

Zeitschrift für angewandte Chemie

40. Jahrgang S. 1099—1126

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 15

6. Oktober 1927, Nr. 40

Neuartige Synthesen mit Diazomethan.

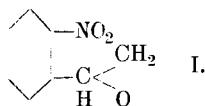
Von F. ARNDT, Breslau.

Vorgetragen auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten am 2. Oktober 1927.

(Eingeg. 14. September 1927.)

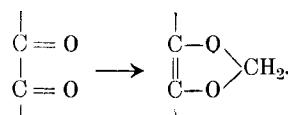
Die nachfolgenden, mit Dr. B. Eistert und W. Partale ausgeführten Versuche beziehen sich auf die Reaktion von Diazomethan mit Aldehyden und Säurechloriden. Für beide Gruppen von Reaktionen schien bisher eine allgemeingültige Regel zu bestehen: Nach Schlotterbeck¹⁾ geben Aldehyde mit Diazomethan die entsprechenden Methylketone, z. B. Benzaldehyd Acetophenon; Biltz und Paetzold²⁾ fanden bei Wiederholung und Erweiterung dieser Versuche den gleichen Reaktionsverlauf. Nierenstein³⁾ und Staudinger⁴⁾ fanden, daß Säurechloride mit Diazomethan ganz analog in die entsprechenden ω -Chlor-methylketone übergehen, wobei aber als Nebenprodukte dichlorierte Dioxane entstehen.

Es zeigt sich aber jetzt, daß beide Reaktionen nicht allgemeingültig sind, und zwar traten die Ausnahmen zunächst bei den entsprechenden *o*-Nitroverbindungen zutage. *o*-Nitrobenzaldehyd liefert mit Diazomethan zwar zu einem kleinen Bruchteil *o*-Nitroacetophenon, außerdem noch mindestens ein weiteres Nebenprodukt, welches wahrscheinlich *o*-Nitro-phenylaceton ist; das Hauptprodukt dagegen ist ein Isomeres des *o*-Nitroacetophenons, von tieferem Siedepunkt und höherem Schmelzpunkt, welches in einer ersten, noch weitgehend empirischen Mitteilung⁵⁾ als „Nitraldin“ bezeichnet wurde. Heute kann seine Konstitution angegeben werden: es ist *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd I.



Der Bildungsmechanismus des Äthylenoxyds aus Aldehyd und Diazomethan ist so einfach und einleuchtend, daß man denken könnte, diese Formel hätte von Anfang an auf der Hand gelegen. Dagegen sprach aber zunächst, daß von allen Aldehyden, soweit bis dahin bekannt, nur *o*-Nitrobenzaldehyd (und nicht die *m*- und *p*-Isomeren⁶⁾) in einer von der Schlotterbeckschen Reaktion abweichenden Weise reagieren, und daß das Nitraldin beim Erhitzen Formaldehyd abspaltet, bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Feuererscheinung verpufft und durch milde Säurewirkung äußerst leicht in Stoffe übergeht, die keine Nitrogruppe mehr enthalten. Alles dies schien darauf zu deuten, daß die Nitrogruppe des Nitrobenzaldehyds an der Reaktion strukturell beteiligt sei und es sich um einen Methylenäther handele, in welchem das CH₂ des Diazomethans sich zwischen je ein Sauerstoff-

atom der Aldehyd- und der Nitrogruppe gesetzt habe. Geben doch, wie Nierenstein⁷⁾ und Biltz⁸⁾ fanden, 1,2-Diketone mit Diazomethan Methylenäther von Äthylen-diolein, welche ebenfalls Formaldehyd abspalten:

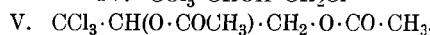


Indessen verrät das Nitraldin seine Konstitution als Äthylenoxyd durch gewisse Reaktionen in alkalischer Medium: Man kann in Pyridinlösung sowohl Chlorwasserstoff wie Säurechloride anlagern unter Bildung von Chlorhydrin bzw. Chlorhydrin-acylestern, welche mit Alkali das Nitraldin zurückliefern; dies sind, wie durch Parallelversuche mit Epichlorhydrin bestätigt wurde, typische Reaktionen von Äthylenoxyden. Aber nur in alkalischer Medium sind solche Äthylenoxydreaktionen unverfälscht durchführbar; sobald das Medium im geringsten sauer ist, greift, wie unten zu zeigen, die Nitrogruppe in die Umwandlung ein.

