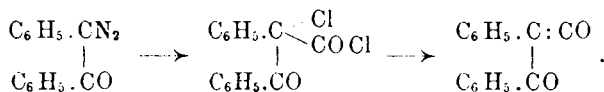


204. H. Staudinger: Reaktionen des Phenyl-benzoyl-diazomethans¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

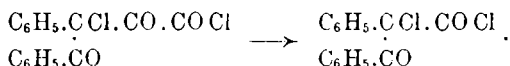
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Vorausgesetzt, daß Phosgen auf Phenylbenzoyldiazomethan in der gleichen Weise einwirkt, wie auf Diphenyldiazomethan, sollte man hier zu dem Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid kommen, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phenylbenzoylketens besonderes Interesse hätte:



In der Kälte erfolgt nur sehr langsam Reaktion; beim Erwärmen bildet sich Diphenylmalonylchlorid²⁾ infolge Anlagerung des Phosgens an Diphenylketen, dem Zersetzungsprodukt des Diazokörpers. Bei sehr langem Stehen in der Kälte gelang es, das erwartete Säurechlorid zu erhalten, allerdings nicht rein. Aber die Darstellung des gesuchten Ketens war mit dem unreinen Material nicht durchzuführen.

Mit dem viel reaktionsfähigeren Oxalylchlorid sollte man das gesuchte Säurechlorid eventuell leichter erhalten können. Das primär entstehende Phenyl-benzoyl-chlor-brenztraubensäurechlorid sollte beim Erhitzen unter Kohlenoxyd-Abspaltung in das Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid übergehen.



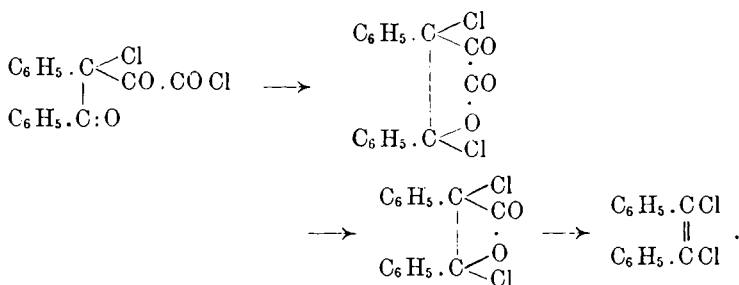
Die Reaktion verlief aber ganz anders; in ca. 50-proz. Ausbeute entsteht ein Gemisch von α - und β -Tolandichlorid. Mit Oxalylbromid erhält man noch glatter — in ca. 70-proz. Ausbeute — α - und β -Tolandibromid. Die merkwürdige Bildung dieser Tolankörper läßt sich unter der Annahme verstehen, daß beim primären Anlagerungsprodukt I die Säurechloridgruppe mit der Carbonylgruppe in Reaktion treten kann, ähnlich wie Oxalylchlorid sich an Aldehyde und Ketone anlagert³⁾. Dieses Anlagerungsprodukt zersetzt sich weiter unter Kohlenoxyd-Abspaltung, und das so entstehende β -Lacton unter Kohlensäure-Abspaltung, wodurch die Tolanderivate gebildet werden. Ein Zwischenprodukt, das diese Annahme bestätigen könnte, konnte

¹⁾ Über aliphatische Diazokörper, 11. Mitteilung.

²⁾ Staudinger, O. Göhring und M. Schöller, B. 47, 43 [1914].

³⁾ Staudinger, B. 42, 3966 [1909].

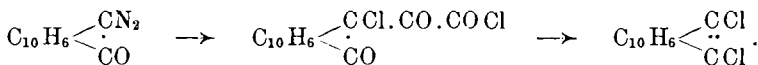
allerdings nicht isoliert werden; doch sind analoge Reaktionen in anderen Fällen schon beobachtet worden, so daß dieser Reaktionsverlauf sehr wahrscheinlich ist:



Mit andern Säurechloriden wurden keine günstigen Resultate erhalten, außer bei der Einwirkung von Thiophosgen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet wird. Chloroxalester, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester reagieren sehr langsam, oder, wie letztere, gar nicht mit dem Diazokörper; in keinem Falle entstand ein charakteristisches Reaktionsprodukt.

Von anorganischen Säurechloriden setzt sich Sulfurylchlorid sehr energisch mit Phenylbenzoyldiazomethan um, ohne daß es auch hier gelänge, wie beim analogen Versuch mit Diphenyldiazomethan, das Sulfonsäurechlorid zu isolieren. Es entsteht vielmehr in fast quantitativer Ausbeute Dichlor-desoxybenzoin. Mit Thionylchlorid wurde ebensowenig das erwartete Sulfinsäurechlorid erhalten. Aus dem schmierigen Reaktionsprodukt bildete sich beim Erhitzen etwas Benzoylchlorid, das durch Zerfall des Dichlor-desoxybenzoin entstehen kann¹⁾, ferner Benzil, dessen Bildung nicht aufgeklärt ist.

