

Über die Einwirkung von Triphenylmethylnatrium auf Diazomethane

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Helmut Disselhoff

Kaiserswerth a. Rhein

Referent: Prof. Dr. A. Butenandt

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. E. Müller

Tag der Promotion: 2. März 1934

1 9 3 4

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

II 38810



Sonderdruck aus „Liebigs Annalen“
Band 512, Heft 3

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 154/94

B-ka GPG
Z/G-128/57

Meinen Eltern gewidmet

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ hatten wir kurz dargelegt, daß aliphatische Diazoverbindungen unter gewissen Bedingungen mit metallischem Natrium reagieren. Da die Reaktion je nach der stofflichen Natur der aliphatischen Diazokomponente einen verschiedenen Verlauf nimmt, halten wir es für zweckmäßig, die vorliegende Arbeit in 3 Teile zu gliedern, entsprechend den 3 möglichen Typen aliphatischer Diazoverbindungen CH_2N_2 , CHRN_2 und CR_2N_2 .

A. Diazomethan und Triphenylmethylnatrium.

Zu einigen Methylierungsversuchen benötigten wir absolut trocknes Diazomethan, das wir nach der Vorschrift von Slotta und Tscheche²⁾ herstellen wollten. Beim Einpressen des Na bemerkten wir eine starke Gasentwicklung, und die ätherische Lösung wurde nach einiger Zeit entfärbt. Ersatz des Na-Drahtes durch Na-Pulver beschleunigte die Zersetzung ganz erheblich; die Na-Körnchen überzogen sich mit einer voluminösen, violett gefärbten Masse. Um zu entscheiden, ob wirklich ein Umsatz des Diazomethans mit dem Alkalimetall eintrat, oder ob es sich nur um eine durch das Metall bedingte Zersetzung des Diazomethans handelte, führten wir den Versuch mit Triphenylmethylnatrium aus unter den Bedingungen, wie sie Schlenk³⁾ für das Arbeiten mit alkali-organischen Verbindungen angegeben hat. Wir bereiteten uns das Diazomethan nach

¹⁾ Naturw. 21, 661 (1933).

²⁾ B. 60, 1023 (1927).

³⁾ Houben-Weyl, Bd. IV, S. 963 ff.

der Vorschrift von Arndt und Amende¹⁾ über die Gasphase und trockneten das mit Stickstoff verdünnte Diazomethan sorgfältig durch reichliche Mengen von festem KOH. Gibt man diese Diazomethanlösung unter guter Eiskühlung zu der eiskalten Lösung des Triphenylmethylnatriums, so entfärbt sich die rote Triphenylmethylnatriumlösung augenblicklich, und es fällt sofort ein weißer, flockiger Niederschlag aus, ohne daß eine Gasentwicklung sichtbar wird. Nach Titrationsergebnissen wird auf 1 Mol Triphenylmethylnatrium 1 Mol Diazomethan verbraucht. In der entfärbten ätherischen Lösung finden sich neben der zu erwartenden Menge Triphenylmethan noch sehr geringe Mengen Triphenylmethylperoxyd und Benzhydryl-tetraphenylmethan, wie sie bei Umsetzungen mit Triphenylmethylnatrium meist nebenher entstehen. Die Reaktion läßt sich daher so formulieren:



Der nächste Schritt bestand in dem Versuch der Isolierung dieser Na-Verbindung. Aber alle Versuche in dieser Richtung schlugen fehl, da der äthertrockne Niederschlag schon bei leisester Berührung detonierte, wobei das Glasfilter völlig zertrümmert wurde.

Umsetzungen der Diazomethan-natriumverbindung.

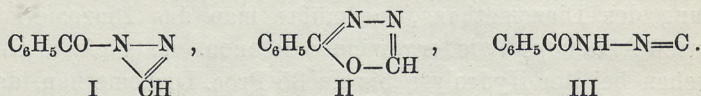
Hydrolyse. Ist der Niederschlag eine Natriumverbindung des Diazomethans, so müßte man das Diazomethan durch Alkoholyse wiedergewinnen können. Tatsächlich entstehen bei der Hydrolyse bis zu 35 Proc. Diazomethan, das als m-Nitrobenzoesäureester nachgewiesen wurde. Bei der Zerlegung mit Wasser und Alkohol tritt aber eine lebhafte Gasentwicklung ein. In der wäßrigen Lösung findet man weder NH_2NH_2 , noch CN' oder $\text{HCO}_2\text{H}^2)$. Infolge der gefährlichen Eigenschaften des Na-Salzes und der leichten Flüchtigkeit des Diazomethans läßt sich die Zersetzung nicht quantitativ durchführen; daher wird die wechselnde

¹⁾ Z. Ang. 43, 444 (1930).

²⁾ Vgl. dagegen Hantzsch u. Lehmann, B. 34, 2507 (1901).

