

löseschläuche, 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/m² Gewicht in ungekrepptem Zustande, 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 Zusammenhange 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 halbstoffherzeugenden 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 Fühlungnahme der Firmen, die miteinander zu arbeiten haben. Wir müssen also mit aller Energie und engster Gemeinschaftsarbeit 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

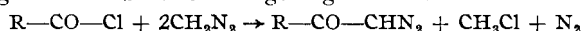
10. Synthesen mit Diazomethan

Von Dr. BERND EISTERT, Ludwigshafen a. Rh.

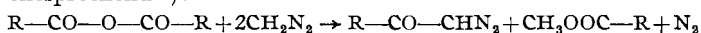
(Fortsetzung von S. 105 und Schluß)

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. Diazoketone⁵⁷⁾, wobei der abgespaltene Halogenwasserstoff durch ein zweites Molekül Diazomethan unter Bildung von Alkylhalogenid und Stickstoff abgefangen wird:



Carbonsäure-anhydride reagieren, soweit untersucht, ganz entsprechend⁵⁸⁾:

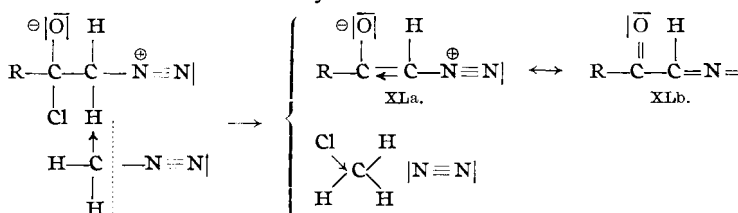


Die Verwendung der Säurechloride hat den Vorteil, daß dabei neben dem Diazoketon nur leicht flüchtige Nebenprodukte entstehen. Verwendet man zur Umsetzung weniger als 2 Mol Diazomethan, so reagiert das (dann im Überschuß vorhandene!) Säurehalogenid mit bereits gebildetem Diazoketon, und man erhält Halogenketon (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*⁵⁹⁾ bei der Reaktion zwischen Diazomethan und Säurehalogeniden neben Halogenketonen erhalten haben will, wurden von keinem anderen Sachbeobachter beobachtet⁶⁰⁾.

Die zur Bildung der Diazoketone führende Umsetzung ist zweifellos eine Carbonylreaktion der Säurehalogenide^{58, 61)}; 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)⁶²⁾:

In dem Diazoniumbetain XXXVIII sind die H-Atome der CH₂-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 N₂ (aus dem zweiten Mol Diazomethan!), worauf sich das Reaktionknäuel in Chlormethyl und Diazoketon trennt:

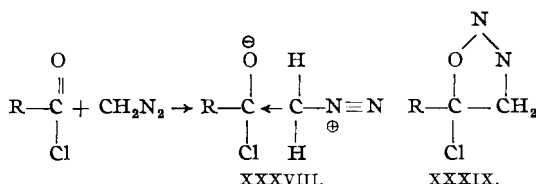


Für die Energiebilanz der Reaktion ist der Umstand wesentlich, daß für die Diazoketone mehrere elektromere Formeln möglich sind; sie sind also mesomer zwischen diesen, als Grenzformeln zu bezeichnenden Formeln, z. B. XLa und b. Mit dem Übergang eines Systems in eine „Mesomerie-Mulde“ ist bekanntlich stets ein Gewinn an „Resonanz-Energie“ verknüpft⁶³⁾.

Alle bisher untersuchten Carbonsäurechloride geben mit Diazomethan Diazoketone. Auch das früher von *P. Karrer* u. *R. Widmer*⁶⁴⁾ erhaltene Produkt aus Hippursäurechlorid und Diazomethan dürfte kein „Metoxazon“, sondern ebenfalls ein Diazoketon sein. — Sulfonsäurehalogenide dagegen geben keine der Diazoketon-Bildung entsprechende Reaktion⁶¹⁾. Diese Tatsache ist ein wichtiges Argument dafür, daß die Sulfonylgruppe im Gegensatz zur Carbonylgruppe keine aufrechenbaren echten Doppelbindungen, sondern semipolare S—O-Bindungen enthält.

Die Diazoketone waren früher nur auf sehr umständlichen Wegen zugänglich⁶⁴⁾, 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 acylierte Diazomethane gegen Alkali recht beständig; von Säuren dagegen werden sie zer-



⁵⁷⁾ 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.

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

⁵⁹⁾ J. chem. Soc. London **107**, 1491 [1916]; J. Amer. chem. Soc. **46**, 384, 2551 [1925]; **47**, 1728 [1926].

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

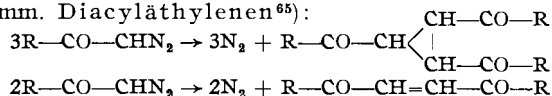
⁶¹⁾ F. Arndt u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1012 [1933].

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

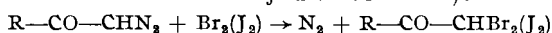
⁶³⁾ Helv. chim. Acta **8**, 203 [1925].

⁶⁴⁾ 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].

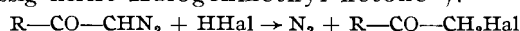
setzt (s. u.). Die rein thermische Zersetzung führt zu Cyclopropan-Derivaten, in Gegenwart von Kupferverbindungen zu symm. Diacyläthylenen⁶⁵⁾:



Mit Brom bzw. Jod in Eisessig erhält man aus den Diazoketonen Di-brom- bzw. Di-jod-ketone^{64, 66)}:

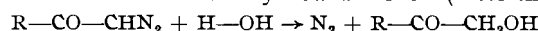


Konz. Halogenwasserstoffsäure oder besser Halogenwasserstoff in Eisessig liefert Halogenmethyl-ketone⁶⁴⁾:

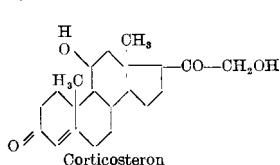


Mit Hilfe dieser Reaktionen war es z. B. möglich, in die Chemie der Halogenderivate des Acetons und des Acetessigesters Licht zu bringen⁶⁷⁾. Die von einer Carbonsäure zum ω -Halogenketon führende Reaktionsfolge wurde auch zum Aufbau mehrkerniger Ringsysteme benutzt, namentlich bei der Synthese von Verbindungen der Cyclopentano-phenanthren-Reihe⁶⁸⁾.