Es wurde versucht, ob bei dem Diazoderivat des Acenaphthenchinons²⁾ in analoger Weise mit Oxalylchlorid resp. -bromid Dichloracenaphthylen resp. das Dibromderivat sich bildete; aber hier konnten die Körper nicht aufgefunden werden, und es konnten auch sonst keine charakterisierten Reaktionsprodukte isoliert werden:



¹⁾ Zinin, A. 119, 177.

²⁾ Dargestellt durch Oxydation des Acenaphthenchinon-hydrazons (Berend, J. pr. [2] 60, 13) mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol. Der Diazokörper stellt nach dem Umkrystallisieren aus Äther braungelbe Krystalle dar vom Schmp. 92—94°, die bei höherem Erhitzen verpuffen.

Es sei an dieser Stelle weiter erwähnt, daß man aus Diazo-desoxybenzoin leicht Diphenylketen-Derivate erhalten kann, ohne dieses selbst in freiem Zustand zu isolieren. Z. B. beim Stehen oder Kochen mit verdünnter Anilinlösung bildet sich Diphenyl-acetanilid und nicht etwa ein Triazolderivat, das eventuell durch Austausch des Sauerstoffs hätte entstehen können¹⁾).

Kocht man weiter Diazodesoxybenzoin mit Chinon in Xylol-lösung, so reagiert nicht der Diazokörper mit demselben, obwohl Diphenyldiazomethan sich mit Chinon sehr leicht umsetzt, sondern man erhält in fast ca. 60-proz. Ausbeute das von Thiele und Balhorn entdeckte Tetraphenyl-chinodimethan²⁾, das so sehr leicht zugänglich ist.

Ebenso erhält man in 80—90-proz. Ausbeute die Reaktionsprodukte von Diphenylketen mit Dibenzalacetone (die offenkettigen Fulvene)³⁾ und mit Schiffischen Basen (die β -Lactame)⁴⁾, indem man Lösungen des Diazokörpers im ersten Fall in Xylol, im letzteren Fall in Toluol, mit den betreffenden Verbindungen $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, und kann so diese Ketenderivate bequem herstellen.

Diese letzteren Versuche führte Hr. Dr. Ulbrich aus, dem ich für seine Mithilfe bestens danken möchte.

Experimentelles.

(Bearbeitet von Hrn. Dipl.-Ing. O. Gerhardt.)

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Oxalylchlorid.

Diazodesoxybenzoin wird nach der Vorschrift von Curtius dargestellt und schmilzt bei 78—79° statt, wie früher angegeben, bei 63°⁵⁾. Ohne Verdünnung reagiert es sehr lebhaft mit Oxalylchlorid. Deshalb werden zu 20 g Diazodesoxybenzoin in 100 ccm Benzol unter guter Kühlung 12 g Oxalylchlorid (ber. 11.4 g) in 40 ccm Benzol gelöst, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Umschütteln zufließen gelassen. Es tritt sofort Reaktion unter Gasentwicklung ein. Nach 2—3-tägigem Stehen wird das Lösungsmittel abgesaugt, und der schmierige, von Krystallen durchsetzte Rückstand mit Petroläther und Äther behandelt. Die Schmierer werden so gelöst, wobei die Krystalle von α -Tolandichlorid zurückbleiben, die aus Eisessig umkry-

¹⁾ Vergl. die Herstellung des Thiodiazolderivats in der 5. Mitteilung. Vergl. die analogen Beobachtungen von Schroeter, B. 42, 3361 [1909].

²⁾ Thiele und Balhorn, B. 37, 1463 [1904]; Staudinger, B. 41, 1355 [1908].

³⁾ B. 41, 1493 [1908]. ⁴⁾ A. 356, 95.

⁵⁾ B. 22, 2162 [1889]; J. pr. [2] 44, 182. Das Präparat vom Schmp. 79° wurde analysiert. Ein isomerer Körper vom Schmp. 63° konnte nicht erhalten werden.

stallisiert werden und danach bei 140—142° schmelzen. Ausbeute im günstigsten Falle 8.5 g — 38 % der Theorie.

0.1332 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.2683 g Sbst.: 0.3101 g AgCl.

C₁₄H₁₀Cl₂. Ber. C 67.47, H 4.06, Cl 28.47.

Gef. » 67.53, » 3.90, » 28.95.

Die Identität mit α -Tolandichlorid wurde weiter durch Mischprobe mit einem synthetisch dargestellten Präparat nachgewiesen.

