

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 hauptsächlichen 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-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid ist darin enthalten, denn mit Anilin kann man ein Anilid vom Schmp. 152—154° aus Methylalkohol gewinnen, das nach der Analyse das Phenyl-benzoyl-chlor-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.

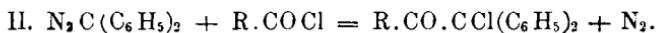
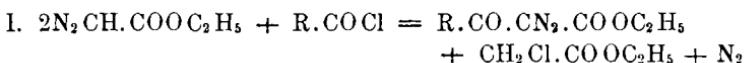
Das Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid konnte auch auf andere Weise, z. B. durch Ausfrieren, nicht isoliert werden; ebenso ließ sich durch Behandeln des rohen Chlorids mit Zink in Äther das Phenyl-benzoylketen nicht gewinnen.

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 Diphenylen-diazomethan der Diazostickstoff abgespalten wird:



Es interessierte die Frage, ob nicht carbonylsubstituierte monosubstituierte Diazoverbindungen, ferner das Diazomethan selbst, nach

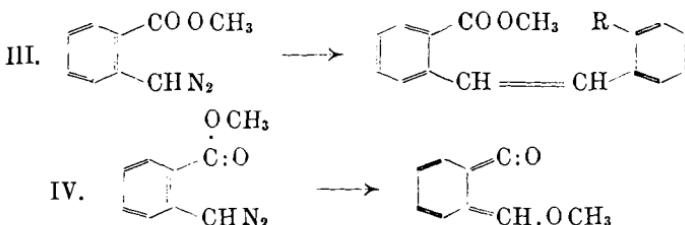
¹⁾ B. 47, 44 [1914].

²⁾ Aliphatische Diazoverbindungen 12. Mitteilung.

Gleichung I oder II sich umsetzen, und wir machten in dieser Richtung einige Untersuchungen mit dem Phenyl-diazomethan-carbonester, weil derselbe als krystallisierter Körper leicht in reinem Zustand zugänglich ist.

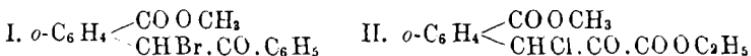
Der Phenyl-diazomethan-*o*-carbonester¹⁾ ist ziegelrot, also etwas heller gefärbt als das braunrote Phenyl-diazomethan. Ob er entsprechend eine geringere Reaktionsfähigkeit gegen Säuren zeigt, wurde nicht untersucht. Die bessere Farbe kann auf den Einfluß der Carboxymethylgruppe zurückgeführt werden, der sich, wie beim Diazoessigester, nur viel schwächer äußert, weil die Wirkung durch die dazwischen liegende Doppelbindung abgeschwächt ist.

Der Phenyl-diazomethancarbonester unterscheidet sich in einer Richtung wesentlich vom Phenyl-diazomethan; beim Erhitzen spaltet er quantitativ Stickstoff ab, während das Phenyl-diazomethan nur die Hälfte Stickstoff verliert und in Benzalazin übergeht. Aus dem Phenyl-diazomethancarbonester sollte man demnach bei der Zersetzung Stilbendicarbonsäureester erhalten, statt dessen erhielten wir nicht krystallisierte, im Vakuum nicht destillierbare Massen. Wir dachten daran, ob eventuell eine Umlagerung nach Gleichung IV eintrete, analog der Umlagerung des Phenylbenzoylmethylen in Diphenylketen:



Aber wir konnten bisher diese Frage nicht entscheiden. Die Versuche mußten nämlich abgebrochen werden, da das Arbeiten mit Nitroso-phthalimidin, dem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Diazokörpers, sehr unangenehme Wirkungen hatte²⁾.

Säurehaloiden gegenüber verbüllt sich der Phenyl-diazomethancarbonester wie Diphenyl-diazomethan; man erhält also stickstofffreie Produkte. Mit Benzoylchlorid wurde der Brom-desoxybenzoin-*o*-carbonester I gewonnen, mit Chloroxalester der *o*-Carboxymethyl-phenyl-chlor-brenztraubensäureester II.



