmt. Die gelbe Farbe verschwindet. Nach dem Abfiltrieren wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt der grünlich-weißen, atlasglänzenden Nadeln 128° ; des Fluorenonhydrazomonocarbonesters: $(C_6H_4)_2C=N-NHCOOC_2H_5$ 128° , der Mischprobe 128° .

3. Fluorenonhydrazondicarbonester.



6 g frischer, aus Benzol und Äther umkristallisierter Hydrazifluorendicarbonester wurden nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator in einem mit Chlorcalcium verschlossenen Rundkölb-

⁹⁾ Bei kurzem Erwärmen des Esters mit verd. Natronlauge tritt ebenfalls eine gelbe Farbe auf. Beim Erkalten scheidet sich aber der Ester größtenteils unverändert wieder aus.

chen im Ölbad zum Schmelzen gebracht und dann noch 3 Minuten auf 150°—180° erwärmt. Nach dem Erkalten gelbe, strahlige Kristallmasse. Smp. 117°. Nach Waschen mit Äther (worin sich 1 g löste, das beim Abdunsten wieder ausfiel) blieben 4,8 g des reinen Esters. Nach Umkristallisieren aus absol. Äther Smp. 117°.

0,2724 g Subst.: 20,3 ccm N (22° 720 mm)
 0,1775 g „ : 0,4397 g CO₂, 0,0841 g H₂O
 C₁₉H₁₈N₂O₄ Ber.: C 67,45 H 5,3 N 8,28
 Gef.: C 67,56 H 5,29 N 8,16

0,1504 g Subst. in 13,68 g Benzol: 0,182° Gefrierpunktserniedrigung.

C₁₉H₁₈N₂O₄ Ber.: Mol.-Gew.: 338. Gef. 308.

Aufspaltung mit verdünnter Salzsäure.

4 g Fluorenonhydrazondicarbonester wurden mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure einige Minuten gekocht, bis sich Fluorenon als gelbes Öl am Boden des Gefäßes ausschied (abgekühlt und umkristallisiert: Smp. 81—83°, theoret. Menge). Die nach dem Erkalten abgegossene Lösung gab aber weder mit Pikrinsäure noch mit Benzoylchlorid und Natronlauge, noch mit Benzaldehyd und Natriumacetat einen Niederschlag. Sie wurde daher unter mäßigem Erwärmen im Vakuum eingedampft. Es blieben wasserklare Kristalle vom unscharfen Schmelzpunkt 85°, welche in Alkohol und in Wasser äußerst leicht löslich waren, wie das von Thiele¹⁰⁾ beschriebene Chlorhydrat des Hydrazinoameisensäureesters, dessen Schmelzpunkt allerdings bei 129° liegt.¹¹⁾ Dennoch ist vielleicht hier schon Verseifung und Kohlensäureabspaltung eingetreten. Das geht daraus hervor, daß jetzt mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt entsteht vom Smp. 135°. Aus Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Smp. 139°. Thiele gibt den Schmelzpunkt 135—136° an.

0,0906 g Subst.: 12,0 ccm N (15,8° 720,9 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₂ Ber.: N 14,59
 Gef.: N 14,83

¹⁰⁾ Ann. 288, 294.

¹¹⁾ Stollé, J. pr. (2) 70, 276.

Iminodicarbonester.

3,5 g Fluorenonhydrazondicarbonester in 100 ccm Äther wurden mit 1 g amalgamiertem Aluminiumgries unter tropfenweiser Zugabe von Wasser bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anfangs fand lebhaft Gasentwicklung statt. Ammoniak konnte am Geruch und an der Bläuung von Lakmus erkannt werden. Nach 24 Stunden wurde der Kolbeninhalt in ein Soxlethfilter gebracht und 2 Tage mit Äther extrahiert. Nach Abdunsten desselben wurde aus dem Rückstand mit kaltem Wasser der Iminodicarbonester ausgezogen, der durch Eindampfen der Lösung isoliert wurde, 0,7 g. Nach dem Umkristallisieren aus Äther und Petroläther farblose Nadelchen vom Smp. 50°.

Mischprobe mit synthetischem Iminodicarbonester,¹²⁾ Smp. 50°.

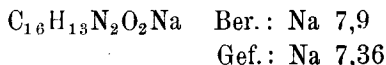
Das wasserunlösliche Reduktionsprodukt wurde mit Natronlauge erwärmt und dann mit viel Äther ausgezogen. Aus diesem Auszug wurde eine Verbindung gewonnen, welche sich aus viel Alkohol umkristallisieren ließ. Beim Erhitzen tritt Zusammenintern ein und beim Glühen bleibt eine Asche. Zur Spaltung der vermutlich entstandenen Aluminiumdoppelverbindung wurde mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgekocht. Der Rückstand erwies sich jedoch immer noch als aschenhaltig und wurde nicht weiter untersucht.

Verseifung von Fluorenonhydrazondicarbonester mit Natriumaethylat.

7 g Fluorenonhydrazondicarbonester werden mit 1 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheiden sich dabei etwa 0,8 g Soda aus. Beim Eindunsten fallen etwa 5 g eines gelblichen Niederschlages aus, der sich aus Alkohol umkristallisieren läßt. Gelbe Nadelchen, die bei 100° rot werden, aber nicht schmelzen. Sie sind sehr hygroskopisch und werden daher im Vakuum sorgfältig getrocknet und sofort im Platintiegel mit konz. H₂SO₄ verascht.

0,1726 g Subst.: 0,0391 g Na₂SO₄.

¹²⁾ Kraft, B. 23, 2786.



Das Salz wird mit 30 ccm $\frac{2}{1}$ n Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt Entfärbung ein. Der entstandene Fluorenonhydrazonmonocarbonester vom Smp. 128° ist identisch mit dem Produkt, welches sich aus dem Filtrat vom Natriumsalz durch Eindampfen des Alkohols noch hatte gewinnen lassen. Mischprobe 128°. Im Ganzen 5,4 g. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol: atlasglänzende, grünlich-weiße Nadeln vom Smp. 128°.

I	0,2101 g Subst.:	20,1 ccm N (18,5° 724,7 mm)
II	0,1453 g	„ : 13,7 ccm N (14,5° 729,9 mm)
	0,1298 g	„ : 0,3432 g CO ₂ , 0,0613 g H ₂ O
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber.: C 72,2 H 5,26 N 10,54
		Gef.: C 72,11 H 5,28 N 10,67

Um diesen Fluorenonhydrazonmonocarbonester zu charakterisieren, wurden 0,3 g davon mit 8 ccm $\frac{n}{2}$ HCl durch kurzes Sieden aufgespalten. Nach Abfiltrieren vom Fluorenon wurde mit Benzaldehyd und Natriumacetat 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es fielen die farblosen Nadelchen des Benzalhydrazonmonocarbonesters vom Smp. 139° aus. Die Mischprobe mit dem aus Fluorenonhydrazondicarbonester gewonnenen Produkt schmilzt bei 137—138°.

Verseifung des Fluorenonhydrazonmonocarbonesters.

Da das Fluorenonhydrazon in alkalischer Lösung an der Luft oxydiert wird, mußte unter Luftausschluß gearbeitet werden. 1,2 g Fluorenonhydrazonmonocarbonester wurden im evakuierten Bombenrohr mit 0,5 g (2 Mol.) Natrium in 15 ccm Alkohol 24 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde sofort mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Unlöslich blieb das Natriumsalz, welches durch kalte Säure nicht zerlegt wird. Aus dem Ätherauszug wurden 0,4 g eines Produktes gewonnen, das sich in Petroläther leicht löst und zwischen 100 und 108°

schmilzt. Wohl verunreinigtes Fluoren, dessen Bildung aus Hydrazon ja schon früher angetroffen wurde.

Diphenylendiazomethan und Azodicarbonamid.

