

wobei in bekannter Weise Äthylenoxyd-Derivate und homologe Carbonyl-Verbindungen entstehen^{6).}

Es wurde nun gefunden, daß man dieses *Meerweinsche Prinzip* der Umsetzung mit „naszierendem“ Diazomethan auch bei der Herstellung von Diazoketonen anwenden kann. Allerdings kann man hier i. allg. nicht so verfahren, daß man ein Gemisch von Alkohol, Säurechlorid und Alkalicarbonat vorlegt und Nitroso-methyl-urethan zutropfen läßt, sondern man läßt zweckmäßig ein Gemisch von Säurechlorid und Nitrosomethyl-urethan zum Gemisch aus Alkohol und Alkalicarbonat zufließen, in welchem man zuvor durch Zugabe geringer Mengen Nitrosomethyl-urethan eine kleine Menge freien Diazomethans erzeugt hat. Bei dieser Arbeitsweise reagieren auch verhältnismäßig reaktionsfreudige Säurechloride mit dem „naszierenden“ Diazomethan rascher als mit dem Alkohol, so daß man neben dem gewünschten Diazoketon nur geringe Mengen Carbonsäure-Ester erhält.

Die Gleichung c) zeigt, daß im Reaktionsgemisch Wasser entsteht, und es war zu befürchten, daß dieses Anlaß zu unerwünschten Nebenreaktionen geben oder das als „Katalysator“ der Nitrosomethylurethan-Alkoholyse zugesetzte feste Alkalicarbonat unwirksam machen würde. Es zeigte sich jedoch, daß dies, wenigstens bei nicht allzu reaktionsfähigen Säurechloriden, nicht der Fall ist. Vielmehr ergab sich, daß der so entstehende „Bodenkörper“ von wasserhaltigem Alkalicarbonat seinerseits als „Base“ wirkt und den nach Gleichung a) gebildeten Chlorwasserstoff z. T. bindet, bevor er nach Gleichung b) weiteres Diazomethan verbraucht. Das Alkalicarbonat ist also im vorliegenden Falle nicht nur „Katalysator“ für die Reaktion der Gleichung c), sondern es wird zugleich im Zuge der Reaktion a) verbraucht. Man muß deshalb größere Mengen davon, zweckmäßig etwas mehr als ein Äquivalent, verwenden. Dafür gestattet die hier beschriebene Arbeitsweise eine Einsparung an dem verhältnismäßig teuren Nitrosomethylurethan, von dem man i. allg. mit weniger als 2 Äquivalenten, häufig mit 1,1 bis 1,5 Äquivalenten, auskommt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht in der üblichen Weise, indem die von anorganischen Niederschlägen durch Filtrieren befreite alkoholische Lösung eingengt wird.

⁶⁾ Vgl. F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1121 [1928]; H. Meerwein u. W. Burnelet, ebenda 1840. Zusammenstellung bei B. Eistert²⁾, S. 366 ff. und 403 ff.

Dabei scheiden sich die gut krystallisierenden Diazoketone meistens in guten Ausbeuten und schon recht rein aus.

Das Verfahren läßt sich auch auf andere N-Nitroso-N-Alkylamino-Verbindungen, die mit Alkalien und Alkoholen zu Diazoalkanen alkoholisiert werden, und auf andere Carbonsäure-Derivate, die mit Diazoalkanen α -Diazoketone bilden, übertragen. Diese verschiedenen Modifikationen sind Gegenstand eines deutschen Reichspatents^{7).} Im folgenden Versuchsteil sind einige Beispiele angeführt, die als Richtlinien dienen können.

Inzwischen wurde ein ähnliches Verfahren bekannt⁸⁾, bei dem Diazoketone hergestellt werden, indem man gleichzeitig eine Lösung von Säurechlorid oder -anhydrid und eine hochkonzentrierte Alkalilauge zu einer Lösung von N-Nitroso-N-Alkylamin in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel (Methylenchlorid) zufließen läßt. Auch hierbei reagiert das Säurechlorid oder -anhydrid mit „naszierendem“ Diazomethan, wobei i. allg. nicht mehr als 1 Äquivalent Nitroso-Verbindung verbraucht werden und überschüssige Alkalilauge den gebildeten Chlorwasserstoff binden soll.

Beschreibung der Versuche

1. p-Nitrobenzoyl-diazomethan $O_2N-C_6H_4-CO-CHN_2$:

Zu einem Gemisch aus 300 cm³ Methanol und 30 g gepulvertem Alkalicarbonat, dem man einige Tropfen Nitrosomethyl-urethan zugesetzt hat, läßt man bei 0 bis +5° unter gutem Rühren allmählich eine Lösung von 18,6 g p-Nitrobenzoylchlorid und 20 g Nitrosomethyl-urethan in 50 cm³ Dioxan zutropfen. Man röhrt noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur nach, filtriert, wäscht den Rückstand mehrfach mit warmem Methanol und engt die vereinigten Lösungen schließlich bei verminderter Druck ein. Beim Erkalten krystallisieren 13–17 g rohes Diazoketon aus. Fp nach Umkristallisieren aus wenig Methanol = 97–98°.

