

loseschläuche, für die Baumwoll-Linters benutzt werden, geht man z. T. auf inländischen Zellstoff über, und da sich mit dem Zellstoff von 88% Alphagehalt keine genügenden mechanischen Eigenschaften erzielen lassen, ist man heute genötigt, veredelte Zellstoffe mit mindestens 95% heranzuziehen. Das große Gebiet der Nitrocellulose ist zum großen Teil mit Krepppapier aus gebleichtem Sulfit bedient worden. Auch an dieses Krepppapier werden naturgemäß recht wesentliche chemische und physikalische Anforderungen gestellt. Hingegen müssen für die hochwertigen Cellulose-lacke veredelte Zellstoffe der oben erwähnten Art herangezogen werden. Für die einwandfreie Durchnitrierung in kürzester Zeit spielt die physikalische Form des Zellstoffs eine überwiegende Rolle, und gerade hier sind auf mechanischem Gebiet ganz erhebliche Arbeiten geleistet worden. Die Krepppapiere haben durchschnittlich zwischen 20 und 30 g/m<sup>2</sup> Gewicht in ungekrepptem Zustand, was eine wesentliche Verteuerung dieses Ausgangsmaterials der Nitrierindustrie bedeutet. Für bestimmte Zwecke hat sich nun neuerdings erwiesen, daß sich veredelte Sulfatzellstoffe besser zur Weiterverarbeitung in dieser Industrie eignen, u. zw. kann man in diesen Fällen von den besonders im Vakuumtrockner herausgearbeiteten Zellstoffpappen direkt ausgehen; diese saug-

fähigen Pappen wurden in kurzer Zeit unter Verwendung der üblichen Nitriergemische ohne Schwierigkeiten verestert. Ein weiteres Kapitel bilden dann noch die Spezialstoffe zum Methylieren sowie die Zellstoffe, die zur Herstellung von plastischen Massen benötigt werden, an die auch wieder die verschiedensten Sonderanforderungen gestellt werden.

Ein Überblick über die historische Entwicklung der Zellstoff-Fabrikation im Zusammenhang mit der weiterverarbeitenden Industrie zeigt, daß schon ganz erhebliche Fortschritte erzielt worden sind. Wir stehen aber heute noch nicht am Ende dieser Arbeiten und Entwicklungen, und es ist uns klar, daß die zellstoffverarbeitende Industrie auch ihrerseits große Ziele gesteckt bekommen hat. Nur eine Zusammenarbeit zwischen der halbstofferzeugenden und der weiterverarbeitenden Industrie kann die gestellten Fragen in kürzester Zeit mit bestem Erfolg lösen, u. zw. nicht nur von Fachgruppe zu Fachgruppe, sondern darüber hinaus durch die engste, persönliche Führungnahme der Firmen, die miteinander zu arbeiten haben. Wir müssen also mit aller Energie und engster Gemeinschaftsarbeitschaft zwischen Wissenschaft und Industrie in dem hier gewiesenen Sinne weiterarbeiten zur Steigerung der deutschen Qualitätsware, im Interesse der deutschen Industrie und der deutschen Wirtschaft.

Eingeg. 13. Dezember 1940. [A. 5.]

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

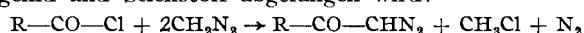
### 10. Synthesen mit Diazomethan

Von Dr. BERND EISTERT, Ludwigshafen a. Rh.

(Fortsetzung von S. 105 und Schluß)

#### F. Diazomethan und Säurehalogenide (bzw. -anhydride).

Während die Carbonsäure-Estergruppe, wie eben erwähnt, nicht mit Diazomethan reagiert, setzen sich Carbonsäurehalogenide (-chloride und -bromide) ausnahmslos mit Diazomethan und seinen Monosubstitutionsprodukten um. Die Reaktion läuft formal auf eine Acylierung des Diazomethans hinaus; man erhält Acyl-diazomethane, die sog. Diazoketone<sup>57)</sup>, wobei der abgespaltene Halogenwasserstoff durch ein zweites Molekül Diazomethan unter Bildung von Alkylhalogenid und Stickstoff abgefangen wird:

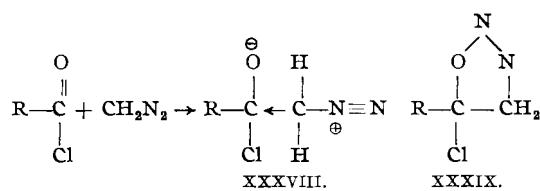


Carbonsäure-anhydride reagieren, soweit untersucht, ganz entsprechend<sup>58)</sup>:



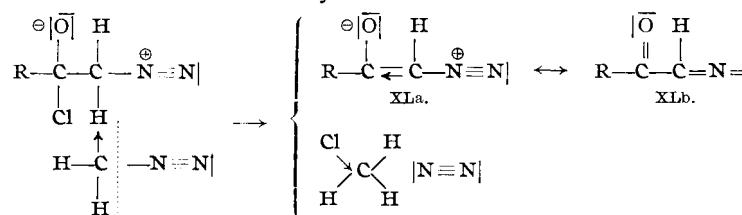
Die Verwendung der Säurechloride hat den Vorteil, daß dabei neben dem Diazoketon nur leicht flüchtige Nebenprodukte entstehen. Verwendet man zur Umsetzung weniger als 2 Mol Diazomethan, so reagiert das (dann im Überschuß vorhandene!) Säurehalogenid mit bereits gebildetem Diazoketon, und man erhält Halogenketon (s. u.) als Nebenprodukt. Halogenketon bildet sich in merklichen Mengen auch bei zu unvorsichtigem Eintragen des Säurehalogenids in die Diazomethan-Lösung. „Di-chlorierte Dioxane“, wie sie Nierenstein<sup>59)</sup> bei der Reaktion zwischen Diazomethan und Säurehalogeniden neben Halogenketonen erhalten haben will, wurden von keinem anderen Sachbearbeiter beobachtet<sup>60)</sup>.

Die zur Bildung der Diazoketone führende Umsetzung ist zweifellos eine Carbonylreaktion der Säurehalogenide<sup>58, 61)</sup>; in ihrer ersten Stufe entspricht sie der Reaktion zwischen Aldehyden bzw. Ketonen und Diazomethan: In die „aufgerichtete“ CO-Gruppe lagert sich ein Mol Diazomethan ein, und es entsteht ein Diazonium-



betain XXXVIII (früher „valenzmäßig“ als Chlor-dihydro-furo-diazol XXXIX aufgefaßt)<sup>62)</sup>:

In dem Diazonium-betain XXXVIII sind die H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe infolge der induktiven Wirkung der COCl- und der Diazoniumgruppe so stark gelockert, daß sich an eines davon ein zweites Mol Diazomethan mittels einer H-Brücke heranbindet, wie dies oben (S. 100) bei der Reaktion der Verbindungen mit „acidem“ Wasserstoff besprochen wurde. Auch hier folgt nun die Abspaltung von N<sub>2</sub> (aus dem zweiten Mol Diazomethan!), worauf sich das Reaktionsschema in Chlormethyl und Diazoketon trennt:



Für die Energiebilanz der Reaktion ist der Umstand wesentlich, daß für die Diazoketone mehrere elektromere Formeln möglich sind; sie sind also mesomer zwischen diesen, als Grenzformeln zu bezeichnenden Formeln, z. B. XLa und b. Mit dem Übergang eines Systems in eine „Mesomerie-Mulde“ ist bekanntlich stets ein Gewinn an „Resonanz-Energie“ verknüpft<sup>2)</sup>.

Alle bisher untersuchten Carbonsäurechloride geben mit Diazomethan Diazoketone. Auch das früher von P. Karrer u. R. Widmer<sup>63)</sup> erhaltene Produkt aus Hippursäurechlorid und Diazomethan dürfte kein „Metoxazon“, sondern ebenfalls ein Diazoketon sein. — Sulfonsäurehalogenide dagegen geben keine der Diazoketon-Bildung entsprechende Reaktion<sup>64)</sup>. Diese Tatsache ist ein wichtiges Argument dafür, daß die Sulfonylgruppe im Gegensatz zur Carbonylgruppe keine aufrichtbaren echten Doppelbindungen, sondern semipolare S—O-Bindungen enthält.

Die Diazoketone waren früher nur auf sehr umständlichen Wegen zugänglich<sup>64)</sup>, so daß sie nur geringe wissenschaftliche und keine präparative Bedeutung hatten. Seitdem sie durch die einfache Synthese aus Säurechloriden und Diazomethan bequem zugänglich wurden, konnten sie eingehender untersucht und als Zwischenprodukte für Synthesen verwendet werden.

Die Diazoketone sind als acyierte Diazomethane gegen Alkali recht beständig; von Säuren dagegen werden sie zer-

<sup>57)</sup> F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1364 [1927]; vgl. diese Ztschr. **40**, 1099 [1927]; F. Arndt u. J. Amende, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1122 [1928]; dieselben u. B. Eistert, ebenda **61**, 1949 [1928]; W. Bradley u. R. Robinson, J. chem. Soc. London **1928**, 1310.

<sup>58)</sup> W. Bradley u. R. Robinson, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1558 [1930].

<sup>59)</sup> J. chem. Soc. London **107**, 1491 [1916]; J. Amer. chem. Soc. **46**, 384, 2551 [1925], **47**, 1728 [1925].

<sup>60)</sup> Vgl. hierzu namentlich W. Bradley u. G. Schwarzenbach, J. chem. Soc. London **1928**, 2904.

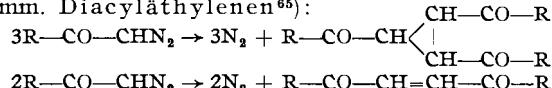
<sup>61)</sup> F. Arndt u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1012 [1930].

<sup>62)</sup> B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 208, 396 [1935]; Buch, S. 119.

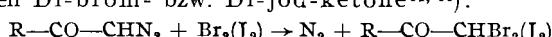
<sup>63)</sup> Helv. chim. Acta **8**, 203 [1925].

<sup>64)</sup> L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **394**, 23 [1912]; H. Staudinger u. Mitarb., welche die Reaktion zwischen Säurechloriden und Diazomethan bereits früher untersucht haben, erhielten als Endprodukte stets Halogenketone, offenbar weil sie bei der Aufarbeitung mit Salzsäure ansäuerten. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1978 [1916].