Ausbeute an Diazomethan (17—35 Proc.), die wir in mehreren Versuchen erhielten, verständlich. Es tritt aber noch ein anderer Stoff auf¹⁾, der die erwähnten Zersetzungsprodukte liefern kann. Über seine Natur wird in der II. Mitteilung berichtet.

Umsetzung mit Benzoylbromid. Wengleich durch die Wiedergewinnung eines beträchtlichen Teiles des angewandten Diazomethans aus unserer Na-Verbindung die Existenz einer Natrium-diazomethan-Verbindung sehr wahrscheinlich gemacht war, suchten wir auf anderem Wege diesen Befund zu sichern. Die Na-Verbindung läßt sich unterhalb von 20° mit C_6H_5COBr umsetzen, wobei ein farbloses, bewegliches Öl isoliert wurde, das nach der Hochvakuumdestillation erstarrt und bei 35—37° schmilzt. Gegen höhere Temperaturen ist der Stoff durchaus beständig. Nach Analyse und Molgewicht besitzt er die Formel $C_8H_8ON_2$, ist also aufgebaut aus C_6H_5CO und CHN_2 . Er ist *nicht* identisch mit Diazo-acetophenon. Einen Einblick in den Aufbau dieser Verbindung erhielten wir durch alkalische Verseifung. Sie führt über Benzoylhydrazin zu Hydrazin, Benzoesäure und Ameisensäure. Wir haben also einen Stoff vor uns, der an zwei zusammenhängenden Stickstoffatomen einerseits eine Benzoylgruppe, andererseits ein Kohlenstoffatom trägt, das die Ameisensäure liefert. Daher stehen, soweit wir das vorliegende Material überblicken können, 3 Formeln zur Diskussion²⁾:

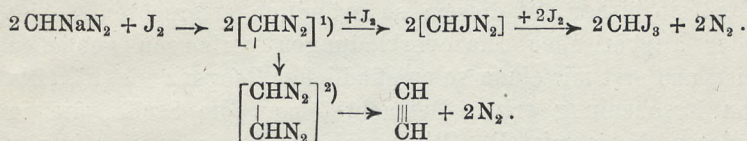


Da Versuche zur Synthese von II und III bisher nicht erfolgreich waren, müssen wir die Entscheidung noch offen lassen. II dürfte u. E. nach am ehesten zutreffen. Die Konstitutionsermittlung soll mit physikalischen Hilfsmitteln durchgeführt werden.

¹⁾ Dadurch erhöht sich die Ausbeute an CH_2N_2 auf 40 Proc., vgl. S. 11.

²⁾ Falls keine Umlagerung bei der Verseifung statthat.

Umsetzung mit Jod. Die ätherische Jodlösung wird unter Aufsieden des Äthers momentan entfärbt, und es entweicht ein Gas. Dieses besteht zum geringen Teil aus *Acetylen*; Stickstoff konnte unter den Versuchsbedingungen nicht bestimmt werden. Die ätherische Lösung enthält überwiegend *Jodoform* neben geringen Mengen flüssiger Jodverbindungen. Der Reaktionsverlauf dürfte folgender Formulierung entsprechen:



Schließlich zersetzten wir die Natriumverbindung des Diazomethans mit organischen Säuren. Über diese Reaktion berichten wir in der folgenden Mitteilung. Die Einwirkung anderer Reagentien auf die Natriumverbindung haben wir noch nicht untersucht.

Wenngleich auch das mitgeteilte Material noch gering ist, so glauben wir doch experimentell sicher gestellt zu haben, daß entgegen allen Erwartungen das Diazomethan mit Triphenylmethylnatrium reagiert unter Ersatz eines H-Atoms durch ein Na-Atom³). Dem Na einen bestimmten Platz am N oder C zuzuerteilen, halten wir für zwecklos⁴). Der bei dieser Reaktion entstehende explosible Stoff setzt sich als natriumorganische Verbindung mit den verschiedensten Reagentien um. Die entstehenden Substanzen leiten sich von einer Verbindung $[\text{CHN}_2]\text{Na}$ ab. Eine sichere Entscheidung, ob hier eine monomolekulare oder polymere Natriumverbindung ($([\text{CHN}_2]\text{Na})_x$) vorliegt, läßt sich nicht fällen. Aber die in der folgenden Mitteilung berichteten Tatsachen im Verein mit den beschriebenen Ergebnissen machen das Vor-

¹) Die instabilen Reaktionsprodukte sind eingeklammert.

²) Vgl. dazu den spontanen Zerfall des Diphenylbisdiazooäthans in Tolan und Stickstoff. Curtius u. Thun, J. pr. [2] 44, 186 (1891).

³) Ein Beispiel für die typisch substituierende Wirkung des Triphenylmethylnatriums gibt Ziegler, A. 511, 94 (1934).

