

Darstellung von Pyridyl-(4)-diazomethan

Preparation of Pyridyl-(4)-diazomethane

HANS-G. BIEDERMANN und HANS-G. SCHMID

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen
Universität München

(Z. Naturforsch. **28b**, 378 [1973]; eingegangen am 12. Januar 1973)

Pyridyl-(4)-diazomethane

Unsere Arbeiten über Metallkomplexe mit polymeren Liganden¹ lassen es uns recht sinnvoll erscheinen, auch Poly-bis-(4-pyridyl)äthylen als koordinierenden Liganden einzusetzen. Um die direkte Polymerisation von Bis-(4-pyridyl)-äthylen, die bis jetzt nur sehr unvollständig gelungen ist²⁻³, zu umgehen, versuchen wir die Polymerisation von Pyridyl-(4)-diazomethan unter N₂-Eliminierung, die ein Polymeres gleicher Zusammensetzung entstehen lassen sollte. Dazu ist es allerdings nötig, das Diazomethan in sehr reiner Form vorliegen zu haben.

Über die Darstellung von Pyridyl-(4)-diazomethan wurde zwar schon berichtet⁴, doch gelang dies nur in ätherischer Lösung. Wir erhielten nun die Diazoverbindung erstmals in reiner, kristalliner Form.

Frisch destillierter Pyridin-4-aldehyd wird unter Kühlung zu einer wäßrigen Hydrazinhydratlösung getropft. Nach Abziehen des Wassers am Dampfbad und anschließendem Destillieren des viscosen Rückstandes am Hochvakuum erhält man das Isonicotinhydrizon. Dieses wird nun in Chloroform mit aktivem Mangandioxid⁵ unter Eiskühlung oxidiert. Nach vorsichtigem Abziehen des Chloroforms bei Raumtemperatur wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 54 °C_{1,5 mm} erhält man in der Vorlage reines, kristallines Pyridyl-(4)-diazomethan in recht guten Ausbeuten.

Oxidation und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches muß ohne Verzögerung nacheinander erfolgen, da sonst die Zersetzung des Diazomethans schnell fortschreitet.

Der Gehalt des kristallinen Produktes an Diazomethan konnte nach Zugabe von Essigsäure in Äther durch Rücktitration des Überschusses mit Natronlauge zu 100% bestimmt werden. Das reine, kristalline Diazomethan ist im Tiefkühlschrank sehr beständig. Die langsame Zersetzung an Licht und bei Zimmertemperatur liefert fast ausschließlich das entsprechende Aldazin.

Das IR-Spektrum des Pyridyl-(4)-diazomethans mit KBr zeigt, im Unterschied zu dem Lösungsspektrum in Äther⁴, bei 2066 cm⁻¹ die ν_{N_2} . Das ¹H-KMR-Spektrum in Deuteriochloroform weist bei 6,85 und 8,4 ppm rel. i. TMS die beiden Pyridinbanden

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-G. BIEDERMANN, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

und bei 5,03 ppm die Absorption des zur Diazogruppe α -ständigen Protons auf, die sich somit sehr schön in eine von A. LEDWITH zusammengestellte Reihe dieser Verschiebungen etlicher Diazoverbindungen einfügt⁶. Bestrahlen und katalytische Umsetzungen des Pyridyl-(4)-diazomethans in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen brachte neben hauptsächlich entstandenem Pyridyl-4-aldazin auch Produkte, die auf eine eventuell stattgefundene Polymerisation schließen lassen. Wir werden später, nach weiteren Umsetzungen, darüber berichten.

Experimentelles

Darstellung des Isonicotinhydrizons⁷

21,4 g des Pyridyl-4-aldehyds werden unter Eiskühlung zu 21,3 g 80-proz. Hydrazinhydrat über 30 Min. unter Rühren getropft. Aus der entstandenen, schwach gelblichen Flüssigkeit wird das Wasser im Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von ca. 60 °C entfernt. Anschließend wird der Rückstand im Hochvakuum (1–2 mm Hg) fraktioniert. Bei 125–127 °C destilliert das Hydrazon als gelbliche, viscose Flüssigkeit über. Ausbeute ca. 70%.

Darstellung des Pyridyl-(4)-diazomethans

In 75 ml Chloroform (über CaCl₂ destilliert) werden unter Eiskühlung 3 g Isonicotinhydrizon gelöst und 7,5 g fein zerriebenes aktives MnO₂ zugegeben und 3,5 Stdn. bei 0 °C gerührt. Anschließend wird durch eine Glasfritte (G4) vom Festkörper filtriert. Vom orangefarbenen Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum mit zwischengeschaltetem CaCl₂-Trockenturm bei 0 °C das Chloroform abgezogen. Der zurückbleibende feste Rückstand wird im Hochvakuum (1–2 mm Hg) fraktioniert. Bei 54 °C destilliert das Pyridyl-(4)-diazomethan über und kristallisiert in der Vorlage als orangefarbener Festkörper aus. Fp. 34 °C, an Luft leicht zerfließlich.

Analyse:

Ber. C 60,49, H 4,23, N 35,27,
Gef. C 60,42, H 4,30, N 35,24.

¹ H. G. BIEDERMANN, J. OBWANDNER u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27b**, 1332 [1972].

² P. LONGI, U. NORDIO u. E. PELLINO, *Ital.* **726**, 445 [1966].

³ H. G. BIEDERMANN u. A. HELF, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

⁴ B. EISTERT, W. KURZE u. G. W. MÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **732**, 1 [1970].

⁵ J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN u. T. WALKER, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 1094.

⁶ J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution NMR Spectroscopy*, VOL. II, Pergamon Press 1965.

⁷ H. H. SZMANT u. C. M. HARMUTH, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 966 [1959].