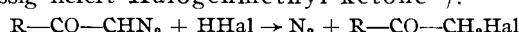
setzt (s. u.). Die rein thermische Zersetzung führt zu Cyclopropan-Derivaten, in Gegenwart von Kupferverbindungen zu symm. Diacyläthylenen<sup>65</sup>):



Mit Brom bzw. Jod in Eisessig erhält man aus den Diazoketonen Di-brom- bzw. Di-jod-ketone<sup>64, 66</sup>:

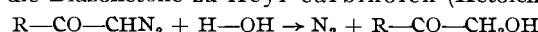


Konz. Halogenwasserstoffsäure oder besser Halogenwasserstoff in Eisessig liefert Halogenmethyl-ketone<sup>64</sup>:



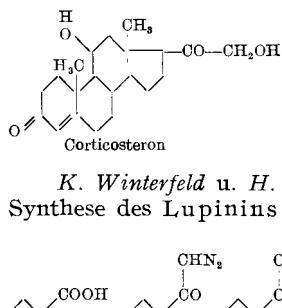
Mit Hilfe dieser Reaktionen war es z. B. möglich, in die Chemie der Halogenderivate des Acetons und des Acetessigesters Licht zu bringen<sup>67</sup>). Die von einer Carbonsäure zum  $\omega$ -Halogenketon führende Reaktionsfolge wurde auch zum Aufbau mehrkerniger Ringsysteme benutzt, namentlich bei der Synthese von Verbindungen der Cyclopentano-phenanthren-Reihe<sup>68</sup>)

Verd. Mineralsäuren, namentlich Schwefelsäure, hydrolysieren die Diazoketone zu Acyl-carbinolen (Ketolen):

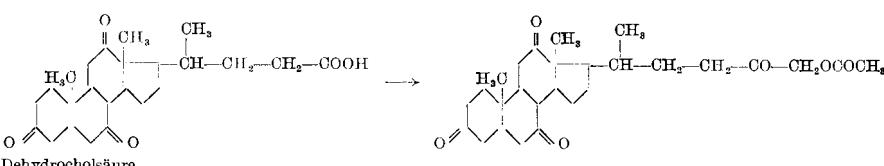


Mit Hilfe der Reaktionsfolge Carbonsäure  $\rightarrow$  Säurechlorid  $\rightarrow$  Diazoketon  $\rightarrow$  Ketol<sup>57</sup>) konnten M. Steiger u. Th. Reichstein<sup>69</sup>) erstmalig Verbindungen der Corticosteron-Reihe synthetisieren. W. Langenbeck<sup>70</sup>) benutzte die gleiche Reaktionsfolge zur Herstellung von „Esterase-Modellen“, d. h. von Aroyl-carbinolen.

K. Winterfeld u. H. v. Cosei<sup>70a</sup>) machten von ihr bei der Synthese des Lupinins Gebrauch:



Organische Säuren wirken auf Diazoketone in der Kälte meistens nur langsam ein; in der Wärme entstehen in jedem Falle rasch die betr. Ester der Acylcarbinole<sup>71</sup>). Man arbeitet mitunter zweckmäßig in indifferenten Lösungsmitteln. Mit Eisessig entsteht z. B. der Essigsäure-Ester des Acyl-carbinols:  $R-CO-CHN_2 + H-OOC-CH_3 \rightarrow N_2 + R-CO-CH_2OOC-CH_3$ . Auch von der Reaktionsfolge: Carbonsäure — Chlorid — Diazoketon — Acylcarbinolester wurde beim Aufbau von Verbindungen der Cyclopentano-polyhydrophenanthren-Reihe Gebrauch gemacht<sup>72</sup>). Aus Dehydrocholsäure erhält man so das Triketonorcholanyl-acetoxyethylketon:



Die Ketogruppe der Acylcarbinolester lässt sich, z. B. nach Ponndorf mit Aluminium-isopropylat, zur  $CHOH$ -Gruppe reduzieren, wobei man Glykolhalbester bzw. daraus durch Verseifung Glykole erhält; diese Glykole lassen sich weiterhin durch Criegee-Spaltung mit Bleitetraacetat in Aldehyde überführen:  $R-CO-CH_2OOC-CH_3 \rightarrow R-CH(OH)-CH_2OOCCH_3 \rightarrow R-CHO + CH_2O + CH_3COOH$

Diese Reaktionsfolge gestattet also, eine Carboxylgruppe unter verhältnismäßig milden Bedingungen in eine Aldehydgruppe zu verwandeln (Ch. Grundmann<sup>73</sup>).

<sup>65</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei Ch. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. **538**, 29 [1938].

<sup>66</sup> N. A. Preobrashenski u. M. J. Kabatschnik, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1542 [1933].

<sup>67</sup> Diss. G. Rutz, Breslau (Univ.) 1933.

<sup>68</sup> Franz. Pat. 841080 (I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst).

<sup>69</sup> Helv. chim. Acta **20**, 1164 [1937].

<sup>70</sup> W. Langenbeck u. F. Bähr, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 514 [1936]; W. Langenbeck u. K. Hölscher, ebenda **71**, 1465 [1938].

<sup>70a</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **289**, 70 [1940].

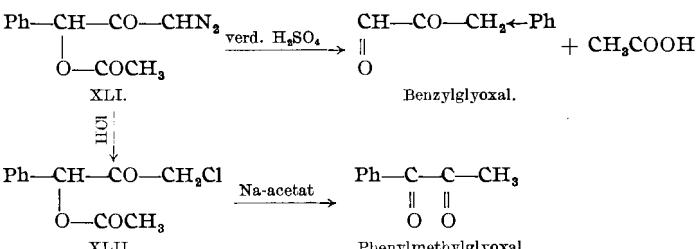
<sup>71</sup> W. Bradley u. R. Robinson, J. chem. Soc. London **1928**, 1541; W. Bradley u. G. Schwarzenbach, ebenda **1928**, 2904; N. A. Preobrashenski u. M. J. Kabatschnik, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1542 [1933].

<sup>72</sup> Franz. Pat. 847129 (I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst).

<sup>73</sup> Liebigs Ann. Chem. **524**, 31 [1936]; vgl. C. Schöpf u. Mitarb., ebenda **544**, 35 [1940].

Die vollständige Reduktion der CO-Gruppe der Acylcarbinolester zur  $CH_2$ -Gruppe nach Clemmensen gelingt nicht, weil dabei Umlagerungen erfolgen. Es ist daher nicht möglich, auf diesem Wege eine COOH-Gruppe in eine  $\beta$ -Oxyäthyl-Gruppe umzuwandeln<sup>74</sup>).

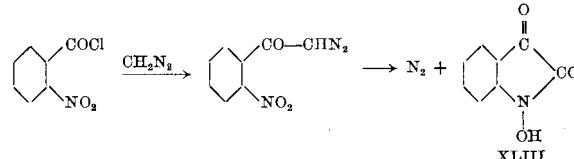
Interessante Umwandlungen erleidet das Diazoketon aus O-Acetyl-mandelsäure XLI bei der Einwirkung von Säuren<sup>75</sup>):



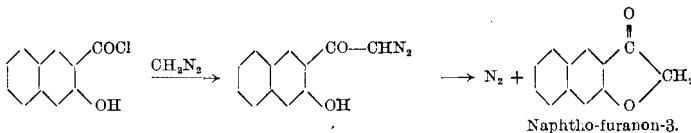
Mit verd. Schwefelsäure erhält man nicht das Carbinol, sondern unter Abspaltung der Acetylgruppe und (anionotroper) Wanderung<sup>76a</sup>) der Phenylgruppe Benzylglyoxal; mit HCl in Eisessig erhält man das erwartete Chlorketon XLII, das bei der Behandlung mit Natriumacetat aber nicht die Acetylverbindung des Carbinols, sondern (unter anionotroper Wasserstoffwanderung) Phenyl-methyl-glyoxal liefert.

Nach Th. Reichstein und W. Schindler<sup>75a</sup>) lassen sich aus den Diazoketonen auch Tosylester und Phosphorsäure-Estersalze der Ketole herstellen.

$\alpha$ -substituierte aromatische Diazoketone erleiden bei der Behandlung mit Säuren Ringschluß, wenn ein solcher irgend möglich ist. So entsteht aus dem  $\omega$ -Diaz-o-nitro-acetophenon, das aus o-Nitrobenzoylchlorid und Diazomethan leicht zugänglich ist, bei der Einwirkung von Sauerstoffsäuren, am besten Ameisensäure, in Eisessig in der Wärme in sehr guter Ausbeute das interessante N-Oxyisatin XLIII<sup>76</sup>):



Ein  $\alpha$ -Oxy-diazoketon, das 2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan, bildet sich aus dem betr. Säurechlorid XLIV und 2 Mol Diazomethan, ohne daß gleichzeitig die phenolische OH-Gruppe methyliert wird; dieses Diazoketon erleidet beim Behandeln mit Säuren Ringschluß zum Naphthofuranon-3<sup>77</sup>):



Der Ringschluß erfolgt auch, wenn die OH-Gruppe durch Acetylierung oder durch Methylierung „geschützt“ wurde: Bei der Behandlung mit Eisessig wird Essigsäure bzw. Methylalkohol abgespalten und der Furanonring gebildet<sup>78</sup>).

Die Diazoketone sind, wie bereits erwähnt, gegen Alkali recht beständig. Von dieser Eigenschaft kann man Gebrauch machen und z. B. Acetoxygruppen alkalisch verseifen, die man zuvor eingeführt hat. Bei der bereits erwähnten (Desoxy)-Corticosteron-Synthese wird z. B. das  $\Delta^5$ -3-Acetoxy-21-diazopregn-20-on durch Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, ohne daß die Diazogruppe angegriffen wird<sup>79</sup>). Das hierbei erhaltenen Diazoketon, welches in Stellung 3 eine sek. Oxygruppe trägt, läßt sich weiterhin mit Aceton + Al-isopropylat zur 3-Oxo-Verbindung oxydieren, wobei die Diazoketongruppe ebenfalls unverändert bleibt<sup>79a</sup>). Auch alkalische Methylierungen mit Dimethylsulfat sind an hydroxylgruppen-haltigen Diazoketonen möglich, wenn man vorsichtig in der Kälte arbeitet.

<sup>74</sup> Vgl. A. Dornow, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 156 [1940].

<sup>75</sup> W. Bradley u. J. K. Eaton, J. chem. Soc. London **1937**, 1913.

<sup>75a</sup> Helv. chim. Acta **23**, 669 [1940].

<sup>76</sup> F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1364 [1927].

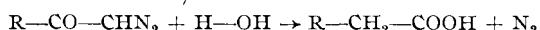
<sup>77</sup> H. Kretzschmar u. B. Eistert, J. prakt. Chem., N. F., **143**, 55 [1935].

<sup>78</sup> G. Haberland u. H. J. Siepert, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2620 [1938].

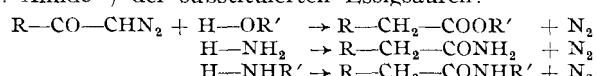
<sup>79</sup> T. Reichstein u. J. v. Euw, Helv. chim. Acta **22**, 1209 [1939]; vgl. a. ebenda **23**, 136 [1940].

<sup>79a</sup> T. Reichstein u. H. G. Fuchs, Helv. chim. Acta **23**, 658 [1940].