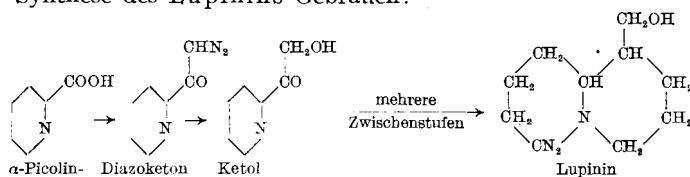
Verd. Mineralsäuren, namentlich Schwefelsäure, hydrolysieren die Diazoketone zu Acyl-carbinolen (Ketolen):



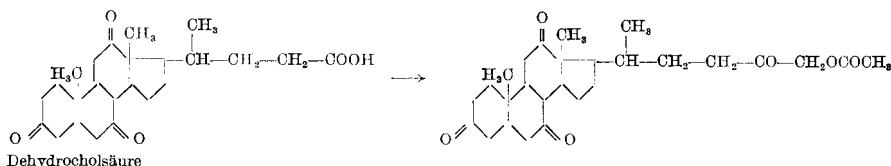
Mit Hilfe der Reaktionsfolge Carbonsäure \rightarrow Säurechlorid \rightarrow Diazoketon \rightarrow Ketol⁶⁷⁾ konnten M. Steiger u. Th. Reichstein⁶⁹⁾ erstmalig Verbindungen der Corticosteron-Reihe synthetisieren. W. Langenbeck⁷⁰⁾ benutzte die gleiche Reaktionsfolge zur Herstellung von „Esterase-Modellen“, d. h. von Aroyl-carbinolen.



K. Winterfeld u. H. v. Cosel^{70a)} 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 Acylcarbinole⁷¹⁾. 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 gemacht⁷²⁾. Aus Dehydrocholsäure erhält man so das Triketonorcholanyl-acetoxymethylketon:



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. Grundmann⁷³⁾).

⁶⁵⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei Ch. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. 538, 29 [1938].

⁶⁶⁾ N. A. Preobrazhenski u. M. J. Kabatschnik, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1542 [1933].

⁶⁷⁾ Diss. G. Rutz, Breslau (Univ.) 1933.

⁶⁸⁾ Franz. Pat. 841080 (I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst).

⁶⁹⁾ Helv. chim. Acta 20, 1164 [1937].

⁷⁰⁾ W. Langenbeck u. F. Baehren, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 514 [1936]; W. Langenbeck u. K. Hölcher, ebenda 71, 1465 [1938].

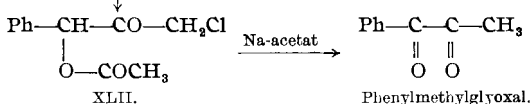
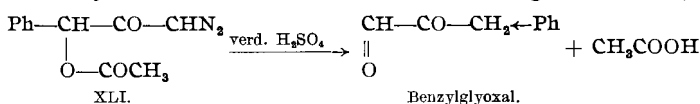
^{70a)} Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 289, 70 [1940].

⁷¹⁾ W. Bradley u. R. Robinson, J. chem. Soc. London 1923, 1541; W. Bradley u. G. Schwarzenbach, ebenda 1923, 2904; N. A. Preobrazhenski u. M. J. Kabatschnik, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1542 [1933]. ⁷²⁾ Franz. Pat. 847129 (I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst).

⁷³⁾ 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 β -Oxyäthyl-Gruppe umzuwandeln⁷⁴⁾.

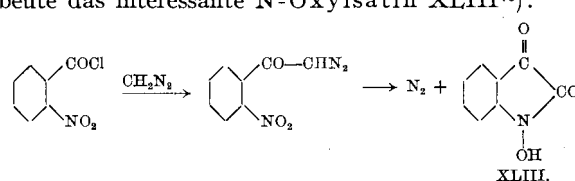
Interessante Umwandlungen erleidet das Diazoketon aus O-Acetyl-mandelsäure XLI bei der Einwirkung von Säuren⁷⁵⁾:



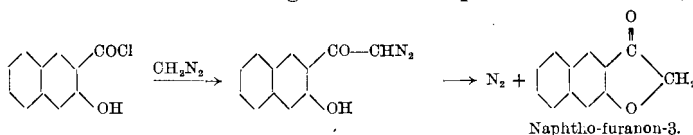
Mit verd. Schwefelsäure erhält man nicht das Carbinol, sondern unter Abspaltung der Acetylgruppe und (anionotroper) Wanderung^{75a)} der Phenylgruppe Benzylglyoxal; mit HCl in Eisessig erhält man das erwartete Chlorketon XLII, das bei der Behandlung mit Natriumacetat aber nicht die Acetylverbindung des Carbinols, sondern (unter anionotroper Wasserstoffwanderung) Phenyl-methylglyoxal liefert.

Nach Th. Reichstein und W. Schindler^{75a)} lassen sich aus den Diazoketonen auch Tosylester und Phosphorsäure-Estersalze der Ketole herstellen.

o-substituierte aromatische Diazoketone erleiden bei der Behandlung mit Säuren Ringschluß, wenn ein solcher irgend möglich ist. So entsteht aus dem ω -Diao-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 XLIII⁷⁶⁾:



Ein o-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-3⁷⁷⁾:



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 gebildet⁷⁸⁾.

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 Δ^5 -3-Acetoxy-21-diazopregnen-20-on durch Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, ohne daß die Diazogruppe angegriffen wird⁷⁹⁾. Das hierbei erhaltene 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^{79a)}. Auch alkalische Methylierungen mit Dimethylsulfat sind an hydroxylgruppen-haltigen Diazoketonen möglich, wenn man vorsichtig in der Kälte arbeitet.

⁷⁴⁾ Vgl. A. Dornow, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 156 [1940].

⁷⁵⁾ W. Bradley u. J. K. Eaton, J. chem. Soc. London 1937, 1913.

^{75a)} Helv. chim. Acta 23, 669 [1940].

⁷⁶⁾ F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1364 [1927].

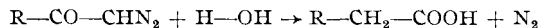
⁷⁷⁾ H. Krzikalla u. B. Eistert, J. prakt. Chem., N. F., 143, 55 [1935].

⁷⁸⁾ G. Haberland u. H. J. Stegert, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2620 [1938].

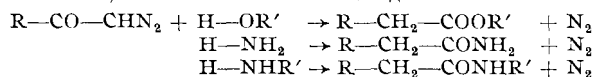
⁷⁹⁾ T. Reichstein u. J. v. Ew, Helv. chim. Acta 22, 1209 [1939]; vgl. a. ebenda 23, 136 [1940].

^{79a)} T. Reichstein u. H. G. Fuchs, Helv. chim. Acta 23, 658 [1940].