Die Auffassung des Nitraldins als Nitrophenyl-äthylenoxyd I, nach welcher also die Abweichung von der Schlotterbeckschen Reaktion nicht einer direkten strukturellen Mitwirkung der Nitrogruppe zugeschoben wird, ließ die Möglichkeit voraussehen, daß auch andere Aldehyde mit Diazomethan statt des entsprechenden Methylketons das isomere Äthylenoxyd geben könnten, und umgekehrt mußte die Auffindung eines solchen Falles die Formel I endgültig rechtfertigen. Es lag die Annahme nahe, daß im Chloral die in der Nähe der Aldehydgruppe befindlichen drei Chloratome eine ähnliche Wirkung ausüben könnten wie die *o*-ständige Nitrogruppe. Das Produkt aus Chloral und Diazomethan ist von Schlotterbeck als 1,1,1-Trichloraceteton II beschrieben worden.



Einen Beweis für seine Ketonnatur hat Schlotterbeck aber nicht erbracht, vielmehr die Synthese als solche als eindeutigen Konstitutionsbeweis angesehen. Dies ist aber ein Irrtum gewesen: das nach Schlotterbecks Angaben dargestellte und charakterisierte Produkt ist nicht das Keton II, sondern das isomere Trichlor-1,1,1-propylenoxyd-2,3, Formel III, denn es gibt keine Ketonreaktionen, addiert dagegen Salzsäure zu dem wasserbeständigen Chlorhydrin IV und vereinigt sich mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Ferrichlorid unter spontaner Wärmeentwicklung zu dem Produkt V; Reaktionen, die für Äthylenoxyde typisch sind.



Hierdurch wird, nebenbei bemerkt, die von Schlotterbeck bestrittene Möglichkeit wieder offen,

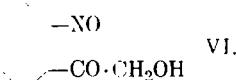
¹⁾ F. Schlotterbeck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 479 [1907]; 42, 2559 [1909].²⁾ H. Biltz u. Paetzold, LIEBIGS Ann. 433, 71 [1923].³⁾ Journ. chem. Soc. London 107, 1491 [1915]; Am. 46, 2554 [1924]; 47, 1728 [1925].⁴⁾ Staudinger und Mächling, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1975 [1916].⁵⁾ Arndt u. Partale, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 446 [1927].⁶⁾ Hans Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 847 [1907].⁷⁾ Journ. Chem. Soc. London 107, 1491 [1915].⁸⁾ H. Biltz u. Paetzold, a. a. O.

daß das von früheren Autoren⁹⁾ für 1,1,1-Trichloraceton gehaltene Produkt wirklich diese Konstitution besessen hat. — Die Nachbarschaft der drei Chloratome im Chloral bewirkt also, daß das bei jedem Aldehyd anzunehmende labile Zwischenstadium $R \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ || \\ H \end{smallmatrix} \text{CH}_2^-$ sich nicht durch

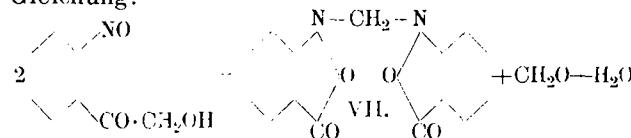
Überspringen des Aldehydwasserstoffatoms, sondern durch direkten Kurzschluß zum Glycidring ausgleicht. Diese Wirkung der „Kraftfelder“ der Chloratome läßt sich durch strukturelle Symbole nicht ausdrücken; man hat daher auch beim *o*-Nitrobenzaldehyd keinen Anlaß, eine strukturelle Mitwirkung der Nitrogruppe, die hier an sich formulierbar wäre, anzunehmen.