2. p-Nitrophenyl- α -diazooäthyl-keton $O_2N-C_6H_4-CO-(CH_3)_2N_2$:

entsteht in analoger Weise, wenn man anstelle des Nitroso-methyl-urethans 25 g Nitroso-äthylurethan verwendet. Fp 83–85°. Beim Eintragen in siedendes Anilin erhält man unter Umlagerung und N₂-Abspaltung α -(p-Nitrophenyl)-propionsäure-anilid $O_2N-C_6H_4-CH(CH_3)-CO-NH-C_6H_5$.

3. 2-Diazoacetyl-anthrachinon $C_{14}H_8O_2-CO-CHN_2$:

Herstellung wie bei 1) unter Verwendung von 27 g Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid, 18 g Nitrosomethylurethan und 60–70 cm³ Dioxan. Ausbeute 25 g reines Diazoketon vom Fp 178–180° (Zers.).

⁷⁾ DRP. 724757 (IG. Farbenindustrie AG.).

⁸⁾ Franz. Pat. 898392 (Schering AG.).

Eintrag am 9. Oktober 1948. [A 155]

Über die Beschleunigung der Formaldehyd-Kondensation mit organischen Katalysatoren¹⁾

Von Prof. Dr. WOLFGANG LANGENBECK, Chemisches Institut der Universität Rostock

(Nach Versuchen mit W. Sander, F. Kühn, S. Hünig und E. Katschmann)

Die Kondensation des Formaldehyds mit sich selbst, die bei Gegenwart von Calciumhydroxyd zu zuckerähnlichen Oxyaldehyden und Oxyketonen führt, ist bereits 1861 von Butlerow entdeckt worden. Nachdem Emil Fischer 1889 auf dieser Reaktion eine Synthese der Glucose aufgebaut hatte²⁾, sind in der Folgezeit wenig Fortschritte erzielt worden. Zu einer grundsätzlich neuen Erkenntnis gelangte erst Schmalzfuß³⁾ 1927, als er zeigen konnte, daß Monosaccharide die Formaldehyd-Kondensation stark beschleunigen. Ebenso wirkte auch das Gemisch der Formaldehyd-Kondensationsprodukte, und damit war ein autokatalytischer Verlauf der Reaktion nachgewiesen. Der russische Chemiker Kusin⁴⁾ hat die Versuche von Schmalzfuß fortgesetzt und eine Anzahl von Oxyaldehyden und Oxyketonen, die bei der Formaldehyd-Kondensation nicht auftreten, als brauchbare Beschleuniger erkannt. 1942 habe ich mit meinen Mitarbeitern

Sander und Kühn eine kinetische Untersuchung über die Wirkungsweise aller dieser Katalysatoren angestellt⁵⁾. Wir sind damals zu dem überraschenden Ergebnis gekommen, daß die bisher untersuchten Beschleuniger nur die Induktionsperiode mehr oder weniger abkürzen, auf die Geschwindigkeit der eigentlichen Autokatalyse aber keinen Einfluß ausüben. Bild 1 verdeutlicht diesen Befund.

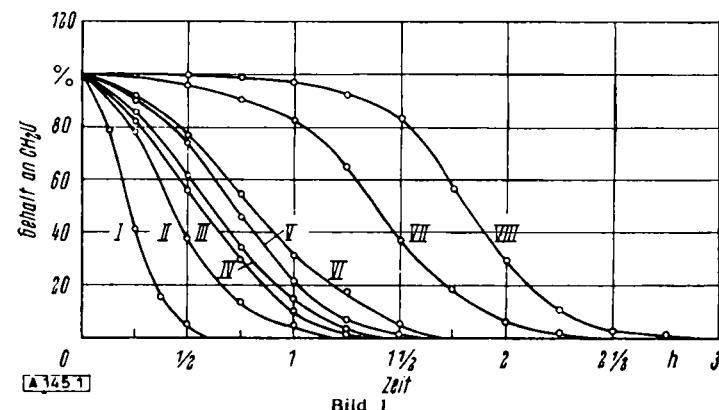


Bild 1
Kondensation von Formaldehyd
Katalysatoren: I = Benzoylcarbinol, II = Naphthoylcarbinol, III = Monoxyacetan, IV = Dioxycetan, V = Glykolaldehyd, VI = Acenaphthoylcarbinol, VII = Fructose, VIII = Glucose.

¹⁾ W. Langenbeck, Naturwiss. 30, 30 [1942].

²⁾ E. Fischer u. P. Passmore, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 359 [1889].
³⁾ H. Schmalzfuß u. M. Congeili, Biochem. Z. 185, 70 [1927].
⁴⁾ A. Kusin, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 619, 1494, 2169 [1935]; Chem. Zbl. 36, 11, 1546; 37, 1, 330; 38, 11, 2936; 39, 1, 4329; 39, 11, 2912; A. M. Kusin, ebenda 37, 11, 3323. Vgl. ferner: E. S. West u. L. F. Ney, ebenda 36, 11, 3817; E. J. du Pont de Nemours u. Co., ebenda 42, 1, 1810; 42, 11, 2315.