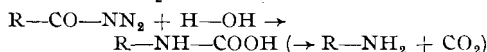
Bei höherer Temperatur dagegen, besonders unter gleichzeitiger Einwirkung von Metallkatalysatoren (namentlich kolloidalen Silbers), erleiden die Diazoketone auch in alkalischen Medium N_2 -Abspaltung, aber diese ist hier mit einer Umlagerung des verbleibenden Molekülbruchstücks verbunden, wobei unter Aufnahme von Wasser eine substituierte Essigsäure entsteht⁸⁰⁾:



Führt man diese Zersetzung in alkoholischer Lösung bzw. in Gegenwart von Ammoniak durch, so erhält man die Ester⁸¹⁾ bzw. Amide⁸⁰⁾ der substituierten Essigsäuren:

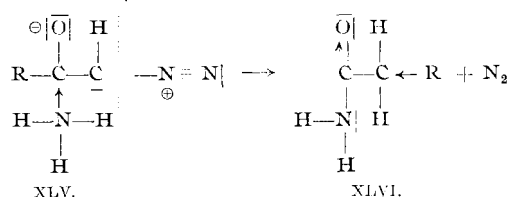


Da die Diazoketone aus den entsprechenden Carbonsäuren über deren Chloride leicht zugänglich sind, steht der präparativen Chemie in dieser Reaktionsfolge ein Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre höheren Homologen bzw. in deren Derivate zur Verfügung, das breitester Anwendung fähig ist. Dieses von F. Arndt u. B. Eistert⁸¹⁾ 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 $-CO-CHN_2$ durch die Gruppe $-CO-N-N_2$ zu ersetzen ist:



Der Umlagerung folgt beim Curtiuschen Abbau eine Abspaltung von CO_2 , die bei dem Aufbauverfahren natürlich fehlt.

Die Umlagerung der Diazoketone in die homologen Säuren bzw. deren Derivate läßt sich in einzelnen wie folgt formulieren⁸²⁾: 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_2 , 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:



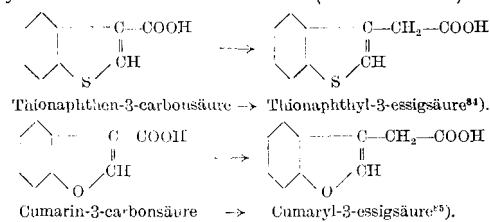
Die Umlagerung der Diazoketone in subst. Essigsäuren gehört zu der ziemlich häufig anzutreffenden Klasse der „Anionotropien“⁸²⁾. Wie in vielen derartigen Fällen erfolgt auch hier die Umlagerung unter Erhaltung der optischen Aktivität, wenn die wandernde Gruppe R optisch aktiv ist^{83a)}: Das mitwandernde 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 soll⁸²⁾; in allen drei Fällen handelt es sich um Carbonsäuren der Pinan-Reihe. Da die betr. Autoren keine näheren Angaben über die angewendeten 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 anwenden⁸³⁾.

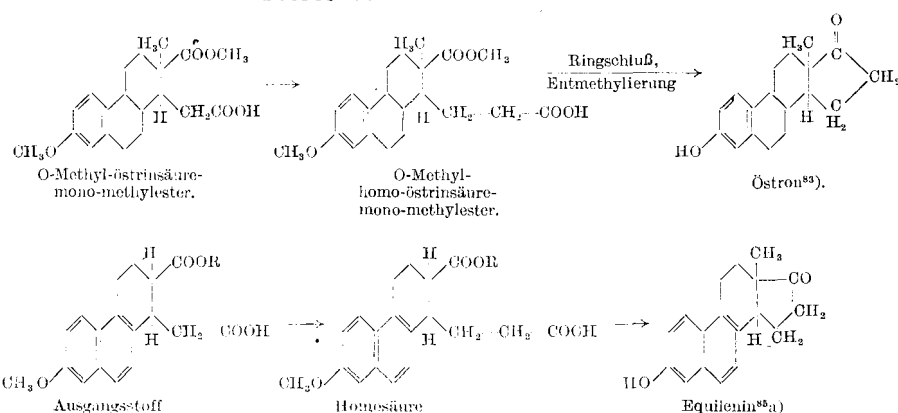
Einige interessante Anwendungen des Aufbauverfahrens seien kurz zusammengestellt, wobei jeweils nur die Ausgangs-carbonsäure und das Endprodukt des Diazomethanaufbaus angegeben sind:

α) Synthese von Hetero-Auxinen (Wachsstoffen):

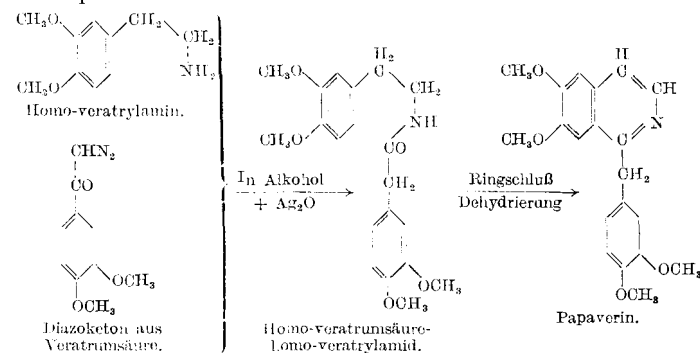


β) Synthese von Naturstoffen und Zwischenprodukten für den Aufbau von Naturstoffen (hier sind Ausgangs- und Endprodukt des Diazomethanaufbaus und das Endprodukt der Gesamtsynthese angegeben):

Steroide:

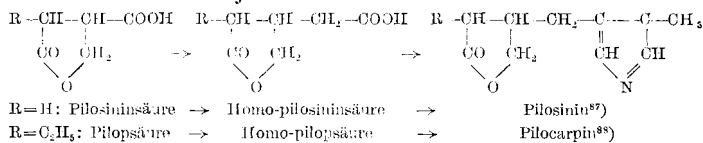


Opiumalkaloide:

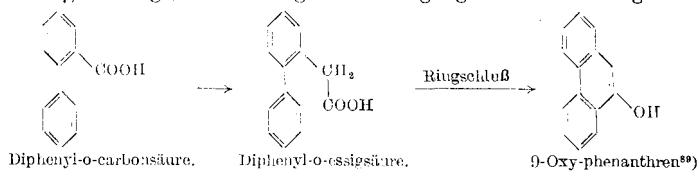


Entsprechend erfolgt die Synthese anderer Hydrastinderivate⁸⁶⁾.

Alkaloide der Jaborandi-Blätter:



γ) Sonstige, anderweitig schwer zugängliche Verbindungen:



⁸⁰⁾ F. Litvan u. R. Robinson, J. chem. Soc. London **1938**, 1997.

⁸¹⁾ E. M. Crook u. W. Davies, Nature, London **139**, 154 [1937]; J. chem. Soc. London **1937**, 1697.

⁸²⁾ V. Titoff, H. Müller u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta **20**, 883 [1937].