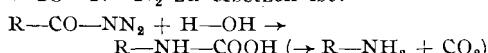
Bei höherer Temperatur dagegen, besonders unter gleichzeitiger Einwirkung von Metallkatalysatoren (namentlich kolloidalen Silbers), erleiden die Diazoketone auch in alkalischem Medium N<sub>2</sub>-Abspaltung, aber diese ist hier mit einer Umlagerung des verbleibenden Molekülbruchstücks verbunden, wobei unter Aufnahme von Wasser eine substituierte Essigsäure entsteht<sup>80</sup>:



Führt man diese Zersetzung in alkoholischer Lösung bzw. in Gegenwart von Ammoniak durch, so erhält man die Ester<sup>81</sup>) bzw. Amide<sup>80</sup> der substituierten Essigsäuren:

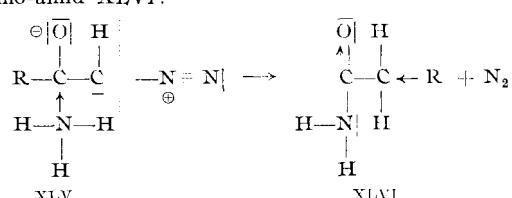


Da die Diazoketone aus den entsprechenden Carbonsäuren über deren Chloride leicht zugänglich sind, steht der präparativen Chemie in dieser Reaktionsfolge ein Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre höheren Homologen bzw. in deren Derivate zur Verfügung, das breiterer Anwendung fähig ist. Dieses von F. Arndt u. B. Eistert<sup>81</sup>) vorgeschlagene Aufbauverfahren stellt ein Gegenstück zu dem bekannten Abbau der Carbonsäuren nach Curtius dar, bei welchem an Stelle der Diazoketone die Säureazide als Zwischenprodukte auftreten, d. h. in den obigen Formeln die Gruppe —CO—CHN<sub>2</sub> durch die Gruppe —CO—N—N<sub>2</sub> zu ersetzen ist:



Der Umlagerung folgt beim Curtiusschen Abbau eine Abspaltung von CO<sub>2</sub>, die bei dem Aufbauverfahren natürlich fehlt.

Die Umlagerung der Diazoketone in die homologen Säuren bzw. deren Derivate lässt sich im einzelnen wie folgt formulieren<sup>82</sup>): Die Reaktion beginnt, z. B. im Falle der Einwirkung von Ammoniak, mit einer Einlagerung des letzteren in das Diazoketon zu XLV. Dabei entsteht am Diazokohlenstoffatom ein einsames Elektronenpaar, an welches ein Proton des eingelagerten Ammoniaks übertritt. Gleichzeitig erfolgt (unter der Wirkung des Silbers) die Abspaltung von N<sub>2</sub>, und in die hierbei entstehende Oktettlücke am ursprünglichen Diazo-C-Atom wandert nun das R vom bisherigen Carbonyl-C-Atom mitsamt seinem Elektronenpaar, also anionotrop, und es entsteht das Homo-amid XLVI:



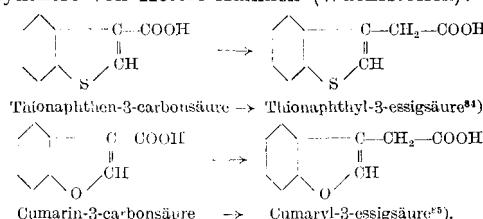
Die Umlagerung der Diazoketone in subst. Essigsäuren gehört zu der ziemlich häufig anzutreffenden Klasse der „Anionotropien“<sup>82</sup>). Wie in vielen derartigen Fällen erfolgt auch hier die Umlagerung unter Erhaltung der optischen Aktivität, wenn die wandernde Gruppe R optisch aktiv ist<sup>81a</sup>): Das mitwandernde Elektronenpaar wirkt gleichsam als vierter Substituent.

Das Aufbauverfahren nach Arndt u. Eistert ist grundsätzlich bei allen Carbonsäuren anwendbar, die sich in ihre Halogenide überführen lassen. Auch auf Dicarbonsäuren wurde es übertragen. Für die praktische Ausführung ist es i. allg. empfehlenswert, nicht die freien Homosäuren, sondern lieber ihre Ester oder Amide herzustellen und diese gewünschtenfalls nachträglich zu verseifen. Die Ester und Amide bilden sich meistens leichter und mit besserer Ausbeute als die freien Säuren. Es wurde bisher nur über drei Fälle berichtet, in denen der Aufbau nicht gelungen sein soll<sup>82</sup>); in allen drei Fällen handelt es sich um Carbonsäuren der Pinan-Reihe. Da die betr. Autoren keine näheren Angaben über die angewandten Reaktionsbedingungen gemacht haben, lässt es sich vorerst nicht übersehen, ob hier unerwartete, mit dem Pinan-System zusammenhängende Komplikationen eintreten, oder

ob der Aufbau nicht doch unter anderen Bedingungen, namentlich über die Ester oder Amide, gelingt. In der Camphan-Reihe ließ sich das Verfahren ohne Schwierigkeiten anwenden<sup>83</sup>).

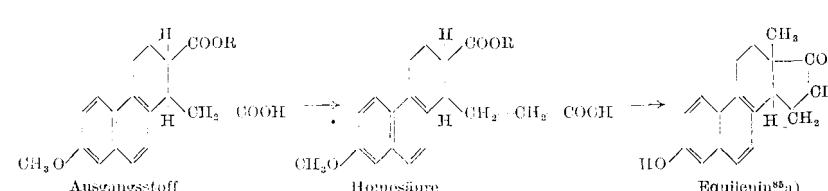
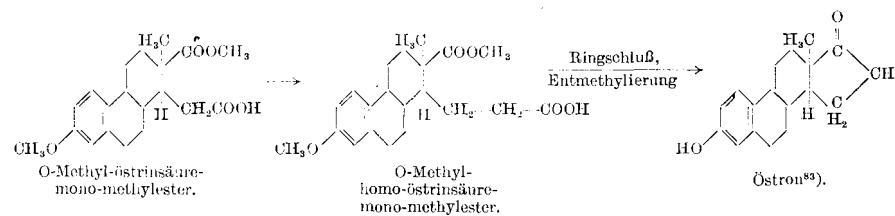
Einige interessante Anwendungen des Aufbauverfahrens seien kurz zusammengestellt, wobei jeweils nur die Ausgangs-carbonsäure und das Endprodukt des Diazomethanaufbaus angegeben sind:

a) Synthese von Hetero-Auxinen (Wuchsstoffen):

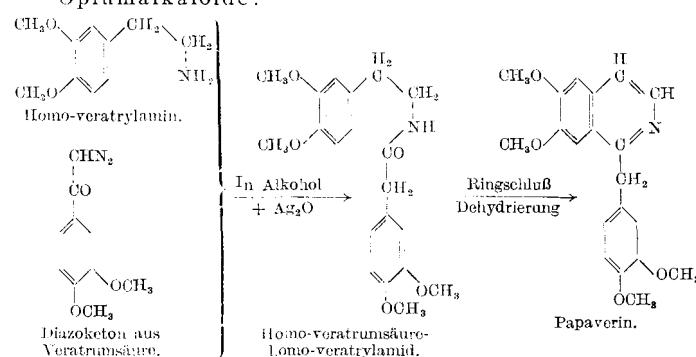


b) Synthese von Naturstoffen und Zwischenprodukten für den Aufbau von Naturstoffen (hier sind Ausgangs- und Endprodukt des Diazomethanaufbaus und das Endprodukt der Gesamtsynthese angegeben):

Steroide:

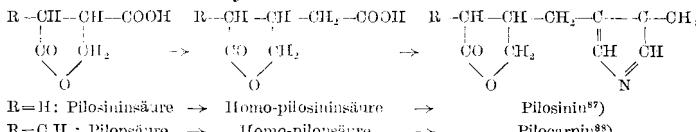


Opiumalkaloide:

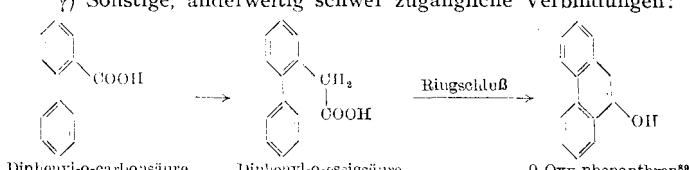


Entsprechend erfolgt die Synthese anderer Hydrastinin-derivate<sup>86</sup>).

Alkalioide der Jaborandi-Blätter:



$\gamma$ ) Sonstige, anderweitig schwer zugängliche Verbindungen:



<sup>80)</sup> L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **394**, 40 [1912].  
<sup>81)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 204 [1935], **69**, 1805 [1936].

<sup>81a)</sup> Vgl. hierzu J. F. Lane, J. Willenz, A. Weissenberger u. E. S. Wallis, J. Org. Chem. **5**, 276 [1940].  
<sup>82)</sup> P. C. Guha u. Mitarb., ebenda **70**, 737, 1505 [1937]; G. Komppa u. A. Klam, ebenda **70**, 788 [1937].

<sup>83)</sup> F. Litran u. R. Robinson, J. chem. Soc. London **1938**, 1997.  
<sup>84)</sup> E. M. Crook u. W. Davies, Nature, London **139**, 154 [1937]; J. chem. Soc. London **1937**, 1807.

<sup>85)</sup> V. Titojff, H. Müller u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta **20**, 883 [1937].

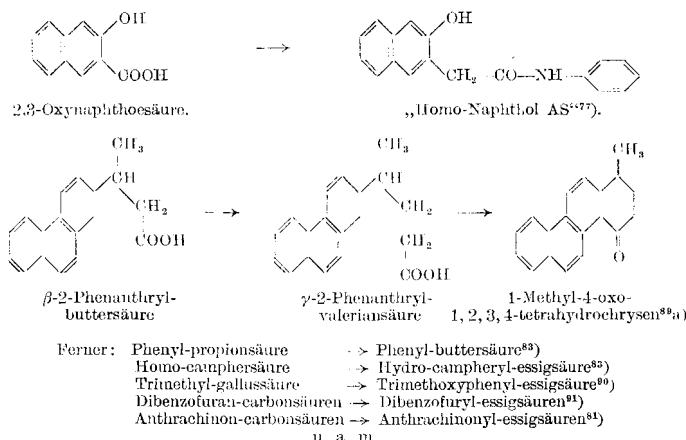
<sup>85a)</sup> W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. **62**, 827 [1940]; Bachmann u. D. W. Holmes, ebenda S. 2755; R. E. Marker u. E. Rohrman, ebenda S. 900.

<sup>86)</sup> Vgl. F. Arndt u. B. Eistert, D. R. P. 650706 (u. 630953); M. Tomita u. M. Satomi, Onchi, Ztbl. **1938** II, 3393; s. a. C. Schöpf u. L. Winterhalder, Liebigs Ann. Chem. **544**, 69 [1940].

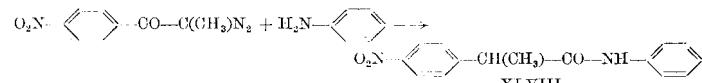
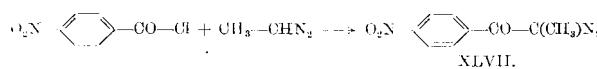
<sup>87)</sup> Preobrashevski u. Mitarb., Chem. Ztbl. **1940** I, 869.

<sup>88)</sup> Preobrashevski u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 850 [1935].