¹⁾ Oppé, B. 46, 1095 [1913].

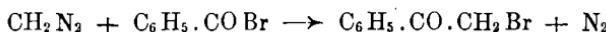
²⁾ Es ruft sehr unangenehme Ekzeme hervor.

Chloroxalester, ebenso Oxalylchlorid wirken sehr heftig, Benzoylbromid etwas schwerer, Chlorkohlsäureester garnicht auf den Diazokörper ein, also wir haben eine ähnliche Abstufung in der Reaktionsfähigkeit, wie wir sie auch sonst beobachten.

Mit Diazomethan wurden nur wenig Versuche ausgeführt. Wir erhielten mit Oxalylchlorid resp. Oxalylbromid das Dichlor- resp. das Dibromdiacetyl¹⁾:



Die Einwirkung von Thionylchlorid, Thiophosgen führte ebenfalls zu stickstofffreien Körpern, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Die vorstehenden Versuche waren z. T. schon vor einigen Jahren durchgeführt²⁾. Jüngst erschien eine Mitteilung von Clibbens und Nierenstein³⁾ über die Einwirkung von Säurehalogenen auf Diazomethan, die vollständig diese Resultate bestätigt. Es werden dort auch nur stickstoffreie Produkte beschrieben, z. B. wurde aus Benzoylbromid und Diazomethan das Brom-acetophenon gewonnen.



Der Unterschied im Reaktionsverlauf von Diazoessigester und Phenyldiazomethan resp. Diazomethan erklärt sich dadurch, daß das α -Wasserstoffatom des Diazoessigesters besonders beweglich ist. Wir können die Reaktion in Parallelle setzen mit der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine, wo nur bei α -Amino-säureestern⁴⁾ und α -Amino-ketonen infolge Beweglichkeit des Wasserstoffatoms Diazoverbindungen erhalten werden, während bei den andern Aminen der Stickstoff abgespalten wird; monocarbonylsubstituierte Diazoverbindungen⁵⁾ dürften danach nach Gleichung I, nicht-carbonylsubstituierte dagegen nach Gleichung II reagieren.

¹⁾ α -Dichloracetyl, Schmp. 124° (C. 1898, I, 23). Dibromdiacetyl, Schmp. 116–177° (A. 249, 207 [1888]). Die Ausbeuten sind sehr klein. Die Nebenprodukte wurden noch nicht untersucht. (Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. Schlubach.)

²⁾ Vergl. vorläufige Mitteilungen Ch. Z. 1914, 758.

³⁾ Clibbens und Nierenstein, C. 1916, I, 96.

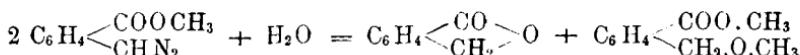
⁴⁾ Curtius und Müller, B. 37, 1264 [1909] (allgemein bei Nachbarschaft von Doppelbindungen, vergl. Angeli, B. 37, 2081 [1909]).

⁵⁾ Wahrscheinlich auch Diazo-acetonitril.

Experimenteller Teil.

Reaktionen des Phenyl-diazomethan-o-carbonesters¹⁾.

Der Diazomethankörper ist einige Tage hauptsächlich bei Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar, allmählich verschmiert er. Eine größere Menge des Diazoproducts, das sich beim Stehen an feuchter Luft zersetzt hatte, war in eine mißfarbige, schmierige Masse übergegangen, die durch Destillation im abs. Vakuum aufgearbeitet wurde. Es wurde eine geringe Menge Destillat erhalten, die Hauptmenge blieb im Rückstand. Das Destillat bestand aus 2 Körpern, einer farblosen Flüssigkeit, die zwischen 79° und 80° bei 0.75 mm und bei 124—125° bei 15 mm destillierte. Nach der Analyse liegt der Dimethylester der Benzylalkohol-o-carbonsäure vor, der zweite Körper siedet im abs. Vakuum über 80° und erstarrt zu Krystallen vom Schmp. 72°. Nach der Analyse ist der Körper Phthalid. Es ist also unter Zutritt von Feuchtigkeit folgende Zersetzung eingetreten:



Analyse des Benzylalkohol-o-carbonsäuredimethylesters.