⁴) Vgl. hierzu F. Arndt u. Martius, A. 499, 260 (1932).

liegen der monomolekularen Verbindung $[\text{CHN}_2]\text{Na}$ sehr wahrscheinlich.

Bekanntlich ist das $(\text{R})_3\text{C.Na}$ geradezu als ein Reagenz auf beweglichen Wasserstoff zu bezeichnen¹⁾. Da das Diazomethan, wie oben gezeigt, ebenfalls in den Kreis dieser Stoffe gehört, tritt hier zum ersten Male die Beweglichkeit der H-Atome in der CH_2 -Gruppe des Diazomethans in Erscheinung. Offenbar ist aber die Beweglichkeit so gering, daß sie bisher auf diesem so gründlich erforschten Gebiet der aliphatischen Diazoverbindungen verborgen geblieben ist, und erst mit einem so empfindlichen Reagenz wie $(\text{R})_3\text{C.Na}$ in Erscheinung tritt. Betrachtet man die Stoffe, die in dieser Weise mit $(\text{R})_3\text{C.Na}$ reagieren, so findet sich immer eine acidifizierende Gruppe in Nachbarschaft zum $-\text{CH}$, wie z. B. in CH_3COCH_3 , CH_3COOR , CH_3CHO usf. Man wird daher auch hier der N_2 -Gruppe einen solchen Einfluß zuschreiben, der also auf eine erhöhte Protonenbeweglichkeit hinausläuft. Das ist an sich nicht überraschend, da ja die N_3 -Gruppe ein Proton schon stark beweglich macht, und andere Heterocyklen mit mehreren N-Atomen im Ring bei Vorhandensein eines H-Atoms als Säuren fungieren können.

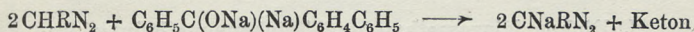
Aus dem mitgeteilten ergibt sich auch, daß die Anwendung von metallischem Natrium zur Trocknung von ätherischen Diazomethanlösungen unzweckmäßig ist.

B. Phenyldiazomethan und Triphenylmethylnatrium.

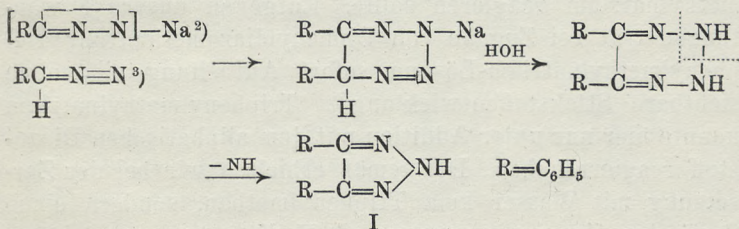
Die im vorangehenden dargelegte Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit CH_2N_2 machte nicht unwahrscheinlich, daß auch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$ mit Triphenylmethylnatrium reagiert. Man beobachtet auch hier bei der Zugabe von frisch im Hochvakuum destillierten Phenyldiazomethan zur Triphenylmethylnatrium-Lösung nach vorübergehender Dunkelfärbung eine Aufhellung. Aber die Aufarbeitung lieferte nur unerfreuliche Schmierer. Wir ersetzten daher das $(\text{R})_3\text{C.Na}$ durch Phenylbiphenyl-ke-ton-dinatrium, wobei sich die Reaktion durch einen Farbumschlag zu erkennen gab. Nach

¹⁾ Schlenk, Houben-Weyl, Bd. IV, S. 974.

der Hydrolyse lieferte die ätherische Lösung neben dem Keton in geringer Menge ein N-haltiges Öl, das nicht weiter untersucht wurde. Aber in der wäßrig-alkalischen Phase fand sich nach dem Ansäuern ein schön krystallisierender Stoff, der mit dem von Stollé dargestellten 3,4-Diphenyl-*os*triazol¹⁾ identisch ist. Eine mögliche Erklärung seiner Bildung ist folgende:



Nun addiert sich ein zweites Molekül Phenyldiazomethan an die entstandene Natriumverbindung unter Bildung eines Sechsringes:



der eine Ringverengerung unter Abspaltung der NH-Gruppe erleidet. Die Addition des $\text{RCN}=\text{N}\equiv\text{N}$ könnte aber auch an der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung der Na-Verbindung erfolgen, wobei nach Abspaltung der NH-Gruppe ebenfalls Triazol entstehen muß.

Wie Phenyldiazomethan reagiert auch Diazoessigester mit $(\text{R})_3\text{CNa}^4)$, aber unter Gasentwicklung. Die Reaktionsprodukte haben wir noch nicht charakterisieren können. Jedenfalls entstehen hier nicht die Stoffe, die sich bei der

¹⁾ J. pr. [2] 70, 440 (1904).

²⁾ Vgl. dazu die II. Mitteilung. Das dort für die entsprechende Formulierung des CHN_2H Gesagte gilt auch hier.

