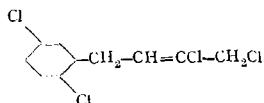


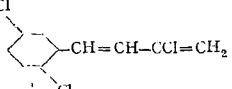
#### IV. 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3,4-dichlor-butene-2,3.



3,24 kg 2,5-Dichloranilin werden in 30 l Salzsäure (10 l konz. Salzsäure + 20 l Wasser) unter Rühren in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen trägt man 10 kg Eis ein und diazotiert (1,36 kg Natriumnitrit in 10 l Wasser gelöst). Zur Diazoniumsalz-Lösung gibt man 18 l Aceton, die 2 kg 3-Chlorbutadien gelöst enthalten. Auf Zusatz von 800 g Kupferchlorid steigt nach kurzer Zeit bei gutem Rühren die Temperatur von 26° auf 30° an, gleichzeitig setzt die Stickstoff-Entwicklung ein. Durch rechtzeitige Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 35° steigt. Nach 1 h ist die Umsetzung beendet und das Aceton wird mit etwa vorhandenem Trichlorbenzol abgeblasen. Nach dem Erkalten zieht man das als dunkles Öl ausgeschiedene Reaktionsprodukt von der Kupferchlorid-Lösung ab, wäscht mit Wasser und destilliert im Hochvakuum. Kp 134–138°/1 mm. Ausbeute: 3,66 kg.

#### V. 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3-chlorbutadien.

216 g 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3,4-dichlor-butene-2,3 werden in 1 l Methanol gelöst und mit 480 cm<sup>3</sup> einer 20%igen methylalkoholischen Kalilauge versetzt. Nach 24 h haben sich 58 g Chlor-kalium abgeschieden (Ber. 59,2). Man saugt von dem ausgeschiedenen Chlorkalium ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und trennt das entstandene Öl von der wäßrigen Schicht ab. Es siedet nach dem Trocknen über Chlortalcum bei 120 bis 125°/2 mm, wobei ein großer Teil infolge Polymerisation verharzt.



C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> (233,5) Ber. C 51,3 H 2,99 Cl 45,6  
Gef. C 50,78 H 3,4 Cl 44,9.

#### Neu hergestellte Verbindungen

Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Fp 45°
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH=CH·CN	Fp 161°
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Kp 164–165°/15 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Fp 110°
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·CN	Fp 202°
H <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Kp 170°/15 mm
O <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Fp 90°
O <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·CN	Fp 160°
H <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Kp 126–130°/2 mm
NC <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Kp 159°/1 mm
(H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> → Diisocyanat	Kp 138°/0,3 mm
NC·CHCl·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN*)	Fp 106°
NC·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CN*)	Fp 125°
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> *) → Diiso.	Kp 239–240°/0,3 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	Fp 131°
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·COOH	Fp 280°
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·COOCH <sub>3</sub>	Kp 145°/2 mm
Cl <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH**)	Fp 156°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>2</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CN	Fp 185°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>2</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Fp 146°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>2</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )COOH	Fp 266°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>2</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	Fp 168°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>2</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·COOH	Fp 285°
O <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 155–160°/2 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 175–180°/2 mm
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 160–166°/3 mm
Cl <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 128–131°/2 mm
NC <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 174–180°/4 mm
Cl <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CH·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 112–116°/2 mm
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CH·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 145–150°/2 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CH·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 160–165°/2 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl	Fp 49°
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCl	Fp 126°

\*) Derivate des Benzidins.

\*\*) Derivat des Naphthalins.

