

Leichtmetallen ist eng mit der Forderung verknüpft, den Niederschlag im Hinblick auf den Korrosionsschutz möglichst porenlösbar abzuscheiden. Eine vordringliche Aufgabe ist der Ersatz des Zinns im Weißblech. Die so erfolgreiche Entwicklung der Verchromungsverfahren, insbes. der Hartverchromung, ist noch nicht abgeschlossen; weitere Versuche, das Chrom aus Cr^{III}- bzw. Cr^{II}-Lösungen abzuscheiden, sind trotz aller bisherigen Mißerfolge nicht aussichtslos. Die Galvanisierung neuer Austauschwerkstoffe erfordert ein eingehendes Studium; auf dem Gebiet der Veredelung von nichtmetallischen Werkstoffen durch Galvanisierung sind beachtliche Anfangserfolge erzielt worden.

In enger Beziehung zur Galvanotechnik stehen die Verfahren, bei denen es sich darum handelt, Metalle und nichtmetallische Stoffe durch galvanische Zwischenschichten zu verbinden, ebenso die direkte elektrophoretische Abscheidung von nichtmetallischen Verbindungen, wie z. B. Kunststoffen, auf Metallen.

Das gleiche gilt für das ausgedehnte Gebiet der anodischen Oxydation von Leichtmetallen und ihren Legierungen, wo die bisherigen Schwierigkeiten beim Magnesium in letzter Zeit durch Ausbildung neuer Verfahren z. T. überwunden worden sind. Vielleicht liegen in der Ausbildung der anodischen Oxydationsverfahren auf andere Metalle

noch zukunftsreiche Möglichkeiten, wie bei dem wichtigen Problem der rostsicheren Oxydation von Eisen. Eine interessante Anwendung der elektrolytischen Oxydation stellt das anodische Polieren von Metalloberflächen dar.

Diese kleine und durchaus unvollständige Aufzählung aktueller Probleme, zu denen nun noch der ganze Komplex der Verbesserung der Rationalisierungsbestrebungen und der Methoden der Badkontrolle hinzukommt, gestattet schon einen Ausblick auf den Umfang der zu bearbeitenden Aufgaben. Die deutsche Wissenschaft hat auch mit Rücksicht auf die intensive Tätigkeit des Auslandes den Willen und die Verpflichtung, alle ihre Kräfte anzuspannen, um durch Anwendung bewährter Forschungsmethoden und Einführung neuer Verfahren — von denen nur auf die im Anfang ihrer Entwicklung stehende Beeinflussung der Metallabscheidung durch Hochfrequenz- und Ultraschallfelder hingewiesen sei — den bestehenden Vorsprung der deutschen galvanotechnischen Industrie zu halten und zu vergrößern. Für den Elektrochemiker ist diese Aufgabe um so reizvoller, als ja auch die Grundlagen der Metallzerstörung, also der Korrosion, zu einem erheblichen Teil elektrochemischer Natur sind und sich aus ihrem Studium viele richtungsweisende Anregungen für den Oberflächenschutz durch galvanotechnische Verfahren ergeben.

Eingeg. 15. Januar 1941. [A. 2.]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

10. Synthesen mit Diazomethan*)

Von Dr. BERND EISTERT
Ludwigshafen a. Rh.

Inhalt: A. Konstitution — B. Darstellung — C. Eigenschaften — D. Reaktionen mit acidem Wasserstoff — E. mit Carbonylverbindungen — F. Säurehalogeniden, Thiocarbonylverbindungen — G. mehrfachen Kohlenstoffbindungen — H. freien Radikalen — I. Einige bewährte Arbeitsvorschriften.

Das Diazomethan ist jedem Organiker bekannt als Methylierungsmittel für saure Verbindungen, wie Carbonsäuren, Phenole und Enole. Es verwandelt diese Verbindungen in ihre Methylderivate, d. h. in ihre Methylester bzw. -äther; vor anderen Methylierungsmitteln hat es den großen Vorteil, daß es in neutralem Medium angewendet wird und daß es keine nicht-flüchtigen Nebenprodukte liefert.

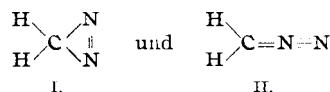
Neben dieser bekanntesten Reaktion des Diazomethans hat in neuerer Zeit eine Reihe weiterer, z. T. neuartiger Umsetzungen dieser so reaktionsfähigen und heute sehr bequem und billig zugänglichen Verbindung Bedeutung gewonnen, so daß es sich verlohnnt, sie zusammenhängend zu betrachten und auf ihre Anwendungsfähigkeit hinzuweisen. Es gibt unter diesen Reaktionen solche, die präparativ wichtig geworden sind, und andere, deren Bedeutung mehr auf analytischem Gebiete liegt, weil sie von bestimmten Konstitutionsmerkmalen abhängig sind, so daß ihr Eintreten auf das Vorliegen eben dieser konstitutiven Besonderheiten hinweist.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich hauptsächlich mit dem Diazomethan selbst, doch wird gelegentlich auch auf das Verhalten seiner Homologen und Substitutionsprodukte hingewiesen.

Bevor wir uns den verschiedenen Reaktionen im einzelnen zuwenden, müssen wir kurz auf die Konstitution des Diazomethans eingehen, die ja für sein Verhalten verantwortlich ist.

A. Konstitution.

Für eine Verbindung der Elementarzusammensetzung CH₂N₂ kommen nach der klassischen Strukturlehre zwei Formeln in Betracht, die „Dreiring“-Formel I und die „offene“ Formel II. Für jede der beiden Formeln lassen sich gewichtige



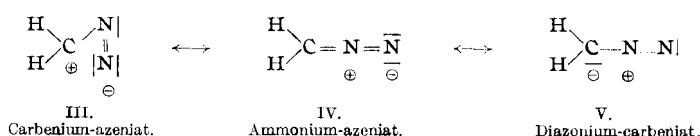
Gründe anführen (Curtius bzw. Thiele); eine Entscheidung zwischen ihnen scheint nicht möglich. Vor einigen Jahren zeigte Boersch¹⁾ an Hand von Elektronenbeugungsaufnahmen, daß die beiden Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom im Diazomethandampf auf einer Geraden liegen müssen. Damit

¹⁾ Beitrag 9 dieser Reihe: Nelles, „Substitutionen an aliphatischen Verbindungen“, s. diese Ztschr. **54**, 77 [1941].

²⁾ Mh. Ohem. **65**, 331 [1935].

schiene Formel I endgültig „widerlegt“ zu sein. Die Elektronentheorie führt uns indes zu einer Lösung der Frage, die beiden Formeln gerecht wird²⁾.