Um so auffälliger sind die Eigenschaften und Umwandlungen des Nitraldins I. Zwar haben schon die klassischen Untersuchungen der Baeyer'schen Schule an sehr zahlreichen Beispielen gezeigt, daß zwischen Nitrogruppe und *o*-ständiger Seitenkette innigere Beziehungen bestehen, als unsere Formeln auszudrücken vermögen, Beziehungen, die sich durch die Leichtigkeit verraten, mit der die Nitrogruppe „in die in Umwandlung befindliche Seitenkette eingreift“. Spätere Untersuchungen von Reißert, Heller u. a. haben weitere interessante Beispiele dafür erbracht. Ferner sei erinnert an die photochemische Umlagerung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoesäure, sowie analoge Photomerisationen, die von Bamberger und neuerdings von Tanasescu beschrieben wurden. Diese Umlagerungen von *o*-Nitroverbindungen in isomere Nitrosoverbindungen sind aber typische Lichtreaktionen, die durch chemische Beeinflussung nicht zustande gebracht werden konnten. Anders beim „Nitraldin“. Dieser Stoff übertrifft in bezug auf Leichtigkeit der inneren Umwandlung alle bisher bekannten Beispiele. Man kann dies dadurch erklären, daß zu der von der Nitrogruppe ausgehenden Reaktionenenergie die große Reaktionsgeschwindigkeit hinzukommt, mit der der Glycidring sich öffnet: vor diesem labilen Dreiring liegt die Nitrogruppe gleichsam auf der Lauer. Man erkennt dies auch daran, daß die obenerwähnten, in Pyridinlösung zu erhaltenen Anlagerungsprodukte sich wie gewöhnliche Nitroverbindungen verhalten.

Die erwähnte Abspaltung von Formaldehyd, welche andere Äthylenoxyde nicht zeigen, ist keine einfache Reaktion, sondern führt über eine ganze Reihe von Zwischenstufen hinweg. Durch sehr milde Einwirkung von Säure geht das Nitroäthylenoxyd I in das isomere *o*-Nitroso-benzoylcarbinol VI über.



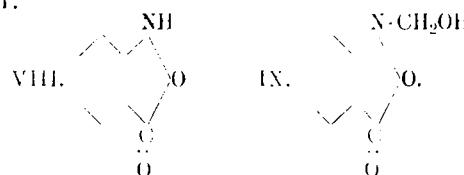
Diese Reaktionsstufe ist aber nur unter besonderen Bedingungen zu fassen; bei weiterer Säurewirkung wird nunmehr Formaldehyd abgespalten nach folgender Gleichung:



wobei sich also gleichzeitig Methylen-bis-benzisoxazolon VII bildet. Auch hier scheint die Abspaltung von Formaldehyd der Formel VI zu widersprechen, denn das einfache Benzoylcarbinol ist gegen Erhitzen für sich und mit verdünnter Säure beständig

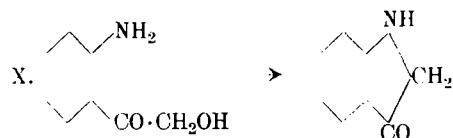
⁹⁾ Morawsky, Journ. prakt. Chem. **12**, 384 [1875].
Combes, Ann. Chim. (6) **12**, 239 [1887].

und spaltet auch sonst niemals Formaldehyd ab. Die Abspaltung von Formaldehyd aus VI ist aber auch keine direkte Reaktion der Ketol-Seitenkette, denn dann würde sie zu *o*-Nitroso-benzaldehyd führen: dieser geht aber, wie durch Versuche festgestellt, weder für sich in das isomere Benzisoxazolon VIII noch mit Formaldehyd und Säure in Derivate des Benzisoxazolons über.



Die primäre Umwandlung von VI muß vielmehr darin bestehen, daß die ganze Gruppe CH_2OH als solche vom Kohlenstoff an den Stickstoff springt unter Bildung der Verbindung IX. Letztere ist aus VIII und Formaldehyd zu erhalten, kann aber in diese Komponenten auch wieder dissoziieren und geht beim Erwärmen mit verdünnter Säure in VII + Formaldehyd über, was durch Kondensation von IX mit dem infolge Dissoziation vorhandenen VIII zu erklären ist. Der Übergang von VI in IX ist realisierbar durch Erwärmen mit überschüssiger Formaldehydlösung: letztere verhindert die Dissoziation von IX, welche andernfalls Verharzung des Ganzen oder bei Gegenwart von Säure Übergang in VII nach obiger Gleichung bewirkt.

Die Bildung von VII und IX ließ zunächst auch in der Nitrosoverbindung ein von den übrigen getrenntes Kohlenstoffatom vermuten. Daß aber Formel VI die richtige ist, wurde dadurch erwiesen, daß es gelang, durch Einwirkung eines schnell wirkenden und fast neutralen Reduktionsmittels, nämlich einer verdünnten wäßrigen Lösung von Hydrazincarbonat, die Nitrogruppe ohne sonstige Umlagerungen glatt zur Amino-gruppe zu reduzieren: Daß die entstehende Base wirklich *o*-Amino-benzoylcarbinol X ist, folgt daraus, daß sie diazotierbar ist, mono- und di-Acylderivate gibt und bei Erwärmen mit Lauge glatt unter Wasserabspaltung in Indoxyl übergeht. Hierdurch ist in all diesen Stoffen das zusammenhängende Kohlenstoffskelett erwiesen.