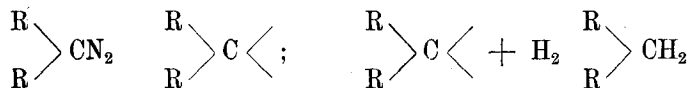
Kleine Mengen Azodicarbonamid und Diphenylendiazomethan in Benzol wurden sowohl auf dem Wasserbad erwärmt, als auch wochenlang bei 30° stehen gelassen. Das Azodicarbonamid konnte darnach quantitativ und ganz unverändert zurückgenommen werden.

Reduktion aliphatischer Diazoverbindungen.

I. Theoretischer Teil.

Reduktionen aliphatischer Diazoverbindungen waren bisher nur in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen worden.¹³⁾ Als man auf die leichte Umwandlung von Hydraziverbindungen in Hydrazone aufmerksam geworden war, schien es wünschenswert, um eine solche womöglich zu vermeiden, in neutraler Lösung zu reduzieren. Hierzu eignet sich vorzüglich die Paal'sche Methode, welche in der Einwirkung von Wasserstoffgas in Gegenwart von kolloidalem Palladium besteht.

Aus Diphenyldiazomethan entsteht dabei Diphenylmethan,¹⁴⁾ aus Diphenylendiazomethan Fluoren. Die Erklärung dieser Reduktionen wird erschwert dadurch, daß sich weder eine Ammoniakbildung noch quantitative Stickstoffabspaltung nachweisen ließ. Es wäre denkbar, daß unter dem Einfluß von Wasser und Palladium Stickstoff abgespalten wird und an das gebildete Methylen Wasserstoff sich anlagert:



Der Erklärung, daß etwa primär sich ein Hydrazone bildet, stellen sich Schwierigkeiten entgegen. Fluorenonhydrazone geht bei Reduktion nach Paal sowohl, wie mit Aluminiumamalgam unter Ammoniakbildung in Fluoren über. Diphenylendiazomethan ent-

¹³⁾ Vergl. Curtius, B. 17, 956; 27, 775. Darapsky, B. 45, 1654; Wolff, Ann. 394, 24 u. ff.

¹⁴⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. Staudinger.

beschriebene Hydrazon des Mesoxalesters vom Smp. 78°. Ob in diesem Körper wirklich das Hydrazon und nicht der Hydrazimalonester vorliegt, ist allerdings immer noch nicht sicher entschieden. Er bildet, wie schon S. Müller¹⁸⁾ beobachtete, kein Benzalazin. Bei längerem Erwärmen mit Benzaldehyd auf 100° entsteht vielmehr Benzaldazin. Für die Hydrazonformel spricht dagegen, daß man ihn bei 164° unverändert destillieren kann.

Da bei diesen Reduktionen bisher keine Hydrazimethanderivate festgestellt werden konnten, haben auch sie die Formelfrage nicht entschieden; denn nur die Auffindung einer solchen Verbindung als Reduktionsprodukt würde die Curtius'sche Formel beweisen können.

II. Experimenteller Teil.

1. Reduktion von Diphenylendiazomethan.

1. Mit Aluminium amalgam. 0,5 g Diphenylendiazomethan in 40 ccm Äther wurde im Aluminiumamalgam und einigen Tropfen Wasser stehen gelassen. Es entwickelte sich Ammoniak, am Geruch und Lakmusreaktion deutlich zu erkennen. Nach 1 Stunde ist die Lösung vollständig entfärbt. Das Reaktionsprodukt, ein Gemisch, wurde nicht weiter untersucht.

2. Nach Paal. 6 g frisch dargestelltes Diphenylendiazomethan wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und mit 200 ccm Wasser und 10 ccm Lösung von kolloidalem Palladium unter Wasserstoffdruck 6 Tage geschüttelt. Es wurde die Reduktion einmal unterbrochen, um frischen Wasserstoff einzufüllen. Der Stand des Gasometers zeigte eine Wasserstoffaufnahme an, jedoch ist eine Undichtigkeit im Apparat nicht ausgeschlossen. Beim Abdestillieren des Alkohols konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden, ebensowenig zeigte die zurückbleibende Flüssigkeit alkalische Reaktion. Aus ihr schieden sich 2,5 g eines gelben Produktes aus, welches ganz stickstofffrei ist. Aus Methylalkohol: gelbe Nadeln,¹⁹⁾ vom Smp. 113—115°. Mischprobe mit Fluoren:

¹⁸⁾ Diss. München 1912.

¹⁹⁾ Die Färbung rührt von Spuren Graebe'schen Kohlenwasserstoffs her.

Smp. 113—115°. Aus dem ätherischen Auszug aus der Flüssigkeit wurden weitere 2,5 g Fluoren gewonnen.

2. Reduktion von Fluorenonhydrazon.

4 g Fluorenonhydrazon wurden in 200 ccm Äther mit amalgamiertem Aluminiumgries unter tropfenweiser Zugabe von Wasser bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit war Ammoniak am Geruch und mit Lakmus zu erkennen. Nach 3 Tagen wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Nach Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Abdunsten des Äthers: 2 g Fluoren. Aus Petroläther farblose Blättchen vom Smp. 112°. Der Salzsäureauszug ergibt beim Versetzen mit Lauge eine Trübung, welche sich in Äther aufnehmen läßt, aber merkwürdigerweise ebenfalls von Fluoren herzurühren scheint. Stickstoff konnte darin nur eben spurweise nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 108 und 112°. 1 g. Der Aluminiumrückstand wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der unlösliche Teil mit Ligroin ausgekocht. Hieraus abermals 0,5 g Fluoren vom Smp. 112°. Mischprobe: 112°.

3. Reduktion von Diazomalonester.

Nach der Vorschrift²⁰⁾ wurde Diazomalonester hergestellt. Aus 20 g Diazoessigester konnten 14 g Diazomalonester vom Siedepunkt 106—108° bei 10—11 mm gewonnen werden.²¹⁾

5 g Diazomalonester wurden mit 50 ccm Alkohol, 50 ccm Wasser und 5 ccm kolloidaler Palladiumlösung unter Wasserstoffdruck geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde frisches Palladium zugegeben. Nach weiterem 24stündigem Schütteln wurde der Alkohol abgesaugt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdunsten desselben wurde im Vakuum destilliert. Es blieben im Kolben farblose Kristalle vom Smp. 75—80°. Aus Benzol und Petroläther Smp. 80°. Mischprobe mit Mesoxalesterhydrazon Smp. 80°.

²⁰⁾ Diss. Becker, Zürich 1915 und Neeresheimer, Diss. München 1908.

²¹⁾ Es zeigte sich nachträglich, daß dieser Ester noch geringe Mengen von Halogen enthält.

Mesoxalesterhydrazon.

Nach Angaben von Becker²¹⁾ wurde er aus 2 g Mesoxalester und Hydrazinsulfat dargestellt, 1,6 g. Aus Benzol und Petroläther Smp. 78°.

1. Mesoxalesterhydrazon wurde mit Benzaldehyd in Alkohol einen Tag am Rückflußkühler gekocht. Es scheiden sich hellgelbe Kristallnadeln aus. Aus Alkohol Smp. 93°. Mischprobe mit Benzaldazin: 93°. S. Müller²²⁾ gibt an, daß Benzaldehyd und Mesoxalesterhydrazon überhaupt nicht reagieren.

2. Mesoxalesterhydrazon wurde im Vakuum bei 164° und 11 mm destilliert. Das Destillat schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 78°. Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial Smp. 78°. Daraus folgt, daß Mesoxalesterhydrazon gegen Hitze beständig ist.

3. Im Reagensglas wurde das Hydrazon mit verdünnter Natronlauge längere Zeit gekocht. Anfänglich trat eine gelbe Färbung auf, die dann wieder verschwand. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in Form weißer Nadeln vom Smp. 74—76° wieder aus.

²²⁾ Diss. München 1912.

Vergleich der Stickstoffabspaltung bei verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen.