In den klassischen Strukturformeln soll bekanntlich nur zum Ausdruck kommen, daß zwischen den durch Striche verbundenen Atomen irgendwelche engeren Beziehungen bestehen. Welcher Art diese „Valenzen“ sind, wird nicht gesagt. Die Elektronentheorie lehrt, daß man zwei Arten solcher „Valenzen“ scharf unterscheiden muß: Einerseits wirkliche Bindungen, bewirkt durch gemeinsame Elektronenpaare, und andererseits rein elektrostatische Ionenbeziehungen wie im Na⁺Cl⁻. Stickstoff kann nur vier wirkliche Bindungen betätigen; die sog. „fünfte Valenz“ des Stickstoffs ist stets eine Ionenbeziehung. Von diesem Standpunkt aus geht die klassische Formel II des Diazomethans in die Elektronenformeln IV oder V über, je nachdem, ob man von den fünf „Valenzen“ des mittleren N-Atoms eine zum C führende oder eine der zum anderen N führenden als Ionenbeziehung auffaßt. Aber auch die Formel I läßt sich so betrachten, daß nur die eine C-N-, „Valenz“ eine



wirkliche Bindung, die andere dagegen eine Ionenbeziehung ist. Wir erhalten so (nach Ergänzung der einsamen Elektronenpaare) aus Formel I die Elektronenformeln III oder V, je nachdem, ob wir den Kohlenstoff zum Sitz einer positiven oder einer negativen Ionenladung werden lassen.

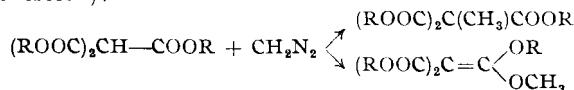
Diese zunächst formale Betrachtungsweise erhält ihren Sinn durch den Umstand, daß die drei Elektronenformeln III, IV und V sich nur durch die Anordnung der Elektronen unterscheiden, nicht dagegen durch die Atomanordnung (auch Formel III erfüllt die Forderung, daß die beiden N-Atome und das C-Atom auf einer Geraden liegen können!). Formeln, die sich nur durch die Verteilung der Elektronen voneinander unterscheiden, sind nach der heutigen Theorie Grenzformeln

³⁾ Zu den elektronentheoretischen Fragen vgl. B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“ (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausg. v. R. Pummerer, N. F., Heft 40, Stuttgart 1938). Diese Arbeit wird im folgenden als „Buch“ zitiert. Vgl. a. B. Eistert, diese Ztschr. **52**, 353 [1939]. Siehe ferner Eugen Müller: Neuere Anschaulungen der Organischen Chemie (Berlin 1940); dort u. a. ausführlichere Behandlung der Diazomethan-Mesomerie und des Iso-diazomethans.

(Die kurzen Pfeilstriche bedeuten, daß das betr. Elektronenpaar von dem Atom stammt bzw. mitgebracht wird, von welchem der Pfeilstrich ausgeht¹⁴⁾.) Die hier wirksame Reaktionsformel des Diazomethans ist die Grenzformel V. Deren einsames C-Elektronenpaar geht mit dem beweglichen Proton der Verbindung X—H zunächst eine H-Brücke ein (VI). Nachfolgende Dissoziation führt zur Bildung des Diazoniumsalzes VII. Dieses verliert N₂, und das Anion X tritt mit dem Methyl-Kation zur Verbindung CH₃X zusammen.

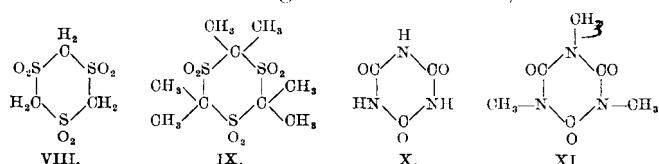
Dies Schema läßt erkennen, daß und warum das Diazomethan das bewegliche H-Atom an der Stelle erfaßt und in eine CH₃-Gruppe verwandelt, an der es sich im Augenblick der Diazomethaneinwirkung befindet. Man kann also mit Hilfe von Diazomethan den Sitz beweglicher H-Atome feststellen. Dies ist besonders für die Konstitutionsermittlung tautomerieverdächtiger Verbindungen wichtig. Allerdings ist hierbei folgendes zu beachten¹⁴⁾:

Handelt es sich z. B. um die Möglichkeit, daß ein Keto-Enol-Gleichgewicht vorliegt, so würde der Umstand, daß sich mit Diazomethan ausschließlich der Enoläther bildet, nichts über den Gleichgewichtsanteil der betr. Keto-Form besagen, denn eine Enol-Form ist unter allen Umständen saurer als die zugehörige Keto-Form; daher wird die Enol-Form, auch wenn sie nur in geringen Mengen im Gleichgewichtsgemisch zugegen ist, bevorzugt methyliert, und sie kann sich aus der Keto-Form laufend nachbilden. Der Enoläther kann überdies auch auf dem Umwege über eine Carbonylreaktion entstehen (s. u.: „Indirekte Methylierung“). — Wenn dagegen das C-Methyl-Derivat gebildet wird, so beweist dies, daß die C—H-Form als solche sauer genug ist, um ihrerseits mit Diazomethan zu reagieren. Bei Verbindungen, die grundsätzlich enolisieren können, entstehen dann C- und O-Methyl-Derivat nebeneinander. So bildet der Methan-tricarbonsäure-ester nebeneinander den Äthantricarbonsäure-ester und das Derivat der „Enol“-Form, den Ketenacetal-dicarbonsäure-ester¹⁵⁾:



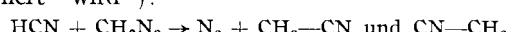
Es konnte bewiesen werden, daß hierbei das C-Methyl-Derivat nicht durch Umlagerung des Enoläthers entsteht.