^{83a)} W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. **62**, 827 [1940]; Bachmann u. D. W. Holmes, ebenda **8**, 2755; R. E. Marker u. E. Rohrmann, ebenda **8**, 900.

⁸⁶⁾ Vgl. F. Arndt u. B. Eistert, D. R. P. 659703 (u. 630953); M. Tomita u. M. Satomi, Chem. Ztrbl. **1938** II, 3393; s. a. C. Schöpf u. L. Winterhalter, Liebigs Ann. Chem. **544**, 69 [1940].

⁸⁷⁾ Preobraschenski u. Mitarb., Chem. Ztrbl. **1940** I, 869.

⁸⁸⁾ Preobraschenski u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 850 [1935].

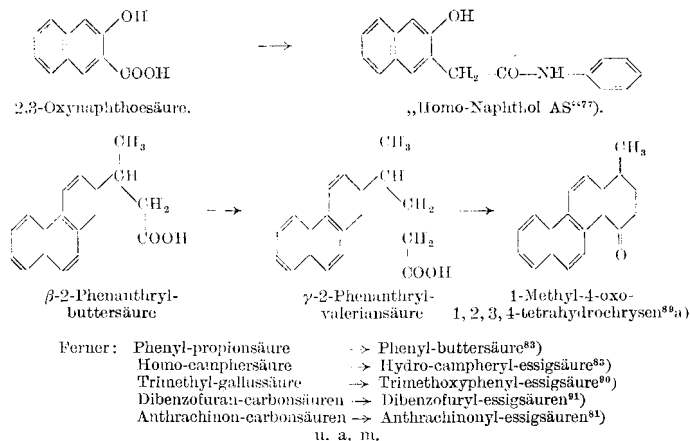
⁸⁹⁾ A. Schöenberg u. F. L. Warren, J. chem. Soc. London **1939**, 1838.

⁸⁰⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **394**, 40 [1912].

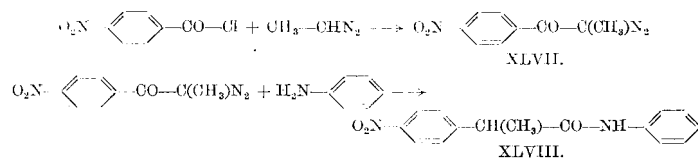
⁸¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 204 [1935]; **69**, 1805 [1936].

^{81a)} Vgl. hierzu J. F. Lane, J. Willenz, A. Weissenberger u. E. S. Wallis, J. Org. Chem. **5**, 276 [1940].

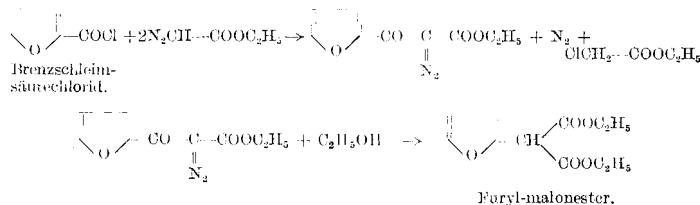
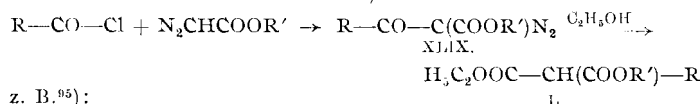
⁸²⁾ P. C. Gupta u. Mitarb., ebenda **70**, 737, 1505 [1937]; G. Komppa u. A. Klami, ebenda **70**, 788 [1937].



Verwendet man an Stelle von Diazomethan Mono-alkyl-diazomethane, so läßt sich ein entsprechender Aufbau alkyl-substituierter homologer Säuren durchführen⁹²⁾. 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:

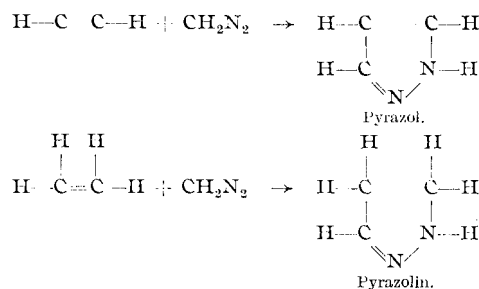


Entsprechend verhalten sich andere Säurehalogenide und andere monosubstituierte Diazomethane. Mit Diazo-essig-ester erhält man über die Diazoketonester XLIX⁹³⁾ substituierte Malonsäureester L¹⁴⁾:



G. Diazomethan und mehrfache Kohlenstoffbindungen.

An Acetylen addiert sich Diazomethan unter Bildung von Pyrazol⁹⁶⁾, mit Äthylen bildet es Pyrazolin⁹⁷⁾:

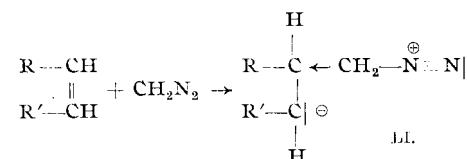


Bei diesen Additionen wandert, wie man sieht, ein H-Atom der Methylengruppe des Diazomethans an das entferntere N-Atom der Diazogruppe. Zu diesen Reaktionen gehört auch die Isomerisierung des Vinyl-diazomethans zu Pyrazol in der Wärme⁹⁸⁾:

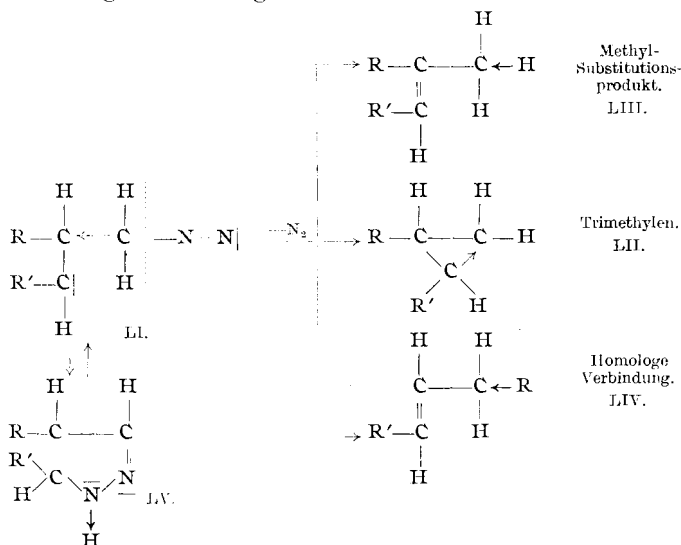
⁹⁸⁾ W. E. Bachmann u. W. S. Struve, J. Org. Chem. **5**, 416 [1940].
⁹⁹⁾ K. H. Slotta u. J. Müller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**, 16 [1936].
⁹¹⁾ H. Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **61**, 2844, 3155 [1939].
⁹²⁾ B. Eistert (unveröffentlicht).
⁹³⁾ F. Schlotterbeck, Chemiker-Ztg. **32**, 934 [1908].
⁹⁴⁾ H. Staudinger u. H. Hürzel, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1978, 2522 [1916]; vgl. G. Schroeter u. Wachendorf, ebenda **49**, 2741 [1916].
⁹⁵⁾ T. Reichstein u. H. J. Morsman, Helv. chim. Acta **17**, 1120 [1934].
⁹⁶⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2950 [1898]; E. Buchner, ebenda **21**, 2637 [1888], **22**, 842 [1889]. Neue Vorschrift: W. Hüchel u. J. Dator, Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 159 [1940].
⁹⁷⁾ E. Azzurrello, Chem. Ztbl. **1905** II, 1235.
⁹⁸⁾ D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. London **1935**, 289; Ch. D. Hurd u. S. C. Lui, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2656 [1935].