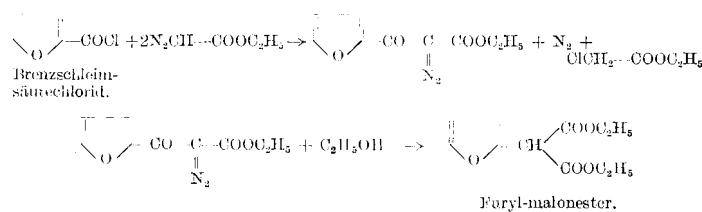
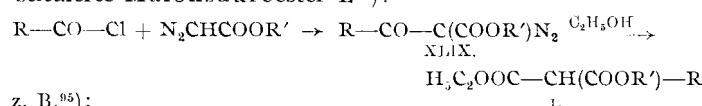
<sup>89)</sup> A. Schönberg u. F. L. Warren, J. chem. Soc. London **1939**, 1838.



Verwendet man an Stelle von Diazomethan Mono-alkyl-diazomethane, so läßt sich ein entsprechender Aufbau alkyl-substituierter homologer Säuren durchführen<sup>99</sup>). So erhält man aus p-Nitro-benzoylchlorid und Diazoäthan das Diazoketon XLVII, das beim Kochen mit Anilin glatt in das p-Nitro-phenyl-methyl-essigsäure-anilid XLVIII umgewandelt wird:

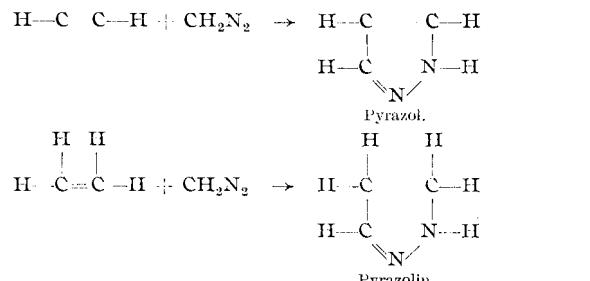


Entsprechend verhalten sich andere Säurehalogenide und andere monosubstituierte Diazomethane. Mit Diazo-essigester erhält man über die Diazoketonester XLIX<sup>98</sup>) substituierte Malonsäureester L<sup>14</sup>:



## G. Diazomethan und mehrfache Kohlenstoffbindungen.

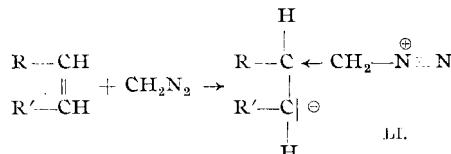
An Acetylen addiert sich Diazomethan unter Bildung von Pyrazol<sup>96</sup>), mit Äthylen bildet es Pyrazolin<sup>97</sup>):



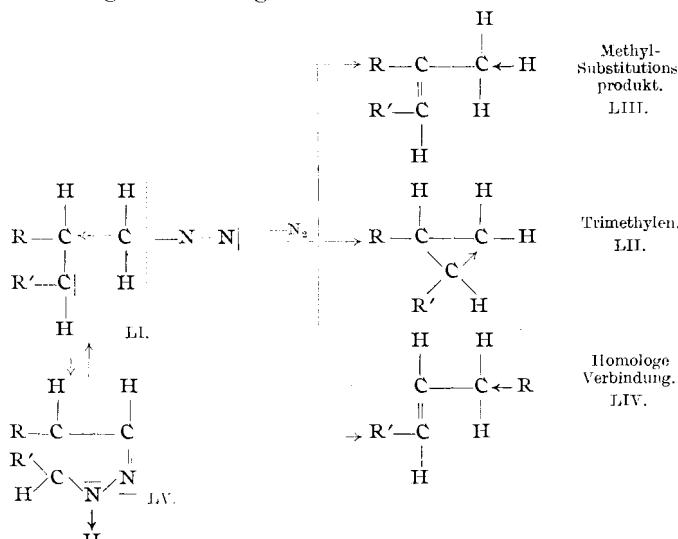
Bei diesen Additionen wandert, wie man sieht, ein H-Atom der Methylengruppe des Diazomethans an das entferntere N-Atom der Diazogruppe. Zu diesen Reaktionen gehört auch die Isomerisierung des Vinyl-diazomethans zu Pyrazol in der Wärme<sup>98</sup>):



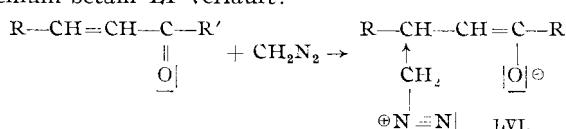
Auch substituierte Äthylen können Diazomethan unter Bildung von Pyrazolinen addieren; daneben entstehen aber, je nach Art der Substituenten, verschiedene andere Produkte. Wenn man das — allerdings noch wenig systematisch durchforchte — Gebiet ordnet, dann ergibt sich, daß die Reaktionen der C=C-Doppelbindung Anklänge an die der C=O-Gruppe zeigen. Die Addition beginnt vermutlich auch hier mit einer Einlagerung des einsamen Kohlenstoff-Elektronenpaars der Grenzformel V des Diazomethans in die „aufgerichtete“ Doppelbindung, wobei zunächst ein Diazonium-betain, hier ein Diazonium-carbenat LI entsteht:



Dieses primäre Einlagerungsprodukt LI kann sich hier unter Wanderung eines Protons der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Diazomethans zum Pyrazolinring stabilisieren; es kann aber auch (ähnlich wie die Einlagerungsprodukte von Diazomethan in Carbonylverbindungen) molekularen Stickstoff abspalten; das verbleibende Bruchstück kann dann entweder „Kurzschluß“ zum Drei-Ring, hier dem Trimethylenring LII, erleiden, oder durch H-Anionotropie in das „Methyl-Substitutionsprodukt“ LIII übergehen, oder unter anionotroper Wanderung von R die „homologe Verbindung“ LIV liefern:



Alle diese Möglichkeiten sind experimentell beobachtet worden, wenn man die Verhältnisse auch, wie gesagt, bisher nicht systematisch untersucht hat. Anzeichen dafür, daß der Pyrazolinbildung eine Anlagerung zu einem „unbeständigen Diazoanhydrid“ vorausgeht, hat bereits v. Pechmann<sup>99</sup>) festgestellt. Diese primären Addukte sind besonders dann einige Zeit beständig, wenn R' eine aufrechtebare Doppelbindung besitzt, also namentlich wenn R' eine C=O-Gruppe ist. Dann bilden sich unter „1,4-Addition“ des Diazomethans Diazonium-enol-betaine LVI, deren Zerfall allerdings dann über das Carbenium-betain LI verläuft:

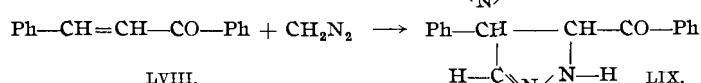
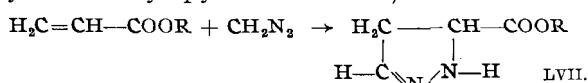


Daß die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Diazomethans bei der Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester und Ketone stets an das  $\beta$ -C-Atom tritt, hat v. Auwers<sup>100</sup>) bewiesen. Man erhält also z. B. aus Acrylsäureester und Diazomethan nach dem Schema LVI → LI → LV den Pyrazolin-5-carbonsäureester LVII, aus

<sup>97</sup> W. E. Bachmann u. W. S. Struve, J. Org. Chem. **5**, 416 [1940].  
<sup>98</sup> K. H. Slotta u. J. Müller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**, 16 [1936].  
<sup>99</sup> H. Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **61**, 2844, 3155 [1939].  
<sup>100</sup> F. Eistert (unveröffentlicht).  
<sup>101</sup> F. Schlotterbeck, Chemiker-Ztg. **32**, 934 [1908].  
<sup>102</sup> H. Staudinger u. H. Hirzel, Ber. dtsc. chem. Ges. **49**, 1978, 2522 [1916]; vgl. G. Schroeter u. Wachendorff, ebenda **49**, 2741 [1916].  
<sup>103</sup> F. Reichstein u. H. J. Mörsch, Helv. chim. Acta **17**, 1120 [1934].  
<sup>104</sup> H. v. Pechmann, Ber. dtsc. chem. Ges. **31**, 2950 [1898]; E. Buchner, ebenda **21**, 2637 [1888], **22**, 842 [1889]. Neue Vorschrift: W. Hückel u. J. Datow, Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 159 [1940].  
<sup>105</sup> E. Azzarello, Oihem, Ztsrl. **1905** II, 1236.  
<sup>106</sup> D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. London **1935**, 289; Gh. D. Hurd u. S. C. Lui, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2656 [1935].

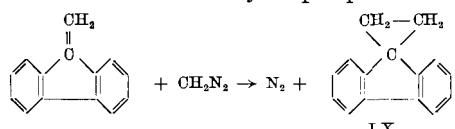
<sup>99</sup> v. Pechmann u. E. Seel, Ber. dtsc. chem. Ges. **32**, 2292 [1899].  
<sup>100</sup> K. v. Auwers u. O. Ungemach, ebenda **68**, 1206 [1933]; vgl. K. v. Auwers u. F. König, Liebigs Ann. Oihem. **496**, 27 [1932].

Benzal-acetophenon LVIII ganz entsprechend das 4-Phenyl-5-benzoyl-pyrazolin LIX<sup>101</sup>:

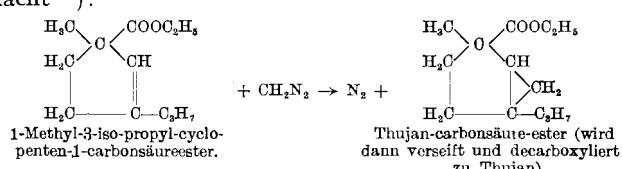


Fumarsäureester addieren Diazomethan momentan zu Pyrazolin-dicarbonsäureestern<sup>102</sup>.

Die Pyrazoline zerfallen i. allg. beim Erhitzen, wobei unter Stickstoffentwicklung Trimethylenderivate entstehen<sup>103</sup>. In manchen Fällen erhält man bei der Einwirkung von Diazomethan auf Olefine nicht erst das betr. Pyrazolin, sondern sofort die Trimethylenverbindung. So bildet das Biphenylethylen mit Diazomethan das Cyclopropan-Derivat LX<sup>103</sup>:

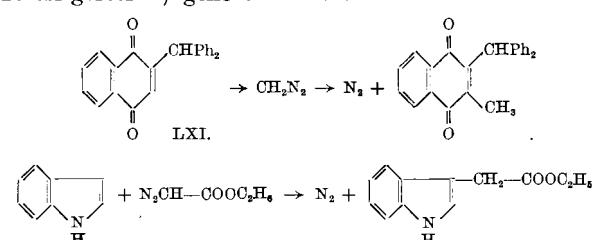


Von dieser Reaktion wurde bei der Thujan-Synthese Gebrauch gemacht<sup>104</sup>:

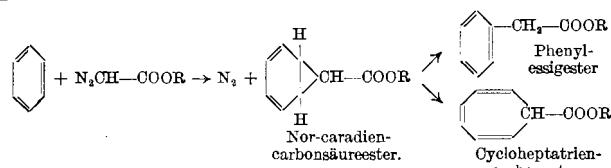


Sie fand auch sonst verschiedentlich Anwendung<sup>105</sup>.