Aus der Petroläther-Äther-Mutterlauge krystallisieren beim Stehen noch geringe Mengen α -Tolandichlorid aus. Die nach dem völligen Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Schmiere (10 g) enthält nur ganz geringe Mengen eines Säurechlorids und wurde durch Destillation im Vakuum weiter verarbeitet. Im Vorlauf konnten geringe Mengen Benzoylchlorid nachgewiesen werden, dann geht bei 150—170° bei 15 mm ein Öl über, das wenig α -, hauptsächlich β -Tolandichlorid enthält neben anderen Produkten, unter denen Benzophenon nachgewiesen werden konnte. Dieses Gemisch ist zu trennen durch Aufnehmen in niedrig siedendem Petroläther, wobei α -Tolandichlorid ungelöst bleibt. Das leicht lösliche β -Tolandichlorid scheidet sich beim Einstellen in Kältemischung aus und konnte erst nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther rein erhalten werden und schmilzt bei 62—63°. Ausbeute an Rohprodukt 2.5 g — 11 % der Theorie. Auch dies Präparat wurde durch Mischprobe identifiziert.

Ein Teil der Substanz zersetzte sich bei der Vakuumdestillation und blieb im Rückstand; doch konnten diese Nebenprodukte nicht charakterisiert werden.

Diazo-desoxybenzoin und Oxalylbromid.

Oxalylbromid wirkt energischer als das Chlorid auf den Diazokörper ein. 10 g Diazodesoxybenzoin in 50 ccm Benzol werden mit 20 g Oxalylbromid in 20 ccm Benzol unter guter Kühlung zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Stehen scheiden sich Krystalle von α -Tolandibromid aus, die sich beim Absaugen der Lösung noch vermehren. Menge des α -Tolandibromids 7.7 g. Schmp. 205—206° aus Eisessig, Mischprobe.

0.2750 g Sbst.: 0.3078 g AgBr.

C₁₄H₁₀Br₂. Ber. Br 47.33. Gef. Br 47.64.

Aus den Mutterlaugen wurden 2.3 g β -Tolandibromid (Schmp. 62—63°, aus Äther-Petroläther) (Mischprobe) gewonnen, so daß im ganzen 71 % der Theorie an Tolanderivaten erhalten wurden.

Diazo-desoxybenzoin und Phosgen.

Da die beiden Körper sehr langsam reagieren, wurde bei einem ersten Versuch Diazodesoxybenzoin mit überschüssigem Phosgen ca.

2 Stunden im Wasserbad erhitzt; nach dem Absaugen des Phosgens wurde Diphenylketen durch Überführung in das Anilid nachgewiesen. Erhitzt man dagegen 20 Stunden auf 130°, so entsteht aus Diphenylketen und Phosgen Diphenyl-malonsäurechlorid, das, wie früher beschrieben, durch Vakuumdestillation isoliert wurde¹⁾.

In der Kälte erfolgt die Umsetzung erst nach mehrwöchentlichem Stehen. Es scheiden sich dann weiße Krystalle aus, die durch Waschen mit Äther und Petroläther von dem hauptsächlichsten Reaktionsprodukt, dem Öl, befreit wurden. Die feste Substanz schmilzt bei ca. 160° unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Diphenylketen; sie wurde noch nicht näher untersucht. Das Öl läßt sich im Vakuum nicht destillieren, es tritt Zersetzung unter Bildung einer geringen Menge von Benzoylchlorid ein. Das Phenyl-benzoylchlor-essigsäurechlorid ist darin enthalten, denn mit Anilin kann man ein Anilid vom Schmp. 152—154° aus Methylalkohol gewinnen, das nach der Analyse das Phenyl-benzoylchlor-essigsäureanilid ist.

0.1915 g Sbst.: 0.5052 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.2266 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 723 mm). — 0.2040 g Sbst.: 0.0814 g AgCl.

C₂₁H₁₆O₂NCl. Ber. C 72.06, H 4.62, N 4.01, Cl 10.14.

Gef. » 71.96, » 4.65, » 4.25, » 9.87.

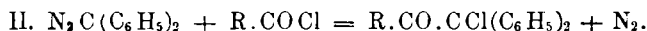
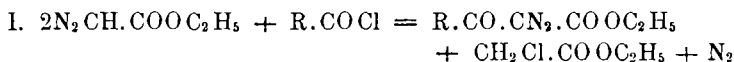
Das Phenyl-benzoylchlor-essigsäurechlorid konnte auch auf andere Weise, z. B. durch Ausfrieren, nicht isoliert werden; ebenso ließ sich durch Behandeln des rohen Chlorids mit Zink in Äther das Phenyl-benzoylketen nicht gewinnen.

205. H. Staudinger und Ch. Mächling: Einwirkung von Säurechloriden auf Phenyl-diazomethan-carbonester²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Aus Diazoessigester und Säurehaloiden entstehen neue Diazoessigester-Derivate, während bei der Umsetzung von Diphenyl- und Diphenyl-diazomethan der Diazostickstoff abgespalten wird:



Es interessierte die Frage, ob nicht carbonylsubstituierte mono-substituierte Diazoverbindungen, ferner das Diazomethan selbst, nach

¹⁾ B. 47, 44 [1914].

²⁾ Aliphatische Diazoverbindungen 12. Mitteilung.