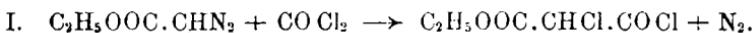


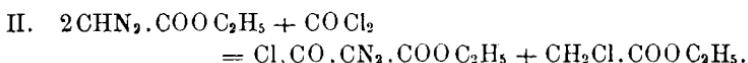
206. H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel: Einwirkung von Säurechloriden auf Diazoessigester¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Bringt man Phosgen mit Diazoessigester zur Reaktion, so sollte man nach den Erfahrungen beim Diphenyldiazomethan erwarten, daß Chlor-malonestersäurechlorid entsteht:



Die Umsetzung verläuft aber nicht in dieser Weise, sondern entgegen aller Erwartung verliert der Diazoessigester nicht seinen Stickstoff. Das Chlor des Säurechlorids tritt mit dem Wasserstoffatom des Diazoessigesters in Form von Halogenwasserstoff aus, welch letzterer erst ein zweites Molekül Diazoessigester zu Chloressigester zersetzt; es bildet sich also **Diazomalonestersäurechlorid**:



Wie Phosgen, so wirken auch andere Säurechloride, auch solche, die mit Diphenyldiazomethan in der Kälte nicht zur Reaktion zu bringen sind, auf Diazoessigester ein, da man hier in der Wärme arbeiten kann; dabei treten immer 2 Moleküle Diazoessigester mit 1 Molekül des Säurehaloids in Reaktion.

Die Bildung von stickstofffreien Säurechlorid-Additionsprodukten, die analog Gleichung I hätten entstehen müssen, wurde bei Anwendung von organischen Säuren nie beobachtet. Die Reaktion ist großer Ausdehnung fähig, und man kann also allgemein Säurereste in Diazoessigester einführen. Die Umsetzung zwischen Diazoessigester und Säurehaloiden erfolgt z. T. lebhaft, so daß Verdünnen notwendig ist, wie beim Oxalylchlorid, z. T. auch ohne Verdünnen nur sehr langsam (z. B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid), so daß durch schwaches Erwärmen die Umsetzung herbeigeführt werden muß. In letzteren Fällen ist es vorteilhaft, statt der träger reagierenden Säurechloride die Säurebromide anzuwenden, und in einigen Fällen benutzten wir auch den reaktionsfähigeren Diazoessigsäure-methylester, der leichter zu krystallisierten Derivaten führte.

So entstehen mit Acetylchlorid und Propionylchlorid beim Erwärmen Acetyl- resp. Propionyl-diazoessigester, gelbe, im absoluten Vakuum destillierbare Flüssigkeiten; mit Benzoylbromid und Diazoessigsäure-methylester erhält man den gut krystallisierten, schwach

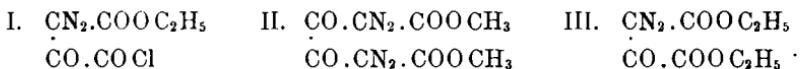
¹⁾ Aliphatische Diazoverbindungen. 13. Mitteilung.

gelben Benzoyl-diazoessigsäure-methylester, $C_6H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5$. Mit Zimtsäurebromid analog das krystallisierte Cinnamoylderivat, $C_6H_5.CH:CH.CO.CN_2.COOC_2H_5$, das ebenfalls schwach gelb ist.

Der Crotonyldiazoessigester war dagegen aus Crotonsäurechlorid und Diazoessigester nicht zu erhalten, da er sich durch Polymerisation verändert.

Interessant ist die Einwirkung von Oxalsäurederivaten auf Diazoessigester. Mit Oxalylchlorid kann man einmal das Diazo-keto-bernsteinestersäurechlorid (I) erhalten und weiter den Oxalylbisdiazo-essigester (Diketo-bis-diazo adipinester) (II); ersteres ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, von letzterem konnte der Methylester in schwach gelben Krystallen erhalten werden.

Aus Oxalestersäurechlorid und Diazoessigester gewannen wir den Diazo-keto-bernsteinsäureester (III), der uns ein erwünschtes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Keteu-dicarbonesters nach der Schröterschen Methode abgab.



Chlorkohlensäureester dagegen wirkt auf Diazoessigester nicht ein, wohl infolge seines wenig reaktionsfähigen Chloratoms. Man sollte so in einfacher Weise Diazomalonester erhalten; dieser ist aber aus dem oben genannten Diazomalonestersäurechlorid mit Alkohol zugänglich.

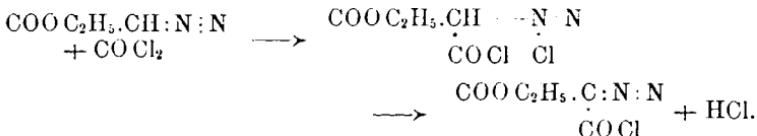
Schließlich setzen sich auch eine Reihe anorganischer Säurechloride ganz analog mit Diazoessigester um. Über diese Untersuchungen, wie über die Reaktion zwischen Thiophosgen, Thiobenzoylchlorid und Diazoessigester wird später berichtet.

Vergleicht man die Intensität der Umsetzung zwischen Diazoverbindungen und Säurehaloiden, so ist sie bei nicht-carbonylsubstituierten Diazoverbindungen am größten, Diazoessigester reagiert etwas weniger lebhaft; es ist zu erwarten, daß sich Diazoacetophenon und Diazoaceton ebenso verhalten. Die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen sind, wie gegen Säure, so auch gegen die Säurehaloide außerordentlich beständig. So konnte Diazomalonester mit Phosgen auch durch längeres Erhitzen auf 100° nicht zur Reaktion gebracht werden. Das etwas reaktionsfähigeren Diazomalonestersäurechlorid reagiert erst bei längerem Erhitzen und liefert Chlormethantricarbonsäure-äthylester-säure-dichlorid:



Benzoyldiazoessigsäure-methylester kann aus kochendem Oxalylchlorid umkristallisiert werden, ebenso Cinnamoyldiazoessigester; ob bei längerer Einwirkung Umsetzung erfolgt, wurde nicht untersucht.