Die zum „Methylsubstitutionsprodukt“ LIII führende Reaktion von Äthylenen mit Diazomethan wurde im Falle des Naphthochinonderivates LXI beobachtet<sup>106</sup>. Auch die Bildung von Indolyl-3-essigsäureester aus Indol und Diazo-essigester<sup>107</sup> gehört hierher:



Die unter anionotroper R-Wanderung erfolgende Bildung einer „homologen Verbindung“ LIV wurde bisher neben den anderen Reaktionen nur bei der Einwirkung von Diazoessigester auf aromatische Verbindungen beobachtet. Man erhält aus Benzol und Diazoessigester nach Buchner<sup>108</sup> den sog. Pseudo-phenylessigester (= Nor-caradien-carbonsäureester), der in der Hitze in Phenylsäureester und Cycloheptatrien-carbonsäureester übergeht:



Es ist durchaus wahrscheinlich, daß man bei weiterer systematischer Untersuchung der Reaktion zwischen Diazomethanen und Äthylenverbindungen weitere Fälle finden wird, in denen „Methylsubstitutionsprodukte“ LIII oder „Homologe Verbindungen“ LIV entstehen, und daß auch diese Fälle in größerem Umfang präparativ verwertbar werden können.

<sup>101</sup> L. J. Smith u. Pinas, J. org. Chemistry 2, 23 [1937].

<sup>102</sup> E. Buchner, Liebigs Ann. Chem. 273, 299 [1893]; D. Goklis u. J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 56, 2710 [1934].

<sup>103</sup> H. Wieland u. O. Probst, Liebigs Ann. Chem. 530, 277 [1937].

<sup>104</sup> P. C. Guha u. S. Krishnamurthy, Ber. dttsch. chem. Ges. 70, 2113 [1937]; H. N. Rydon, J. chem. Soc. London 1938, 829.

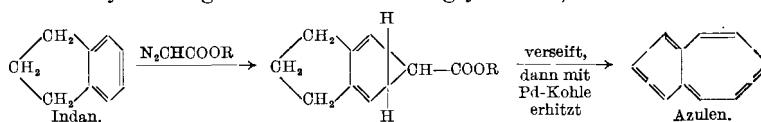
<sup>105</sup> Z. B. in der Pyrrol-Reihe: H. Fischer u. Ch. E. Staff, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 234, 105 [1935]. Mesityloxid +  $\text{CH}_2\text{N}_2$ : W. D. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. London 1937, 1551.

<sup>106</sup> L. F. Fieser u. J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. 57, 1479 [1935].

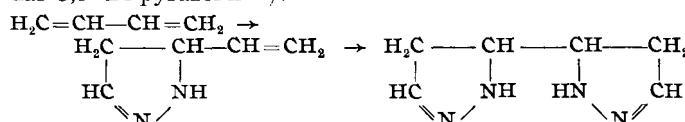
<sup>107</sup> Vgl. R. W. Jackson u. R. H. Manske, Chem. Ztbl. 1938 I, 4005.

<sup>108</sup> E. Buchner, Ber. dttsch. chem. Ges. 33, 684, 3453 [1900], 34, 982 [1901], 36, 3502 [1903], 37, 931 [1904]; L. Ruzicka u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 468, 148 [1929].

Hier sei noch auf eine interessante Azulen-Synthese hingewiesen: Das Umsetzungsprodukt von Indan und Diazo-essigester wird verseift und dann mit Palladium-Kohle erhitzt. Dabei entsteht unter gleichzeitiger Decarboxylierung und Dehydrierung das Azulen-Ringsystem<sup>109a</sup>)

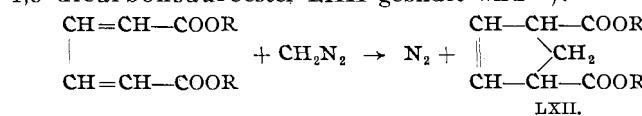


Konjugierte Diene addieren Diazomethane i. allg. in 1,2-Stellung, wobei man 5-Vinyl-pyrazoline und aus diesen u. U. Di-pyrazoline erhält. So entsteht aus Butadien und einem Mol Diazomethan das 5-Vinyl-pyrazolin, mit zwei Mol das 5,5'-Di-pyrazolin<sup>109</sup>:



Entsprechend addiert sich Diazoessigester. Durch Erhitzen entstehen die betr. Cyclopropanederivate.

Muconsäureester dagegen addiert Diazomethan in 1,4-Stellung, wobei unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung  $\Delta^4$ -Cyclopenten-1,3-dicarbonsäureester LXII gebildet wird<sup>110</sup>:

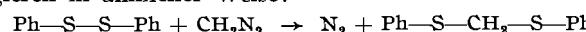


## H. Diazomethan und freie Radikale.

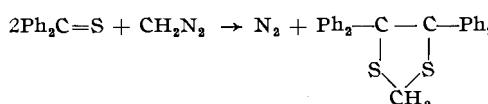
Eine Lösung von Triphenylmethanol wird durch Diazomethan rasch unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung entfärbt; dabei vereinigen sich zwei Tritylreste mit der Methylengruppe des Diazomethans und bilden Hexaphenyl-propan<sup>111</sup>:



Entsprechend verhalten sich auch andere Radikale, soweit untersucht; aber auch solche Verbindungen, von denen man aus anderen Gründen bereits schließen konnte, daß sie u. U. in freie Radikale zerfallen, z. B. gewisse aromatische Disulfide<sup>112</sup>), reagieren in ähnlicher Weise:

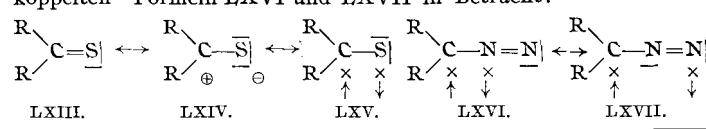


Man kann auch die im Abschnitt „Thio-carbonylverbindungen“ erwähnte Bildung von Methylenäthern aus Diazomethan und Thio-ketonen



hiermit in Parallele setzen. Dies hat namentlich A. Schönberg<sup>113</sup>) getan, der sowohl für die Thio-carbonylgruppe als auch für die Diazomethane „Diradikal“-Formeln vorschlug. Magnetische Messungen von Eugen Müller<sup>114</sup>) bzw. Clow u. Thompson<sup>115</sup>) haben indessen ergeben, daß weder die Thioketone noch die Diazomethane paramagnetisch sind; wirkliche „freie Radikale“ liegen also hier nicht vor.

Der Gedanke, daß Mehrfachbindungssysteme sich u. U. „radikalartig“ verhalten können, kehrt indes in physikalisch sinnvoller Form auch in der heutigen Mesomerielehre wieder. Danach gehören zur vollständigen Beschreibung einer Verbindung mit mehrfachen Bindungen nicht nur die „übliche“ Formel und die polaren Grenzformeln, sondern auch Formeln mit „entkoppelten“, aber antiparallelen Spins<sup>2</sup>). Die Thio-carbonylgruppe wird also durch die „übliche“ Formel LXIII, die „aufgerichtete“ (= polare) Formel LXIV und die „entkoppelte“ Formel LXV gemeinsam eingrenzend beschrieben; ähnlich kommen für die Beschreibung der Diazomethane außer den polaren Grenzformeln III, IV und V noch die „entkoppelten“ Formeln LXVI und LXVII in Betracht:



<sup>109a</sup>) Pl. A. Plattner, u. Mitarb., Helv. chim. Acta 22, 202 [1939]; 23, 907 [1940].

<sup>109b</sup>) Ernst Müller u. O. Roser, J. prakt. Chem., N. F., 133, 291 [1932]; vgl. v. d. Heide, Ber. dttsch. chem. Ges. 37, 2101 [1904]; H. Standing u. Mitarb., Helv. chim. Acta 7, 390 [1924].

<sup>110</sup>) P. C. Guha u. D. K. Sankaran, Ber. dttsch. chem. Ges. 70, 2109 [1937].

<sup>111</sup>) W. Schlenk u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 394, 183 [1912].

<sup>112</sup>) A. Schönberg, E. Rupp u. W. Gumlich, Ber. dttsch. chem. Ges. 66, 1932 [1933]; s. a. R. Stolle, F. Henke-Stark u. H. Perrey, ebenda 62, 1112 [1929].

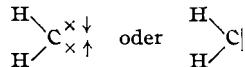
<sup>113</sup>) Ebenda 66, 1936 [1935]; Liebigs Ann. Chem. 483, 179 [1935].

<sup>114</sup>) Ber. dttsch. chem. Ges. 68, 1279 [1935] bzw. Liebigs Ann. Chem. 517, 147 [1935].

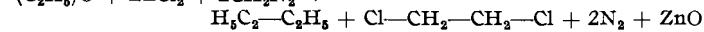
<sup>115</sup>) Trans. Faraday Soc. 33, 898 [1937].

Wenn wir in den bisherigen Abschnitten die Reaktionen der Diazomethane stets mittels der polaren Grenzformeln der Mesomerie (V bzw. III) formuliert haben, dann nur deshalb, weil sie dort die Verhältnisse in guter Annäherung „richtig“ wiedergeben. Der „polare Chemismus“ ist jedoch ebenso wie die polaren Grenzformeln nur ein Grenzfall; das andere Extrem ist der „radikalische“ Chemismus, der über die „entkoppelten“ Formeln verläuft. Es handelt sich indes hier nicht um eine Alternative: „polar“ oder „radikalisch“, sondern beide Chemismen überlagern sich stets; zur Beschreibung benutzt man jeweils denjenigen, der die beste Annäherung an die wirklichen Verhältnisse verspricht. Das ist im Falle der stark dipolartigen Carbonylverbindungen zweifellos der polare Chemismus; im Falle der freien Radikale und der Disulfide ist es der radikalische. Auch bei den Reaktionen der Diazomethane mit C=C-Doppelbindungen und Thioketonen spielt gewiß der radikalische Chemismus merklich mit; die Tatsache der „gerichteten Addition“ an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester und Ketone<sup>110</sup>) zeigt indes, daß der polare Chemismus auch hier immer noch maßgebend bleibt.

In diesem Zusammenhang sei kurz auf das „freie Methylen“ eingegangen, das bei der thermischen Zersetzung des Diazomethans als primäres Zerfallsprodukt auftritt. Es verhält sich wie ein freies Radikal insofern, als es wie freies Methyl Spiegel von Te, Se, Sb und As aufzehrt, nicht dagegen solche von Zn, Cd, Tl, Pb und Bi<sup>116</sup>). Es zeigt jedoch i. allg. „eher die Eigenschaften eines sehr reaktionsfähigen Moleküls als die eines freien Radikals“<sup>117</sup>), und dies liegt nach der heutigen Theorie daran, daß die zwei „freien Valenzen“ des Methylen nicht zwei unabhängige Elektronen sind, sondern daß sie zwei Elektronen antiparallelen Spins darstellen, also durch ein Elektronenpaar und eine Oktettlucke symbolisiert werden müssen:



Eine sehr interessante Reaktion des Diazomethans, bei der radikalartige Bruchstücke eine Rolle spielen, ist die Einwirkung auf die Komplexverbindung Chlorzink-Äther<sup>118</sup>):



Aus den Methylengruppen von zwei Mol Diazomethan wird also das 1,2-Dichloräthan gebildet, während zugleich die beiden Äthylgruppen des Äthyläthers zu Butan zusammentreten.