Wenn schließlich eine tautomerieverdächtige Verbindung mit Diazomethan ausschließlich das C-Methyl-Derivat liefert und daneben keine Spur von Enoläther, so folgt daraus, daß die Verbindung nicht zu enolisieren vermögt. So bildet das Trimethylen-trisulfon VIII mit Diazomethan ausschließlich das an jedem C-Atom zweifach methylierte Produkt IX, ein Beweis dafür, daß die Sulfomethylengruppe entgegen den klassischen Vorstellungen nicht enolisiert¹⁶⁾:



Auch die Cyanursäure X enolisiert nicht, denn sie liefert mit Diazomethan ausschließlich das N-Methyl-Derivat XI¹⁷⁾. Enolisation der Carbonamid-Gruppe ist überhaupt eine sehr seltene, auf wenige Fälle beschränkte Ausnahmeerscheinung¹⁸⁾. Zur Aufklärung der hier waltenden Verhältnisse hat das Diazomethan wertvolle Dienste geleistet.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Blausäure mit Diazomethan zu Acetonitril und Methylisonitril „methyliert“ wird¹⁹⁾:



Ferner sei hier darauf hingewiesen, daß, entgegen weitverbreiteten Ansichten, auch alkoholische Hydroxylgruppen durch Diazomethan methyliert werden können, wenn acidifizierende Gruppen, namentlich COOR-Gruppen, benachbart

sind^{19a)}. So werden z. B. Tartronsäure und Mesoweinsäure sowie ihre Ester glatt an den alkoholischen Hydroxylgruppen methyliert.

Schwach saure Verbindungen methyliert man übrigens nach *H. Meerwein*, zweckmäßig nicht in Ätherlösung, weil Äther infolge seines „basischen“ Charakters „neutralisierend“ wirkt; man arbeitet besser in Cyclohexan-Lösung.

E. Reaktionen mit Carbonylverbindungen.

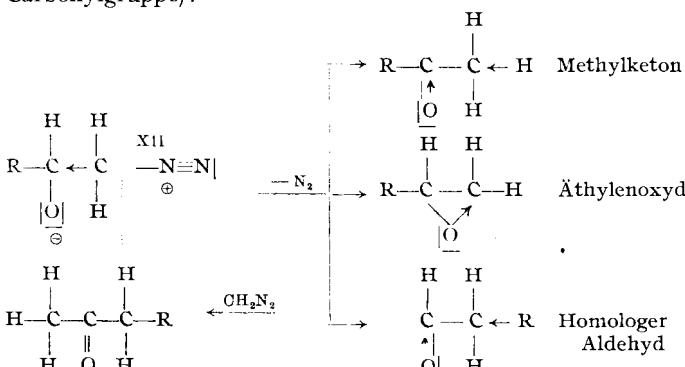
a) Aldehyde. *H. Meyer*²⁰⁾ beobachtete als erster, daß auch Aldehyde mit Diazomethan unter Stickstoffentwicklung reagieren. *Schlotterbeck*²¹⁾ stellte fest, daß aus Benzaldehyd bzw. Oenanthaldehyd und Diazomethan die betr. Methylketone entstehen. Er glaubte, daß man es mit einer für alle Aldehyde gültigen Reaktion zu tun habe: Aldehyde seien mit Diazomethan zu Methylketonen „methylierbar“, der Wasserstoff der Aldehydgruppe sei also gegen Diazomethan ähnlich „beweglich“ wie der Wasserstoff der oben behandelten „sauren“ Verbindungen.

Dies steht allerdings in völligem Widerspruch zu den sonstigen Erfahrungen, nach denen der Aldehyd-Wasserstoff nicht „sauer“, sondern dehydrierbar ist (d. h., er ist nicht als Proton, sondern nur als H-Atom oder gar als H-Anion abspaltbar²²⁾). *Schlotterbeck* fand dann auch selbst einige Fälle²²⁾, in denen die von ihm aus Aldehyden und Diazomethan gewonnenen Produkte andere Eigenschaften hatten als die Produkte, denen man bisher auf Grund ihrer auf anderer Weise erfolgten Synthese die Formel der betr. Methylketone erteilt hatte. So glaubte er z. B. aus Chloral und Diazomethan das „wirkliche“ 1,1,1-Trichlor-aceton erhalten zu haben; da dieses sein Produkt ganz andere Eigenschaften zeigte als das von *Blaise*²³⁾ beschriebene Trichlor-aceton, nahm er an, daß *Blaise* ein anderes oder ein unreines Produkt in Händen hatte. In Wirklichkeit haben sich aber *Blaises* Angaben als völlig zutreffend erwiesen²⁴⁾ und *Schlotterbecks* Produkt hat eine andere Konstitution (s. u.).

Obgleich die Reaktion zwischen Diazomethan und Aldehyden und ihre Abhängigkeit von der Konstitution der Aldehyde inzwischen klargestellt wurde (s. u.), finden sich bis in die jüngste Zeit in der Literatur solche irrtümlichen Angaben über die Konstitution der Einwirkungsprodukte von Diazomethan auf Aldehyde, denen man „nach *Schlotterbeck*“ ohne weiteres die Konstitution von Methylketonen zusprach. Schuld daran mag auch sein, daß sich sogar in namhaften präparativen Werken²⁵⁾ die Angabe findet, Aldehyde würden durch Diazomethan in die betr. Methylketone übergeführt.

Unsere heutigen Erkenntnisse über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazomethan, die sich auf Versuche von *F. Arndt*, *B. Eistert* u. Mitarb., *H. Meerwein* u. Mitarb., *E. Mosettig* u. a. gründen, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen²⁶⁾:

Die Reaktion beruht nicht auf einer „Methylierung“ der C—H-Gruppe, sondern sie besteht in einer Einlagerung des Diazomethans in die Carbonylgruppe der Aldehyde. Dabei entsteht zunächst ein Additionsprodukt, das man als ein Diazonium-betain XII bezeichnen kann (das einsame C-Elektronenpaar der Grenzformel V des Diazomethans tritt in die Oktettlücke des Kohlenstoffatoms der „aufgerichteten“ Carbonylgruppe):



und höhere Äthylenoxyde und Ketone.

¹⁴⁾ *F. Arndt*, O. R. annuel Soc. Turque Sciences Physiques Naturelles **4**, 7 [1936] (in deutscher Sprache).

¹⁵⁾ *F. Arndt* u. *C. Martius*, Liebigs Ann. Chem. **499**, 247, 268, 274 [1932].

¹⁶⁾ *F. Arndt* u. *Martius*, a. a. O.; austführlicher s. Buch, S. 45, 122, 124, 131 u. a.

¹⁷⁾ *F. C. Palazzo* u. *G. Scelsi*, Gazz. chim. ital. **38** I, 664 [1908].

¹⁸⁾ Vgl. hierzu *F. Arndt* u. *B. Eistert*, Ber. dtchs. chem. Ges. **71**, 2040 [1938]; *H. Biltz*, ebenda **72**, 807 [1939].

¹⁹⁾ *H. v. Pechmann*, ebenda **28**, 857 [1895]; *A. Peratoner* u. *F. C. Palazzo*, Gazz. chim. ital. **38** I, 102 [1908].