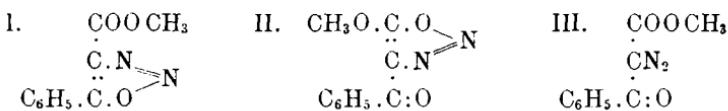
Die Reaktion zwischen Diazoestern und Säurehaloiden schien eine Bestätigung für die Thiele-Angelische Formulierung der Diazo-Verbindungen zu sein, nach der sie folgendermaßen in einfacher Weise verständlich wäre:



Daß hier zum Unterschied von Phenyl-diazomethan das primäre Anlagerungsprodukt Salzsäure und nicht Stickstoff verliert, könnte durch eine Bindung der Carbonylgruppe mit der Diazogruppe verständlich werden¹⁾.

Nach der Curtiusschen Formulierung muß man annehmen, daß der 3-Ring unter Bildung des Anlagerungsproduktes aufgespalten wird, und sich dann Salzsäure abspaltet. Die Salzsäureabspaltung ist durch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms infolge Nachbarstellung zur Carbonylgruppe begünstigt, und dann wird der 3-Ring von neuem gebildet.

Die gewonnenen Diazoestederivate sind z. T. identisch mit schon früher bekannten Produkten, den Diazoanhydriden Wolffs. So ist der Acetyl-diazoestester nichts anderes als das Acetessigester-diazo-anhydrid. Aus Benzoyl-essigsäuremethylester wurde nach dem Wolffschen Verfahren²⁾ das Benzoylessigester-diazoanhydrid hergestellt, und dies ist identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Für diesen Benzoyldiazoestester kommen also 3 Formeln in Betracht:



Die 2. Formel wäre am wahrscheinlichsten, wenn im Diazoestester schon ein Furodiazolderivat vorläge.

Wir nehmen an, daß die bisher als Diazoanhydride nach Formel I formulierten Produkte entsprechend Formel III konstituiert sind, da, wie in einer andern Arbeit gezeigt werden soll, es nicht gelingt, isomere Furodiazolderivate herzustellen, dann aber weiter aus Gründen, die in den einleitenden Arbeiten kurz auseinandergesetzt sind.

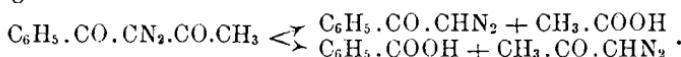
¹⁾ Vergl. die einleitende Arbeit.

²⁾ B. 36, 3612 [1903].

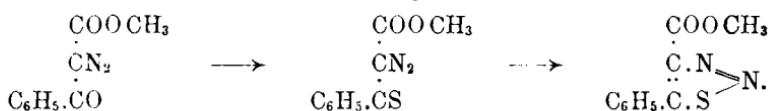
Doch ist nicht ausgeschlossen, daß derartige isomere Körper erhalten werden können (vergl. den Cinnamoyl-diazoessigester im experimentellen Teil).

Für die Formulierung III spricht auch die Spaltung mit Natrium-äthylat resp. -methylat, die äußerst leicht erfolgt, wie dies auch nach Dieckmanns Untersuchungen über die Spaltung von disubstituiertem Acetessigester zu erwarten war¹⁾. Gegen Säuren sind dagegen die Verbindungen in der Kälte recht beständig und werden nicht gespalten, wie auch die disubstituierten Acetessigester von Säuren viel weniger leicht als von Alkalien angegriffen werden und erst beim Kochen zersetzt werden.

Durch Spaltung mit Natriummethylat wurde aus dem Benzoyl-diazoessigester Benzoesäureester und Diazoessigester fast quantitativ erhalten, aus dem Cinnamoyl-diazoessigester Zimtester und Diazoessigester, aus dem Oxalylbisdiazoessigester neben Diazoessigester Oxalsäure, wohl weil der Oxalester zu leicht verseift wird. Ähnliche Spaltungen mit Alkalien hat übrigens schon Wolff beobachtet, so z. B. bei dem Benzoyl-diazoessigester²⁾, dem Acetyl-diazoessigester³⁾, hauptsächlich aber beim Diacetyl-diazomethan⁴⁾, das in Diazo-aceton verwandelt wird und bei der Spaltung des Acetyl-benzoyl-diazomethans, das in Diazo-acetophenon und Essigester übergeführt wird⁵⁾. In geringer Menge erfolgt wahrscheinlich die Spaltung dieses disubstituierten β -Diketons auch in anderer Richtung, da man Benzoesäure in geringer Menge erhält, wenn auch das empfindliche Diazoaceton bisher nicht nachgewiesen wurde:



Zur weiteren Identifizierung wurde der gewonnene Benzoyl-diazoessigester mit Schwefelwasserstoff in den Phenyl-thiodiazol-carbonester übergeführt⁶⁾, eine Reaktion, die folgendermaßen zu formulieren ist:



Aus dem Ester ließ sich die bekannte Phenyl-thiodiazol-carbonsäure und das Phenyl-thiodiazol gewinnen, so daß die Konstitution des Esters sicher feststeht. Diese Untersuchung war nötig, denn merkwürdigerweise erhält man den Phenyl-thiodiazol-carbonsäureester nicht

¹⁾ B. 33, 2670 [1900]; 41, 1260 [1908].

²⁾ B. 36, 3612 [1903].

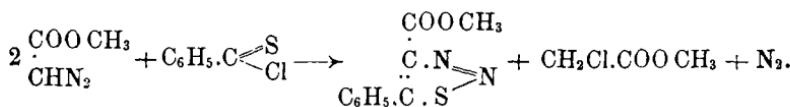
³⁾ A. 325, 141 [1902].