³⁾ Mit dieser Formel soll nicht etwa eine Entscheidung der noch umstrittenen Formulierung der aliphatischen Diazoverbindungen zugunsten der Kettenformel gegeben werden.

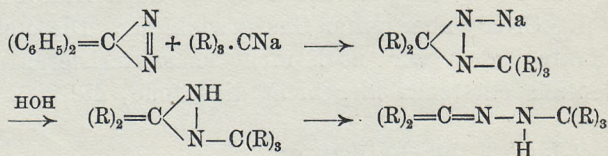
⁴⁾ Bereits Curtius hat eine Einwirkung von Natriummetall auf Diazoessigester beobachtet; vgl. B. 17, 956 (1884) und J. pr. [2] 38, 409 (1888). Quecksilbersalze des Diazoessigesters hat Buchner dargestellt. B. 28, 215 (1895).

Verseifung des Diazoessigesters mit verdünntem oder starkem Alkali bilden.

Die Umsetzung mit Phenyldiazomethan nimmt also in dem vorliegenden Falle einen anderen Verlauf als die Umsetzung mit Diazomethan, indem die Natriumverbindung des Phenyldiazomethans mit noch unverändertem Phenyldiazomethan unter Ringbildung in Reaktion tritt.

C. Diphenyldiazomethan und Triphenylmethylnatrium.

Als dritten Typ einer aliphatischen Diazoverbindung untersuchten wir das Diphenyldiazomethan, das keinen Wasserstoff mehr enthält und deshalb nicht mit Triphenylmethylnatrium reagieren sollte. Entgegen unsern Erwartungen trat bei Zugabe von Diphenyldiazomethan zur Triphenylmethylnatrium-Lösung sofort Aufhellung ein, ohne sichtbare Stickstoffentwicklung¹⁾. Triphenylmethylnatrium konnte hier nur unter Addition mit dem aliphatischen Diazostoff reagiert haben. Demgemäß erhielten wir bei der Zersetzung mit Wasser kein Triphenylmethan, sondern einen Stoff der Zusammensetzung: $C_{32}H_{26}N_2$. Aus den Untersuchungen von Schlenk und Bergmann²⁾ folgt, daß in solchen Fällen das $(R)_3.CNa$ wie eine Grignard-Verbindung reagieren kann. Es mußte in unserm Falle eine Hydrazinverbindung entstanden sein, die unter der Wirkung von Alkalien sich in ein beständiges Hydrazin umgelagert haben sollte³⁾



Die oxydative und hydrolytische Spaltung unseres Stoffes lieferte Benzophenon und Triphenylcarbinol. Bei der Hydro-

¹⁾ Mit Na, Hg in absolutem Äther (unter N_2) reagiert das R_2CN_2 unter Zersetzung und Bildung von Diphenylketazin, A. Schönberg u. Vargha, A. 483, 182 (1930).

²⁾ A. 464, 14 (1928).

³⁾ H. Staudinger u. Gaule, B. 49, 1961 (1916).

lyse entstand außerdem Hydrazin. Aus diesen Befunden geht hervor, daß die Diphenylmethylengruppe und die Triphenylmethyl-Gruppe durch eine —N—NH-Gruppe verbunden sein müssen. Diese Ergebnisse konnten durch Synthese des Stoffes aus Benzophenon-hydrazon und Triphenylchlormethan erhärtet werden.

In Analogie zu diesem Verhalten der aliphatischen Diazoverbindungen reagiert auch Phenylazid mit $(R)_3.CNa$. Wir sind damit beschäftigt, auch Keten auf sein Verhalten metallorganischen Stoffen gegenüber zu prüfen.

Der I. G.-Stiftung dankt H. Disselhoff für die Gewährung eines Stipendiums. Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sagen wir unsern ergebenen Dank für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Versuchsteil.

A. Diazomethan und Triphenylmethylnatrium.

Darstellung des wasserfreien Diazomethans.

Das Diazomethan wurde nach Arndt¹⁾ aus Nitrosomethylharnstoff über die Gasphase gewonnen. Um es völlig hydroxyllfrei zu machen, schalteten wir die beiden auf -21° gekühlten Fallen zwischen zwei mit Ätzkali gefüllte, etwa 25 cm lange und 2 cm weite U-Röhren. Die Ätzkalifüllung wurde nach 4—5-maligem Gebrauch stets erneuert. Das Diazomethan wurde in absolutem Äther bei -21° aufgefangen. Am Ende der Apparatur, durch die ständig ein langsamer Strom reinsten Stickstoffs ging, befand sich zur Sicherheit gegen das Eindringen von Feuchtigkeit noch eine Waschflasche mit absolutem Äther.

Umsetzung mit Triphenylmethylnatrium.