²⁰⁾ *O. Th. Schmidt* u. *K. H. Merkel*, Privatmittl. von Hrn. *O. Th. Schmidt* (vgl. Diss. *Merkel*, Heidelberg 1940); vgl. *O. Th. Schmidt* u. *H. Zeiser*, Ber. dtchs. chem. Ges. **67**, 2120, 2127, [1934].

²¹⁾ *Mh. Chem.* **28**, 1300 [1905].

²²⁾ *Ber. dtchs. chem. Ges.* **40**, 479 [1907].

²³⁾ *Bull. Soc. chim. France* [4] **15**, 736 [1914].

²⁴⁾ *F. Arndt*, *J. Amende* u. *W. Ender*, *Mh. Chem.* **59**, 214 [1932].

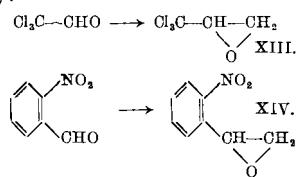
²⁵⁾ Z. B. bei *C. Weygand*: Organisch-Chemische Experimentalkunst (Leipzig 1938), S. 505, und bei *H. Meyer*: Synthese der Kohlenstoffverbindungen (Wien 1938), I 1, S. 119, Angaben von *P. Ruggli* u. Mitarb., *Helv. chim. Acta* **20**, 278 [1937], wurden ebenda **21**, 1070 [1938], richtiggestellt.

²⁶⁾ *F. Arndt* u. *B. Eistert*, Ber. dtchs. chem. Ges. **68**, 196 [1935]; Buch, S. 119.

Das Anlagerungsprodukt XII, für welches man einige Zeit die „Valenz“-Formel eines Dihydro-furo-diazols annahm, ist in manchen Fällen ziemlich beständig. In allen Fällen, nötigenfalls bei schwachem Erwärmen, spaltet es schließlich elementaren Stickstoff ab, der ja in Formel XII bereits vorgebildet erscheint. Der nach der Stickstoffabspaltung verbleibende Molekülrest kann sich in dreierlei Weise stabilisieren: Entweder durch „Kurzschluß“ unter Bildung des betr. Äthylenoxyds oder durch Wanderung des Aldehyd-Wasserstoffatoms als H-Anion, d. h. mit seinem Elektronenpaar, wobei das Methylketon entsteht, oder schließlich durch „anionotrope“ Wanderung der Gruppe R, wobei der dem Ausgangsaldehyd homologe Aldehyd gebildet wird. Die drei Reaktionen laufen stets nebeneinander her; von der Natur der Gruppe R hängt es ab, welche Reaktion überwiegt. Der Homo-Aldehyd reagiert natürlich sofort nach dem gleichen Schema weiter, so daß auch noch höhere Äthylenoxyde und Ketone entstehen. Die Bildung des Methylketons beruht nicht etwa auf einer Umlagerung primär gebildeten Äthylenoxyds; eine solche Umlagerung, nach Tiffeneau²⁷⁾ bei höheren Temperaturen grundsätzlich möglich ist, erfolgt unter den Bedingungen der Diazomethan-Reaktion nicht²⁸⁾.

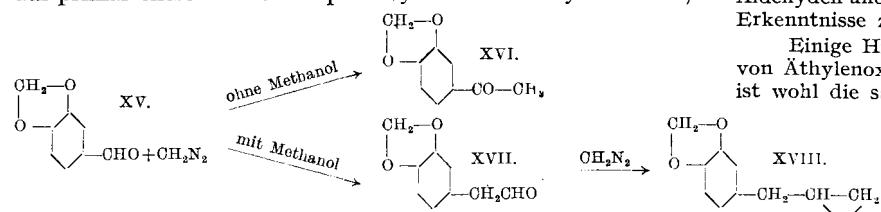
Zwischen der Natur der Gruppe R und der Richtung des Reaktionsverlaufs bestehen nach unseren heutigen Kenntnissen folgende Zusammenhänge:

Ist R eine „negativierende“ Gruppe, d. h. besitzt das der Aldehydgruppe benachbarte C-Atom im Sinne der Elektronentheorie²⁹⁾ ein „desintegriertes Oktett“, dann entsteht nahezu ausschließlich das betr. Äthylenoxid. So ist das von Schlotterbeck als 1,1,1-Trichlor-aceton angesprochene Einwirkungsprodukt von Diazomethan auf Chloral in Wirklichkeit das 1,1,1-Trichlor-propylenoxid-2,3 (XIII)²⁹⁾. Aus o-Nitro-benzaldehyd erhält man das interessante, zu vielen Umsetzungen befähigte o-Nitrophenyl-äthylenoxid (XIV)³⁰⁾:



Ist R dagegen keine ausgesprochen „negativierende“, sondern eine „positivierende“ Gruppe, dann tritt die Bildung des Äthylenoxyds zurück, und man erhält statt dessen das betr. Methylketon oder den Homo-Aldehyd; letzterer reagiert, wie erwähnt, sofort mit weiterem Diazomethan.

Ob (unter H-Anionotropie) das Methylketon oder (unter anionischer Wanderung von R) der Homo-Aldehyd und dessen weitere Umsetzungsprodukte entstehen, hängt von katalytischen Einflüssen ab, u. zw. hat sich herausgestellt, daß Hydroxylverbindungen, z. B. Methanol, die Wanderung von R begünstigen. So erhält man aus Piperonal XV (3,4-Methylen-dioxybenzaldehyd) und alkoholfreiem Diazomethan Acetopiperon XVI, beim Zusatz von Methanol dagegen entsteht Safrinoxid XVIII (3,4-Methylen-dioxy-benzyl-äthylenoxid), als Produkt der weiteren Einwirkung von Diazomethan auf primär entstandenen Piperonyl-acetaldehyd XVII³¹⁾:



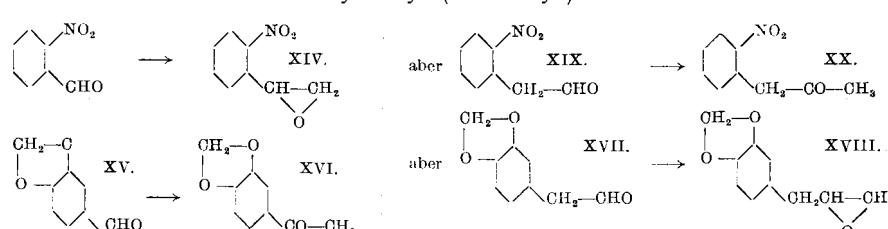
Entsprechend sind die Verhältnisse beim Benzaldehyd und beim o-Nitro-benzaldehyd: Letzterer gibt im Gegensatz zu seinem o-Isomeren kein Phenyl-äthylenoxid, sondern bei Aus-

schluß von Methanol fast quantitativ m-Nitro-acetophenon, bei Zusatz von viel Methanol dagegen Umsetzungsprodukte des m-Nitrophenyl-acetaldehyds²⁸⁾.