⁴⁾ A. 394, 23 [1912].

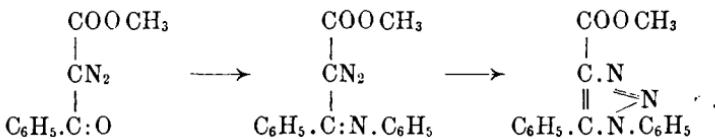
⁵⁾ A. 325, 141 [1902].

⁶⁾ Wolff, A. 333, 1 [1904].

aus Thiobenzoylchlorid und Diazoessigester, sondern ein isomeres Produkt, dessen Konstitution noch nicht sicher feststeht:



Mit Anilin endlich erhält man aus dem Benzoyl-diazoessigester den schon auf anderem Weg gewöhnlichen¹⁾ Diphenyl-triazol-carbonsäuremethylester:



Auch dieser Ester war nicht aus Diazoessigester und Benzoesäure-phenylimidchlorid zu synthetisieren, wie man hätte erwarten sollen, beide Körper reagieren in der Kälte nur langsam zusammen, in der Wärme bilden sich andere Produkte.

Experimenteller Teil.

Diazomalon-äthylestersäure-chlorid, $\text{N}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{COCl} \end{array}$.

10 g Diazoessigester in 15 ccm niedrig siedendem Petroläther wurden mit 11 ccm flüssigem Phosgen in einer Bombenröhre eingeschmolzen und über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen war das Reaktionsgemisch noch schwach gelb gefärbt, und beim Öffnen der Röhre war starker Druck vorhanden.

Das überschüssige Phosgen und der Petroläther wurden im Vakuum abgesaugt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 45—50° und 11 mm gingen 4 g Chlor-essigester über, der zur Identifizierung noch einmal unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde; er siedete bei 146—147°.

Der Rest, der das eigentliche Chlorid darstellt, mußte im Hochvakuum destilliert werden, denn ein Versuch zeigte, daß er sich in unreinem Zustand im gewöhnlichen Vakuum heftig zersetzte. Unter einem Druck von 0.02 mm ging das Chlorid als gelbes, dickes Öl bei 63.5—64.5° über. Ausbeute 6.2 g (79.4 %).

Nach nochmaliger Destillation wurde die Fraktion, die scharf bei 63.5° überging, zur Analyse gebracht.

¹⁾ Dimroth, B. 85, 4048 [1902].

0.2595 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.2716 g Sbst.: 39.0 ccm N (20°, 724 mm).

C₅H₅O₃N₂Cl. Ber. C 33.98, H 2.85, N 15.90.
Gef. » 33.69, » 2.67, » 15.94.

Zur Identifizierung wurde das Chlorid in das *p*-Toluidid und das von Neresheimer¹⁾ beschriebene Amid übergeführt.

Diazomalon-äthylestersäure-*p*-toluidid²⁾.

Das *p*-Toluidid, welches durch vorsichtiges Zusammenbringen ätherischer Lösungen vom Chlorid und *p*-Toluidin dargestellt wurde, stellt schwach gefärbte Nadeln dar, die in Äther, Benzol, Chloroform leicht, in Petroläther und kaltem wäßrigem Alkohol mäßig löslich sind. Beim Erhitzen im Glührohr verpufft es und hinterläßt den Geruch von Tolunitril und Isonitril.

Zur Analyse wurde es dreimal aus heißem, wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 95—96°.

0.1819 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1766 g Sbst.: 27.45 ccm N (16°, 723.5 mm).

C₁₂H₁₃O₃N₃. Ber. C 58.25, H 5.30, N 17.04.
Gef. » 58.28, » 5.47, » 17.30.

Diazomalon-äthylestersäure-amid.

Um das Amid zu erhalten, wurde 1 g Chlorid in wenig absolutem Äther zu einer mit Ammoniak gesättigten Äther-Lösung zugegeben. Nach der Aufarbeitung hinterblieb das Amid als schwach gelb gefärbte Nadeln, die aus heißem, wäßrigem Alkohol umkristallisiert bei 142° schmolzen (Neresheimer gibt den Schmp. 143° an).

0.1488 g Sbst.: 36 ccm N (20°, 724 mm).

C₅H₇O₃N₃. Ber. N 26.70. Gef. N 26.85.

Diazo-malonester.

Dieser Ester wurde schon von Neresheimer durch Diazotierung des Aminomalonesters und durch Oxydation des Mesoxalsäureesterhydrazons dargestellt. In viel einfacherer Weise und in besserer Ausbeute kann der Ester erhalten werden, wenn man das vorhin beschriebene Chlorid mit absolutem Alkohol zusammenbringt.

10 g Diazoessigester wurden, wie schon oben angeführt, mit 11 ccm flüssigem Phosgen in Reaktion gebracht, und, nachdem das über-

¹⁾ Dissert., München 1908; ferner Piloty und Neresheimer, B. 39, 516 [1906]; Dimroth, A. 373, 338 [1910].

²⁾ Identisch mit dem von Dimroth, A. 338, 154 beschriebenen Körper (Schmp. 98—99°); vergl. Dimroth, A. 373, 336.

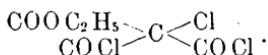
schüssige Phosgen und der Petroläther abgesaugt waren, mit 30 ccm absolutem Alkohol versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei erwärme sich das Reaktionsgemisch. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum abgesaugt und der Rest im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 10 mm ging wieder bis 50° der Chloressigester über, danach stieg die Temperatur rasch bis 106°, wo 6.7 g (82.2 % der Theorie) Diazomalonester destillierten¹⁾.

Mit konzentriertem Ammoniak wurde er in das Esteramid übergeführt und so mit dem aus dem Chlorid dargestellten durch Mischprobe identifiziert. Schmp. (Mischprobe) 142—143°.