### I. Sonstige Reaktionen.

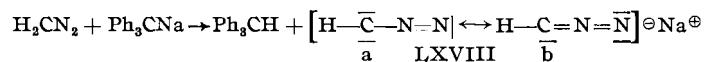
Wir konnten im vorstehenden nur die eigentlichen kernsynthetischen Reaktionen des Diazomethans ausführlicher besprechen. Darüber hinaus ist noch eine Reihe anderer Additionsreaktionen bekannt, an N=N-Gruppen<sup>119</sup>), an NO-Gruppen<sup>120</sup> u. a.

Zuweilen wirkt das Diazomethan auch, ohne direkt zu reagieren, wasserabspaltend. Z. B. geht Diacetyl-aceton unter Einwirkung von Diazomethan in Dimethylpyron über<sup>121</sup>). Auch Lacton-Ringschlüsse unter der Wirkung des Diazomethans wurden schon beobachtet<sup>122</sup>).

Andererseits können durch Einwirkung von Diazomethan in Gegenwart hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen auch Lactonringe geöffnet werden und Methylester von Oxyäuren entstehen<sup>123</sup>). In der Zuckersäure fand O. Th. Schmidt<sup>124</sup>) schließlich eine Verbindung, bei der unter der Einwirkung von Diazomethan ein Lactonring geöffnet und gleichzeitig ein neuer geschlossen wird, so daß also eine völlige Konstitutionsänderung erfolgt.

Erwähnt sei ferner, daß bei der Einwirkung hydroxylhaltiger Diazomethanlösungen auf Acetylverbindungen die Acetylgruppen ganz oder teilweise durch Methylgruppen ersetzt werden können<sup>125</sup>).

Schließlich ist noch das Iso-diazomethan zu erwähnen. Es entsteht, wie Eugen Müller<sup>126</sup>) gefunden hat, in Form seines Natriumsalzes, wenn man Trityl-Natrium mit Diazomethan umsetzt. Diazomethan ist also eine schwache Säure. Das Anion des bei der Einwirkung von Trityl-Natrium entstehenden Natriumsalzes ist mesomer zwischen den Formeln I, XVIII a und b:



<sup>118)</sup> Vgl. F. O. Rice u. A. L. Glasebrook, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2381 [1934].

<sup>117)</sup> T. G. Pearson, R. H. Purcell u. G. S. Saigh, J. chem. Soc. London **1938**, 409.

<sup>118)</sup> G. Caronna u. B. Sansone, Chem. Ztbl. **1939** II, 3974.

<sup>119)</sup> Ernst Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 3001 [1914]; E. Jolles, Chem. Ztbl. **1939** II, 4224.

<sup>120)</sup> V. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 860 [1895]; H. Staudinger u. K. Miescher, Helv. chim. Acta **2**, 556 [1919].

<sup>121)</sup> S. N. Collie u. A. B. Reilly, J. chem. Soc. London **121**, 1984 [1922].

<sup>122)</sup> K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **525**, 193 [1936].

<sup>123)</sup> H. Fischer u. H.-J. Hofmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 139 [1937].

<sup>124)</sup> O. Th. Schmidt, H. Zeiser u. H. Dippold, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2402 [1937].

<sup>125)</sup> J. Herzog, J. Tschalschek, ebenda **39**, 268, 1557 [1906]; H. Biltz, ebenda **64**, 1146 [1931].

<sup>126)</sup> Eugen Müller u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **512**, 269 [1934].

Beim vorsichtigen Ansäuern des Natriumsalzes erhält man nebeneinander das ursprüngliche Diazomethan und das Iso-diazomethan HC=N=N-H, indem jede der beiden Grenzformeln I, XVIII a und b des Natriumsalzes Proton addiert. Auf die Umsetzungen des Iso-diazomethans kann hier nicht eingegangen werden.

### K. Einige bewährte Arbeitsvorschriften.

**Nitrosomethylharnstoff**<sup>a)</sup>. Man löst 100 g Methylaminhydrochlorid und 300 g Harnstoff in 400 cm<sup>3</sup> Wasser und erhitzt die Lösung 3 h zu gelindem Sieden. Zum Schluß wird 1/4 h kräftig gekocht. Dann fügt man zu der Lösung, die jetzt neben überschüssigem Harnstoff Methylamin und Ammoniumchlorid enthält, 110 g Natriumnitrit, kühlt auf etwa —10° ab und läßt das Ganze in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Mischung von 600 g Eis und 110 g konz. Schwefelsäure unter kräftigem Rühren langsam einfließen. Der Nitrosomethylharnstoff scheidet sich sofort kristallin ab. Er wird nach einigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man trocknet das Präparat am besten auf Ton an einem nicht zu warmen Ort. Ausbeute 110—120 g. Es wird am besten in braunen Flaschen im Eisschrank aufbewahrt. Bei Temperaturen über +20° kann plötzliche Zersetzung erfolgen. (Entwicklung von Methylisocyanat.) Das Produkt erleidet bei Temperaturen unterhalb 20° im Laufe einiger Monate ebenfalls merkliche Zersetzung, wobei N-Trimethylcyanursäure entsteht. Reinigung älterer Präparate durch Umkristallisieren aus Methanol.

Noch billiger kann man Nitrosomethylharnstoff herstellen, wenn man an Stelle von fertigem Methylaminsalz das Umsetzungsprodukt von Ammoniak und Dimethylsulfat verwendet<sup>b)</sup>.

Entsprechend werden andere Nitrosoalkylharnstoffe hergestellt.

**Nitrosomethylurethan**. Zunächst wird Methylurethan<sup>127</sup>) hergestellt. In einen mit zwei Tropftrichtern und Thermometer versehenen 2-l-Rührkolben füllt man 300 cm<sup>3</sup> Äther und 186 g einer 33%igen wäßrigen Methylaminlösung. Man kühlst mit Eis-Kochsalz auf etwa +5° und läßt allmählich unter gutem Rühren 217 g Chlorkohlensäureäthylester zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Sobald etwa die Hälfte des Chlorkohlensäureesters eingetragen ist, läßt man unter dauerndem Rühren, gleichzeitig mit dem Rest, durch den anderen Tropftrichter eine gekühlte Lösung von 80 g reinem Natriumhydroxyd in 120 cm<sup>3</sup> Wasser zutropfen. Nach beendetem Zugabe läßt man 15 min stehen, trennt die Ätherschicht ab und zieht die wäßrige Schicht nochmals mit Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden 2mal mit je etwa 5 g Kaliumcarbonat kurz geschüttelt, der Äther dann verdampft und der Rückstand destilliert. Kp.<sub>12</sub> 55—60°. Ausbeute 180 g. Farbloses Öl. Dann folgt die Nitrosierung<sup>128</sup>). Eine 3-1-Flasche wird mit einem Stopfen versehen, der ein Thermometer, einen bis auf den Boden der Flasche reichenden Tropftrichter und ein Ableitungsrohr für entweichende Gase enthält. Man beschickt die Flasche mit 103 g Methylurethan, 300 cm<sup>3</sup> Äther, 100 g Eis und einer Lösung von 325 g Nitrit in 500 cm<sup>3</sup> Wasser. Dann gibt man durch den Tropftrichter zunächst rascher, dann langsam im Laufe 1 h eine gekühlte Lösung von 215 g konz. Salpetersäure in 300 g Eiswasser hinzu. Gegen Schluß des Eintropfens entweichen Stickoxide. Man läßt nun etwa 3 h stehen, wobei man die Temperatur dauernd unterhalb 15° hält. Gelegentliches Umschütteln ist nützlich, doch erfolgt die Durchmischung schon durch die entwickelten Gase. Die Ätherschicht färbt sich hierbei erst rot, dann blaugrün, schließlich grün. Man trennt nun die wäßrige Schicht von der Ätherlösung ab (Vorsicht, die Ätherschicht reizt stark die Haut!), wäscht sie zweimal mit Wasser und dann zur Zerstörung überschüssiger Stickoxide mit kalter verd. Soda-Lösung, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird. Schließlich trocknet man die Ätherschicht mit Natriumsulfat und verdampft den Äther, wobei der Kolbeninhalt nicht wärmer als etwa 45° werden darf. Zum Schluß werden Ätherreste im Vakuum entfernt. Der Rückstand beträgt etwa 100 g. Eine Destillation ist nicht erforderlich; falls gewünscht, muß sie sehr vorsichtig unter Vermeidung von Überhitzung erfolgen. Kp.<sub>10</sub> 59—61°. Die Aufbewahrung erfolgt in braunen Flaschen.

**Diazomethangas**. a) Aus Hydrazin und Chloroform<sup>129</sup>). Man gibt in einen mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen Rundkolben von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt eine heiße Lösung von 75 g Kaliumhydroxyd in 180 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol und fügt eine Lösung von 15 g Hydrazinhydrat in 50 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol zu. Dann wird ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet und in das Gemisch eine Lösung von 40 g Chloroform in 50 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol langsam eingetropft, wobei stürmische Reaktion erfolgt. Die aus dem Rückflußkühler entweichenden Diazomethandämpfe werden entweder in gekühltem Äther, Dioxan oder einem anderen Lösungsmittel aufgefangen, falls die Diazoverbindung nicht direkt zur Umsetzung gebracht werden soll. Nach beendetem Zugabe des Chloroforms wird das gesamte Diazomethan durch Stickstoff aus der Apparatur verdrängt. Ausbeute 2—3 g.

<sup>127)</sup> Vgl. Org. Syntheses **12**, 38 [1932].

<sup>128)</sup> Vgl. ebenda **13**, 84 [1933].

<sup>129)</sup> Vgl. Gattermann-Wieland: Die Praxis des Organischen Chemikers, 22. Aufl. [1930], S. 259.

b) Aus Nitrosomethylurethan und Natriumglykolat<sup>130)</sup>. Zu einer 6%igen Lösung von metallischem Natrium in Glykol, die sich in einem mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Ableitungsrohr versehenen Rührkolben befindet, läßt man im Stickstoffstrom allmählich Nitrosomethylurethan zutropfen, u. zw. auf je 10 cm<sup>3</sup> Glykolatlösung höchstens 5 cm<sup>3</sup> Nitrosoverbindung. Die Diazomethanentwicklung muß sofort ruhig einsetzen; andernfalls unterbricht man das Zutropfen der Nitrosoverbindung und wartet den Beginn der Umsetzung ab. Das entweichende Diazomethan passiert zunächst eine kleine, leere, eisgekühlte Waschflasche und wird dann in einem Lösungsmittel aufgefangen bzw. anderweitig verarbeitet.