Will man also aus einem Aldehyd, der die hierfür erforderlichen konstitutionellen Voraussetzungen erfüllt (d. h. kein „negativierendes“ R enthält), mit guter Ausbeute das Methylketon herstellen, dann muß man für den Ausschluß von Hydroxylverbindungen (Methanol!) sorgen; man wird also zweckmäßig das Diazomethan nicht aus Nitrosomethylurethan nach v. Pechmann herstellen, sondern aus Nitrosomethyl-harnstoff. Setzt man dagegen reichlich Methanol hinzu, dann werden insgesamt zwei CH₂-Gruppen aufgenommen, und man erhält als Hauptprodukt das homologe Äthylenoxid.

Viele Aldehyde reagieren allerdings bei Abwesenheit von Methanol gar nicht oder nur sehr langsam mit Diazomethan. Bei denjenigen Aldehyden, die im wesentlichen Äthylenoxyde liefern, schadet der Zusatz von Methanol nicht; die Bildung der Äthylenoxyde hängt nicht von katalytischen, sondern nur von konstitutionellen Faktoren ab. Bei den anderen Aldehyden, die entweder Methylketone oder die weiteren Umsetzungsprodukte primär gebildeten Homo-Aldehyds liefern, kann man die Umsetzungsgeschwindigkeit des Aldehyds durch Methanolzusatz nur im Sinne der zweiten Reaktion erhöhen.

Abgesehen von der präparativen Bedeutung, die der Reaktion zwischen Aldehyden und Diazomethan in manchen Fällen zukommt, ist sie insofern besonders interessant, als sie sehr feine Konstitutionsunterschiede zu erkennen gestattet. Die Reaktionsrichtung ist, wie erwähnt, ganz verschieden, je nachdem, ob die Nitrogruppe in o- oder in m-Stellung zur Aldehydgruppe steht. Durch das Dazwischenschieben eines C-Atoms kehrt sich also die Wirkung eines Substituenten auf die Reaktionsrichtung um. Dies ist nicht nur dann der Fall, wenn dieses eingeschaltete C-Atom Glied eines aromatischen Ringes ist; das gleiche Ergebnis beobachtet man auch bei der Zwischenschaltung einer CH₂-Gruppe. Während o-Nitrobenzaldehyd fast ausschließlich Äthylenoxid bildet, erhält man aus o-Nitrophenyl-acetaldehyd XIX in guter Ausbeute (bei Ausschluß von Methanol) das o-Nitrophenyl-aceton XX; und während Piperonal in Abwesenheit von Methanol das entsprechende Acetophenon liefert, entsteht aus Homo-piperonal (= Piperonyl-acetaldehyd) XVII das betr. Äthylenoxid (Safr-oxyd) XVIII:

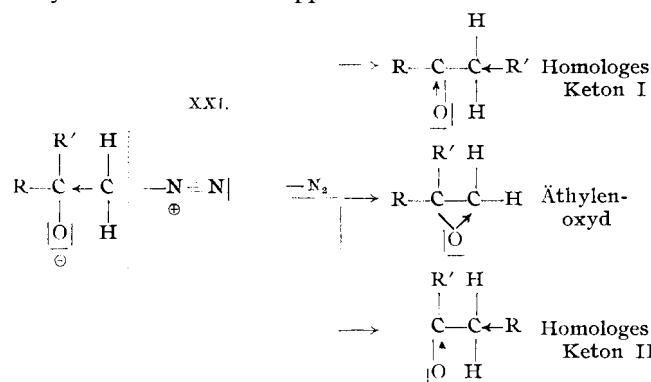


Hier macht sich also offenbar eine Substituentenwirkung geltend, die sich sogar über eine (gesättigte!) Methylengruppe hinweg alternierend erstreckt. Diese experimentelle Tatsache spielt in der neueren chemischen Theorie der Substituenteneinflüsse eine große Rolle, läßt sie sich doch nur dann verstehen, wenn der sog. „induktive“ Effekt außer einer allgemein elektrostatischen Komponente („F-Effekt“) auch eine alternierende besitzt („A-Effekt“²⁹⁾). Diese Substituentenwirkung scheint übrigens mit der Entfernung rasch abzuklingen; p-Nitrobenzaldehyd liefert z. B. mit Diazomethan nebeneinander zu etwa gleichen Teilen das betr. Äthylenoxid und Acetophenon²⁸⁾. Während sonst meistens die p-Stellung die gleiche Wirkung hat wie die o-Stellung, ist dies bei den hier wirksamen Effekten offenbar nicht in gleichem Maße der Fall. Die systematische Untersuchung der Reaktion zwischen Aldehyden und Diazomethan dürfte zweifellos noch manche wichtigen Erkenntnisse zutage bringen.

Einige Hinweise auf den Nachweis bzw. die Charakterisierung von Äthylenoxyden dürften hier am Platze sein: Am bekanntesten ist wohl die saure Hydrolyse zu Glykolen und die Addition von Halogenwasserstoff zu Halogenhydrinen. Bei säureempfindlichen Äthylenoxyden führen diese Reaktionen nicht zum Ziel. Man kann die Halogenhydrate oder deren Acylderivate indes bequem herstellen, wenn man das Äthylenoxid in Pyridin mit Salzsäuregas bzw. mit einem Säurehalogenid kurz erwärmt³⁰⁾. Eine weitere charakteristische Reaktion ist die Addition von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Spur wasserfreiem Eisenchlorids³²⁾. Dabei entstehen unter Selbsterwärmung die Diacetylverbindungen der Glykole. Auch die Addition von Dimethylamin usw. in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Aminoalkoholen kann zum Nachweis dienen³³⁾.