Diese *o*-substituierten Benzoylcarbinole sind auf anderem Wege nicht zu erhalten, wie von uns durch vergebliche Versuche festgestellt wurde. Der von *o*-Nitrobenzaldehyd und Diazomethan ausgehenden Versuchsreihe kommt daher auch eine gewisse präparative Bedeutung zu, zumal wenn man bedenkt, daß die Acylderivate des *o*-Amino-benzoylcarbinols einen Zugangsweg zu Chinolinen mit mehreren Hydroxylen im Pyridinkern vorausschließen lassen.

Die erwähnte Gemeinsamkeit im Verhalten von Chloral und *o*-Nitrobenzaldehyd legt den Gedanken nahe, daß auch *o*-Nitrobenzaldehyd, wie Chloral, mit Wasser ein, allerdings unbeständigeres, Hydrat bilden könnte, und daß dessen Hydroxyle durch die Nitrogruppe so weit acidifiziert sind, um die auffällige Löslichkeit des *o*-Nitrobenzaldehyds in starker Lauge zu bewirken. Tanasescu¹⁰⁾ dagegen nimmt, um diese Laugenlöslichkeit und andere Eigenschaften des *o*-Nitroben-

¹⁰⁾ J. Tanasescu, Bull. Soc. chim. France (4) **39**, 1451 [1926]; **40**, 528 [1927].

aldehyds zu erklären, an, daß dieser Aldehyd als solcher in einer tautomeren Hydroxylform, die unter struktureller Mitwirkung der Nitrogruppe zustande kommen soll, auftreten könne. Solche Tautomerie-Annahme findet aber in dem Verhalten gegen Diazomethan keine Stütze, da sie die Bildung des Methyläthers der tautomeren aciden Form erwarten ließe.

Auch *o*-Nitrobenzoylchlorid verhält sich gegen Diazomethan anders als andere Säurechloride. Das normale Reaktionsprodukt, *o*-Chlor-*o*-nitroacetophenon, entsteht nur zu einem geringen Bruchteil; das Hauptprodukt ist *o*-Diazoo-*o*-nitroacetophenon XI. Das Diazomethan reagiert hier



also so, wie nach Staudingers Untersuchungen¹¹⁾ sonst nur Diazoessigester mit Säurechloriden reagiert. Anscheinend übt die Nitrogruppe denselben stabilisierenden Einfluß auf die Diazogruppe aus wie das

¹¹⁾ Staudinger, Becker u. Hirzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1978 [1916].

Carbonyl im Diazoessigester. Da aber Nitro- und Diazo-gruppe sich ursprünglich in verschiedenen Molekülen befinden, so muß man sich der schon von Schlotterbeck und Nierenstein gemachten Annahme anschließen, daß bei all diesen Reaktionen zunächst Zusammenlagerung zu einem dihydrierten Furodiazol stattfindet:



Im vorliegenden Falle bewirkt dann der Einfluß der Nitrogruppe, daß statt Stickstoff Chlorwasserstoff austritt und das entstehende echte Furodiazol sich in das Diazoketon XI umlagert.

Bei Einwirkung von verdünnter Säure auf das Diazoketon XI entsteht statt des zu erwartenden *o*-Nitrobenzoylcarbinols, wiederum unter Eingreifen der Nitrogruppe, glatt *N*-Oxy-isatin XII. Dieser interessante Stoff wird hierdurch zum ersten Male in reinem Zustand und in bequemer Weise zugänglich.

Es soll versucht werden, ob, entsprechend der Analogie zwischen Chloral und *o*-Nitrobenzaldehyd, auch Trichlor-acetylchlorid mit Diazomethan ein Diazoketon liefert.

[A. 103.]

Über Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe.

(VII. Mitteilung über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung¹⁾.

VON ERIK HÄGGLUND UND TORSTEN JOHNSON. Institut für Holzchemie der Akademie Åbo.

(Eingeg. 7. Februar 1927.)