I. Theoretischer Teil.

Vergleicht man eine größere Zahl aliphatischer Diazoverbindungen, Diazoanhydride inbegriffen, in ihren Reaktionen, so fällt auf, daß sie sich in ihrer Tendenz, namentlich unter dem Einfluß von Säuren Stickstoff abzuspalten einerseits und in ihrer Farbe andererseits sehr stark unterscheiden. Es lag nahe, sich zu fragen, ob ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht und ob Substituenten beide in bestimmter regelmäßiger Weise beeinflussen. Die Geschwindigkeit, womit Stickstoff abgespalten wird, läßt sich sehr leicht messen und ermöglicht daher, durch Vergleich zu einer Übersicht über die Körperklasse zu gelangen. Bei einer Reihe von Diazomethan-derivaten wurde sie nun messend verfolgt und zwar einerseits unter dem Einfluß von Säuren, andererseits in der Wärme. Vorstehende Resultate haben indessen nicht die Bedeutung von genauen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, welche etwa denjenigen Bredigs¹⁾ an die Seite zu stellen wären. Sie genügen nur zur vorläufigen Orientierung.

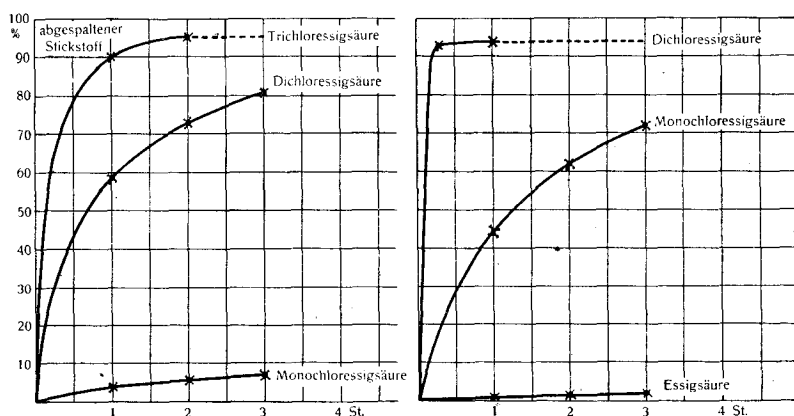
Stickstoffabspaltung mit Säuren. Bredig¹⁾ stellte fest, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Diazoessigesters proportional ist der Konzentration der kata-

¹⁾ Vergl. Bredig, Zeitschrift f. Elektrochemie 1905, S. 525.

lytisch wirkenden Wasserstoffionen. Es zeigte sich bei unsern Versuchen, daß auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Cumol und Brombenzol, eine Abhängigkeit besteht zwischen der Säurestärke und der Geschwindigkeit, womit Stickstoff aus der Diazoverbindung abgespalten wird.²⁾ Nachfolgende Kurven, die aber keinen Anspruch auf unbedingte Genauigkeit haben, machen das deutlich:

Stickstoffabspaltung in Cumollösung.

K für Essigsäure = 0,0018, für Dichloressigsäure = 5,14
 für Chloressigsäure = 0,155, für Trichloressigsäure = 121,0
 Diazoessigester Phenylbenzoyldiazomethan

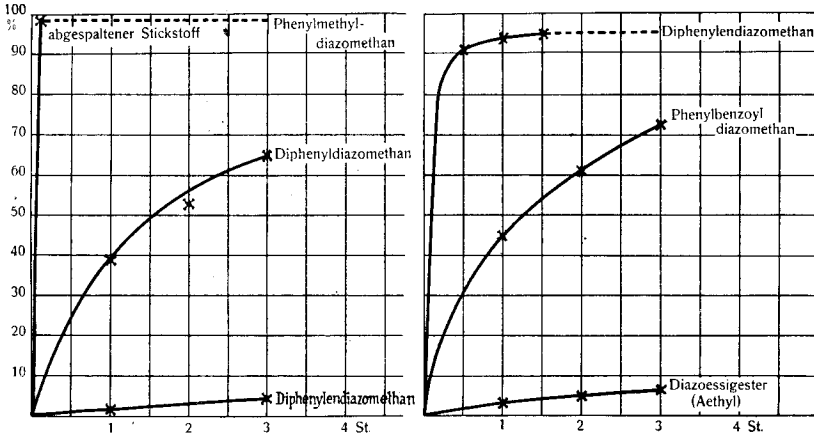


Diese Abhängigkeit ermöglichte es, im Verhalten verschiedener Diazoverbindungen Säuren gegenüber Unterschiede zu entdecken, die sonst verborgen geblieben wären. Es wurden so zwischen der zersetzlichsten der untersuchten Diazoverbindungen, dem Phenylmethyldiazomethan, und der reaktionsträgsten, dem Diazomalonester, so viele Zwischenstufen gefunden, als Körper zur Untersuchung gelangten.

Allgemein kann gesagt werden, daß Diazoverbindungen, welche kein Carbonyl der Diazogruppe benachbart enthalten, Säuren gegenüber am unbeständigsten, solche mit einer Carbonylgruppe beständiger und solche mit zwei Carbonylen am

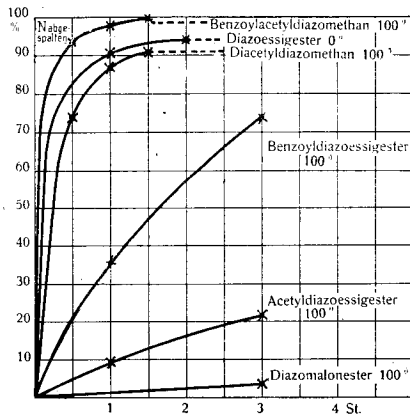
²⁾ Hier allerdings meistens unter Bildung des Esters.

beständigsten sind. Die folgenden Kurven, welche aber, wie die früheren, nur ein ungefähres Bild geben können, zeigen das.



Zersetzung mit Essigsäure
in Cumollösung bei 0°

Zersetzung mit Chloressigsäure
in Cumollösung bei 0°



Zersetzung mit Trichloressigsäure in Cumollösung.

Ein Sprung ist nur zwischen den „Diazanhydriden“ und den übrigen Diazoverbindungen insofern vorhanden, als diese letzteren alle mit Trichloressigsäure (in Cumollösung) bei 0° merkbar, teilweise sehr heftig Stickstoff abspalten, während „Diazanhydride“ das nicht oder doch äußerst langsam tun. In-

dessen ist zwischen dem säureunbeständigsten „Diazoanhydrid“, dem Acetylbenzoyldiazomethan und der säurebeständigsten Diazoverbindung, dem Diazoessigester, der Unterschied nicht größer als z. B. zwischen diesem, der mit Essigsäure bei 0° keinen Stickstoff entwickelt und Phenylmethyldiazomethan, welches ihn unter den gleichen Bedingungen augenblicklich verliert. Wie zwischen diesen Verbindungen Diphenyl-, Diphenyl- und Phenylbenzoyldiazomethan eine allmähliche Abstufung darstellen, so müßte bei Untersuchungen von noch mehr Diazoverbindungen und Anwendung geeigneter Säuren auch zwischen „Diazoanhydriden“ und Diazoverbindungen ein Übergang gefunden werden. Bei Reagensglasversuchen zeigte es sich, daß Diazoacetophenon, welches nicht genauer untersucht wurde, gegen Monochloressigsäure beständiger ist als Diazoessigester. Genauere Versuche müßten diese und andere Zwischenstufen feststellen.

Wenn hier ein Einfluß der Carbonylgruppen auf die Säurebeständigkeit gefunden wurde, so genügen die bisherigen Untersuchungen doch nicht, um Acetyl, Benzoyl und Carbaethoxyl in ihrer Wirkung zu unterscheiden. In vielen Fällen scheint die Carbaethoxylgruppe³⁾ Säuren gegenüber besonders beständig zu machen. Das kann nicht von einem besonders ungesättigten Charakter des Carbonyls in dieser Gruppe herrühren. Versuche mit Ketenen hatten vielmehr ergeben, daß Carbonyl in Estergruppen gesättigter ist als in der Acetyl- oder Benzoylgruppe.^{3a)} Die säurebeständigste Diazoverbindung ist der Diazomalonester, obschon er nicht zu den „Diazoanhydriden“ gerechnet wurde, da er mit Schwefelwasserstoff kein Thiodiazol bildet.