²⁷⁾ Ann. chim. phys., Ser. 8, Bd. 10, 322 [1907]; G. R. hebd. Séances Acad. Sci. 145, 811 [1907].
²⁸⁾ F. Arndt, J. Amende u. W. Ender, Mh. Chem. 50, 204 [1932].
²⁹⁾ F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsc. chem. Ges. 61, 1118 [1928].
³⁰⁾ F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, ebenda 61, 1107 [1928].
³¹⁾ E. Mosettig, ebenda 61, 1391 [1928], 62, 1271 [1929].
³²⁾ E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. 402, 133 [1914].
³³⁾ Vgl. L. Knorr, Ber. dtsc. chem. Ges. 32, 729 [1899]. Weitere Angaben finden sich bei S. Bodors: Die Äthylenoxyde, Stuttgart 1920, F. Enke's Verlag.

b) Ketone. Nachdem man erkannt hatte, daß die Reaktion der Aldehydgruppe mit Diazomethan keine Reaktion des Aldehyd-Wasserstoffs, sondern eine Reaktion der Carbonylgruppe ist, lag es nahe, in der Reihe der Ketone nach entsprechenden Verhältnissen zu suchen. Arndt u. Eistert³⁴⁾ fanden, daß Ketone mit „negativierenden“ Gruppen R erwartungsgemäß in sehr guter Ausbeute in die betr. Äthylenoxyde übergeführt werden; H. Meerwein u. Mitarb.³⁵⁾ gelang es, auch gewöhnliche Ketone wie Aceton mit Diazomethan umzusetzen, indem sie das Reaktionsgemisch durch Wasser oder Methanol „aktivierten“. Dabei erhielten sie nebeneinander Äthylenoxyde und homologe Ketone. Für die Umsetzung der Ketone mit Diazomethan gilt also ein Schema, das dem der Aldehydreaktion entspricht, wenn man an Stelle des Aldehyd-H-Atoms eine Gruppe R' einsetzt:

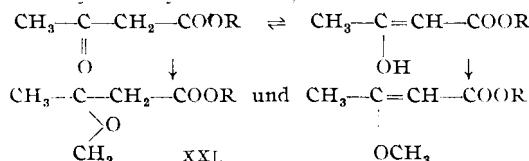


Die homologen Ketone können natürlich mit weiterem Diazo-methan erneut reagieren und so höhere Ketone und Äthylen-oxyde liefern. Welches der beiden möglichen Homo-Ketone bei Verschiedenheit von R und R' in überwiegender Menge entsteht, hängt von der relativen Elektronenaffinität dieser Gruppen ab: Da die Wanderung als Anionotropie erfolgt, d. h. unter Mitnahme des Elektroneupaars, so wandert vorzugsweise diejenige Gruppe, die die größere Elektronenaffinität hat, also z. B. CH_3 , leichter als CCl_3 ²⁸⁾. Die folgende Zusammenstellung zeigt an einigen Beispielen den Einfluß der Gruppen R auf die Ausbeuten an den verschiedenen Produkten:

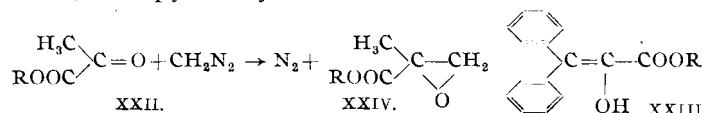
Ausgangsmaterial	Äthylenoxyd	Keton
CH_3COCH_3 Aceton ³⁶⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & & & \diagup \\ & \text{CH}_3 & & & \text{O} \end{array}$ as. Dimethyläthylenoxyd (etwa 40 %)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ Methyl-äthylketon (etwa 20 %)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ Monochlor-aceton ²⁸⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & & & \diagup \\ & \text{ClCH}_2 & & & \text{O} \end{array}$ Chlor-isobutylenoxyd (etwa 65 %)	$\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ Chlormethyl-äthylketon (wenig)
$\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ 1,1,1-Trichlor-aceton ²⁸⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & & & \diagup \\ & \text{CCl}_3 & & & \text{O} \end{array}$ 1,1,1-Trichlor-isobutylenoxyd (etwa 90 %)	$\text{Cl}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ Trichlormethyl-äthylketon (Spuren)
$\begin{array}{c} \text{ROOC} & & \text{CO} \\ & \diagdown & & \diagup \\ \text{ROOC} & & & \text{C} \\ & & & \diagdown \\ & & & \text{O} \end{array}$ Mesoxalester ³⁴⁾	$\begin{array}{c} \text{ROOC} & & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & & & \diagup \\ & \text{ROOC} & & & \text{O} \end{array}$ as. Äthylenoxyd-dicarbonester	—
$\begin{array}{c} \text{HN} & - & \text{CO} \\ & & \\ \text{OC} & & \text{CO} \\ & & \\ \text{HN} & - & \text{CO} \\ & & \\ \text{Alloxan}^{34)} & & \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & - & \text{N} & - & \text{CO} \\ & & & & \\ & & \text{OC} & & \text{C} \\ & & & & \diagdown \\ & & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & & & & \diagup \\ & & \text{O} & & \text{O} \end{array}$ as. Äthylenoxyd-dicarbonsäure-dimethyl-ureid	—

Jedes nicht-enolisierende Keton liefert also mit Diazo-methan, neben mehr oder weniger großen Mengen anderer Produkte, das um eine CH₂-Gruppe reichere Äthylenoxyd.

Bei Ketonen, die freiwillig enolisieren, reagiert natürlich vor allem die (saure) Enolform mit Diazomethan unter Bildung des Enol-Methyläthers. Ob die Enol-Methylierung zur ausschließlichen Reaktion wird, bzw. in welchem Ausmaße daneben andere Reaktionen erfolgen, hängt vor allem von der Acidität des Enols ab. Benzoylessigsäure-methylester liefert ausschließlich den Enoläther: hier ist die Enolform sehr stark sauer. Gleichgewichts-Acetessigerester dagegen liefert mit Diazomethan außer dem Enoläther (Methoxycrotonsäure-Ester), der als Hauptprodukt entsteht³⁶⁾, geringe Mengen des aus der Keto-Form gebildeten Äthylenoxyds XXI³⁷⁾:

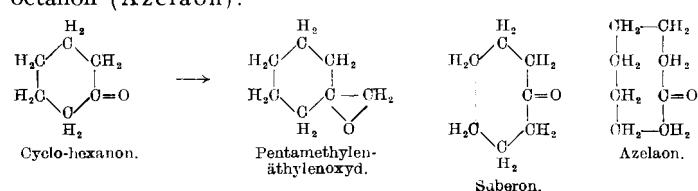


Andererseits kann man auf das Fehlen jeder Enolisierung schließen, wenn eine Carbonylverbindung mit Diazomethan ausschließlich das betr. Äthylenoxyd liefert, obschon ihre hypothetische Enolform ausreichend sauer sein müßte, um Enoläther zu bilden. Auf diese Weise konnte *F. Arndt*³⁸⁾ zeigen, daß die Brenztraubensäure und ihre Ester XXII in neutralem Medium ausschließlich in der Keto-Form vorliegen und nicht freiwillig enolisieren: Sie liefern mit Diazomethan keine Spur Enoläther, obschon das Enol eines Brenztraubensäure-Esters, wie sich theoretisch voraussehen und am Beispiel des wirklich enolisierten Fluoren-oxalesters XXIII auch experimentell zeigen läßt, so sauer sein müßte, daß es mit Diazomethan in rascher Reaktion Enoläther bilden müßte. Vielmehr erhält man aus Brenztraubensäure-Ester neben geringen Mengen an Aldolisierungsprodukten ausschließlich das betr. Äthylenoxyd, den 1,2-Propylenoxyd-2-carbonsäure-Ester XXIV:



Auch cyclische Ketone reagieren nach dem allgemeinen Schema mit Diazomethan. Man erhält die betr. Äthylenoxyde und daneben ringhomologe Ketone: Die Wanderung von R bzw. R' läuft hier auf eine Ringerweiterung hinaus.