0.2096 g Sbst.: 0.5126 g CO₂, 0.1208 g H₂O. — 0.2420 g Sbst.: 0.5903 g CO₂, 0.1447 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ Ber. C 66.70, H 6.70.

Gef. » 66.70, 66.53, » 6.45, 6.68.

Zersetzt man Phenylazomethancarbonester durch kurzes Kochen in Benzol unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit, so erhält man eine glasige Masse, die im absol. Vakuum nicht zu destillieren ist. Das Produkt war nicht krystallisiert zu erhalten, und durch Verseifen konnte nur wenig einer krystallisierten Säure gewonnen werden.

Um nachzuweisen, ob die im theoretischen Teile erwähnte Umlagerung eintrete, wurde eine größere Menge der Diazoverbindung durch Kochen in Benzol zersetzt, dann sofort *p*-Toluidin zugegeben, mit dem das Keten hätte in Reaktion treten müssen. Beim Aufarbeiten wurde aber das *p*-Toluidin fast quantitativ wieder zurückhalten.

Phenyl-o-carbonester-chlor-brenztraubensäure-äthylester,
C₆H₄(COOCH₃).CHCl.CO.COOC₂H₅

Zu 3.3 g Phenylazomethancarbonester (2 Mol.), die in 20 ccm Petroläther gelöst waren, wurden unter guter Kühlung 1.36 g Oxaläthylestersäurechlorid zugegeben. Schon bei —18° fand Stickstoffabspaltung statt. Nach 48 stündigem Stehen in der Kälte wurden die

¹⁾ Dargestellt nach Oppé, C. l. c.

ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält so den obigen Ester in farblosen filzigen Nadeln vom Schmp. 54—55°. Aus der Mutterlauge resultierten nur nichtkristallisierte Produkte.

0.4391 g Sbst.: 0.8802 g CO₂, 0.1923 g H₂O. — 0.3262 g Sbst.: 0.1667 g AgCl.

C₁₃H₁₃O₅Cl. Ber. C 54.83, H 4.61, Cl 12.46.
Gef. » 54.67, » 4.90, » 12.64.

Brom-desoxybenzoin-o-carbonester.

Unverdünnt wirken der Diazokörper und Benzoylbromid sehr heftig auf einander ein.

3.3 g des Diazoproductes (2 Mol) wurden in 10 ccm Petroläther unter guter Kühlung mit einer Lösung von 1.75 g Benzoylbromid in 10 ccm Petroläther (1 Mol) versetzt. Nach 48 Stdn. wurden die ausgeschiedenen farblosen Krystalle aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 78—79°. Aus der Mutterlauge wurden nur nichtkristallisierte Produkte erhalten.

0.4134 g Sbst.: 0.8734 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃Br. Ber. C 57.65, H 3.93.
Gef. » 57.62, » 4.10.

Benzoylchlorid + Phenyl-diazomethan-o-carbonester.

Wenn man die beiden Körper unverdünnt mit einander reagieren läßt, so findet nach einem Stehen plötzlich eine sehr heftige Reaktion statt. Die beiden Körper wurden deshalb in Petrolätherlösung zur Reaktion gebracht, aber es schied sich erst nach wochenlangem Stehen eine geringe Menge von orangegelben Krystallnadeln aus. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurde der orangefarbige Körper rein erhalten; er schmilzt bei 79—80° zu einer roten Flüssigkeit und könnte nach der Analyse Chlor-stilben-o-dicarbonester sein.

Eine Untersuchung des Körpers war mit der geringen Menge nicht möglich.

0.2614 g Sbst.: 0.6245 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 0.0663 g AgCl.

C₁₈H₁₅O₄Cl. Ber. C 65.34, H 4.57, Cl 10.72.
Gef. » 65.18, » 4.53, » 10.56.