Stickstoffabspaltung in der Wärme.

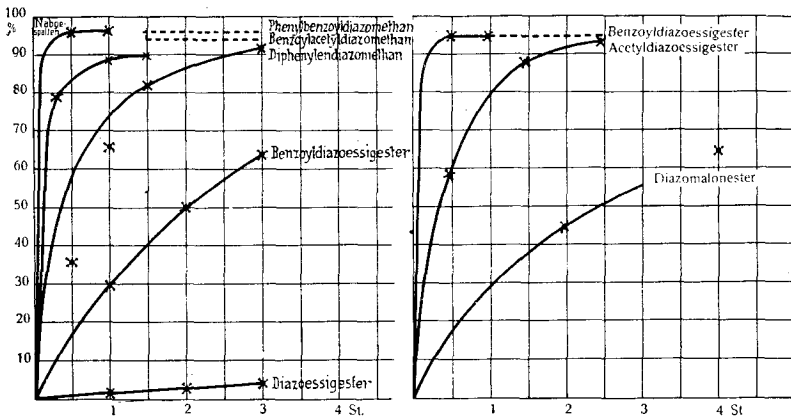
Viel verwickelter als bei der Zersetzung durch Säuren scheinen die Verhältnisse bei der Zersetzung unter dem Einfluß der Wärme. Viel mag dazu beitragen, daß der Reaktions-

³⁾ Es ist dabei allerdings zu berücksichtigen, daß die Messungen teilweise bei 100° vorgenommen wurden, bei welcher Temperatur aus Acetyl und Benzoylverbindungen schon ohne Säure Stickstoff teilweise rasch abgespalten wird. Diazoacetophenon scheint nach Vorversuchen gegen Säure beständiger als Diazoessigester.

^{3a)} Vergl. Staudinger und Con, Ann. 384, 38 u. s. f.

verlauf in den einzelnen Fällen verschieden ist. Es können Ketazine, Aethylenderivate, Pyrazolinderivate, Ketene u. s. w. entstehen. Bei endgültigen Untersuchungen müßte jeweils festgestellt werden, was sich bildet. Es zeigte sich hier ferner, daß Unreinigkeiten von großem Einfluß sein können und daß man mit verschiedenen Lösungsmitteln stark unterschiedene Resultate erhält. Die angeführten Ergebnisse gestatten nur eine vorläufige Orientierung.

Allgemeine Regeln lassen sich nicht aufstellen. Hier wächst die Beständigkeit nicht bei Einführung einer und weiter bei Einführung einer zweiten Carbonylgruppe. Benzoylphenyl zerfällt rascher als Diphenylendiazomethan, Benzoylacetyldiazomethan nach vorläufigen Untersuchungen rascher als Benzoyldiazomethan, Benzoyldiazoessigester rascher als Diazoessigester. Besonders schwer zersetzlich sind Diazomalonester und Diazoessigester. Die Carbaethoxylgruppe scheint erhöhter Temperatur gegenüber einen hervorragend stabilisierenden Einfluß zu haben, während Benzoyl die Gasabspaltung in der Hitze eher begünstigt. Die folgenden Kurven sollen das bisher Gefundene anschaulich machen:



Zersetzung in Cumollösung
bei 100°

Zersetzung in Cumollösung
bei 132°

Das durchaus verschiedene Verhalten Säuren und erhöhter Temperatur gegenüber, wird unter der Annahme der Curtius'schen

über nimmt ab. Das ist deutlich bei dem äußerst zersetzlichen, dunkelroten Phenyldiazomethan und dem reaktionsträgen, gelben Benzoyldiazomethan. Ferner tritt es in den Reihen Diphenyldiazomethan, Phenylbenzoyldiazomethan, Dibenzoyldiazomethan und Dimethyldiazomethan, Acetylmethyldiazomethan^{7a)} und Diacetyldiazomethan zu Tage, wovon in der Einleitung dieser Arbeit die Rede war. Hier besteht also ein Zusammenhang. Am stärksten unterschieden in der Reaktionsfähigkeit sind die Verbindungen Diazomethan (tiefgelb explosiv), Diazoessigester (zitronengelb, mäßig reaktionsfähig) und Diazomalonester (äußerst reaktionsträg, hellgelb). Nur sind hier die Unterschiede in der Farbe auffallend gering.

Vergleicht man indessen carbonylhaltige Verbindungen verschiedener Reihen, so findet man keine Zusammenhänge. Diacetyldiazomethan, das Säuren gegenüber sehr beständig ist, steht in seiner Farbe etwa an der gleichen Stelle wie Diazoessigester und scheint tiefer gefärbt als Benzoyldiazomethan.

Sehr allgemein ausgedrückt könnte man zusammenfassen: Carbonylgruppen hellen die Farbe aliphatischer Diazoverbindungen auf und erhöhen ihre Beständigkeit Säuren gegenüber. In der gleichen Richtung wirken ungesättigte Gruppen, wie Phenylen. Dimroth's Ansicht hat sich also bestätigt.

Zwischen Farbe und Zersetzlichkeit in der Wärme bestehen keine Abhängigkeiten. Das orange Phenylbenzoyldiazomethan z. B. spaltet in der Wärme rascher Stickstoff ab als das rote Diphenyldiazomethan u. s. w.

Um einen einheitlichen Gesichtspunkt zur Erklärung der einzelnen Erscheinungen zu gewinnen, werden noch zahlreiche genaue Messungen über Reaktionsgeschwindigkeiten unter Berücksichtigung des Verlaufs der Umsetzungen einerseits — spektroskopische Untersuchungen andererseits notwendig sein.

Die Tabelle am Schlusse möge zur kurzen Übersicht über das bisher Gefundene dienen:

^{7a)} Diels. B. 48, 223.

Name der Diazo- verbindung	Beständigkeit gegen Wärme	Beständigkeit gegen Säuren	Farbe
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	explodiert bei Zimmertemp. peratur 10	äusserst unbeständig 12	tiefgelb Sdp. — 28°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	zersetzt sich bei Zimmertemp. sofort stürmisch 10	äusserst unbeständig 12	hellrot bei Zimmertemp. flüssig
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	zersetzt sich bei Zimmertemp. sofort 10	äusserst unbeständig 12	dunkelrot bei Zimmertemp. flüssig
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	zersetzt sich bei Zimmertemp. nach wenig Minuten 9	mit verd. Essigsäure bei 0° lebhaft Gasentwicklung 11	dunkelrot bei Zimmertemp. flüssig
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	zersetzt sich bei Zimmertemp. nach 1—2 Tagen, bei 100° sehr lebhaft 8	mit verd. Essigsäure 0° mäs- sige Gasentwicklung, verpufft mit Eisessig 10	tief blauschichtig rot Smp. 29—30°
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ ⁸⁾	bei Zimmertemp. monatelang haltbar, bei 100° in Cumol mässig, in sied. Xylol leb- haft zersetzt. 6	mit verd. Essigsäure 0° keine Gasentwicklung, mit verd. Chloressigsäure 0° lebhaft, mit Eisessig stürm. Reaktion 9	tief orangerot Smp. 95°

⁸⁾ Über Farbe und Zersetzlichkeit des Diphenylendiazomethans siehe I. Teil der Arbeit.
⁹⁾ Die Zahlen bezeichnen die Reihenfolge der Zersetzlichkeit.