Aus Chlorkohlensäureäthylester und Diazoessigester ist der Diazomalonester nicht herzustellen, beide Körper wirken auch unverdünnt bei 100° nicht aufeinander ein.

Diazo-essigester + Phosgen in der Wärme.

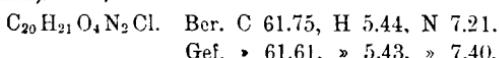
Chlor-methan-tricarbonsäure-monoäthylester-dichlorid,



Erhitzt man Diazoessigester mit überschüssigem Phosgen auf 100°, so entsteht primär das Diazomalonesterchlorid, welches aber mit weiterem Phosgen bei dieser Temperatur Chlormethantricarbonsäure-monoäthylesterdichlorid bildet. Letzteres wurde nicht rein isoliert, sondern gleich in das *p*-Toluidid verwandelt.

5 g Diazoessigester in 10 ccm Petroläther wurden mit 6 ccm flüssigem Phosgen in einer Bombenröhre 1 Tag lang auf 100° erhitzt. Nach dem Absaugen des überschüssigen Phosgens und Petroläthers wurde der Rest im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 12 mm ging bis 50° der Chloressigester über, dann stieg die Temperatur allmählich bis 85°, ohne daß ein scharf siedender Teil destillierte. Die farblose Fraktion 60—85° (2.3 g) enthält nur Säurechlorid und dieses wurde in das *p*-Toluidid übergeführt. Farblose Nadeln vom Schmp. 124—125° aus Alkohol.

0.1727 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 726.5 mm).



Diazo-malonester + Phosgen in der Wärme.

Während das Diazomalonestersäurechlorid, mit überschüssigem Phosgen auf 100° erhitzt, das Chlormethantricarbonsäuremonoäthyl-

¹⁾ Der so dargestellte Diazomalonester ist nicht rein, sondern chlorhaltig, wie eine spätere Untersuchung zeigte.

esterdichlorid bildet, reagiert der Diazomalonester mit Phosgen unter denselben Bedingungen äußerst träge. Das Reaktionsprodukt besteht hier fast nur aus unverändertem Diazomalonester mit sehr wenig Säurechlorid.

5 g Diazomalonester in 5 ccm Petroläther wurden mit 5 ccm flüssigem Phosgen drei Tage lang auf 100° erhitzt. Nach dem Absaugen des überschüssigen Phosgens und Petroläthers wurde der Rest im Vakuum destilliert.

Unter einem Druck von 9 mm destillierten 4.8 g bei 104—105° über. Das schwach gelb gefärbte Destillat reagierte ganz schwach mit Anilin, es waren also nur Spuren eines Säurechlorids vorhanden.

Der unveränderte Diazomalonester wurde durch Überführen in das Amid identifiziert.

Ebenso kann Diazomalonester mit Oxalylchlorid kurze Zeit gekocht werden, ohne daß Reaktion erfolgt.

Acetyl-diazoessigester.

Viel schwächer als Oxalylchlorid reagiert Acetylchlorid mit Diazoessigester. Arbeitet man in ätherischer Lösung, so tritt fast keine Reaktion ein. Erst wenn man Acetylchlorid und Diazoessigester ohne Lösungsmittel zusammenbringt und einige Zeit (2 Tage) stehen läßt, entsteht der Diazoacetessigester, welcher schon von Wolff¹⁾ auf anderem Wege dargestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde durch Destillieren im absoluten Vakuum aufgearbeitet¹⁾.

0.2366 g Sbst.: 0.3984 g CO₂, 0.1101 g H₂O. — 0.2480 g Sbst.: 41.1 ccm N (20°, 718.5 mm).

C₆H₈O₃N₂. Ber. C 46.11, H 5.16, N 17.98.

Gef. » 45.92, » 5.20, » 18.23.

Die Eigenschaften stimmten mit den Angaben von Wolff überein. Mit Phenylhydrazin²⁾ gab der Körper das von Knorr³⁾ beschriebene Phenylhydrazen des Phenylmethylketopyrazolons. Zur Hauptsache entstand aber der von Wolff erhaltene 1-Anilido-5-methyltriazol-4-carbonsäureester (Schmp. 161—162°). Letzterer ließ sich auch zu der 1-Anilido-5-methyltriazol-4-carbonsäure verseifen (Schmp. im wasserfreien Zustand 160—161°).

Propionyl-diazoessigsäure-äthylester.

12.2 g Propionylchlorid⁴⁾ wurden zu 30 g Diazoessigsäureäthylester unter Kühlung zugegeben, in der Kälte erfolgt die Umsetzung

¹⁾ Der Siedepunkt nach Wolff ist bei 12 mm 102—104° (A. 325, 136).

²⁾ A. 325, 157 [1902]. ³⁾ A. 238, 183 [1887].

⁴⁾ Propionylbromid reagiert glatt in der Kälte.

sehr langsam; die Reaktion wurde deshalb noch durch eintägiges Erhitzen auf ca. 60° zu Ende geführt. Vor der Destillation im absoluten Vakuum wurde der Chloressigester durch Absaugen entfernt; hierauf destillierte bei einem Druck von 0.14—0.15 mm zwischen 58° und 59° ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl¹⁾, das aus Propionyl-diazoessigester bestand.

0.1419 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 734 mm).

$C_7H_{10}O_3N_2$. Ber. N 16.5. Gef. N 16.18.

Benzoyl-diazoessigsäure-methylester, $C_6H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5$.

Benzoylchlorid setzt sich mit Diazoessigsäureäthylester nur langsam um und die Reaktion muß durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Nach Absaugen des Chloressigesters im absoluten Vakuum blieb ein Öl, das nicht erstarre²⁾ und sich beim Versuch, es im absoluten Vakuum zu destillieren, zersetzte.