Eingeg. am 25. Nov. 1948 FA 1681

## Über die Synthese von Mono- und Dicarbonsäureamiden aus Kohlenwasserstoffen und Harnstoffchlorid

Von Dr. H. HOPFF und Dr. H. OHLINGER

Aus dem Z.K.-Laboratorium Z der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

Das Harnstoffchlorid (Carbamidsäurechlorid) NH<sub>2</sub>·CO·Cl ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Mittel um bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid die -CO-NH<sub>2</sub>-Gruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen<sup>1</sup>). Wenn diese elegante Reaktion bisher keine präparative Verwendung gefunden hat, so liegt dies in erster Linie daran, daß das Harnstoffchlorid außerordentlich leicht zersetzblich ist. Nach kurzer Zeit beginnt das Produkt sich unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu trüben und sich allmählich in feste Kondensationsprodukte umzuwandeln. Außerdem haftet der von Gattermann angegebenen Darstellungsvorschrift: Überleiten von Phosgen über Ammoniumchlorid bei 400°, der Nachteil an, daß Ammoniumchlorid bei dieser Temperatur stark sublimiert und nach kurzer Zeit die Apparatur verstopft.

Im Hinblick auf die billige Rohstoffbasis des Harnstoffchlorids und die durch das obige Verfahren erzielbaren guten Ausbeuten an Carbonsäuren haben wir die Gattermannsche Reaktion nochmals näher untersucht. Dabei ist es gelungen, die Schwierigkeiten zu beseitigen, die seither der praktischen Verwendung des Harnstoffchlorids entgegenstanden.

Fußend auf einer Beobachtung von Rupe und Labhardt<sup>2)</sup> stellen wir das Carbamidsäurechlorid durch direkte Umsetzung von Ammoniak und Phosgen in äquimolekularem Verhältnis bei etwa 400° her. Das Produkt wird dabei als wasserhelle Flüssigkeit in 90–95% Ausbeute erhalten. Verstopfungen der

Apparatur treten nur in ganz geringfügigem Maßstabe auf. Die Menge des festen Sublimats bewegt sich in der Höhe von etwa 2–3% des entstandenen Harnstoffchlorids. Die benutzte Apparatur ist sehr einfach und ergibt sich aus folgender Skizze:

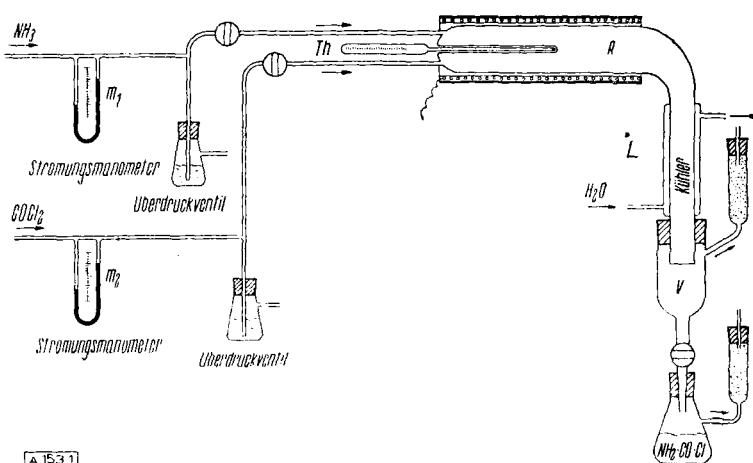


Bild 1  
Darstellung von Harnstoffchlorid aus Ammoniak und Phosgen

Ammoniak und Phosgen werden in äquivalenten Gasströmen in die auf 400–450° geheizte Reaktionskammer R geleitet. Es ist hierbei erforderlich, um einen größeren Überschuss einer der beiden Komponenten mit Sicherheit zu vermeiden, die Geschwindigkeit der beiden Gasströme durch Stromungsmanometer m<sub>1</sub> und m<sub>2</sub> exakt zu messen.

Die Reaktionsgleichung lautet:  $\text{O}=\text{C}\begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}=\text{C}\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{HCl}$

<sup>1</sup>) Gattermann, Liebigs Ann. Chem. 244, 29 [1888].

<sup>2</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 236 [1900] Ann.