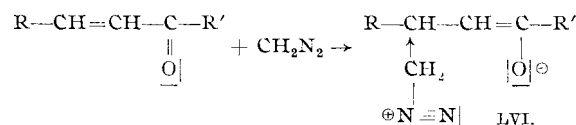
Auch substituierte Äthylene können Diazomethan unter Bildung von Pyrazolinen addieren; daneben entstehen aber, je nach Art der Substituenten, verschiedene andere Produkte. Wenn man das — allerdings noch wenig systematisch durchforschte — Gebiet ordnet, dann ergibt sich, daß die Reaktionen der C=C-Doppelbindung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



Dieses primäre Einlagerungsprodukt LI kann sich hier unter Wanderung eines Protons der CH₂-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:



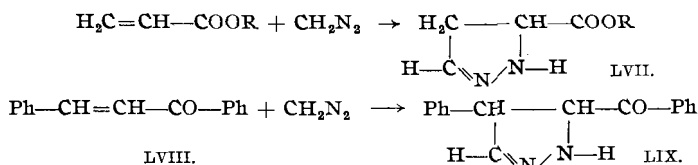
Alle diese Möglichkeiten sind experimentell beobachtet worden, wenn man die Verhältnisse auch, wie gesagt, bisher nicht systematisch untersucht hat. Anzeichen dafür, daß der Pyrazolinbildung eine Anlagerung zu einem „unbeständigen Diazoanhydrid“ vorausgeht, hat bereits v. Pechmann⁹⁹⁾ festgestellt. Diese primären Addukte sind besonders dann einige Zeit beständig, wenn R' eine aufrichtbare Doppelbindung besitzt, also namentlich wenn R' eine C=O-Gruppe ist. Dann bilden sich unter „1,4-Addition“ des Diazomethans Diazonium-betaine LVI, deren Zerfall allerdings dann über das Carbenium-betain LI verläuft:



Daß die CH₂-Gruppe des Diazomethans bei der Addition an α , β -ungesättigte Ester und Ketone stets an das β -C-Atom tritt, hat v. Auwers¹⁰⁰⁾ bewiesen. Man erhält also z. B. aus Acrylsäureester und Diazomethan nach dem Schema LVI \rightarrow LI \rightarrow LV den Pyrazolin-5-carbonsäureester LVII, aus

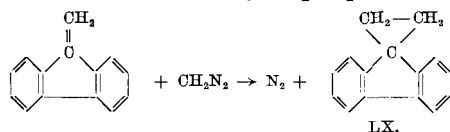
⁹⁹⁾ v. Pechmann u. E. Seel, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2292 [1899].
¹⁰⁰⁾ K. v. Auwers u. O. Ungemach, ebenda **66**, 1206 [1933]; vgl. K. v. Auwers u. F. König, Liebigs Ann. Chem. **496**, 27 [1932].

Benzal-acetophenon LVIII ganz entsprechend das 4-Phenyl-5-benzoyl-pyrazolin LIX¹⁰¹):

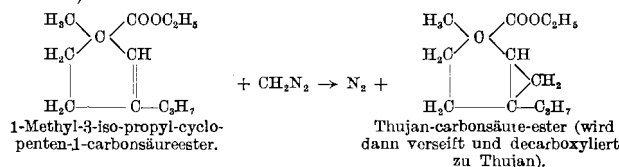


Fumarsäureester addieren Diazomethan momentan zu Pyrazolin-dicarbon säureestern⁹⁶).

Die Pyrazoline zerfallen i. allg. beim Erhitzen, wobei unter Stickstoffentwicklung Trimethylen-derivate entstehen¹⁰²). In manchen Fällen erhält man bei der Einwirkung von Diazomethan auf Olefine nicht erst das betr. Pyrazolin, sondern sofort die Trimethylenverbindung. So bildet das Biphenyl-äthylen mit Diazomethan das Cyclopropan-Derivat LX¹⁰³):

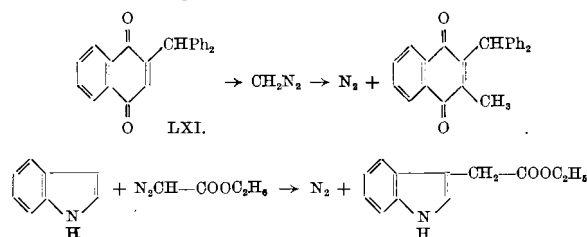


Von dieser Reaktion wurde bei der Thujan-Synthese Gebrauch gemacht¹⁰⁴):

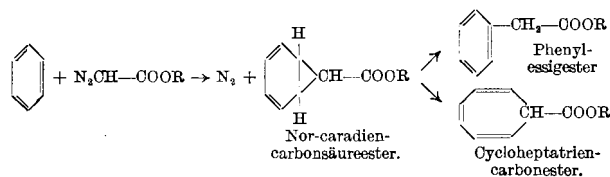


Sie fand auch sonst verschiedentlich Anwendung¹⁰⁵).

Die zum „Methylsubstitutionsprodukt“ LIII führende Reaktion von Äthylenen mit Diazomethan wurde im Falle des Naphthochinonderivates LXI beobachtet¹⁰⁶). Auch die Bildung von Indolyl-3-essigsäureester aus Indol und Diazo-essigester¹⁰⁷) 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 Buchner¹⁰⁸) den sog. Pseudo-phenylessigester (= Nor-caradien-carbonsäure-ester), der in der Hitze in Phenylessigester 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.

¹⁰¹) L. I. Smith u. Pings, J. org. Chemistry 2, 23 [1937].

¹⁰²) E. Buchner, Liebigs Ann. Chem. 273, 299 [1893]; D. Gotkis u. J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 56, 2710 [1934].