Mosettig u. Burger³⁹) erhielten aus Cyclo-hexanon und ätherischem Diazomethan nebeneinander Pentamethylen-äthylenoxyd, Cyclo-heptanon (Suberon) und Cyclo-octanon (Azelaon):



Die Reaktion wurde von verschiedenen Autoren⁴⁰⁾ weiter bearbeitet und auf andere Ringketone übertragen. Dabei ergab sich bemerkenswerterweise, daß keineswegs alle Ringketone mit gleicher Leichtigkeit Ringerweiterung erleiden. Die Ausbeute an Ringketon, die beim Übergang des Cyclo-hexanons in Suberon sich bis auf etwa 63% steigern läßt, nimmt über das Cyclo-octanon (45%) und -nonanon (20 %) zum -dekanon (20%) ab, durchläuft dann ein Minimum und nimmt erst vom 15gliedrigen Ringsystem ab wieder wesentlich zu⁴¹⁾. Dies Ergebnis stimmt mit den Versuchen von Ziegler⁴²⁾ über die Bildung von Ringketonen und seinen Modellvorstellungen überein.

³⁸) *H. v. Pechmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1626 [1895]; **30**, 646 [1897].

³⁶⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1626 [1895], **30**, 646 [1897].
³⁷⁾ F. Arndt, L. Loewe, T. Severge u. I. Türegün, ebenda **71**, 1640 [1938].

³⁸) F. Arndt, M. Ozansoy u. H. Uestünay, İstanbul Univ. fen Fak. Mecmuası [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul] 4, 8 [1939]; Chem. Ztbl. 1939 II, 2518.

³⁹ J. Amer. chem. Soc. **52**, 3456 [1930].

⁴⁰) A. P. Giraits u. J. L. Bullock, ebenda **59**, 951 [1937]; E. P. Köhler, M. Tishler, H. Potter u. H. T. Thompson, ebenda **61**, 1057; H. Meerwein, D. R. P. 579309 (Ohem. Ztschr. 1933 II, 1758); R. Robinson u. L. H. Smith, J. chem. Soc. London **1937**, 371; D. W. Adamson u. J. Kenner, ebenda **1939**, 181; H. Barbier, Helv. chim. Acta **23**, 523 [1940]; Th. R. Steadman, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1606 [1940]; M. Quadrat-i-Khudha.

In. R. Steadman, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1606 [1940]; *M.* S. K. Ghosh, Chem. Ztrbl. **1940** II, 1858/59.

⁴¹) Schröder, Diss. Harvard Univ. 1939, zitiert bei Kohler (s. o.).
⁴²) K. Ziegler u. R. Arshammar, Liebigs Ann. Chem. **513**, 43 [1934]; vgl. L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **9**, 490 [1926].

Methylierung, wenn die Carbonylverbindung nicht enolisieren kann, aber neben der CO-Gruppe eine hinreichend „acidifizierte“ CH-Gruppe steht.

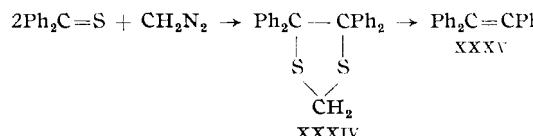
β) Bildung des Äthylenoxyds: Erfolgt bei enolisierbaren Carbonylverbindungen neben α) 1, wenn die Enol-Form nur schwach sauer ist; bei nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen neben γ). Besonders begünstigt, wenn neben der CO-Gruppe ein positiviertes Atom steht.

γ) Bildung homologer Carbonylverbindungen: Neben β), vor allem bei nichtenolisierenden Ausgangsstoffen. Durch Hydroxylverbindungen katalysierbar.

δ) Bildung des C-Methyllderivates, wenn die CH-Form als solche hinreichend sauer ist; bei grundsätzlich enolisierbaren Verbindungen neben α) 1.

d) Thio-carbonylverbindungen. Das Verhalten der Thio-carbonylverbindungen gegen Diazomethan zeigt nur geringe Ähnlichkeit mit dem der Carbonylverbindungen. Thioaldehyde und aliphatische Thioketone sind bekanntlich in monomerer Form nicht bekannt. Soweit die Verhältnisse bei den aromatischen Thioketonen heute schon geklärt sind, ergibt sich folgendes Bild:

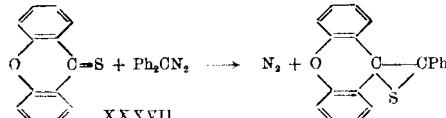
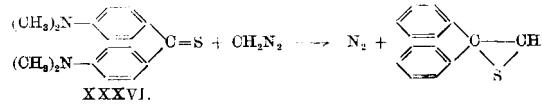
Die meisten Thioketone, z. B. Thio-benzophenon, 4-Thio-chromone u. a. reagieren in der Weise, daß zwei Moleküle eine CH₂-Gruppe aufnehmen und Methylenäther eines 1,2-Dimercaptans bilden⁵³⁾:



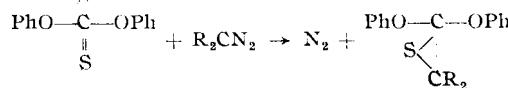
⁵³⁾ A. Schönberg, D. Cernin u. W. Urban, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2577 [1931]; A. Schönberg, H. Kutschmitt u. H. Schulze, ebenda **66**, 245 [1933].

Die Methylenäther XXXIV gehen beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit Phenyl-lithium in Tetraaryl-äthylen XXXV über.