Das in der Reaktionskammer R gebildete Carbamidsäurechlorid muß nun so rasch wie möglich auf Zimmertemperatur heruntergekühlt werden. Unmittelbar hinter der Reaktionskammer ist deshalb ein mit Wasser beschickter Kühler L angeschlossen. Das Harnstoffchlorid erscheint als klare wasserhelle Flüssigkeit und kann in einem geeigneten, gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossenen Vorratsgefäß V aufgefangen werden. Der entstandene Chlorwasserstoff entweicht durch ein seitliches Ansatzrohr.

Das Verfahren arbeitet praktisch quantitativ, was aus Gewichtsbestimmungen der innerhalb eines bestimmten Zeitraumes entstandenen Chlorid-Menge hervorgeht. Die Reaktionskammer kann aus Glas, Quarz oder Eisen bestehen. Bei einer Reaktionskammer von 240 mm Länge und 45 mm Durchmesser wurden 0,5–0,75 Mol Harnstoffchlorid pro Stunde hergestellt. Bei Temperaturen unter 0° beginnt das Harnstoffchlorid zu krystallisieren.

Die Zersetzung des Harnstoffchlorids läßt sich durch Tiefkühlung ( $-80^\circ$ ) beobachten. Da dieses Verfahren praktisch kaum in Betracht kommt, haben wir nach anderen Methoden zur Stabilisierung gesucht und dabei gefunden, daß sich das Harnstoffchlorid mit wasserfreiem Aluminium- oder Eisenchlorid in beständige Molekel-Verbindungen überführen läßt<sup>3)</sup>. Diese Molekel-Verbindungen sind jahrelang unverändert haltbar. Für die praktische Verwendung kommt in erster Linie die mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Frage, die auf folgende Weise hergestellt wird: Wasserfreies Aluminiumchlorid wird in der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid suspendiert und die berechnete Menge frisch dargestelltes Carbamidsäurechlorid unter Kühlung eingetropft. Durch Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs, zum Schluß im Vakuum, wird die Molekel-Verbindung als leicht pulverisierbare Masse erhalten, die in trockenem Zustand beständig ist und bei ca. 60–80° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit schmilzt.

Zur Herstellung der Carbonsäureamide werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit etwa der äquivalenten Menge der erwähnten Molekularverbindung bei An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln auf 50–80° erhitzt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet ist. Durch Zersetzen der Schmelze mit Eis werden die Carbonsäureamide direkt in fester Form und ausgezeichneter Ausbeute (85–95%) erhalten. Sie lassen sich durch Verseifen in üblicher Weise in die freien Carbonsäuren überführen. Wir haben nach diesem Verfahren außer Benzoesäure, p-Chlorbenzoësäure, p-Toluylsäure, 2,4- und 1,5-Dimethylbenzoësäure, die in Tabelle 1 aufgeführten Monocarbonsäuren hergestellt.

Ausgangsmaterial	Fp des Monocarbonsäureamids	Fp der Monocarbonsäure
Diphenyl <sup>1)</sup> . . . . .	222–223°	214–220°
4-Chlordiphenyl . . . . .	253–254°	290–293°
4-Bromdiphenyl <sup>2)</sup> . . . . .	267–269°	193–194°
Diphenyläther <sup>3)</sup> . . . . .	140–170°	113 u. 160°
Naphthalin <sup>4)</sup> . . . . .	202°	160°
Hydrinden <sup>5)</sup> . . . . .	137–138°	178–179°
Diphenylenoxyd <sup>6)</sup> . . . . .	214–215°	245°
Brasan . . . . .	197–198°	256–258°
Acenaphthen <sup>10)</sup> . . . . .	198°	217°
Fluoren <sup>11)</sup> . . . . .	228–229°	220–222°
Anthracen <sup>11)</sup> . . . . .	254–256°	217°
Phenanthren <sup>12)</sup> . . . . .	273–274°	266–268°
m-Diphenylbenzol . . . . .	—	123–126°
p-Diphenylbenzol . . . . .	>280°	—
1,3,5-Triphenylbenzol . . . . .	230–231°	228–229°
Pyren <sup>13)</sup> . . . . .	258–259°	264°
Chrysene <sup>14)</sup> . . . . .	228–235°	303–305°
Triphenylen <sup>15)</sup> . . . . .	285–286°	325–326°
Fluoranthene <sup>16)</sup> . . . . .	266–267°	234–243° (Zers.)