Zum krystallisierten Benzoyldiazoessigsäuremethylester gelangt man dagegen leicht bei Anwendung von Benzoylbromid.

Zu 27 g frisch destilliertem Bromid wurden 30 g Diazoester langsam unter Kühlung und unter Ausschluß von Feuchtigkeit zugegeben; nach 24-stündigem Stehen unter Wasserkühlung und eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich der Benzoyldiazoessigester von selbst aus oder es kann dies durch Impfen leicht bewirkt werden. Der Krystallbrei wurde dann mit Petroläther und etwas Äther versetzt und abfiltriert; so resultierten 20 g, d. h. ca. 80 %, Ausbeute.

Aus den Mutterlaugen konnte nach Absaugen des Bromessigesters im absoluten Vakuum ein dickes, gelbes Öl isoliert werden, aus dem sich beim Abkühlen noch Diazoproduct abschied. Der nunmehr verbleibende Rückstand, eine geringe Menge eines dicken, gelben Öles, war frei von Halogen; ein isomerer Diazokörper konnte nicht erhalten werden.

Der Benzoyldiazoessigsäuremethylester besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisierungsvermögen und kann aus wenig heißem Methylalkohol und wenig Äther in hellgelben Tafeln rein erhalten werden. Schmp. 83—84°.

0.1626 g Sbst.: 0.3512 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1992 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. C 58.8, H 3.9, N 13.7.

Gef. » 58.91, » 4.15, » 13.69.

¹⁾ Bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum zersetzte sich das Produkt bei einem Versuch unter Verpuffen.

²⁾ Der Benzoyldiazoessigsäureäthylester ist von Wolff, vgl. B. 36, 3612 [1903], als nicht krystallisierende gelbe Masse erhalten worden.

Beim Erhitzen verpufft der Benzoyldiazoessigester unter Stickstoffentwicklung; er ist gegen konzentrierte Salzsäure in der Kälte vollständig beständig. Mit Bromlösung reagiert er unter Stickstoffentwicklung, und es bildet sich ein stickstoffreier und bromhaltiger Körper vom Schmp. 51—52°, der nicht weiter untersucht wurde. Aus heißem Oxalylchlorid und Thiophosgen kann der Benzoyldiazoessigester umkristallisiert werden. Ob Oxalylchlorid beim längeren Erhitzen einwirkt, wurde nicht untersucht.

Spaltung des Benzoyl-diazoessigesters.

So beständig dieses Diazoessigesterderivat gegen Säuren ist, so unbeständig ist es gegen Alkalien.

4 g fein pulverisierter Diazoessigester wurden in eine gut gekühlte Lösung von 0.46 g Natrium in wenig Methylalkohol portionsweise eingetragen. Unter minimaler Gasentwicklung und Erwärmung findet momentan Lösung statt. Die gelbbräun gefärbte Lösung wurde sofort auf Eis gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernen des Äthers das Öl bei 10 mm destilliert, wobei zwischen 39° und 43° 1.4 g diazoessigsaurer Methylester isoliert werden konnte, der mit 1.85 g Benzoylbromid zur Charakterisierung in Benzoyldiazoessigester vom Schmp. 83° übergeführt wurde. Eine weitere Fraktion von 1.9 g, die zwischen 78—82° bei 15 mm überging, erwies sich als Benzoësäuremethylester.

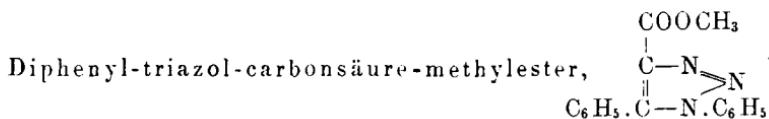
Beim Behandeln mit 1 Mol. Barytwasser oder 1 Mol. konzentrierter Kalilauge verlief die Spaltung in derselben Richtung; es wurde Benzoësäure neben Diazoessigester erhalten — eine »Ketonspaltung«, die zu Diazoacetophenon führen sollte, konnte nicht wahrgenommen werden.

Darstellung des Benzoyl-diazoessigsäure-methylesters nach Wolff¹⁾.

Die Wolffschen Angaben zur Gewinnung des Benzoyldiazoessigsäureäthylesters wurden zur Herstellung des Methylesters etwas abgeändert. Es empfiehlt sich, den Isonitroso-benzoyl-essigsäuremethylester (Schmp. 128°) statt in schwefelsaurer Lösung, in Eisessiglösung mit einem Gemisch von Zinkstaub und Zinkfeile zu reduzieren. Der Eisessig muß dann im Vakuum abgesaugt werden, da man beim Diazotieren in essigsaurer Lösung das Diazoproduct nicht erhält. Der Rückstand wird in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und in der Kälte mit Natriumnitrit diazotiert; die durch Ausäthern erhaltenen

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Caminada.

Krystalle waren nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Aussehen identisch mit dem Benzoyl-diazoessigsäure-methylester. Schmp. 83—84°.

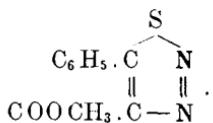


Nach den Wolffschen Angaben wurde Benzoyldiazoessigester mit Anilin in Eisessig bei 90° in obigen Körper übergeführt. Das gewöhnene Produkt zeigte den Schmp. 134°, während der von Dimroth¹⁾ aus Phenylazid und Benzoylessigester dargestellte Körper bei 135—136° schmilzt.

Bringt man Diazoessigsäuremethylester und Benzoesäurephenyl-imidchlorid in der Kälte zusammen, so tritt auch nach mehrtagigem Stehen keine Reaktion ein. Es wurde dann schließlich bis 80° erhitzt, aber auch da war nach mehreren Tagen der Diazoessigester noch nicht vollständig in Reaktion getreten. Beim Absaugen im absoluten Vakuum konnte neben Chloressigester immer noch unveränderter Diazoessigester nachgewiesen werden. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt ließen sich mit Methylalkohol geringe Mengen eines bei 170° schmelzenden Körpers isolieren, der nicht untersucht wurde.