Name der Diazo- verbindung	Beständigkeit gegen Wärme	Beständigkeit gegen Säure	Farbe
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	zersetzt sich bei Zimmertemp. nach 1—2 Tagen, bei 100° in Cumol sehr lebhaft, in sted. Xylol stürmisch 8	mit verd. Chloressigsäure 0° mässige, mit Eisessig lebhaft Gasentwicklung 8	orange Schmelzpunkt 79° 10)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \text{H} \end{array}$	bei Zimmertemp. unbegrenzt haltbar. Zersetzt sich bei 100° in Cumol langsam 4	ist in Eisessig unverändert lös- lich, mit s. konz. aeth. Mono- chloressigsäure langsame, mit Dichloressigsäure stürmische Gasentwicklung 6	gelb Schmelzpunkt 40° 11)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \text{H} \end{array}$	bei Zimmertemp. haltbar ?	?	hellgelb Sdp. 46—47° 15 mm
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CN}_2 \\ \text{H} \end{array}$	bei Zimmertemp. unbegrenzt haltbar. Zersetzt sich bei 100° in Cumol sehr langsam, in sied. Xylol langsam 3	in Eisessig unveränd. löslich, mit s. konz. aeth. Monochlor- essigsäure zieml. lebhaft Gas- entwicklung, verpufft mit Di- chloressigsäure	zitronengelb Sdp. 46° 12 mm

monocarbonsylsubstituierte

10) Curtius gibt den Schmelzpunkt 63° an. J. pr. 44. 182. Da der höhere Schmelzpunkt auch von andern gefunden wurde, muss hier ein Versehen stattgefunden haben. Isomerie liegt nicht vor.

11) Wolff Ann. 325. 142 gibt den Schmelzpunkt 49—50° an, Angeli B. 26. 1717 (1898) gibt 50° an. Das hier unter- suchte Präparat war nicht ganz rein.

Name der Diazo- verbindung	Beständigkeit gegen Wärme	Beständigkeit gegen Säuren	Farbe
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array} \text{CN}_2$	bei Zimmertemp. haltbar. Zer- setzt sich bei 100° in Cumol lebhaf 8	?	hellgelb Smp. 114°
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} \text{CN}_2$	bei Zimmertemp. haltbar. Zer- setzt sich bei 100° in Cumol rasch, in sied. Xylol sehr leb- haft 7	mit unverd. Dichloressigsäure b. Erwärmen mässige, mit Tri- chloressigsäure (100° Cumol) lebh. Gasentwicklung 5	blässgelb (grünl.) Smp. 62°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} \text{CN}_2$	bei Zimmertemp. haltbar. Zer- setzt sich bei 100° in Cumol rasch, in siedend. Xylol sehr lebhaf 7	mit unverd. Dichloressigsäure b. Erwärmen langsame, (100° Cumol) mit Trichloressigsäure rasche Gasentwicklung 4	zitronengelb Sdp. 57° 0,1 mm
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \end{array} \text{CN}_2$	bei Zimmertemp. haltbar. Zer- setzt sich bei 100° in Cumol mässig, in siedend. Xylol mässig 5	aus sied. Dichloressigsäure um- zukristallisieren, mit Trichlor- essigsäure (100° Cumol) ra- sche Gasentwicklung 3	fast farblos Smp. 88° (Lösung gelb)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \end{array} \text{CN}_2$	bei Zimmertemp. haltbar. Zer- setzt sich in sied. Xylol lang- sam 2	m. sied. Dichloressigsäure keine, m. Trichloressigsäure (100° Cu- mol) langs. Gasentwicklg. 2	hellgelb Sdp. 83° 12 mm
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \end{array} \text{CN}_2$	bei Zimmertemp. haltbar. Zer- setzt sich in siedend. Xylol kaum 1	mit siedend. Dichloressigsäure keine, mit Trichloressigsäure (100° Cumol) sehr langsame Gasentwicklung 1	blässgelb Smp. 108° 12 mm

II. Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Phenylmethyldiazomethan.

Acetophenonhydrazon. Das schon bekannte Hydrazon wurde nach der Vorschrift von Curtius¹²⁾ dargestellt: 50 g Acetophenon mit 40 g wasserfreiem Hydrazin wurden mit Schliffkühler 5 Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde im Vakuum destilliert. Erst gingen 15 g Hydrazin über (bei 50 bis 70 mm und 30—50°). Bei 140° und 11 mm destillierte das Hydrazon als hellgelbes Öl, welches beim Abkühlen erstarrte. Smp. 21,5°. 47 g Ausbeute.

Oxydation. Je 5 g des Hydrazons wurden unter schwachem Erwärmen in 30 ccm tiefsiedendem Petroläther emulgiert, da es sich darin sehr schwer löst. Hierauf wurde mit 10 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt und — anfänglich unter Kühlung — 2 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit wird etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in Kältemischung stehen gelassen zur Ausscheidung von Ketazin, dann filtriert und der Petroläther erst im gewöhnlichen, dann im absoluten Vakuum abgesaugt, wobei am Schluß mit Eis gekühlt werden muß. Phenylmethyldiazomethan ist ein dunkelrotes Öl¹³⁾ von eigentümlich süßlichem Geruch. Bei Zimmertemperatur beginnt es nach wenigen Minuten äußerst lebhaft Stickstoff zu entwickeln, indem es sich entfärbt und in das Ketazin verwandelt. Styrol konnte nicht gefunden werden. Mit Schwefelkohlenstoff verläuft die Zersetzung noch stürmischer. Dabei bildet sich ein schwefelhaltiges Produkt von dunkelroter Farbe, das nicht weiter untersucht wurde. In der Hauptsache bildet sich aber auch hier das Ketazin. Gegen verdünnte Essigsäure ist Phenylmethyldiazomethan sehr empfindlich.

2. Diacetyldiazomethan.

Acetylaceton wurde nach der Angabe von Wolff¹⁴⁾ in das Isonitrosoacetylaceton verwandelt und dieses mit Zinkstaub und

¹²⁾ J. pr. Ch. (2) 44 540.

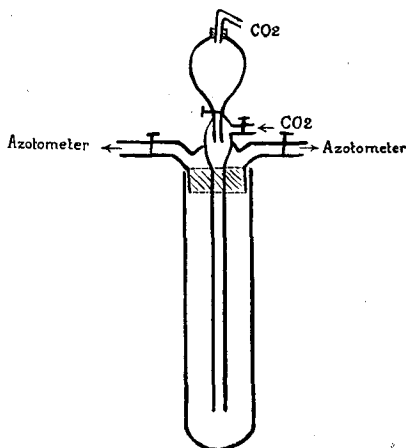
¹³⁾ In Kohlensäureäthermischung erstarrt es zu einer dunkelroten strahligen Kristallmasse.

¹⁴⁾ Ann. 394, 37.

Schwefelsäure reduziert. Zinkfeile erwies sich als unzureichend. Dann wurde bei -4° wie angegeben diazotiert, ausgeäthert, gewaschen und getrocknet. Das Diacetyldiazomethan ließ sich im absoluten Vakuum bei $\frac{1}{10}$ mm und 57° als zitronengelbes Öl von eigentümlichem Geruch destillieren. Aus 10 g Oxim wurden so 2,1 g Diazoverbindung erhalten. Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft sie sehr heftig. Es fand auch bei einer Destillation heftige Explosion statt.

3. Messungen.

Die Lösungen der Diazoverbindungen wurden in einem Reagensglas von etwa 30 ccm Inhalt zur Zersetzung gebracht.



Durch Schliff verbunden ist mit diesem ein Aufsatz mit 3 Ansatzröhren und Tropftrichter, wie obenstehende Zeichnung zeigt. Die Hähne an den Ansätzen, welche zu Verbindungen mit 2 Azotometern führen, erlauben die Stickstoffabspaltung nach bestimmten Intervallen zu messen, indem die Azotometer ausgewechselt werden. Zur Erhaltung konstanter Temperaturen tauchte man das Reagensglas in Eis, welches sich in einem Wärme schlecht durchlässigen Topf befindet, oder in ein Bad von siedendem Wasser oder siedendem Chlorbenzol (132°).

Als Lösungsmittel kamen nur solche in Betracht, deren Dampftension bei Zimmertemperatur zu vernachlässigen ist. Anfänglich

wurde mit Brombenzol gearbeitet. Es zeigte sich, daß die Lösungen nicht sehr haltbar waren, daher wurde später in Cumol gelöst, dieses scheint die Diazoverbindungen weniger anzugreifen. Für exakte Messungen müßte jedoch eine größere Anzahl von Lösungsmitteln systematisch untersucht und genau festgestellt werden, ob und welche Reaktionen sie mit den Diazoverbindungen eingehen. Diazoessigester z. B. wird möglicherweise in der Wärme mit Cumol unter Bildung eines Bicykloheptanringes¹⁵⁾ reagieren. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor dem Gebrauch destilliert.