Tabelle 1. Mittels Harnstoffchlorid hergestellte Monocarbonsäuren

Aus den nachfolgenden Beispielen zur Herstellung von Diphenyl-monocarbonsäureamid geht hervor, daß die Ausbeuten bei Verwendung der Molekel-Verbindung aus Harnstoffchlorid und

<sup>1)</sup> D.R.P. 639508.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1120 [1899].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 51, 88 [1887].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2112 [1905]; Mh. Chemie 67, 26 [1936].

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 241, 56 [1888].; Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1117 [1899].

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1115 [1920].

<sup>7)</sup> Ebenda 41, 1943 [1908].

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. 241, 58 [1888].

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 206 [1911].

<sup>10)</sup> Ebenda 44, 207 [1911].

<sup>11)</sup> Mh. Chemie 4, 255 [1883].

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 207 [1911].

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] 1933, 395–405.

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. 496, 170–196 [1932].

Aluminiumchlorid mindestens ebenso hoch sind, wie bei Verwendung von frischem Harnstoffchlorid.

#### Beispiel 1: Mit Harnstoffchlorid.

220 g frisch dargestelltes Harnstoffchlorid (2,77 Mol) werden mit 370 g Aluminiumchlorid (2,77 Mol) in 800 cm<sup>3</sup> Benzol unter Kühlung zusammengebracht und 308 g Diphenyl (2 Mol) eingetragen. Unter Röhren erwärmt man auf 50°. Hierbei erfolgt die Reaktion unter HCl-Entwicklung. Im Verlauf von 2–3 h steigert man die Temperatur auf 70° und erhitzt dann noch 2 h auf 80°. Nach dieser Zeit können 120% HCl durch Titration festgestellt werden. Durch Zersetzen mit Eiswasser fällt das weiße Amid an. Benzol und unverändertes Diphenyl (20 g) werden mit Wasserdampf abgetrieben. Durch Absaugen und Trocknen erhält man 390 g Amid, Fp. 202–210°. Nach dem nochmaligen Aufkochen mit 5–6 l Wasser, Absaugen und Trocknen erhält man 330 g Diphenyl-4-carbonsäureamid vom Fp. 222–223 = 90% d. Theorie ber. auf verschwundenes Diphenyl.

#### Beispiel 2: Diphenyl + Anlagerungsverbindung (Cl-CO-NH<sub>2</sub> + AlCl<sub>3</sub>) bei Gegenwart von Lösungsmittel.

0,1 Mol = 15,4 g Diphenyl, 0,15 Mol = 12,0 g Carbamidsäurechlorid, enthalten in 50 g Anlagerungsverbindung, werden in ca. 50 cm<sup>3</sup> Benzol zusammengegeben. Beim Anwärmen auf 50–60° Badtemperatur setzt lebhafte Reaktion ein. Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1. Das entstandene Amid wurde nach der Wasserdampfdestillation heiß abgesaugt. Ausbeute: 17 g Diphenyl-4-carbonsäureamid, Fp. 223–224° = 86% der Theorie.