Zu einer filtrierten, eiskalten Lösung von Triphenylmethylnatrium (Na-Gehalt im Durchschnitt 0,5 g) wurde eine ebenso kalte ätherische Diazomethanlösung von bekanntem Gehalt in geringem Überschuß zugegeben. Es tritt sofort Entfärbung und Bildung eines farblosen²⁾, flockigen Niederschlags ein. Eine Gasentwicklung ist nicht zu bemerken.

¹⁾ Z. Angew. 43, 444 (1930).

²⁾ Die Farbe des Niederschlags ist stark abhängig von der Güte der Triphenylmethylnatriumlösung. War diese nicht ganz einwandfrei, so war der Niederschlag mehr oder weniger rötlich gefärbt.

Man läßt den Niederschlag absitzen, filtriert durch ein Jenaer Glasfilter und wäscht sorgfältig unter Stickstoff mit absolutem Äther aus. Spuren von Feuchtigkeit verursachen sofort eine Violettfärbung der rein weißen Natriumverbindung. Das überschüssige Diazomethan wurde im Filtrat zurücktitriert. Ein Beispiel für zahlreiche gleiche Versuche ist folgendes:

	titriert	grav.
Alkaligehalt der angewandten $(R)_3.CNa$ -Lösung:	0,45 g Na;	0,438 g;
zugesetzte Menge Diazomethan:	1,1 g;	zurücktitriert: 0,34 g CH_2N_2 .
Ber. für den Umsatz mit <i>einem</i> Mol Diazomethan:	0,82 g;	gef. 0,76 g
	d. s. 93 Proc.	

Das gelbe ätherische Filtrat¹⁾ gibt beim Eindunsten neben den zu erwartenden Mengen Triphenylmethan etwas Triphenylmethylperoxyd und Benzhydryltetraphenylmethan in sehr geringen wechselnden Mengen. Alle 3 Stoffe wurden durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

Das auf dem Glasfilter zurückgebliebene $Na-CHN_2$ wurde mit absolutem Äther unter Stickstoff ausgewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Bringt man eine kleine Menge dieser noch ätherfeuchten! Substanz an *trockne* Luft, so explodiert sie nach kurzer Zeit mit scharfem Knall (Isonitrilgeruch!). Wir nahmen zuerst an, daß der Luftsauerstoff Schuld daran war. Die trockne, weiße Masse sollte dann auf dem Filter unter Stickstoff gepulvert werden. In dem Moment, wo die Natriumverbindung mit einem Hornspatel leise berührt wurde, detonierte die ganze Masse mit ungeheurer Wucht. *Wir warnen ausdrücklich vor der Herstellung der trocknen Substanz!*

Reaktionen des Diazomethannatriums.

Mit Wasser. Zu dem in absolutem Äther suspendierten Diazomethannatrium aus 0,32 g Na wurden 4 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser gegeben. Es entwickelte sich ein Gas, der Äther färbte sich lebhaft gelb und das Wasser dunkel-

¹⁾ Das Filtrat ist gelb, auch bei Anwendung eines Unterschusses an CH_2N_2 . Beim Stehen an der Luft tritt bald Entfärbung ein, herrührend von geringen Mengen $(R)_3C...$, die in Peroxyd übergehen.

rot. Gleichzeitig macht sich der Geruch nach Diazomethan bemerkbar. Nach dem Abtrennen der ätherischen Schicht wurde sie mit *m*-Nitrobenzoesäure versetzt (3 g) und 12 Stunden stehen lassen. Dabei kamen 0,15 g *m*-Nitrobenzoylformylhydrazin¹⁾ heraus und im Äther waren 0,9 g *m*-Nitrobenzoesäuremethylester enthalten.

Ester wurde aus CH₃OH umgelöst und schmolz bei 79° (Mischschmelzpunkt). Ausbeute an Diazomethan 35 Proc., in einem andern Versuch 24 Proc. Die wäßrige Lösung reduzierte ammoniakalische AgNO₃-Lösung nur in der Hitze. Hydrazin und Ameisensäure wurden nicht gefunden.

Ein zweiter Ansatz wurde mit C₆H₅CO₂H und H₂O umgesetzt in der Weise, daß nach der Zerlegung des Natriumsalzes mit Wasser das gebildete Diazomethan in die vorgelegte ätherische Benzoesäurelösung destilliert und der Überschuß an Säure zurücktitriert wurde. Ausbeute an CH₂N₂: 35 Proc.

Mit Benzoylbromid. Der Umsatz des Diazomethannatriums mit Benzoylbromid oder -chlorid (ber. auf angewandtes CH₂N₂) wurde auf dem Filter vorgenommen. In einigen Versuchen trat bei der Zugabe des Acylhalogenids lebhaftes Aufsieden des Äthers ein. Blieb die Reaktion aus, so wurde das Ganze in eine Schlenkröhre umgefüllt und einige Tage auf der Maschine geschüttelt. Meist verschwindet der Geruch des Benzoylbromids. Vom ausgeschiedenen NaCl oder NaBr wird abfiltriert, etwa vorhandenes C₆H₅COBr durch Schütteln mit NaHCO₃-Lösung entfernt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Bei der Hochvakuumdestillation (0,01—0,005 mm, Bad 50—60°) ging ein farbloses, leicht erstarrendes Öl über. Die Krystalle schmolzen bei 35 bis 37°. Die Ausbeuten sind aus unbekanntem Gründen sehr wechselnd, von 50—10 Proc.