Äthylensulfide, entsprechend der Bildung von Äthylenoxyden aus Ketonen, wurden bisher nur bei der Einwirkung von Diazomethan auf Michlers Thioketon XXXVI⁵⁴⁾ und bei der Reaktion von Diphenyl-diazomethan auf Xanthion XXXVII erhalten⁵⁵⁾:



Ferner entstehen Äthylensulfid-Derivate bei der Einwirkung von Diazomethanen auf Derivate der Thion-kohlensäure, z. B. auf Thion-kohlensäure-arylester, -thio-arylester und -esterchloride⁵⁶⁾, z. B.:



Während die CO-Gruppe der gewöhnlichen Kohlensäure- und Carbonsäureester nicht mit Diazomethanen reagiert, verhält sich also die (dem + E-Effekt der OPh-Gruppen unterliegende) C=S-Gruppe der Thion-kohlensäure-Derivate etwa wie eine normale Ketogruppe; andererseits verhält sich auch die C=S-Gruppe der Thio-ketone nur dann so wie eine gewöhnliche Ketogruppe gegen Diazomethane, wenn sie einem großen + E-Effekt unterliegt⁵⁷⁾, z. B. in Michler's Thioketon XXXVI oder im Xanthion XXXVII.

Eingeg. 28. Mai 1940. (Schluß folgt.) [A. 75.]

⁵⁴⁾ E. Bergmann, M. Magat u. D. Wagenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2576 [1930].

⁵⁵⁾ A. Schönberg u. S. Nickel, ebenda **64**, 2325 [1931].

⁵⁶⁾ A. Schönberg u. L. v. Varga, Liebigs Ann. Chem. **483**, 176 [1930].

Die objektive Absolutcolorimetrie*) mit polychromatischem Licht

Die Vermeidung des durch die zeitliche Änderung der Glühfadentemperatur hervorgerufenen Meßfehlers

Von Dr. R. HAVEMANN

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Berlin

Die visuelle (subjektive) Colorimetrie hat durch die Einführung der sog. Absolutcolorimetrie (Absolutcolorimeter nach Thiel¹⁾, Pulfrich-Photometer, Leifo usw.) wesentliche Erleichterungen und Vereinfachungen erfahren. Diese bestehen vor allem darin, daß die oft wenig haltbare Vergleichslösung wegfällt, von deren wahrer Zusammensetzung das Meßergebnis im übrigen völlig abhängt. Wendet man das absolutcolorimetrische Verfahren unter Benutzung eines objektiven, d. h. mit Photozellen arbeitenden Colorimeters an, so ergibt sich eine Reihe weiterer Vorteile. Man ist dann nicht mehr gezwungen, mit mehr oder weniger monochromatischem Licht zu arbeiten. Außerdem ist die Meßgenauigkeit erhöht und die Ausführung mehrerer Messungen zwecks Mittelwertbildung entbehrlich. Insbes. fällt die lästige und ermüdende Arbeit in halbdunkelten Räumen weg.

Ein Problem ist nur die Lichtquelle. Da die hohe Meßgenauigkeit objektiver Methoden größere Ansprüche an die Reproduzierbarkeit der Lichtquelle stellt, wendet man statt einer Glühlampe lieber die Hochdruck-Quecksilber- oder die Natriumspektrallampe an, aus deren Linienspektrum sehr helle und vorzüglich monochromatische Lichter ausgeblendet werden können. Auch in der visuellen Colorimetrie ist man neuerdings immer mehr zur Verwendung dieser gut reproduzierbaren Lichtquellen übergegangen. Bei photoelektrischen Colorimetern gestattet die Hg-Lampe außerdem die Ausführung von Absorptionsmessungen mit ultraviolettem Licht²⁾, wodurch sich ein neues Gebiet colorimetrischer Möglichkeiten der allgemeinen Verwendung erschließt. Diesen

Vorzügen stehen beim Vergleich mit der Glühlampe einige Nachteile gegenüber, insbes. die lange Einbrennzeit, die beschränkte Auswahl an „Wellenlängen“, der wesentlich höhere Preis und die Bindung an eine bestimmte Stromart.

Aus diesen Gründen wird die Glühlampe in Verbindung mit passend gewählten Farbfiltern trotz ihrer physikalischen Mängel noch lange ihren Platz behaupten. Es ist deshalb von praktischem Interesse, die bei Verwendung der Glühlampe unvermeidlichen Fehlermöglichkeiten und die Mittel zu deren Vermeidung zu kennen.

Die Mängel der Glühlampe beruhen auf ihrer schlechten Reproduzierbarkeit. Die Energieverteilung in ihrem kontinuierlichen Emissionsspektrum ist außerordentlich stark von der Temperatur des leuchtenden Metallfadens abhängig. Wegen des nie gleichen Widerstandes weichen verschiedene Glühlampen desselben Typs und derselben Serie hinsichtlich Helligkeit und Glühfadentemperatur immer erheblich voneinander ab. Beide sinken außerdem im Laufe langerer Benutzung durch die fortschreitende Verdampfung des Glühfadens. Wegen der Unempfindlichkeit der alten colorimetrischen Methode mit Vergleichslösung gegen Änderungen der Lampentemperatur fordern Kortüm u. Grambow⁴⁾ daher die Entwicklung eines objektiven, d. h. mit Photozellen arbeitenden Vergleichscolorimeters nach dem Vorbild der Konstruktion von Goudsmit u. Summerson⁵⁾. Mit der Erfüllung dieser Forderung müßten die bestechenden Vorzüge der absolutcolorimetrischen Methode wieder fallen gelassen werden. In folgendem soll jedoch an Hand von Messungen mit dem vom Verfasser entwickelten neuen lichtelektrischen Colorimeter^{3, 6)} gezeigt werden, daß es bei Anwendung gewisser Maßregeln sehr wohl möglich ist, genaue absolutcolorimetrische Messungen mit polychromatischem Glühlicht auszuführen.

* Der Begriff „Absolutcolorimetrie“ bedarf nach der Kritik durch Kortüm²⁾ einer eingehenden Klärung. Da der Verfasser sich den Argumenten Kortüms nicht in vollem Umfang anschließen kann, soll der Begriff in der vorliegenden Arbeit im Sinne Thieles¹⁾ beibehalten werden. Eine Diskussion dieser Probleme wird demnächst an anderer Stelle erfolgen.

¹⁾ A. Thiel: Absolutcolorimetrie, Berlin 1939.

²⁾ G. Kortüm v. M. Kortüm-Seiter, in Bamann u. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, G. Thieme, Leipzig, S. 563 ff.

³⁾ R. Havemann, Biochem. Z. **308**, 224 [1940].

⁴⁾ G. Kortüm u. J. Grambow, diese Ztschr. **53**, 183 [1940].

⁵⁾ A. Goudsmit u. W. H. Summerson, J. biol. Chemistry **111**, 421 [1935].

⁶⁾ R. Havemann, Biocbem. Z. **301**, 105 [1939].