¹⁰³) H. Wieland u. O. Probst, Liebigs Ann. Chem. 530, 277 [1937].

¹⁰⁴) P. C. Guha u. S. Krishnamurthy, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2113 [1937]; H. N. Rydon, J. chem. Soc. London 1938, 829.

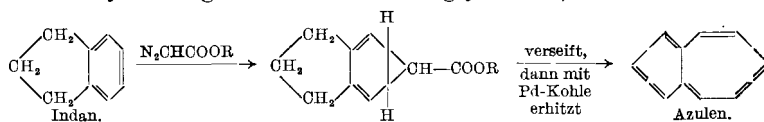
¹⁰⁵) Z. B. in der Pyrrol-Reihe: H. Fischer u. Ch. E. Staff, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 234, 105 [1935]. Mesityloxyd + CH₂N₂: W. D. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. London 1937, 1551.

¹⁰⁶) L. F. Fieser u. J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. 57, 1479 [1935].

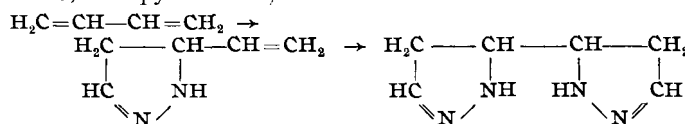
¹⁰⁷) Vgl. R. W. Jackson u. R. H. Manske, Chem. Ztbl. 1936, 1, 4005.

¹⁰⁸) E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 684, 3453 [1900], 34, 982 [1901], 36, 3502 [1903], 37, 931 [1904]; L. Rustica 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^{109a})

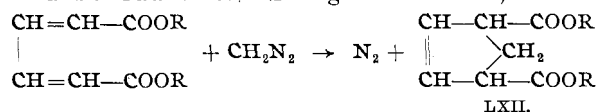


Konjugierte Diene addieren Diazomethane i. allg. in 1,2-Stellung, wobei man 5-Vinyl-pyrazoline und aus diesen u. U. Di-pyrazoline erhält. So entsteht aus Butadien und einem Mol Diazomethan das 5-Vinyl-pyrazolin, mit zwei Mol das 5,5'-Di-pyrazolin¹⁰⁹):



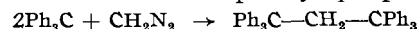
Entsprechend addiert sich Diazoessigester. Durch Erhitzen entstehen die betr. Cyclopropanderivate.

Muconsäureester dagegen addiert Diazomethan in 1,4-Stellung, wobei unter N₂-Abspaltung Δ⁴-Cyclopenten-1,3-dicarbon säureester LXII gebildet wird¹¹⁰):

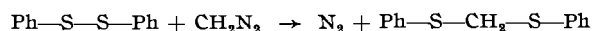


H. Diazomethan und freie Radikale.

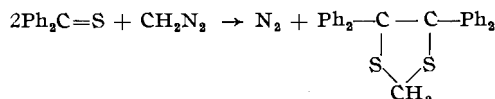
Eine Lösung von Triphenylmethyl wird durch Diazomethan rasch unter N₂-Entwicklung entfärbt; dabei vereinigen sich zwei Tritylreste mit der Methylengruppe des Diazomethans und bilden Hexaphenyl-propan¹¹¹):



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 Disulfide¹¹²), reagieren in ähnlicher Weise:

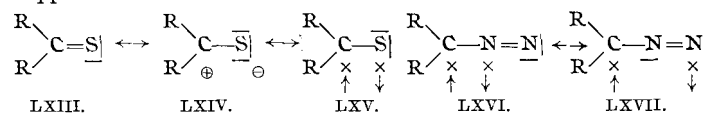


Man kann auch die im Abschnitt: „Thio-carbonylverbindungen“ erwähnte Bildung von Methylenäthern aus Diazomethan und Thio-ketonen



hiermit in Parallele setzen. Dies hat namentlich A. Schönberg¹¹³) getan, der sowohl für die Thio-carbonylgruppe als auch für die Diazomethane „Diradikal“-Formeln vorschlug. Magnetische Messungen von Eugen Müller¹¹⁴) bzw. Clow u. Thompson¹¹⁵) 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. „radikal-artig“ 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 Spins²). 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:



^{109a}) Pl. A. Plattner, u. Mitarb., Helv. chim. Acta 22, 202 [1939]; 23, 907 [1940].

¹¹⁰) Ernst Müller u. O. Roser, J. prakt. Chem., N. F., 133, 291 [1932]; vgl. v. d. Heide, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2101 [1904]; H. Staudinger u. Mitarb., Helv. chim. Acta 7, 390 [1924].

¹¹¹) P. C. Guha u. D. K. Sankaran, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2109 [1937].

¹¹²) W. Schlenk u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 394, 183 [1912].

¹¹³) A. Schönberg, E. Rupp u. W. Gumblich, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1932 [1933]; s. a. R. Stolle, F. Henke-Stark u. H. Perrey, ebenda 62, 1112 [1929].

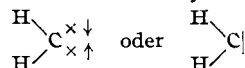
¹¹⁴) Ebenda 66, 1936 [1933]; Liebigs Ann. Chem. 483, 179 [1930].

¹¹⁵) Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1279 [1935] bzw. Liebigs Ann. Chem. 517, 147 [1935].

¹¹⁶) 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 α,β -ungesättigte Carbonsäureester und Ketone¹⁰⁰⁾ zeigt indes, daß der polare Chemismus auch hier immer noch maßgebend bleibt.

In diesem Zusammenhang sei kurz auf das „freie Methyl“ 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 Bi¹¹⁶⁾. Es zeigt jedoch i. allg. „eher die Eigenschaften eines sehr reaktionsfähigen Moleküls als die eines freien Radikals“¹¹⁷⁾, und dies liegt nach der heutigen Theorie daran, daß die zwei „freien Valenzen“ des Methylens nicht zwei unabhängige Elektronen sind, sondern daß sie zwei Elektronen antiparallelen Spins darstellen, also durch ein Elektronenpaar und eine Oktettlücke symbolisiert werden müssen:



Eine sehr interessante Reaktion des Diazomethans, bei der radikalartige Bruchstücke eine Rolle spielen, ist die Einwirkung auf die Komplexverbindung Chlorzink-Äther¹¹⁸⁾: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{ZnCl}_2 + 2\text{CH}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}_2-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} + 2\text{N}_2 + \text{ZnO}$

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

I. Sonstige Reaktionen.

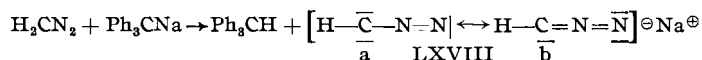
Wir konnten im vorstehenden nur die eigentlichen kern-synthetischen Reaktionen des Diazomethans ausführlicher besprechen. Darüber hinaus ist noch eine Reihe anderer Additionsreaktionen bekannt, an N=N-Gruppen¹¹⁹⁾, an NO-Gruppen¹²⁰⁾ u. a.