4,543, 5,117 mg Subst.: 10,840, 12,300 mg CO₂, 1,720, 1,920 mg H₂O. — 3,470, 3,163 mg Subst.: 0,576 (23°, 754 mm), 0,519 (25°, 761 mm) ccm N.

C ₈ H ₆ O _{N₂}	Ber. C 65,7	H 4,1	N 19,18
	Gef. „ 65,1, 65,6	„ 4,2, 4,2	„ 19,0, 18,9.

¹⁾ Vgl. die folgende Arbeit. Die gefundene Menge Hydrazin entspricht ungefähr 5 Proc. CH₂N₂, so daß sich die Gesamtausbeute an CH₂N₂ auf 40 Proc. erhöht.

Mol.-Gew.: 0,0156, 0,0238 g, 0,265 mg Subst.; 0,2428, 0,3321 g, 3,730 mg Campher, $\Delta t = 17,5^\circ, 19,1^\circ, 17,9^\circ$.

Ber. M 146 Gef. M 147, 151, 159.

0,2068, 0,2018 g Subst.; 20 ccm C_6H_6 , $\Delta t = 0,412^\circ, 0,383^\circ$.

Ber. M 146 Gef. M 146, 153.

Zur Verseifung wurden 100 mg Substanz mit 100 mg KOH in 2 ccm Wasser 4 Stunden auf dem Wasserbad rückfließend erwärmt. Dann wurde ausgeäthert (I), mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und wieder ausgeäthert (II). I lieferte 10 mg Substanz vom Schmelzp. 112° , die $AgNO_3$ -Lösung reduzierte und mit $C_6H_5CO-NHNH_2$ keine Schmelzpunktserniedrigung gab. II ergab 30 mg C_6H_5COOH . Schmelzp. 115° , nach dem Umlösen: 120° , keine Depression mit C_6H_5COOH . Der wäßrige Rückstand gab mit überschüssigem C_6H_5CHO versetzt 50 mg *Benzoyl-benzalhydrizon* vom Schmelzpunkt $202-203^\circ$, identisch mit dem synthetisch gewonnenen Hydrizon.

*Zur Prüfung auf Ameisensäure*¹⁾ wurden 400 mg Substanz mit 2 ccm CH_3OH , 2 ccm H_2O und 400 mg KOH 4 Stunden auf 100° erhitzt; mit 400 mg C_6H_5CHO schied sich ein Gemisch von Benzalazin und Benzoyl-benzalhydrizon (60 mg) ab. Der überschüssige Benzaldehyd wurde ausgeäthert, die alkalische Lösung zur Trockne eingedampft und der Salzurückstand in üblicher Weise mit konz. H_2SO_4 versetzt. Gef. CO: 19,7 ccm; ber. 25,5 ccm; d. s. 78 Proc. Ausbeute. Das Gas wurde von ammoniakalischer Cuprosalzlösung bis auf ganz geringe Reste absorbiert.

Die saure Verseifung wurde mit konz. HCl durchgeführt. Nach dem Abtrennen der ausgeschiedenen C_6H_5COOH wurde C_6H_5CHO zugesetzt und Benzalazin und Benzoylbenzalhydrizon erhalten. Die geringen Mengen hierbei gebildeter Ameisensäure entzogen sich dem Nachweis.

Mit Jod. Die Natriumverbindung wurde auf dem Glasfilter mit ätherischer Jodlösung umgesetzt. Dabei tritt sofort Entfärbung der ätherischen Jodlösung unter lebhafter Reaktion ein. Das entweichende Gas wurde in Cuprosalzlösung geleitet, wobei sich ein hellroter Niederschlag von Cu_2C_2 ausschied. Während der Umsetzung wurde durch das Filter von unten her Stickstoff geleitet. Der obere Filterteil war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen

¹⁾ Nach M. Wegner, Z. anal. Ch. 42, 427 (1904).

verschlossen; durch die eine Bohrung führte ein Tropftrichter für die Jodlösung, durch die andere das Gasableitungsrohr zu den Waschflaschen mit Cuprosalzlösung. Wir erhielten aus einem Ansatz mit 0,53 g Na 6,5 mg C_2H_2 ¹⁾ und nach dem üblichen Aufarbeiten der ätherischen Lösung 1,8 g festen Rückstand, verunreinigt mit geringen Mengen flüssiger jodhaltiger Substanzen. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigt der Rückstand den Schmelzp. 115—119°; Mischschmelzpunkt mit Jodoform 115—119°.