Benzoesäurephenyl-imidbromid hätte reaktionsfähiger sein sollen, doch lässt sich der Körper nicht aus Benzalid und Phosphorpentachlorid herstellen.

5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-4-carbonsäure-methylester,



5 g Benzoyldiazoessigester wurden in 15 ccm 50-prozentigem Methylalkohol suspendiert und mit 6 ccm 4-proz. Ammoniumhydrosulfid-Lösung versetzt. Unter Eiskühlung wurde nicht, wie Wolff angibt, nur 24 Stunden Schwefelwasserstoff unter Druck eingeleitet, sondern während 4 Tagen, da man vor Ablauf dieser Zeit nur ein schwer zu trennendes Gemenge der Schwefel- und der unveränderten Verbindung erhält.

Die entstandenen seidenglänzenden, farblosen Nadeln wurden abfiltriert und zweimal aus absolutem Äther umkristallisiert. Schmp. 60°.

¹⁾ B. 35, 4048 [1902].

0.1443 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 707 mm). — 0.2536 g Sbst.: 0.2640 g BaSO₄. — 0.1375 g Sbst. 'erniedrigten in 12.70 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.261°.

C₁₀H₈O₂N₂S. Ber. C 54.51, H 3.6, N 12.73, S 14.56, M 220.
Gef. » 54.47, » 3.76, » 12.99, » 14.30, » 207.

Dieses Thiodiazolderivat löst sich leicht in Äther und Methylalkohol, verliert den Diazostickstoff erst bei höherer Temperatur und färbt sich am Licht aufbewahrt braun. Es ist beständig gegen HCl und Br und heißes Oxalylchlorid. Durch Verseifen wurde es in die schon beschriebene¹⁾ Thiodiazolcarbonsäure (Schmp. 151°) übergeführt, die durch Erhitzen in das Phenyl-thiodiazol¹⁾ verwandelt wurde.

Zimtsäurebromid + Diazoessigsäure-methylester.

Weil das Zimtsäurechlorid mit Diazoessigester außerordentlich träge reagiert, wurden Versuche mit dem bis dahin nicht bekannten Zimtsäurebromid unternommen.

Zimtsäurebromid. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgende Darstellungsmethode als am zweckmäßigsten:

137 g Zimtsäure wurden in einem Bromierungskolben von 1 l mit 400 ccm Petroläther versetzt und in das auf dem Wasserbade ochende Gemenge portionsweise 400 g pulverisiertes Phosphorpentabromid eingetragen: Nach 6-stündigem Kochen filtriert man möglichst sch von wenig Verunreinigungen durch ein trocknes Faltenfilter ab; der troläther wurde im Vakuum abgesaugt und der ölige Rückstand unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß im absoluten Vakuum destilliert.

Bei 0.2 mm Vakuum destillierte bis 100° Phosphoroxy- und Phosphor-bromid; die Anwesenheit des letzteren zeigte, daß Nebenreaktionen infolge 'omabspaltung eingetreten waren, was die relativ kleine Ausbeute erklären kann. Zwischen 119—121° ging als goldgelbe Flüssigkeit reines Zimtsäurebromid über, das in der Vorlage zu langen, gelben Nadeln erstarrte.

Anfänglich destillierte nur eine relativ kleine Menge, während sich der Rückstand zu zersetzen anfing; die Destillation wurde dann abgebrochen, der Rückstand in absolutem Äther aufgenommen, mit Petroläther die Schmieren ausgefällt und nach Abfiltrieren und Absaugen des Äthers nochmals im absoluten Vakuum destilliert. Gesamtansbeute: 105 g reines Bromid, d. h. ca. 54 % der Theorie.

Das Zimtsäurebromid schmilzt bei 43°, ist, frisch destilliert, eine goldgelbe Krystallmasse, die sich bei längerem Aufbewahren selbst unter Lichtabschluß rot färbt; es ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit.

¹⁾ A. 333, 12.

Zur Identifizierung wurde dasselbe in das Zimtsäureanilid¹⁾ vom Schmp. 151° übergeführt und sonst nicht weiter untersucht.

Cinnamoyl-diazoessigsäure-methylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}_2\cdot\text{COOCH}_3$.

Im Gegensatz zum Chlorid gelangt man unter Anwendung von Zimtsäurebromid und Diazoessigsäure-methylester in glatter Weise zum krystallisierten Cinnamoyldiazoessigester.

11.2 g (1/10 Mol.) Zimtsäurebromid wurden mit 10.5 g (ber. 1/10 Mol. 10 g) Diazoessigsäuremethylester unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter anfänglicher Kühlung zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsprodukt 12 Stunden in kaltem Wasser und hierauf 2 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte (unter häufigem Umschütteln), war nach dieser Zeit der Cinnamoyldiazoessigester zum größten Teil in hellgelben Tafeln ausgefallen, die nach dem Abfiltrieren zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert wurden und den Schmp. 115° besaßen.

0.1801 g Sbst.: 0.4113 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.1366 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 710 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 62.56, H 4.38, N 12.17.
 Gef. » 62.33, » 4.70, » 12.23.

Der Cinnamoyldiazoessigester löst sich zum Unterschied von Benzoyldiazoessigester nicht ganz leicht in Äther, Methylalkohol und Benzol, und ist gegen Brom beständig; gegen Salzsäure und Oxalylchlorid verhält er sich aber wie Benzoyldiazoessigester, ebenso gegen Alkalien; von konzentriertem methylalkoholischem Natrium wird er nicht momentan, sondern erst nach ca. 2 Stunden verseift; dabei entsteht reichlich zimtsaures Methyl und weniger Diazoessigester. Nebenbei wurden Spuren eines schmierigen roten Öls beobachtet, wohl Zersetzungspprodukte des Diazoessigesters.