**Diazomethanlösungen.** a) Ohne Destillation<sup>6, 81)</sup>. Man unterschichtet in einem Dreihalsrührkolben 500 cm<sup>3</sup> gew. Äther vorsichtig mit 70 cm<sup>3</sup> 45%iger wäßriger Kalilauge und trägt bei etwa +5° unter kräftigem Rühren portionsweise 35 g gepulverten Nitrosomethylharnstoff ein, wobei man nach jeder Zugabe abwartet, bis die Kristalle sich gelöst haben. Nach beendetem Eintragen gießt man den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter und zieht sofort die untere Laugenschicht ab. Die Ätherschicht wird durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und ist dann ohne weiteres verwendungsbereit. Sie enthält 0,25—0,3 Mol Diazomethan. Entsprechend lassen sich die höheren Diazokohlenwasserstoffe herstellen. Bei diesen ist die Ausbeute im allgemeinen geringer.

An Stelle von Äther lassen sich z. B. auch Dioxan, Tetrahydrofuran (die sich mit der starken Kalilauge nicht mischen!) oder Benzol verwenden; bei letzterem trennen sich die Schichten nur schwer.

Chloroform ist wegen seines hohen spez. Gewichtes nicht zu empfehlen. Beim Arbeiten mit Chloroform wurden Explosionen beobachtet, die durch Zusammentreffen des festen Nitrosokörpers mit der hier oben schwimmenden starken Kalilauge verursacht wurden.

b) Mit Destillation<sup>6)</sup>. Das nach Absatz a) unter Verwendung von Äther erhaltene Reaktionsgemisch kann ohne vorherige Abtrennung der Laugenschicht, zweckmäßig im schwachen Stickstoffstrom, aus einem etwa 50° warmem Wasserbad destilliert werden. Die übergehenden, zuerst im wesentlichen aus Diazomethan bestehenden Dämpfe werden in eisgekühltem Äther, in den der Vorstoß des Kühlers eintaucht, aufgefangen. Die so erhaltene Lösung kann mit glatten Stücken Ätzkali völlig getrocknet werden. Sie enthält weder Methanol noch Ammoniak, aber Spuren Methylamin. Zum Trocknen kein Alkalimetall verwenden! (Explosionsgefahr!).

Zur Herstellung höherer Diazoalkane verwendet man wegen der höheren Siedepunkte Diisopropyläther als Lösungsmittel.

c) Aus Nitrosomethylurethan<sup>131)</sup>: In eine auf dem Wasserbad schwach siedende Mischung von 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther und 10 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan läßt man, zweckmäßig im schwachen Stickstoffstrom, allmählich 15 cm<sup>3</sup> 25%ige methylalkoholische Kalilauge eintropfen. Die übergehenden Dämpfe werden in eisgekühltem Äther aufgefangen, in den der Vorstoß des Kühlers eintaucht. Man destilliert nur so lange, bis der Kolbeninhalt farblos ist. Sobald Aufschäumen erfolgt, ist die Destillation sofort durch Kühlung abzubrechen. Ausbeute 1,8—2 g Diazomethan. Die Lösung enthält Methanol.

#### Umsetzung von Carbonylverbindungen mit „nascierendem“ Diazomethan in Methanol.

a) Mit Nitrosomethylurethan<sup>10)</sup>, z. B. Cyclohexanon → Cycloheptanon<sup>132)</sup>. In einem Dreihalskolben von 2 l Inhalt, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, gibt man 500 cm<sup>3</sup> Cyclohexanon, 500 cm<sup>3</sup> Methanol und 1—2 g feingepulvertes Natriumcarbonat. Zu diesem Gemisch gibt man unter Röhren auf einmal 10 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan. Wenn sich nach einiger Zeit der Beginn der Reaktion durch Temperatursteigerung bemerkbar macht, kühlst man durch Einstellen in ein Wasserbad. Man läßt nun unter ständigem Röhren und Kühlung bei 20—25° langsam weiteres Nitrosomethylurethan zutropfen (etwa 150 Tropfen in der Minute). Die Lösung färbt sich gelb. Falls grüne oder rote Färbung auftritt, so deutet dies an, daß ein explosives Zwischenprodukt eine gefährliche Konzentration erreicht; in diesem Falle unterbricht man sofort die Zugabe weiteren Nitrosomethylurethans und wartet ab, bis die Lösung wieder gelb ist. Insgesamt werden innerhalb etwa 6 h 600 g Nitrosomethylurethan zugetropft. Man röhrt nach beendetem Zugabe noch 30 min nach, filtriert dann und destilliert aus dem Filtrat zunächst den Äther und den gebildeten Kohlensäuremethylester ab. Der Rückstand wird fraktioniert. Man erhält etwa 75 g Pentamethylen-äthylenoxyd vom Kp. 148° (15% d. Th.) und etwa 320 g Cycloheptanon vom Kp. 182° (63% d. Th.).

Diese Methode läßt sich auch bei alkaliempfindlichen Carbonylverbindungen (auch bei Aldehyden) anwenden.

<sup>130)</sup> Diss. W. Burnelet, Königsberg 1929, S. 20.

<sup>131)</sup> Vgl. Houben: „Methoden der Organischen Chemie“, 3. Aufl. [1930], Bd. III, S. 157.

<sup>132)</sup> E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter u. H. T. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 61, 1059 [1939].

b) Mit Nitrosomethylharnstoff, z. B.: 1,1,3-Trimethylcyclohexanon-(5) → 1,1,3-Trimethylcycloheptanon<sup>133)</sup>. Zu einem auf 0° gekühlten Gemisch von 225 g Methanol und 80 g 50%iger wäßriger Kalilauge gibt man 100 g „Dihydro-isophoron“. Man trägt nun unter kräftigem Rühren bei 0° portionsweise insgesamt 74 g Nitrosomethylharnstoff ein, wobei man nach jeder Zugabe wartet, bis die Lösung wieder farblos geworden ist. Die Lösung bleibt dann einige Stunden stehen. Man filtriert vom gebildeten Kaliumcyanat ab, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure, verdampft das Methanol, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn mit Kaliumcarbonat. Bei der Fraktionierung im Vakuum erhält man nach einem Vorlauf von Dihydro-isophoron als erste Fraktion das betr. Äthylenoxyd, Kp. II 64—68°, dann ein Gemisch der beiden isomeren Trimethyl-cycloheptanone (CO-Gruppe in Stellung 5 bzw. 6), das zwischen 70 und 95° übergeht. Es wird durch Behandeln mit Bisulfitlösung, in welcher sich nur die 5-Keto-Verbindung löst, getrennt.

#### Umsetzungen von Carbonylverbindungen unter Ausschluß von Methanol

werden in der Weise ausgeführt, daß man den festen oder gelösten Aldehyd bzw. das Keton in eine Lösung von etwa 1½ Mol Diazomethan einträgt und das Gemisch stehen läßt, bis das Diazomethan verbraucht ist. In manchen Fällen muß man die Stickstoffabspaltung aus dem primär entstehenden Diazonium-betain durch Erwärmen auf 30—50° vervollständigen. Dies ist namentlich bei Aldehyden mit positiviertem R erforderlich.

#### Herstellung von Diazoketonen<sup>81)</sup>.

Das Säurechlorid wird entweder unverdünnt in eine Lösung von 2,2—3 Mol Diazomethan bei 0—10° unter Röhren eingetropft bzw. in feingepulverte Form portionsweise eingetragen, oder es wird zuvor gelöst. Die Umsetzung erfolgt sehr rasch schon in der Kälte und ist beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur meistens nach etwa 1 h beendet. Die Diazoketone sind wegen ihres Betaincharakters in Äther meist schwer löslich und kristallisieren deshalb beim Abkühlen auf etwa —20° zum größten Teil aus. Man kann sie auch durch Einengen der Lösungen gewinnen, das zweckmäßig bei verminderter Druck vorgenommen wird. In manchen Fällen kann man die erhaltenen Diazoketonlösungen sofort weiter verarbeiten. Die rohen Diazoketone enthalten meistens wenige Prozente Chlor-ketone.

Geht man von basischen Carbonsäuren aus, z. B. von Pyridin- oder Chinolin-carbonsäuren, die man mit Thionylchlorid in die betr. Säurechloride überführt, so muß man berücksichtigen, daß man nicht diese selbst, sondern ihre Hydrochloride in Händen hat. Man muß also für die Umsetzung mit Diazomethan einen größeren Überschuß an letzterem verwenden, um auch die addierte Salzsäure als Chlor-methyl abzufangen<sup>92, 74)</sup>.

**Die Umwandlung der Diazoketone in  $\omega$ -Chlorketone** erfolgt in der Weise, daß man die rohen Diazoketone in Dioxan- oder Eisessiglösung mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt und dann bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung erwärmt.

#### Überführung von Carbonsäuren in Ketole (Acyl-carbinole).

Man löst das Diazoketon unter schwachem Erwärmen in Dioxan oder Alkohol und tropft verdünnte Schwefelsäure ein. Sofort setzt lebhafte N<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Man benötigt nur geringe Mengen Säure (aber mindestens 1 Mol Wasser!). Nach Beendigung der Reaktion wird kurz aufgekocht und dann aufgearbeitet.

#### Herstellung von Ketosten.

Zur Herstellung der Essigsäureester der Acyl-carbinole trägt man das rohe Diazoketon in Anteilen von etwa 5 g bei 50—60° in Eisessig ein (pro Mol Diazoketon 500—750 cm<sup>3</sup>). Die sofort einsetzende N<sub>2</sub>-Entwicklung wird durch Zugabe von Siedesteinchen gefördert. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung, so daß man zuweilen kühlen muß. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man noch etwa 1 h zum Sieden, wobei man zur Umsetzung etwa vorhandenen Chlorketons 0,1 Mol Kaliumacetat hinzufügt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und arbeitet auf<sup>73)</sup>.

Tosylester der Ketole werden durch Umsetzung von Diazoketonen mit reiner p-Toluolsulfinsäure in Benzol erhalten. Beispiel: 21-Diazo-progesteron → Pregnen-(4)-ol-(21)-dion-(3,20)-tosylester<sup>134)</sup>.

85 mg 21-Diazo-progesteron<sup>135)</sup> werden in Benzol mit 106 mg im Hochvakuum dest. p-Toluolsulfinsäure auf 50° erhitzt. Nach 10 min sind etwa 6 cm<sup>3</sup> Gas abgespalten. Man verdünnt mit Äther, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und verdampft die Lösungsmittel. Ausbeute 60 mg farblose Blättchen.

In ähnlicher Weise erhält man durch Zersetzung des Diazo-progesterons mit Phosphorsäure das Desoxy-corticosteron-phosphorsaure Natrium<sup>136)</sup>.

<sup>133)</sup> H. Barbier u. Mitarb., Helv. chim. Acta 23, 523 [1940]; M. Stoll u. W. Scherrer, ebenda S. 943.

<sup>134)</sup> T. Reichstein u. W. Schindler, Helv. chim. Acta 23, 673 [1940].

<sup>135)</sup> T. Reichstein u. J. v. Euw, ebenda S. 136.

<sup>136)</sup> T. Reichstein u. W. Schindler, ebenda S. 674.