B. Phenyldiazomethan und metallorganische Verbindungen.

Die Reaktion mit Triphenylmethylnatrium.

Auf Zusatz von Phenyldiazomethan²⁾ färbt sich die Triphenylmethylnatriumlösung vorübergehend dunkel und wird dann heller. Aber weder durch Hydrolyse noch durch Umsetzen mit Benzoylchlorid waren eindeutige Ergebnisse zu erzielen.

Reaktion mit Phenyl-biphenyl-ketondinatrium.

Die Dinatriumverbindung wurde in bekannter Weise durch Schütteln von 5 g Keton mit Na-Pulver in absolutem Äther hergestellt. Der Gehalt an metallorganisch gebundenem Na war 0,25 g. Man kann nun ohne zu filtrieren das frisch im Hochvakuum destillierte Phenyldiazomethan in absolutem Äther gelöst hinzugeben, wobei die Lösung erst grün (Ketylfarbe), dann tiefrot wird. Ebenso verläuft der Versuch mit der vom Na-Pulver abfiltrierten Na-Ketylösung. Nach dem Filtrieren unter N_2 wird mit 3 ccm Alkohol zersetzt (Aufhellung), und die ätherische Lösung so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagiert. Nach der üblichen Aufbereitung fand man im Äther ein rotes zähes Öl, das im Hochvakuum bei 0,001 mm (Bad 180°) destillierte (0,4 g Destillat). Es enthielt 0,2 g *Phenylbiphenylketon* neben einem N-haltigen, nicht näher untersuchten Stoff³⁾.

¹⁾ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, Bd. I, 666.

²⁾ Darstellung nach Staudinger, B. 49, 1907 (1916).

³⁾ Benzalazin, ein typisches Zersetzungsprodukt des Phenyldiazomethans entstand nicht; Staudinger, B. 49, 1906 (1916).

In der wäßrig-alkalischen Lösung fand man nach dem Ansäuern, Ausäthern usw. 1,1 g eines Stoffes, der in H_2O , Säuren und Alkalien löslich ist. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther erhielt man schöne Nadeln vom Schmelzp. $118-121^\circ$; nach dem Trocknen bei 110° , 14 mm stieg der Schmelzpunkt auf $138-139^\circ$ (Krystallbenzol). Denselben Schmelzpunkt zeigt der nur aus Ligroin umkrystallisierte Stoff.

4,778 mg Subst.: 13,265 mg CO_2 , 2,150 mg H_2O . — 2,916 mg Subst.: 0,490 ccm N (24° , 749 mm).

$C_{14}H_{11}N_3$	Ber. C 76,0	H 5,0	N 19,0
	Gef. „ 75,7	„ 5,0	„ 19,0.

Mol.-Gew.: 0,0160, 0,0190 g Subst.; 0,3016, 0,3629 g Campher:
 $\Delta t = 9,5, 9,7^\circ$.

Ber. M 222 Gef. M 235, 222.

Der Stoff ist nach Verhalten und Mischschmelzpunkt identisch mit 3,4-Diphenyl-osotriazol.

Zur Stolléschen Synthese des 3,4-Diphenyl-osotriazols ist zu bemerken, daß es trotz verschiedener Versuche nicht gelang, das Benzildibenzoyl-osazon durch Erhitzen der Komponenten im Bombenrohr auf 120° darzustellen¹⁾. Führt man dagegen die Reaktion im offenen Kolben bei derselben Temperatur durch, so daß das gebildete Wasser entweichen kann, so gelingt die Synthese leicht mit guter Ausbeute.

Die Überführung des Diphenyl-osotetraazins in das Osotriazol mit Hilfe von nitrosen Gasen²⁾ gelang erst, als das farblose Reaktionsprodukt längere Zeit auf 140° erhitzt wurde. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß die Gasentwicklung zum Stillstand kommt.

C. Diphenyldiazomethan und Triphenylmethylnatrium.

Eine ätherische Lösung von 1,5 g reinem Diphenyldiazomethan wurde zu der berechneten Menge $(R)_3CNA$ gegeben, wobei sich die Lösung stark aufhellte. Nach der Zersetzung mit Alkohol fielen bei der Aufarbeitung aus der ätherischen Lösung geringe Mengen $(R)_3C-O-O-C(R)_3$ aus. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein fester Rückstand, der mit Petroläther extrahiert 0,3 g $(R)_3CH$ gab. Der Rest

¹⁾ Struve, J. pr. [2] 50, 308 (1894).

²⁾ Stollé, ebenda 70, 440 (1904).

(2,9 g) wurde mehrfach in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt: schwach gelbliche Krystalle, die bei 166° sintern. Schmelzp. 171°.