In einem früheren Aufsatz²⁾ hat der eine von uns (H.) gezeigt, daß das Rotwerden der Sulfitzellstoffe auf die Anwesenheit der im Zellstoff vorhandenen festen Lignosulfinsäure zurückzuführen war. Wird diese Säure vom Kohlenhydratanteil hydrolytisch abgespalten, so wird der zurückgebliebene Stoff bei der Oxydation nicht mehr rot. Die Rotfärbung beruht nicht auf der Sulfit-addition an das Lignin an sich, sondern auf einer nicht näher bekannten Veränderung des Lignins infolge der Säurewirkung der Kochflüssigkeit. Es lag nahe, die zuerst von S. J. Lewis³⁾ beobachtete, aber erst eingehender von H. Kirmreuther und Mitarbeitern⁴⁾ studierte Eigenschaft der Sulfitzellstoffe, beim Beleuchten mit ultravioletten Strahlen stark violett zu fluorescieren, mit dem Ligningehalt und somit auch mit dem Rotwerden der Sulfitzellstoffe in Beziehung zu bringen. Die Vermutung von Kirmreuther und seinen Mitarbeitern, daß der fluoreszierende Stoff irgendwie mit Lignosulfinsäure zu tun hatte, wurde durch die Entdeckung, daß Sulfitzellstoff eine feste Lignosulfinsäure enthält, sehr wahrscheinlich⁵⁾.

Die Frage der Fluorescenz der ungebleichten Sulfitzellstoffe haben ferner O. Gerngross und Mitarbeiter, und zwar im Zusammenhang mit dem Studium der Fluorescenz von Gerbstoffen berürt⁶⁾; der fluores-

cierende Stoff wäre demnach in der Pflanze vorgebildet. Aus der Rinde läßt sich ein Stoff durch Extraktion mit kaltem Wasser ausziehen. Dieser fluoreszierende Stoff wäre auch nach Gerngross im Holze zu finden, „allerdings viel fester und in einer noch nicht geklärten Weise gebunden“. Nach der Ansicht derselben Forscher röhrt die Fluorescenz nicht von solchen Begleitsubstanzen des Holzes, wie Harz- und Gerbstoffe, her; auch die Cellulose oder das Lignin des Holzes bzw. das im Cambialsaft vorhandene Coniferin sind nicht die Träger der Fluorescenz.

Bei unseren schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Ursache der erwähnten Fluorescenzerscheinung sind wir zu wesentlich anderen Ergebnissen als Gerngross und seine Mitarbeiter gekommen.

Zunächst ist folgendes hervorzuheben: Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, sind zwei verschiedene Arten von Violettfärbung zu unterscheiden, die bei Belichtung mit der Analysen-Quarzlampe hervortreten, nämlich eine leuchtend violette und eine nicht leuchtende, etwas dunklere violette.

Erstere ist sowohl im Zellstoff als auch in der Sulfitzablage leichter als letztere zu beseitigen. Schon durch Behandlung mit verdünnten Alkalien, wobei bekanntlich die Farbe in leuchtendes Grüngelb umschlägt, und durch nachfolgendes Wiederansäuern tritt die ursprünglich leuchtende Farbe gar nicht oder in beschränktem Grade in Erscheinung. Statt dessen erscheint die beleuchtete Substanz mehr oder weniger kräftig violett, aber nicht mehr leuchtend.

Auch durch Einwirkung von starken Säuren, wozu auch die Behandlung in relativ stark saurem Mittel in der Hitze zu rechnen ist, verschwindet die leuchtende violette Farbe.

Man wäre vielleicht im ersten Augenblick geneigt zu glauben, daß es sich hier um zwei verschiedene Stoffe

¹⁾ I. Mitteilung, Svensk Kem. Tidskr. 36, 133 [1924].

II. " " " 36, 284 [1924].

III. " " " 37, 116 [1925].

IV. " " " 38, 177 [1926].

V. Papierfabrikant 23, 775 [1926].

VI. Svensk Papperstidning 29, 659 [1926].

²⁾ Svensk Papperstidning 28, 183 [1925].

³⁾ Journ. Soc. Dyers Colourists 34, 167; 37, 201; 38, 76, 99; 40, 29, 111.

⁴⁾ Papierfabrikant 1926, H. 7, S. 106.

⁵⁾ E. Hägglund, Svensk Kem. Tidskr. 37, 119 [1925].

⁶⁾ O. Gerngross, N. Bán und G. Sandor, Ztschr. angew. Chem. 39, 1028 [1926].