#### Beispiel 3: Diphenyl + Anlagerungsverbindung (Cl-CO-NH<sub>2</sub> + AlCl<sub>3</sub>) ohne Lösungsmittel.

0,1 Mol = 15,4 g Diphenyl, 0,12 Mol = 9,6 g Harnstoffchlorid, enthalten in 29 g Anlagerungsverbindung mit 32% Harnstoffchlorid und 68% AlCl<sub>3</sub>, werden innig miteinander verrieben und dann in einem Rundkölben auf 60–70° erhitzt. Das Substanzgemisch schmilzt dabei zusammen und unter lebhafter HCl-Entwicklung vollzieht sich die Reaktion. 2 h auf 80–90° nacherhitzten. Durch Zersetzen mit Eiswasser und Wasserdampfdestillation erhält man 2,5 g unverändertes Diphenyl und außerdem 15,5 g Diphenyl-4-carbonsäureamid Fp. 219–222° = 93% Ausbeute, bezogen auf 13 g umgesetztes Diphenyl.

Die Herstellung polycyclischer Carbonsäuren ist durch DRP. 650802 geschützt.

Das Verfahren ist aber nicht auf die Herstellung von Monocarbonsäuren beschränkt, sondern läßt sich mit gleich guter Ausbeute für die Darstellung von Dicarbonsäuren verwenden. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend als Gattermann<sup>1)</sup> angegeben hat, daß es auch bei Verwendung von überschüssigem Harnstoffchlorid nicht möglich ist, mehr als eine CO-NH<sub>2</sub>-Gruppe in Diphenyl einzuführen. Tatsächlich gelingt es bei Einhaltung gewisser Reaktionsbedingungen aus Diphenyl, Pyren, Fluoren und anderen polycyclischen Kohlenwasserstoffen die entsprechenden Dicarbonsäureamide mit fast quantitativer Ausbeute zu erhalten. Besonders wichtig erscheint dieser Befund für die Synthese der Acenaphthen-4,5-dicarbonsäure, die als Ausgangsmaterial für die 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure technische Bedeutung hat.

Durch Kondensation von einer Molekel Acenaphthen mit ca. 2 Mol der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung des Harnstoffchlorids bei 80–140° entstehen nach unseren bisherigen Versuchen

ca. 70% des Acenaphthen-4,5-dicarbonsäureamids das durch Verseifen mit Alkali und nachherige Oxydation mit Permanganat glatt in die 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure übergeführt wird. Die anderen nach dieser Methode dargestellten Dicarbonsäureamide sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Ausgangsmaterial	Fp des Dicarbonsäureamids	Fp der Dicarbonsäure
Diphenyl <sup>17)</sup> . . . . .	>350°	>350°
Diphenyläther <sup>18)</sup> . . . . .	294–295°	>350°
Stilben . . . . .	322–323°	>350°
Naphthalin <sup>19)</sup> . . . . .	300°	265–270°
Diphenylenoxyd <sup>20)</sup> . . . . .	307–308°	>350°
Brasan . . . . .	280°	350°
Acenaphthen <sup>21)</sup> . . . . .	>350°	>350°
Fluoren . . . . .	335°	>350°
Anthracen <sup>22)</sup> . . . . .	293–294°	289–290°
Phenanthren <sup>23)</sup> . . . . .	308–309°	283–284°
Pyren <sup>24)</sup> . . . . .	325°	>350°
Chrysene . . . . .	331–333°	>350°
Fluoranthene . . . . .	298–300°	>350°

Tabelle 2. Mittels Harnstoffchlorid hergestellte Dicarbonsäuren

<sup>17)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 272 [1876].

<sup>18)</sup> Ebenda 6, 244 [1936].

<sup>19)</sup> Ebenda 6, 60 [1873].

<sup>20)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 53, 97–99; Chem. Zbl. 1933, II, 1678.

<sup>21)</sup> Liebigs Ann. Chem. 399, 222 [1913].

<sup>22)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2088 [1913].

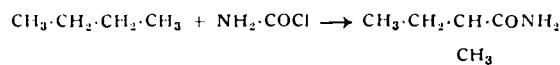
<sup>23)</sup> Ebenda 39, 3115 [1906].

<sup>24)</sup> Mh. Chemie 4, 255 [1883].