Die Diazolösungen. Es wurde von der frisch destillierten bzw. frisch umkristallisierten Diazoverbindung stets eine etwas geringere Menge genau abgewogen, als der Entwicklung von 100 ccm Stickstoff — bei Annahme totaler Abspaltung — entsprach und in 10 ccm Lösungsmittel gelöst. In vielen Fällen wurde, um nicht für jede Messung frisch abwägen zu müssen, die Menge vervielfacht, d. h. 25 oder 50 ccm der Lösung auf einmal hergestellt. Es ist bei jeder Substanz oben angegeben, wieviel davon gelöst wurde und wieviel in der entsprechenden Menge Lösungsmittel gelöst sein sollte, damit 10 ccm Lösung 100 ccm Stickstoff entwickeln.

Zersetzung mit Säuren. Die Säuren wurden ebenfalls frisch destilliert und die Lösungen den Diazolösungen etwas mehr als äquivalent gemacht.

In 100 ccm Cumol: Essigsäure 2,7 g (1,01 ber. M.), Monochloressigsäure 4,7 g (1,11 ber. M.), Dichloressigsäure 6 g (1,19 ber. M.), Trichloressigsäure 8 g (1,09 ber. M.).

Die Zersetzungen wurden teils bei 0°, teils bei 100° (Diazoanhydride) vorgenommen. 10 ccm Diazolösung befanden sich im Reagensglas. Nach Vertreiben aller Luft durch Kohlensäure wurden 10 ccm Säurelösung durch den Tropftrichter mittels Kohlensäure hereingetrieben. Bei Versuchen im Wasserbad wurde bis zum Augenblick des beginnenden Siedens damit gewartet. Die Zeit wurde vom Augenblick der Säurezugabe gerechnet.

¹⁵⁾ Buchner, B. 37, 931.

Zersetzung in der Wärme. Bei diesen Versuchen, sowie bei den in der Wärme vorgenommenen Versuchen mit Säure wurden zwischen Reagensglas und Azotometer kleine Kühlvorlagen geschaltet, welche in Eis tauchten und zur Kondensation von mitgerissenem Cumoldampf dienten. Bei den Versuchen in Cumol wurde zur gleichmäßigeren Stickstoffentwicklung ein kleines Platintetraeder in die Lösung gebracht, welches vor jedem Versuch ausgeglüht und nach Abkühlen hineingeworfen wurde. Die Zeit wurde vom Beginn des Siedens (Wasser, Chlorbenzol) gerechnet. Es sei auch hier nochmals darauf hingewiesen, daß die Messungen nicht exakte Messungen sein wollen, sondern zur Orientierung ausgeführt wurden.

Phenyldiazomethanorthocarbonester (methyl).

Farbe: orange; Smp. 34°; Haltbarkeit bei Zimmertemperatur 1—2 W.

0,331 g in 5 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. berechnet 0,7801 g (100 ccm N entspr.)
 „ 5 „ „ „ „ 0,3900 g

I. Zugabe von 5 ccm Essigsäurelösung in Eiskühlung.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
20 Min.	35,3	20,5	725,4	74,0
50 „	1,0	20,5	725,4	76,1
80 „	0,5	20,5	725,4	77,1
110 „	0,1	20,5	725,4	77,3

0,246 g in 5 ccm Cumol.

II. Erwärmen im Wasserbad.

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
15 Min.	27	21	725	76,0

Herr Dipl. Chem. C. Mächling, welcher die Substanz darstellte, fand, daß sie in frischem Zustand in Xylollösung 98,9% des Gesamtstickstoffs innerhalb weniger Minuten abgab. Das hier

angewandte Produkt war infolge längeren Stehens stark verunreinigt.

Phenylmethyldiazomethan.

Farbe: dunkelrot; Smp. unter -20° ; Haltbarkeit: wenige Min. bei Zimmertemperatur.

1,108 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,5893 g (100 ccm N entspr.)

I. Zugabe von 20 ccm Essigsäurelösung.¹⁶⁾

Die Diazolösung gibt bei Eiskühlung ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Ketazin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
5 Min.	106,3	14	713	50,4	100,7
10 „	1,3	14	713	51,0 ¹⁷⁾	101,9

Nach 10 Minuten ist die Gasentwicklung beendet, die Lösung entfärbt.

1,082 g in 10 ccm Cumol.

II. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung.

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Ketazin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
10 Min.	101	15	712	48,87	97,7
40 „	15,8	15	712	56,5	113,0

Daß nur 50% Stickstoff abgespalten werden, kann daran liegen, daß hier die Essigsäure nur die Ketazinbildung katalytisch bewirkt, ohne in die Reaktion einzutreten. Möglicherweise war aber das angewandte Diazoprodukt schon teilweise zersetzt.

Da es sich bei Zimmertemperatur nach kurzem Stehen zersetzt, wurde keine Messung bei 100° vorgenommen.

Diphenyldiazomethan.

Farbe: tiefblaurot; Smp. $29-30^{\circ}$; Haltbarkeit: 1—2 Tag bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: stürmisch zersetzt, in Eisessig: verpufft.

3,696 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,8661 g (100 ccm N entspr.)
 „ 50 „ „ „ 4,3305 g

¹⁶⁾ Äquivalente Menge.

¹⁷⁾ Nach 10 Minuten ist die Gasentwicklung beendet, die Lösung entfärbt.

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	36,6	16	723	38,6
2 St.	13,5	16	723	52,8
3 St.	11,4	16	723	64,9

II. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
15 Min.	90,4	16	725	95,5
30 „	0,5	16	725	95,9
45 „	0,3	16	725	96,2

III. Zugabe von 10 ccm Dichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
15 Min.	90,0	16	721	94,6
35 „	1,0	16	721	95,5
50 „	0,6	16	721	96,2

IV. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
15 Min.	90,4	16	721	95,1
30 „	0,8	16	721	95,7
45 „	0,5	16	721	96,4

Bei Diphenyldiazomethan wurde bei qualitativen Versuchen beobachtet, daß mit Säuren immer neben Estern Ketazin entsteht, daher werden nie 100% Stickstoff abgespalten.

0,840 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösung berechnet 0,8661 g.

V. Erwärmen im Wasserbad.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Ketazin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
30 Min.	58,3	18,5	722	53,4	106,9
60 „	19,0	17	722	71,0	142,1
90 „	1,0	17	722	71,9	143,9

1,071 g in 10 ccm Cumol.

2. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Ketazin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
30 Min.	69,7	18	720	50,0	100,2
60 „	89,6	18	720	64,4	128,6

keine Gasentwickl. mehr

Beim Stehen von Diphenyldiazomethan bildet sich Ketazin. Die Abspaltung von nur 70% des Gesamtstickstoffs deutet darauf hin, daß hier neben demselben noch Tetraphenylaethylen entsteht; es finden vielleicht auch noch Nebenreaktionen mit Cumol statt.

Diphenyldiazomethan.

Farbe: tieforangerot; Smp. 95°; Haltbarkeit: beständig bei Zimmertemperatur; in siedendem Xylol mäßig lebhaft zersetzt, in Eisessig stürmisch zersetzt.

3,669 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,8571 g (100 ccm N entspr.)

„ 50 „ „ „ 4,285 g

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	2,0	16	719	2,1
3 St.	1,4	16	719	3,5
4 St.	1,2	16	719	4,8

II. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	86,3	16	727	91,3
1 St.	2,0	16	727	93,1
1 1/2 St.	1,7	16	727	94,8
2 1/2 St.	1,8	16	727	96,8 ¹⁸⁾

III. Zugabe von 10 ccm Dichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	89,8	16,5	730,5	95,1
2 St.	0,1	16,5	730,5	95,3 ¹⁸⁾

IV. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
10 Min.	85,6	16	719	89,3
20 "	0,5	16	719	89,9
25 "	0,4	16	719	90,2 ¹⁸⁾

0,805 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösung ber. 0,8571 g (100 ccm
N entspr.)