Isomerer Cinnamoyl-diazoessigester²⁾.

Beim Abkühlen der gelbfärbten Mutterlaugen des Cinnamoyldiazoessigsäuremethylesters, die noch Bromessigester enthielten, schieden sich weiße Flocken ab (ca. 1 g); diese wurden abfiltriert und aus viel Methylalkohol umkristallisiert; es resultierten stickstoffhaltige und

¹⁾ Das Anil des Zimtaldehyds (fälschlicherweise auch Zimtaulid genannt) schmilzt bei 109°, was die falsche Angabe in Richters Lexikon veranlaßte.

²⁾ Hier könnte eine Isomerie im Sianc der im theoretischen Teil angegebenen Formeln vorliegen — allerdings event. auch eine Stereoisomerie. — Ein Spaltungsversuch könnte Aufschluß geben; leider reichte die Menge nicht aus.

halogenfreie, farblose Krystalle vom Schmp. 146—147° in einer Menge von ca. 0.6 g.

0.1268 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 0.3171 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 721 mm).

C₁₂H₁₀O₃N₂. Ber. C 62.56, H 4.38, N 12.17.
Gef. » 62.65, 62.40, » 4.77, 4.67, » 12.08.

Der isomere Cinnamoyl-diazoessigester löst sich ebenfalls in heißem Methylalkohol und Äther; beim Erhitzen im Reagensrohr spaltet er den Stickstoff nicht so leicht ab wie die Verbindung vom Schmp. 115°. Infolge der geringen Mengen konnten keine weiteren Versuche damit angestellt werden.

Bei einer zweiten Darstellung des gewöhnlichen Cinnamoyl-diazoessigesters gelang es nicht, aus den Mutterlaugen das isomere Produkt zu isolieren.

Crotonsäurechlorid.

Besser als nach den früheren Angaben¹⁾, wo noch Phosphortrichlorid verwendet wird, gewinnt man das Chlorid mit Thionylchlorid.

10 g Crotonsäure wurde in 100 ccm tiefstiedendem Petroläther unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 18.5 g Thionylchlorid versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; eine zweimalige Destillation im Ladenburg-Kolben lieferte 10 g (80% der theoretischen Ausbeute) zwischen 124—126° übergehendes Säurechlorid.

Crotonsäurechlorid + Diazoessigsäure-methylester.

Crotonsäurechlorid wirkt sehr langsam auf Diazoessigester ein, und erst nach 4-tägigem Stehen ist aller Diazoessigester in Reaktion getreten, da erst dann durch Absaugen im absoluten Vakuum nur noch Chlor-essigester zu erhalten war.

9.7 g Crotonsäurechlorid wurden mit 19.2 g (berechnet 18.6 g) Diazoessigsäure-methylester ohne Verdünnungsmittel zur Reaktion gebracht; diese verläuft anfänglich ganz analog den Reaktionen zwischen Diazoessigester und Benzoyl- oder Zimtsäurebromid. Doch zeigt sich nachher 4 Tage lang eine stetig schwächer werdende Gasentwicklung, die selbst nach 8-tägigem Stehen sich namentlich beim Schütteln des dicken, gelben Öles noch bemerkbar macht. Nach 8 Tagen wurde der Chloressigester im absoluten Vakuum entfernt und das dickflüssige Öl mit absolutem Äther versetzt, worauf sich eine weiße Schmiere abschied, die trotz nochmaligem Fällen mit Äther und Lösen in absolutem Methylalkohol nicht zur Krystallisation oder zu einem einheitlichen Körper gebracht werden konnte. Es ist offenbar ein polymeres Produkt entstanden. Der ätherische Auszug hinterließ ebenfalls nach dem Abdunsten des Athers ein gelbes, dickflüssiges Öl, das weder zu krystallisieren noch im ab-

¹⁾ Henry, C. 1898, II, 663.

soluten Vakuum zu destillieren war, da nach einer ziemlich stürmischen Zersetzung vollständige Verharzung eintrat.

Da die entsprechenden Thiodiazolderivate beständiger sind, wurde bei einem zweiten Versuch versucht, mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak ein solches zu erhalten, aber ohne Erfolg.

Diazo-ketobernsteinsäure-äthylester¹⁾.



Oxaläthylestersäurechlorid reagiert mit Diazoessigester etwas schwächer als Oxalylchlorid, doch muß man auch hier unter Verdünnung arbeiten, sonst wird die Reaktion zu heftig.

10 g Diazoessigester in 50 ccm absolutem Äther läßt man zu einer eiskalten Lösung von 12 g Oxaläthylestersäurechlorid in 50 ccm absolutem Äther langsam zufließen. Es macht sich eine lebhafte Stickstoffentwicklung bemerkbar, und die gelbe Farbe wird blasser, jedoch verschwindet sie nicht ganz. Nach 12-stündigem Stehen saugt man den Äther im Vakuum ab und destilliert den Rest im Vakuum.

Unter einem Druck von 11 mm destillierte bei 50° der Chlor-essigester. Der Rest wird im Hochvakuum destilliert, wobei zu beachten ist, daß die Badtemperatur nicht 130° übersteige, da sich bei höherer Temperatur der Ester explosionsartig zersetzt. Aus demselben Grunde ist es ratsamer, nur Mengen von 3—5 g zu destillieren.

Unter einem Druck von 0.05 mm ging der Diazoketobernsteinsäureester bei 96—100° über (Ausbeute 6.4 g = 68.23 %).

Er stellt ein dickliches, hellgelbes Öl dar, das beim Erhitzen im Glührohr verpufft.

Nach zweimaliger Destillation wurde er zur Analyse gebracht.

0.1936 g Sbst.: 0.3169 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 726.5 mm).