Die nunmehr leichte Zugänglichkeit des Harnstoffchlorids und die Beständigkeit seiner Molekularverbindung mit Aluminiumchlorid eröffnet die Möglichkeit, eine ganze Reihe aromatischer Mono- oder Dicarbonsäuren auf einfache und billige Weise darzustellen.

Nachdem wir früher zeigen konnten, daß die Friedel-Craftschen Reaktionen in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe fast ebenso glatt verlaufen wie in der aromatischen Reihe<sup>25)</sup>, haben wir neuerdings auch die Einwirkung von Harnstoffchlorid-Aluminiumchlorid auf gesättigte aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe studiert. Dabei zeigte sich, daß auch in diese Kohlenwasserstoffe die -CONH<sub>2</sub>-Gruppe eingeführt werden kann, wenn dabei auch etwas schärfere Bedingungen notwendig sind als bei aromatischen Kohlenwasserstoffen.

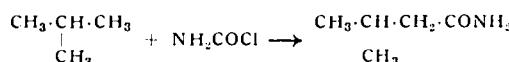
Beim Erhitzen von n-Butan mit der Moleköl-Verbindung aus Harnstoffchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 130–150° erhält man nach der üblichen Aufarbeitung ein Carbonsäureamid, das bei der Verseifung eine Carbonsäure der Formel C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> vom Siedepunkt 170–175° liefert. Man erhält daraus mit Thionylchlorid ein Säurechlorid, das bei 113–115° siedet und mit Ammoniak ein schön krystallisiertes Amid vom Fp 124° gibt. Dieses Amid ist identisch mit Methyläthyl-essigsäureamid. Die Einwirkung von Harnstoffchlorid auf n-Butan bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid geht also ohne Isomerisierung der normalen Kohlenstoffkette vor sich:



Setzt man i-Butan unter den gleichen Bedingungen mit Harnstoffchlorid um, so erhält man eine Carbonsäure vom Siede-

<sup>25)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2739 [1931]; vgl. diese Ztschr. 60, 218 [1948].

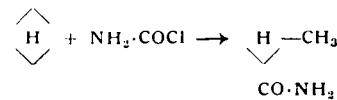
punkt 170–175°, deren Chlorid bei 103–105° siedet und ein Amid vom Schmelzpunkt 128° liefert, das sich als identisch mit Isovaleriansäureamid erwies:



Dieser Befund ist insofern überraschend, als bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Isobutan bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach unseren früheren Versuchen Trimethylessigsäure als Zwischenprodukt entsteht.

Technisches Paraffin vom Schmelzpunkt 51–52° auf ähnliche Weise umgesetzt ergab ein Gemisch flüssiger und fester Fettsäuren, deren alkalische Lösungen eine gute Schaumkraft besitzen und echte Seifen darstellen.

Anschließend haben wir auch noch Cyclohexan mit Harnstoffchlorid-Aluminiumchlorid umgesetzt und dabei ein Carbonsäureamid vom Schmelzpunkt 153–154° erhalten, das sich als identisch mit 2-Methylcyclopentan-1-carbonsäureamid erwies. Die entsprechende Säure siedet bei 108°/10 mm. In diesem Falle tritt also die gleiche Ringverengerung ein, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexan<sup>26)</sup>.



Die Ausbeuten an Carbonsäureamiden sind bei aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen wesentlich geringer als bei Aromaten und bewegen sich zwischen 15–25% der Theorie.

Eingeg. am 27. September 1948. [A 153].

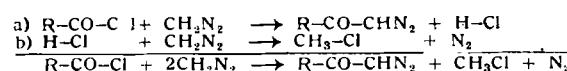
<sup>26)</sup> Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. 491, 189 [1931].