V. Erwärmen im Wasserbad.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	39,0	19	722	36,9
1 "	29,8	19	722	65,0
1 1/2 "	17,7	19	722	71,9
3 1/2 "	13,0	19	722	94,2

¹⁸⁾ Auch aus Diphenylendiazomethan bildet sich bei der Reaktion mit Säuren stets eine kleine Menge Ketazin, daher findet man auch hier nicht 100% Stickstoff abgespalten.

3,596 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm ber. 0,8571 g
 „ 50 „ „ 4,285 g
 nicht ganz reines Produkt.

2. 10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	80,0	16	722	85,6
1 St.	8,0	16	722	94,2 ¹⁹⁾
2 St.	0,0	16	722	94,2

3. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	87,0	16	722	93,3
1 St.	0,1	16	722	93,3 ¹⁹⁾
2 St.	0,1	16	722	93,3

Stickstoffabspaltung in Brombenzollösung.

3,447 g in 50 ccm Brombenzol; für 10 ccm Lösung ber. 0,8571 g
 (100 ccm N entspr.)

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung. Eiskühlung.

10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	4,9	20	732	5,5
3 St.	7,7	20	732	8,6
4 St.	9,4	20,5	732	10,5

II. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung. Eiskühlung.

10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	86,3	22	734	95,7

¹⁹⁾ Der hier beobachtete große Unterschied in der Geschwindigkeit, womit aus der gleichen Verbindung unter gleichen Bedingungen Stickstoff abgespalten wird, macht darauf aufmerksam, daß Verunreinigungen einen sehr starken Einfluß haben können.

3,633 g in 50 ccm Brombenzol.

III. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung. Eiskühlung.

10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
40 Min. ²⁰⁾	90,1	19	729	95,0

IV. Erwärmen im Wasserbad.

1. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	85,9	17,5	723	90,5

2. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
20 Min.	90,0	18,5	728	95,3

Phenylbenzoyldiazomethan.

Farbe: orange; Smp. 79°; Haltbarkeit: einige Tage bei Zimmer-
temperatur; in sied. Xylol: stürmisch zersetzt, in Eisessig: lebhaft
zersetzt.

2,317 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm. Lösg. ber. 0,9911 g (100 ccm
N entspr.)

„ 25 „ „ „ 2,477 g

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	1,4	13	725	1,4
2 St.	0,3	13	725	1,9

0,935 g in 10 ccm Cumol.

II. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung bei Eiskühlung.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	52,5	15	713	49,5
2 St.	18,7	15	713	67,1
16 1/2 St.	28,8	15	713	94,3

²⁰⁾ Die Stickstoffabspaltung ist schon nach wenigen Minuten beendet.

4,4615 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,9911 g.

2. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	44,0	15	728	44,4
2 St.	17,9	15	728	62,4
3 St.	10,1	15	728	72,6
5 St.	12,2	15	728	84,9

4,462 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm. Lösg. ber. 0,9911 g

„ 50 „ „ „ „ 4,455 g

III. Zugabe von 10 ccm Dichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
20 Min.	93,1	16	725,5	93,3
40 „	93,6	16,5	725,5	93,5
60 „	94,0	16,5	725,5	94,0 ²¹⁾

0,934 g in 10 ccm Cumol.

IV. Erwärmen im Wasserbad.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	101,9	16	713	95,9
1 St.	0,1	16	713	95,9

2,317 g in 25 ccm Cumol.

2. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	95,7	16	729	92,8
1 St.	95,7	16	729	92,8

²¹⁾ Ob sich aus Phenylbenzoyldiazomethan unter dem Einfluß von Säuren Ketazin bildet, ist noch nicht qualitativ festgestellt.

Diazoessigsäuremethylester²²⁾.

Farbe: zitronengelb; Sdp. 33° (10 mm); Haltbarkeit: wochenlang bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: langsam zersetzt, in Eisessig: nicht zersetzt, in Dichloressigsäure: verpufft.

2,042 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,4464 g (100 ccm N entspr.)

„ 50 „ „ „ 2,232 g

I. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1/2 St.	3,0	21	713	2,9
1 3/4 St.	2,0	21	713	4,8

II. Zugabe von 10 ccm Dichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
1. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	36,4	20	720	35,2
2 St.	17,0	18,0	720	51,6
5 St.	15,8	18,5	720	66,8

III. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1/2 St.	88,6	17	713	85,5
1 1/2 St.	7,0	23	713	92,0
2 1/2 St.	1,7	18,5	713	93,8

IV. Erwärmen im Wasserbad.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Pyrazolin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
1 St.	8,4	21	722	8,1	12,1
2 St.	8,3	18	722	16,1	24,1
4 1/2 St.	20,0	18	722	35,6	53,4

²²⁾ Nach Curtius dargestellt. Verpufft beim Erhitzen.

Diazoessigsäureäthylester²³⁾.

Farbe: zitronengelb; Sdp. 46° (11 mm): Haltbarkeit: unbegrenzt bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: langsam zersetzt, in Eisessig: unverändert, in Dichloressigsäure: stürmisch zersetzt.

2,326 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,5089 g (100 ccm N entspr.)

„ 50 „ „ „ 2,5445 g

I. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	3,4	14,5	727	3,4
2 St.	2,0	15	727	5,4
3 St.	2,3	15	727	7,7

II. Zugabe von 10 ccm Dichloressigsäure bei Eiskühlung.

1. 10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	60,2	16	711	58,2
2 St.	13,5	16	711	71,3
3 St.	8,8	15	711	80,0
6 ³ / ₄ St.	12,0	16	711	91,4

2. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	62,8	15	720	61,7
2 St.	15,0	15	721	76,6

III. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	90,6	16	721	88,9
2 St.	7,3	16	721	96,2

²³⁾ Nach Curtius dargestellt. Verpufft nicht beim Erhitzen.

1,359 g in 25 ccm Cumol.

IV. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Pyrazolin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
1/2 St.	0,9	20	729	0,8	1,2
1 1/2 St.	1,5	20	729	2,0	3,0
2 1/2 St.	1,0	17	729	2,9	4,4
4 1/2 St.	6,0	17	729	7,9	11,9

V. Erwärmen auf 132°.

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1/2 St.	96,7	16,5	717	80,5
1 St.	0,5	16,5	717	80,9
1 1/2 St.	0,2	16,5	717	81,1

Diazoessigester (Methyl- sowie Aethyl-) können beim Erhitzen sehr mannigfach verändert werden. Es kann Anlagerung an Cumol stattfinden unter Bildung von Norcaradienestern,²⁴⁾ oder die Zersetzung ist eine teilweise und es bilden sich Pyrazolintricarbonester,²⁵⁾ oder es entstehen Fumarester.²⁶⁾ Platin begünstigt namentlich die letzte dieser Reaktionen.²⁶⁾ So kann man sich die Abspaltung von 80% N₂ erklären.

Stickstoffabspaltung in Brombenzollösung.

2,179 g in 50 ccm Brombenzol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,5089 g (100 ccm N entspr.)

„ 50 „ „ „ 2,544 g

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	1,6	20,5	724	1,7
2 St.	0,5	21	724	2,2
3 St.	0,7	21,5	724	2,9
4 St.	0,5	17,5	724,5	3,4
18 St.	4,3	18	724,5	7,9

²⁴⁾ Vergl. Buchner, B. 37, 934.

²⁵⁾ Buchner, Ann. 273, 226. Darapsky, B. 43, 1116.

²⁶⁾ Loose, J. pr. Ch. (2) 79, 508.

II. Zugabe von 10 ccm Monochloressigsäurelösung bei Eiskühlung.

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	3,7	22,5	734	3,8
2 St.	1,9	21	734	5,8
16 St.	23,7	21	734	30,7

2,068 g in 50 ccm Brombenzol.

III. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung bei Eiskühlung.

1. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1/2 St.	84,8	21	721	92,0
1 St.	1,0	21	721	93,0
17 St.	2,0	21	721	94,0

2. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1/2 St.	83,3	18,5	723	91,4
1 St.	84,9	19,5	723,5	93,0

2,179 g in 50 ccm Brombenzol.

IV. Erwärmen im Wasserbad.

1. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an
1 St.	34,5	19,5	725	38,4

2. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamtstickst. von Anfang an	Auf Pyrazolin berechnet % d. abspaltb. Stickst.
1 St.	20,0	23	725	22,0	33,0 ²⁷⁾
3 St.	4,6	23	725	27,1	40,6
4 St.	3,0	24	725	30,4	45,6
5 St.	0,9	23	725	31,4	47,1

²⁷⁾ Die stark variierenden Werte weisen auch hier darauf hin, daß in der Wärme kleine Nebenumstände relativ große Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringen können.

2,1254 g in 50 ccm Brombenzol.

3. 10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an	Auf Pyrazolin be- rechnet % d. ab- spaltb. Stickst.
1 St.	27,5	21	729	29,3	44,0 ²⁷⁾
2 St.	6,0	20	729	35,8	53,7
4 St.	7,0	22	729	43,0	67,5
5 St.	4,2	21	729	47,6	71,4
6 St.	3,0	20	729	51,0	76,5
9 St.	6,2	20	729	57,7	86,4

Acetylbenzoyldiazomethan²⁸⁾.

Farbe: blaßgrün-gelb; Smp. 62°; Haltbarkeit: beständig bei Zim-
mertemperatur; in sied. Xylol: sehr lebhaft zersetzt; in kalter
Dichloressigsäure kaum, in sied. Dichloressigsäure mäßig lebhaft
zersetzt.

2,011 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,8392 g (100 ccm
N entspr.)

" 25 " " " 2,098 g

I. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung
im Wasserbad (100°).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	100,3	15	727	94,6
1 St.	5,0	15	727	99,6
1 1/2 St.	1,0	15	727	100,6

II. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
25 Min.	84,9	15	729	80,6
1 St.	6,8	15	729	87,0
1 1/2 St.	2,5	15	729	89,4

²⁸⁾ Nach Wolff, Ann. 325, 136 u. 394, 46.

0,549 g in 10 ccm Cumol.

III. Erwärmen auf 132° im Chlorbenzolbad.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
20 Min.	75	17,5	709	100,5

Diacetyldiazomethan²⁹⁾.

Farbe: zitronengelb; Sdp. 57° (0,1 mm); Haltbarkeit: beständig bei Zimmertemperatur; in sied. Dichloressigsäure: mäßig zersetzt. 1,426 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,5625 g (100 ccm N entspr.)

„ 25 „ „ „ 1,406 g

I. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäure im Wasserbad (100°).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	80,8	14	729	72,7
1 St.	17,0	13	729	88,0
1 1/2 St.	6,0	13	729	93,4

II. Erwärmen auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	73,3	13,5	727	65,9
1 St.	7,0	14	727	81,2
1 1/2 St.	6,0	11,5	727	86,9

Benzoyldiazoessigester (Methyl)³⁰⁾.

Farbe: fast farblos; Smp. 88°; Haltbarkeit: unbegrenzt bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: mäßig zersetzt, aus sied. Dichloressigsäure: unverändert umzukristallisieren.

4,582 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,9117 g (100 ccm N entspr.)

„ 50 „ „ „ 4,558 g

²⁹⁾ Nach Wolff, Ann. 394, 36 dargestellt, wie eingangs beschrieben.

³⁰⁾ Durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. Hirzel erhalten.

I. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung
im Wasserbad (100°).

10 ccm der Diazolösung gaben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	37,3	19	730	33,3
3 St.	45,0	19	730	73,5
5 St.	18,3	19	730	89,8
7 St.	3,0	19	730	92,5

II. Erwärmen auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung gaben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	33,4	22,5	717	28,9
2 St.	21,7	19	717	48,0
4 St.	34,2	15,5	717	78,6

III. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzolbad).

10 ccm der Diazolösung gaben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	106,6	19	730	95,1
1 St.	0,3	19	730	95,4
2 St.	0,2	19	730	95,6

Acetyldiazoessigester (Methyl)³¹⁾

Farbe: hellgelb; Sdp. 83° (12 mm); Haltbarkeit: unbegrenzt bei
Zimmertemperatur; in sied. Xylol: sehr langsam zersetzt, in sied.

Dichloressigsäure: langsam zersetzt.

1,678 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,6964 g (100 ccm
N entspr.)

" 25 " " " 1,741 g

I. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung
bei 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung gaben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	9,9	17	729	9,3
2 St.	6,8	16	729	15,6
3 St.	6,7	16	729	21,9

³¹⁾ Aus Diazoessigester und Acetylchlorid nach Becker, Diss. Zürich 1915.

II. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzolbad).

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1/2 St.	63,2	20	728	58,5
1 1/2 St.	33,6	19	728	89,6
2 1/2 St.	6,0	18	728	95,5

Diazomalonester (Aethyl)³²⁾.

Farbe: blaßgelb; Sdp. 106—108° (10—11 mm); Haltbarkeit: un-
begrenzt bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: kaum zersetzt,
in sied. Dichloressigsäure: kaum zersetzt.

3,913 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0,8304 g (100 ccm
N entspr.)

„ 50 „ „ „ 4,152 g

I. Zugabe von 10 ccm Trichloressigsäurelösung
bei Erwärmung auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
2 3/4 St.	3,7	18	727	3,5
6 1/2 St.	3,3	18	727	6,7
21 3/4 St.	18,6	20	727	24,3

II. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzolbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volum N ₂ ccm	Temperat. Grad C	Druck mm Hg	% d. Gesamt- stickst. von Anfang an
1 St.	23,3	18	729	22,2
2 St.	24,7	18	729	45,8
4 St.	19,7	18	729	64,6
5 1/2 St.	11,2	18	729	75,3

³²⁾ Nach Becker aus Diazoessigester, Phosgen und Aethylalkohol dargestellt.
Wie sich später herausstellte, ist dieser Ester nicht ganz rein, sondern noch etwas
chlorhaltig.

Lebenslauf.

Ich wurde am 5. Januar 1890 als Tochter des Professor Justus Gaule in Zürich geboren. In den Volksschulen und an der Gymnasialabteilung der Höhern Töchterschule dieser Stadt erwarb ich mir die nötigen Kenntnisse, um im Frühling 1909 die Eidgenössische Maturitätsprüfung abzulegen. Im Herbst 1909 ließ ich mich an der Universität Zürich als Studentin der Medizin immatrikulieren und bestand nach einem Jahr das erste propädeutische Examen. Nachdem ich noch ein Semester Vorlesungen und Kurse für Mediziner besucht hatte, beschloß ich, mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Es wurde mir freundlichst gewährt, ohne weitere Prüfung im Frühling 1911 in den ersten Kurs der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften einzutreten, an welcher ich meine Studien mit Ausnahme des Winters 1912/13 bis zur Erlangung des Diploms im Sommer 1914 betrieb. Den Winter 1912/13 brachte ich in München zu, hörte dort Vorlesungen über Chemie und machte physikalische und chemische Übungen mit.

Während der langen Ferien 1914 vertrat ich den Lehrer für Naturwissenschaften am Seminar Kreuzlingen. Im Winter 1914/15 und Sommer 1915 versah ich die Stelle eines Vorlesungsassistenten für Chemie bei Herrn Prof. Staudinger. Während dieser Zeit und namentlich im Winter 1915/16 setzte ich meine für die Diplomarbeit begonnenen Untersuchungen im analytisch-chemischen Laboratorium der hiesigen Technischen Hochschule fort.

Im Sommer 1911 erhielt ich bei Anlaß der Einbürgerung meines Vaters das Bürgerrecht von Zürich.