4,450 mg Subst.: 14,330 mg CO₂, 2,440 mg H₂O. — 3,997 mg Subst.: 0,212 ccm N (24°, 761 mm).

C ₃₂ H ₂₆ N ₂	Ber. C 87,7	H 5,9	N 6,8
	Gef. „ 87,9	„ 6,1	„ 6,1.

Mol.-Gew.: 17,6 mg Subst.; 336,6 mg Campher: $\Delta t = 5,6^\circ$.

Ber. M 438 Gef. M 405.

Die Substanz wird von H₂ und Pd-Tierkohle weder in Dioxan noch in Eisessig hydriert. Sie reagiert nicht mit Phenylcyanat in siedendem Benzol.

0,9 g wurden 5 Minuten mit konz. HCl zum Sieden erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten 0,4 g *Triphenylcarbinol* (Mischschmelzpunkt) und 0,3 g *Benzophenon* isoliert werden. Letzteres wurde zur Identifikation in das Oxim übergeführt. Hydrazin wurde nur qualitativ nachgewiesen.

1,0 g Ausgangssubstanz wurden mit CrO₃-Eisessig oxydiert. Die Reaktion setzte sofort ein, N₂-Entwicklung konnte nicht beobachtet werden. Nach 3-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es entstehen 0,5 g Triphenylcarbinol und 0,2 g Benzophenon.

Synthese

von Benzhydryliden-triphenylmethyl-hydrazin.

1 g Benzophenonhydrazon und 1,4 g Triphenylchlor-methan wurden in Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe ammoniakalische AgNO₃-Lösung nicht mehr reduzierte. Dann wurde die Lösung auf Eis und verdünnte H₂SO₄ gegossen. Es fiel ein Öl aus, das bald erstarrte (2,2 g). Der feste Stoff wurde in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt. Sintern bei 168°, Schmelzp. 171°. Mischschmelzpunkt mit C₃₂H₂₆N₂ bei 171°.

Mol.-Gew.: 25,9 mg Subst., 334,1 mg Campher: $\Delta t = 6,6^\circ$.

Ber. M 438 Gef. M 413.



Das Produkt in Benzol gelöst und mit Alkohol
versetzt, schied sich die Hydroxy-Form bei 108° ab.

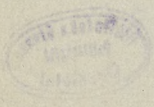
Die Analyse ergab: C 72,0%, H 7,2%, O 20,8%.
Mol. Gewicht: 172,2. (Ber. C 72,0%, H 7,2%, O 20,8%)

Das Verhalten wird von II und III-Terapie
ähnlich, doch in klassischer Weise. Die Reaktion
führte zu in anderen Fällen.

0,5 g wurden 3 Minuten mit konz. HCl am Sieden er-
hitzt. Das Reaktionsgemisch konnte 0,4 g Triphenyl-
carbamyl-Phosphorsäure (0,3 g) abgetrennt werden.
Der Rest wurde zur Identifikation in das Oxim
überführt. Hydrolyse wurde zur Identifikation
angewandt. Die Reaktion setzte sich in N-Ethyl-
carbamyl-Phosphorsäure fort. Nach 3-stündigem Sieden
konnte die Substanz abgetrennt werden. Nach 1 Stunde
wurde die Substanz abgetrennt. Die Substanz wurde
abgetrennt. Die Substanz wurde abgetrennt.

Synthese

Die Synthese von Triphenylcarbamyl-Phosphorsäure
wurde durch Erhitzen von Triphenylcarbamyl-
phosphorsäure mit Triphenylcarbamyl-Phosphorsäure
in Benzol bei 108° durchgeführt. Die Substanz
wurde abgetrennt. Die Substanz wurde abgetrennt.
Die Substanz wurde abgetrennt. Die Substanz
wurde abgetrennt. Die Substanz wurde abgetrennt.



Lebenslauf

Ich, Helmut Disselhoff, wurde am 3. Juli 1908 als zweiter Sohn des Pfarrers Deodat Disselhoff in Kaiserswerth a. Rhein geboren. Am Hindenburg-Realgymnasium in Düsseldorf bestand ich 1927 die Reifeprüfung. Anschließend studierte ich in Dresden und Danzig an der Technischen Hochschule Chemie. Die Diplomhauptprüfung legte ich im Dezember 1931 in Danzig ab. Seit Januar 1932 beschäftigte ich mich mit einer Arbeit über die Einwirkung von Alkalimetallen auf Tri-methyl-ortho-benzoesäure-ester. Vorliegende Arbeit begann ich im Juli 1933. Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1934.

Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Müller, der mich zu dieser Arbeit anregte und sie auf mancherlei Art förderte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

U

38810

Politechniki Gdańskiej

Lebenslauf

Herrn Professor Dr. E. Müller, der mich zu dieser Arbeit anregte und sie auf mannichfaltigste Art förderte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen.

1934. Für den wackeligen Friseur: 2. März 1934.