## Über eine Modifikation der Synthese von $\alpha$ -Diazoketonen

Von Doz. Dr. B. EISTERT

Mitteilung aus der BASF, Ludwigshafen a. Rh., und dem Organ.-chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

Bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Diazoalkanen entstehen bekanntlich<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Diazoketone. Die Reaktion läßt sich als Acylierung einer Moleköl-Diazoalkan auffassen, wobei eine zweite Moleköl-Diazoalkan als „Base“ fungiert und den abgespaltenen Chlorwasserstoff bindet. Im Falle der Verwendung von Diazomethan kann man also folgende Reaktionen formulieren:



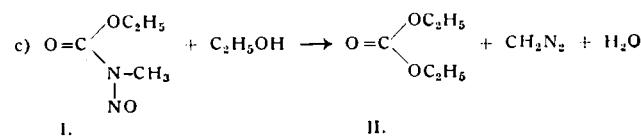
Leitet man Diazomethan in eine Lösung oder Suspension des Säurechlorids ein, so erhält man neben dem Diazoketon mehr oder weniger beträchtliche Mengen Chlorketon R-CO-CH<sub>2</sub>Cl, indem der nach Gleichung a) entstandene Chlorwasserstoff in an sich bekannter Weise mit fertigem Diazoketon reagiert. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Diazoketon zu erhalten, muß man also umgekehrt das Säurechlorid in eine Lösung überschüssigen Diazomethans eintragen.

Infolge dieser einfachen Herstellungsweise dienen die  $\alpha$ -Diazoketone häufig als Zwischenprodukte bei Synthesen von Alkaloiden, Hormonen und anderen, sonst nicht oder nur auf umständliche Weise zugänglichen Verbindungen<sup>2)</sup>: Durch saure Hydrolyse lassen sie sich in Acyl-carbinole R-CO-CH<sub>2</sub>OH umwandeln, mit Carbonsäuren liefern sie Carbinol-Ester R-CO-CH<sub>2</sub>OOC-R', beides Gruppierungen, wie sie u. a. in der Sterin-Reihe vor-

kommen<sup>3)</sup>. In schwach alkalischer Medium, zweckmäßig in Gegenwart fein verteilten Silbers, Kupfers oder Platins, lagern sie sich zu Carbonsäuren R-CH<sub>2</sub>-COOH bzw. deren Derivaten um, so daß es gelingt, Carbonsäuren R-COOH über ihre Chloride und die Diazoketone in ihre Homologen R-CH<sub>2</sub>-COOH zu überführen<sup>4)</sup> usw.

Da das Arbeiten mit größeren Mengen Diazomethan umständlich und wegen der Giftigkeit und Explosivität des leicht flüchtigen Stoffes nicht unbedenklich ist, schien es erwünscht, die Herstellung der Diazoketone so zu modifizieren, daß dabei keine nennenswerten Mengen freien Diazomethans auftreten.

H. Meerwein<sup>5)</sup> hat ein Verfahren mitgeteilt, bei dem Diazomethan in praktisch neutraler Lösung entsteht und sofort mit einer gleichzeitig anwesenden reaktionsfähigen Verbindung umgesetzt wird. Das Verfahren beruht auf seiner Beobachtung, daß das Nitrosomethyl-urethan (I) durch Alkohol in Gegenwart geringer Mengen festen Alkalicarbonats zu Kohlensäure-Ester (II) und Diazomethan alkoholisiert wird:



Läßt man demzufolge Nitrosomethyl-urethan (I) zu einem Gemisch aus Alkohol und einer Carbonyl-Verbindung R-CO-R' in Gegenwart von Alkalicarbonat-Pulver tropfen, so reagiert das Diazomethan „in statu nascendi“ mit der Carbonyl-Verbindung,

<sup>1)</sup> Vgl. die Corticosteron-Synthese von M. Steiger u. Th. Reichstein, Helv. chim. Acta 20, 1164 [1937]; s. a. Franz. Pat. 847129 (G. Farbenind. AG. Höchst).

<sup>2)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 204 [1935]; 69, 1805 [1936]; DRP. 630953 und 650706.

<sup>3)</sup> H. Meerwein, DRP. 579309 (Schering-Kahlbaum AG.).