### Überführung einer Carbonsäure in den Aldehyd<sup>83)</sup>.

Beispiel: Stearinsäure → Stearinaldehyd. 10 g Stearinsäure werden mit 5 g reinem Thionylchlorid zum Stearinsäurechlorid umgesetzt. Das rohe Säurechlorid liefert beim Eintragen in eine Lösung von 2,2 Mol Diazomethan in Äther 9,9 g des Diazoketons. Dieses wird mit Eisessig umgesetzt und gibt 89% d. Th. an reinem Essigsäureester des Stearylcarbinols.

9,3 g Acetoxyketon werden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Isopropylalkohol gelöst und mit 15 cm<sup>3</sup> einer gesättigten Lösung von Aluminium-isopropylat in Isopropylalkohol<sup>137)</sup> versetzt. Man destilliert mit aufgesetzter Kolonne innerhalb 3 h 50 cm<sup>3</sup> ab und ersetzt dabei von Zeit zu Zeit den übergegangenen Isopropylalkohol durch frischen. Sobald kein Aceton mehr übergeht, gießt man den Kolbeninhalt in 10%ige Schwefelsäure, schüttelt gründlich durch, saugt das ausgefallene Nonadekan-diol-(1,2) ab, wäscht es mit verd. Säure Al-frei und kristallisiert es schließlich aus Eisessig um.

Zur Lösung von 0,1 Mol des Glykols in trockenem Benzol gibt man einige Tropfen Eisessig und dann bei 50–60° in kleinen Anteilen insgesamt 50 g Bleitetraacetat<sup>138)</sup>. Dabei tritt sofort Formaldehydentwicklung ein. Nach etwa 3 stünd. Erwärmen auf 60° zerstört man überschüssiges Bleitetraacetat durch Eintropfen von Äthylenglykol, bis Jodstärkepapier nicht mehr geblaut wird. Man wäscht die Benzollösung zur Entfernung des Bleis gründlich mit Wasser und verdampft das Benzol. Der Rückstand erstarrt sofort. Er besteht aus dem gewünschten Aldehyd CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>—CHO. In vielen Fällen kann man an Stelle von Benzol auch Eisessig verwenden.

### Überführung einer Carbonsäure in die homologe Säure.

Beispiel:  $\alpha$ -Naphthoësäure →  $\alpha$ -Naphthyl-essigsäure<sup>81)</sup>. 19 g  $\alpha$ -Naphthoylchlorid geben beim Eintragen in eine ätherische Diazomethanolösung aus 35 g Nitrosomethylharnstoff 18 g  $\alpha$ -Naphthoyl-diazomethan. Eine Lösung von 15 g dieses Diazoketons in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan wird unter Röhren in eine Lösung von 2 g Silberoxyd, 5 g Natriumcarbonat und 3 g Natriumthiosulfat in 200 cm<sup>3</sup> Wasser bei 50–60° eingetropft. Man röhrt zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Abspaltung noch etwa 1 h nach, wobei man zum Schluß auf 90–100° erhitzt. Dann wird die Lösung abgekühlt, mit Wasser verdünnt und ohne vorheriges Filtrieren mit verd. Salpetersäure angesäuert. Die ausgefallene Säure wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 10–12 g.

### Überführung einer Carbonsäure in den Ester der homologen Säure<sup>81)</sup>.

Beispiel:  $\alpha$ -Naphthoësäure →  $\alpha$ -Naphthyl-essigsäure-äthylester. 10 g Diazoketon (0,05 Mol) werden in 150 cm<sup>3</sup> gew. Alkohol gelöst. Bei 55–60° gibt man einige Tropfen einer frisch bereiteten Aufschämmung von Silberoxyd in Alkohol hinzu,

<sup>137)</sup> „Reduktion nach Meerwein-Ponndorf“ vgl. den diesbez. Aufsatz dieser Reihe von Th. Börsig, diese Ztschr. 53, 266 [1940].

<sup>138)</sup> „Criegee-Spaltung“; vgl. ebenda S. 321.

die man kurz zuvor durch Fällen von 10 cm<sup>3</sup> 10%iger Silbernitratlösung mit Natronlauge, Absaugen, Waschen mit Wasser und Verröhren mit etwa 30 cm<sup>3</sup> Alkohol hergestellt hat. Man bemerkt sofort N<sub>2</sub>-Entwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Wenn die Stickstoffentwicklung nachlässt, fügt man noch etwas von der Silberoxydaufschämmung hinzu und wiederholt dies, wenn erforderlich, nach einiger Zeit nochmals. Man erhitzt dann das Reaktionsgemisch kurze Zeit zum Sieden, setzt etwas Tierkohle hinzu und filtriert. Nach Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand destilliert. Man erhält 8–9 g des gewünschten Esters vom Kp. 175° bis 178° (11 mm). Er läßt sich durch 1 stünd. Kochen mit  $\frac{1}{10}$  Natronlauge zur  $\alpha$ -Naphthyl-essigsäure verseifen.

### Die Überführung einer Carbonsäure in das Amid der homologen Säure<sup>81)</sup>.

erfolgt in der Weise, daß man zu der Lösung des Diazoketons in Dioxan oder Alkohol das betr. Amin (möglichst im Überschuß) hinzusetzt und bei 55–60° etwas frisch gefälltes Silberoxyd zufügt. Man erwärmt bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung, wobei man gegebenenfalls noch etwas Silberoxyd nachgiebt, kocht dann kurz auf, gibt Tierkohle hinzu und filtriert. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abkühlen, Abdampfen des Lösungsmittels oder Ausfällen mit Wasser das gewünschte Homo-Amid.

Anilide der homologen Säure<sup>80)</sup> entstehen am einfachsten durch portionsweises Eintragen des Diazoketons in siedendes Anilin. Man wartet jeweils die Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung ab. Zum Schluß wird noch kurze Zeit gekocht, dann abgekühlt und in verd. Salzsäure gegossen. Reiner erhält man die Anilide indes nach der zuerst beschriebenen Methode.

Eingeg. 28. Mai 1940. (A. 75.)

### Berichtigung.

#### Kernchemie

In dem Aufsatz von Fleischmann im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift ist auf S. 498 rechte Spalte 3. Absatz v. o., gesagt, daß zur Leukämie-Behandlung  $^{11}\text{Na}^{24}$  verwendet wird. Es muß aber heißen:  $^{15}\text{P}^{32}$ . Auf diesen Irrtum ist besonders aufmerksam zu machen, weil er schon verschiedentlich in Referaten aufgetreten ist.

### Zuschrift.

#### Molekulardestillation

Auf Seite 561 des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift wurde in dem oben erwähnten Aufsatz von F. Wittka im Abschnitt Laboratoriumsapparaturen gesagt, das Glaswerk Schott, Jena, habe bereits technische Apparaturen aus anderen Werkstoffen als Glas bis zu einem Durchsatz von 1 t Material in 24 h ausgearbeitet.

Diese Nachricht trifft nicht zu. Das Glaswerk Schott teilt mit, es könne die Molekular-Destillationsapparate nur aus Glas in der Laboratoriumsausführung, wie in den Druckschriften des Werkes verzeichnet, herstellen.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik

Sitzung am 30. Oktober 1940.

Th. Rummel, Berlin: Einige Erscheinungen bei der Einwirkung von stromschwachen Entladungen auf Flüssigkeiten.

Vortr. beginnt mit der Vorführung einiger Grundversuche über den Einfluß elektrischer Spannungen auf Flüssigkeiten: Wenn bei Anlegung der Spannung keine Entladung durch den Flüssigkeitsraum hindurch geht, wird die Flüssigkeit in einem Rohr zwischen den Elektroden nach oben gezogen (Druckerniedrigung), wenn dagegen eine Entladung durch die Flüssigkeit geht, wird diese nach unten gedrückt (Druckerhöhung). Im letzteren Fall können auch Ablösungen der Flüssigkeit von der Gefäßwand auftreten, d. h. die Benetzung kann teilweise aufgehoben werden; dies wird an einer dünnen Ölschicht gezeigt, die sich beim Einschalten der Entladung in viele kleine Tropfen zusammenzieht. Ist die Flüssigkeitsschicht zu dick für direkte Auflösung in Tropfen, so entsteht eine Wirbelbildung in bestimmten Bezirken; bei Steigerung der Spannung teilt sich die Flüssigkeit in immer mehr solche Bezirke auf, die jeder für sich schnell rotieren. Diese Erscheinung tritt schon bei außerordentlich kleinen Strömen von der Größenordnung 10<sup>-7</sup> A auf und kann geradezu zum Nachweis solcher kleinen Ströme verwendet werden. Diese Wirbelungen erhöhen die Konvektionsleitfähigkeit außerordentlich bis um mehrere Zehnerpotenzen, wie Messungen bei verschiedenen Spannungen ergeben haben. Durch diese beim Stromdurchgang auftretenden mechanischen Kräfte kann man innerhalb kurzer Zeit eine völlige Entgasung von Ölen erreichen, deren Wirkung erheblich weitergehend ist, als die durch Kochen im Vakuum oder durch Ultraschall erreichbare Entgasungswirkung;

auch diese Entgasungswirkung wurde eindrucksvoll vorgeführt an einem Öl, das unter Vakuum keinerlei Gasabgabe mehr zeigte. Bei weiterer Erhöhung der Spannung beginnt eine ganz andere Art der gasabscheidenden Wirkung, die auf chemischen Vorgängen beruht und mit einer weitgehenden Veränderung der Flüssigkeit verbunden ist. Es scheidet sich dabei an der der Flüssigkeitsoberfläche gegenüberstehenden Elektrode eine feste Masse ab, die bei dauernder Bespülung dieser Elektrode sofort wieder im Öl kolloidal in Lösung geht unter gleichzeitiger Erhöhung der Zähigkeit. Nach dieser Art vorbehandelte Öle besitzen die gewünschte flache Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur. Weitere Versuche über die Isolierfähigkeit verschiedener Öle haben gezeigt, daß Öle mit starken Abscheidungen in diesem Sinne schlecht, solche mit wenig Abscheidungen in diesem Sinne gut sind (künstliches Altern). Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante ist auf die Anwesenheit polärer Moleküle zurückzuführen. Die Moleküle werden durch Ausscheiden von Wasserstoff und Aneinanderwachsen kohlenstoffreicher; es handelt sich dabei nicht um eine Polymerisation der aliphatischen Verbindungen, sondern um eine Addition unter Wasserstoffaustausch.

Sitzung am 4. Dezember 1940.

B. v. Borries, Berlin: Über die Untersuchung elektronenbestrahlter Metallocberflächen mit dem Übermikroskop.

Die bisher gebauten und benutzten Elektronenübermikroskope<sup>1)</sup> sind Durchstrahlungsmikroskope, d. h. es werden dünne Schichten (Folien) der zu untersuchenden Substanz vom Elektronenstrahl durchsetzt, und die mehr oder weniger starke Streuung der Elektronen in den einzelnen Teilen des Objekts bewirkt die Bildentstehung (Kontraste). Will man nach diesem Verfahren Oberflächenstrukturen untersuchen, so stehen zurzeit zwei Verfahren zur Verfügung:

a) Die Bruchkantenabbildung, die aber nur Schwarz-Weiß-Bilder

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 51, 472, 819 [1938], sowie 53, 193 [1940].