Zuweilen wirkt das Diazomethan auch, ohne direkt zu reagieren, wasserabspaltend. Z. B. geht Diacetyl-aceton unter Einwirkung von Diazomethan in Dimethylpyron über¹²¹⁾. Auch Lacton-Ringschlüsse unter der Wirkung des Diazomethans wurden schon beobachtet¹²²⁾.

Andererseits können durch Einwirkung von Diazomethan in Gegenwart hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen auch Lactonringe geöffnet werden und Methyl-ester von Oxy-säuren entstehen¹²³⁾. In der Zuckersäure fand O. Th. Schmidt¹²⁴⁾ 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 hydroxyl-haltiger Diazomethanolösungen auf Acetylverbindungen die Acetylgruppen ganz oder teilweise durch Methylgruppen ersetzt werden können¹²⁵⁾.

Schließlich ist noch das Iso-diazomethan zu erwähnen. Es entsteht, wie Eugen Müller¹²⁶⁾ gefunden hat, in Form seines Natrium-salzes, 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 LXVIIIa und b:



¹¹⁶⁾ Vgl. F. O. Rice u. A. L. Glasebrook, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2381 [1934].

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

¹¹⁸⁾ G. Caronna u. B. Sansone, Chem. Ztrbl. **1939** II, 3974.

¹¹⁹⁾ Ernst Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 3001 [1914]; E. Jolles, Chem. Ztrbl. **1939** II, 4224.

¹²⁰⁾ v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 860 [1895]; H. Staudinger u. K. Miescher, Helv. chim. Acta **2**, 556 [1919].

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

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

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

¹²⁴⁾ O. Th. Schmidt, H. Zetser u. H. Dippold, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2402 [1937].

¹²⁵⁾ J. Herzog u. J. Tichatschek, ebenda **39**, 268, 1557 [1906]; H. Biltz, ebenda **64**, 1146 [1931].

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

Beim vorsichtigen Ansäuern des Natriumsalzes erhält man neben-einander das ursprüngliche Diazomethan und das Iso-diazomethan $\text{HC}=\text{N}=\text{N}-\text{H}$, indem jede der beiden Grenzformeln LXVIIIa und b des Natriumsalzes Proton addiert. Auf die Umsetzungen des Iso-diazomethans kann hier nicht eingegangen werden.

K. Einige bewährte Arbeitsvorschriften.

Nitrosomethylharnstoff¹²⁷⁾. Man löst 100 g Methylamin-hydrochlorid und 300 g Harnstoff in 400 cm³ Wasser und erhitzt die Lösung 3 h zu gelindem Sieden. Zum Schluß wird $\frac{1}{4}$ h kräftig gekocht. Dann fügt man zu der Lösung, die jetzt neben über-schüssigem Harnstoff Methylharnstoff und Ammoniumchlorid enthält, 110 g Natriumnitrit, kühlt auf etwa -10° ab und läßt das Ganze in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte 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 $+20^\circ$ 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 Umsetzungs-produkt von Ammoniak und Dimethylsulfat verwendet¹²⁸⁾.

Entsprechend werden andere Nitrosoalkylharnstoffe hergestellt.

Nitrosomethylurethan. Zunächst wird Methylurethan¹²⁹⁾ hergestellt. In einen mit zwei Tropftrichtern und Thermometer versehenen 2-l-Rührkolben füllt man 300 cm³ Äther und 186 g einer 33%igen wäßrigen Methylaminlösung. Man kühlt mit Eis-Kochsalz auf etwa $+5^\circ$ 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 cm³ Wasser zutropfen. Nach beendeter 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.₁₂ $55-60^\circ$. Ausbeute 180 g. Farbloses Öl. Dann folgt die Nitrosierung¹²⁸⁾. Eine 3-l-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 cm³ Äther, 100 g Eis und einer Lösung von 325 g Nitrit in 500 cm³ 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 Stick-oxide. 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 Stickoxyde mit kalter verd. Sodalösung, 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.₁₀ $59-61^\circ$. Die Aufbewahrung erfolgt in braunen Flaschen.

Diazomethangas. a) Aus Hydrazin und Chloroform¹²⁹⁾. Man gibt in einen mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rück-flußkühler versehenen Rundkolben von 500 cm³ Inhalt eine heiße Lösung von 75 g Kaliumhydroxyd in 180 cm³ abs. Alkohol und fügt eine Lösung von 15 g Hydrazinhydrat in 50 cm³ abs. Alkohol zu. Dann wird ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet und in das Gemisch eine Lösung von 40 g Chloroform in 50 cm³ abs. Alkohol langsam eingetropft, wobei stürmische Reaktion erfolgt. Die aus dem Rückflußkühler entweichenden Diazomethan-dämpfe werden entweder in gekühltem Äther, Dioxan oder einem anderen Lösungsmittel aufgefangen, falls die Diazoverbindung nicht direkt zur Umsetzung gebracht werden soll. Nach beendeter Zugabe des Chloroforms wird das gesamte Diazomethan durch Stickstoff aus der Apparatur verdrängt. Ausbeute 2–3 g.

¹²⁷⁾ Vgl. Org. Synthesen **12**, 38 [1932].

¹²⁸⁾ Vgl. ebenda **13**, 84 [1933].

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

b) Aus Nitrosomethylurethan und Natriumglykolat¹³⁰). 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 cm³ Glykolatlösung höchstens 5 cm³ 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^{6, 81}). Man unterschichtet in einem Dreihalsrührkolben 500 cm³ gew. Äther vorsichtig mit 70 cm³ 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 Destillation⁶). 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 Nitrosomethylurethan¹³¹): In eine auf dem Wasserbad schwach siedende Mischung von 50 cm³ abs. Äther und 10 cm³ Nitrosomethylurethan läßt man, zweckmäßig im schwachen Stickstoffstrom, allmählich 15 cm³ 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 Kühlen abbrechen. Ausbeute 1,8–2 g Diazomethan. Die Lösung enthält Methanol.