Gef. » 44.64, » 4.81, » 13.18.

Diazo-ketobernstein-äthylestersäure-chlorid,
COCl.CO.CN₂.COOC₂H₅.

Oxalylchlorid wirkt auf Diazo-essigsäure-äthylester sehr energisch ein, so daß man in Verdünnung und unter Kühlung arbeiten muß.

Zu einer eiskalten Lösung von 11.5 g Oxalylchlorid in 50 ccm absolutem Äther wurden 10 g Diazoessigester in 25 ccm absolutem Äther langsam zufließen gelassen. Dabei entwickelte sich regelmäßig

¹⁾ Wolff (A. 333, 10) hat den Körper aus Oxalessigester erhalten, aber nicht analysiert und weiter untersucht.

Stickstoff und die Lösung wurde heller, aber blieb doch noch schwach gelb gefärbt. Nachdem sie eine Nacht gestanden hatte, wurde der Äther und das überschüssige Oxalylchlorid im Vakuum abgesaugt und vom Rest nur der Chloressigester im Vakuum wegdestilliert. Bei 12 mm Druck destillierten bis 50° 5 g Chloressigester. Der Rückstand wurde im Hochvakuum weiter destilliert. Unter einem Druck von 0.01 mm destillierten 5.8 g (64.7 %) des ölichen Chlorids bei 84—85°. Letztere Fraktion wurde nochmals im Hochvakuum destilliert und zur Analyse gebracht.

0.2579 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.2850 g Sbst.: 35.37 ccm N (20°, 728.5 mm).

C₆H₅O₄N₂Cl. Ber. C 35.20, H 2.46, N 13.70.
Gef. » 35.00, » 2.38, » 13.86.

Der Körper ist ein hellgelbes Öl, dessen Farbe heller ist, als die des Diazoessigesters. Beim höheren Erhitzen verpufft der Körper.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Chlorid in das *p*-Toluidid übergeführt. Es krystallisiert aus heißem, wäßrigem Alkohol in schwach gelb gefärbten, langen, dünnen, filzigen Nadeln, die bei 163—164° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen im Glührohr verpufft es und hinterläßt den Geruch von Tolunitril und Isonitril.

Zur Analyse wurde es aus heißem, wäßrigem Alkohol umkristallisiert.

0.1897 g Sbst.: 0.3959 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 725 mm).

C₁₃H₁₃O₄N₃. Ber. C 56.68, H 4.76, N 15.30.
Gef. » 56.92, » 4.85, » 15.46.

Oxalyl-bis-diazoessigsäure-methylester¹⁾.

COOCH₃.CN₂.CO.CO.CN₂.COOCH₃.

6.6 g Oxalylchlorid in 50 ccm Äther und 21 g Diazoessigsäure-methylester in 50 ccm Äther wurden unter guter Kühlung zur Reaktion gebracht und die ätherische Lösung mehrere Tage lang stehen gelassen, wobei sich wenige Krystalle ausschieden, die abfiltriert wurden. Nach Entfernen von Äther und Chloressigester hinterblieb ein dunkelgelbes Harz, das durch Zusatz von Äther und Methylalkohol zur Krystallisation gebracht werden konnte; die hellgelb gefärbten, gut ausgebildeten Krystalle (identisch mit den bereits abfiltrierten) erwiesen sich als Oxalylbisdiazoessigester und besaßen nach

¹⁾ Diketo-bis-diazo adipinsäure-methylester. Der Äthylester konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

viermaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 96—97°; schwach gelb gefärbte Tafeln. Ausbeute 3.2 g, d. h. 25 % der Theorie.

0.2504 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 26.7 ccm N (19°, 702 mm).

C₈H₆O₆N₄. Ber. C 37.8, H 2.4, N 22.2.

Gef. » 37.91, » 2.65, » 22.23.

Die Mutterlaugen bestanden aus einem dicken, gelben Öl (N-haltig), das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Bis-diazoproduct ist in der Kälte völlig haltbar; beim Erhitzen verpufft es; gegen konzentrierte Salzsäure ist es in der Kälte beständig, ebenso verhält es sich gegen Jod, Brom und Oxalylchlorid. Beim Verseifen mit konzentrierter oder verdünnter heißer Salzsäure wird es unter Stickstoffentwicklung rasch verändert; doch es gelang, das erwartete Dichlor-diacetyl¹) nur durch seinen charakteristischen Geruch zu identifizieren; daneben resultierten zwei Verbindungen vom ungefähren Schmp. 60° und 204°, die nicht näher untersucht wurden.

Gegen Natriummethylat ist der Ester empfindlich; führt man die Spaltung wie die des Benzoyl-diazoessigesters aus, so erhält man neben Oxalsäure Diazoessigsäure-methylester.

207. Georg Kalischer und Fritz Mayer: Über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 1-Amino-anthrachinon.

[Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Firma Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Mainkur und dem Chemischen Laboratorium der Universität (Inst. d. Phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. Juli 1916.)

Im D. R.-P. 280711, Kl. 22 b. von 12. 9. 1913 der Firma Leopold Cassella & Co. ist ein Farbstoff beschrieben, welcher durch Erhitzen von *o*-Chlor-benzaldehyd mit 1-Amino-anthrachinon unter Zusatz von säurebindenden Mitteln und etwas Kupfer entsteht. Seine Darstellung lässt die Konstitution ohne weiteres nicht erkennen. Da aus diesem Grunde dem einen von uns (Mayer) die Frage nach der Konstitution der Klärung wert schien, seitens des Erfinders (Kalischer) bereits Versuche in gleicher Richtung im Gange waren, so war eine Vereinigung zu gemeinsamer Arbeit angebracht. Schon heute vor endgültiger Lösung der Aufgabe haben wir die Veröffentlichung der bisher erhalten-

¹) Keller und Maas, C. 1898, I, 24. Schmp. 124°.