Umsetzung von Carbonylverbindungen mit „nascierendem“ Diazomethan in Methanol.

a) Mit Nitrosomethylurethan¹⁰), z. B. Cyclohexanon → Cycloheptanon¹³²). In einem Dreihalskolben von 2 l Inhalt, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, gibt man 500 cm³ Cyclohexanon, 500 cm³ Methanol und 1–2 g feingepulvertes Natriumcarbonat. Zu diesem Gemisch gibt man unter Rühren auf einmal 10 cm³ Nitrosomethylurethan. Wenn sich nach einiger Zeit der Beginn der Reaktion durch Temperatursteigerung bemerkbar macht, kühlt man durch Einstellen in ein Wasserbad. Man läßt nun unter ständigem Rühren und Kühlen 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 zugegeben. Man rührt nach beendeter Zugabe noch 30 min nach, filtriert dann und destilliert aus dem Filtrat zunächst den Äther und den gebildeten Kohlen säuremethylester 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.

b) Mit Nitrosomethylharnstoff, z. B.: 1,1,3-Trimethylcyclohexanon-(5) → 1,1,3-Trimethylcycloheptanon¹³³). 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. 64–68°, dann ein Gemisch der beiden isomeren Trimethylcycloheptanone (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 1 1/2 Mol Diazomethan einträgt und das Gemisch stehen läßt, bis das Diazomethan verbraucht ist. In manchen Fällen muß man die Stickstoffabspaltung aus dem primär entstehenden Diazoniumbetain durch Erwärmen auf 30–50° vervollständigen. Dies ist namentlich bei Aldehyden mit positiviertem R erforderlich.

Herstellung von Diazoketonen⁸¹).

Das Säurechlorid wird entweder unverdünnt in eine Lösung von 2,2–3 Mol Diazomethan bei 0–10° unter Rühren eingetropft bzw. in feingepulverter 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 vermindertem Druck vorgenommen wird. In manchen Fällen kann man die erhaltenen Diazoketonlösungen sofort weiter verarbeiten. Die rohen Diazoketone enthalten meistens wenige Prozente Chlorketone.

Geht man von basischen Carbonsäuren aus, z. B. von Pyridin- oder Chinolincarbonsäuren, 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 Chlormethyl abzufangen^{92, 74}).

Die Umwandlung der Diazoketone in ω-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 N₂-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 lebhaftes N₂-Entwicklung ein. Man benötigt nur geringe Mengen Säure (aber mindestens 1 Mol Wasser!). Nach Beendigung der Reaktion wird kurz aufgeköcht und dann aufgearbeitet.

Herstellung von Ketolestern.

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 cm³). Die sofort einsetzende N₂-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 auf⁷³).

Tosylester der Ketole werden durch Umsetzung von Diazoketonen mit reiner p-Toluolsulfonsäure in Benzol erhalten. Beispiel: 21-Diazo-progesteron → Pregnen-(4)-ol-(21)-dion-(3,20)-tosylester¹³⁴).

85 mg 21-Diazo-progesteron¹³⁵) werden in Benzol mit 106 mg im Hochvakuum dest. p-Toluolsulfonsäure auf 50° erhitzt. Nach 10 min sind etwa 6 cm³ 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 Diazoprogesteron mit Phosphorsäure das Desoxy-corticosteron-phosphorsaure Natrium¹³⁶).

¹³⁰) Diss. W. Burneleit, Königsberg 1929, S. 20.

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

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

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

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

¹³⁵) T. Reichstein u. J. v. Ewe, ebenda S. 136.

¹³⁶) T. Reichstein u. W. Schindler, ebenda S. 674.

Überführung einer Carbonsäure in den Aldehyd⁸³⁾.

Beispiel: Stearinsäure \rightarrow 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 Stearoyl-carbinols.

9,3 g Acetoxymethan werden in 50 cm³ abs. Isopropylalkohol gelöst und mit 15 cm³ einer gesättigten Lösung von Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol¹³⁷⁾ versetzt. Man destilliert mit aufgesetzter Kolonne innerhalb 3 h 50 cm³ 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 Bleitetraacetat¹³⁸⁾. Dabei tritt sofort Formaldehydentwicklung ein. Nach etwa 3stünd. Erwärmen auf 60° zersetzt man überschüssiges Bleitetraacetat durch Eintropfen von Äthylenglykol, bis Jodstärkepapier nicht mehr gebläut 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 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CHO}$. In vielen Fällen kann man an Stelle von Benzol auch Eisessig verwenden.

Überführung einer Carbonsäure in die homologe Säure.

Beispiel: α -Naphthoesäure \rightarrow α -Naphthyl-essigsäure⁸¹⁾. 19 g α -Naphthoylchlorid geben beim Eintragen in eine ätherische Diazomethanlösung aus 35 g Nitrosomethylharnstoff 18 g α -Naphthoyl-diazomethan. Eine Lösung von 15 g dieses Diazoketons in 100 cm³ Dioxan wird unter Rühren in eine Lösung von 2 g Silberoxyd, 5 g Natriumcarbonat und 3 g Natriumthiosulfat in 200 cm³ Wasser bei 50–60° eingetropft. Man rührt zur Beendigung der N₂-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 Säure⁸¹⁾.

Beispiel: α -Naphthoesäure \rightarrow α -Naphthyl-essigsäure-äthylester. 10 g Diazoketon (0,05 Mol) werden in 150 cm³ gew. Alkohol gelöst. Bei 55–60° gibt man einige Tropfen einer frisch bereiteten Aufschlämmung von Silberoxyd in Alkohol hinzu,

¹³⁷⁾ „Reduktion nach Meerwein-Ponndorf“ vgl. den diesbez. Aufsatz dieser Reihe von Th. Borsin, diese Ztschr. 53, 206 [1940].

¹³⁸⁾ „Criegee-Spaltung“; vgl. ebenda S. 321.

die man kurz zuvor durch Fällen von 10 cm³ 10%iger Silbernitratlösung mit Natronlauge, Absaugen, Waschen mit Wasser und Verreiben mit etwa 30 cm³ Alkohol hergestellt hat. Man bemerkt sofort N₂-Entwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Wenn die Stickstoffentwicklung nachläßt, fügt man noch etwas von der Silberoxydaufschlämmung 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 ¹/₁₀ Natronlauge zur α -Naphthyl-essigsäure verseifen.

Die Überführung einer Carbonsäure in das Amid der homologen Säure⁸¹⁾.

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 N₂-Entwicklung, wobei man gegebenenfalls noch etwas Silberoxyd nachgibt, 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 Säure⁸⁰⁾ entstehen am einfachsten durch portionsweises Eintragen des Diazoketons in siedendes Anilin. Man wartet jeweils die Beendigung der N₂-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 ¹¹Na²⁴ verwendet wird. Es muß aber heißen: ¹⁵P³². 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. Witka 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.

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 Bepflung 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 Viskosität 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 Alter). Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante ist auf die Anwesenheit polarer Molekeln 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 Wasserstoffaustritt.

Sitzung am 4. Dezember 1940.

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

Die bisher gebauten und benutzten Elektronenübermikroskope¹⁾ 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

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

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 10⁻⁷ 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;