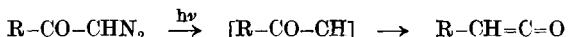


40. Leopold Horner und Ernst Spietschka: Die präparative Bedeutung der Zersetzung von Diazo-carbonylverbindungen im UV-Licht*

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]
(Eingegangen am 19. Dezember 1951)

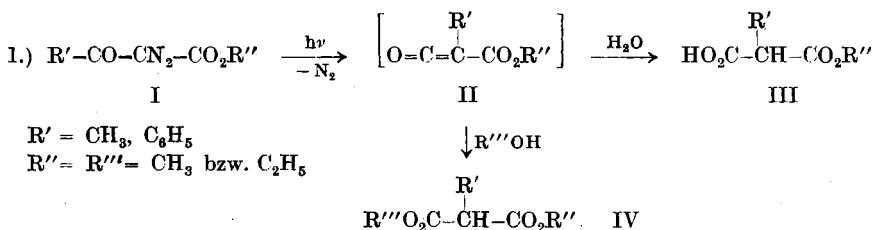
Substituierte Diazo-ketone spalten unter der Einwirkung von UV-Licht Stickstoff ab und lagern sich in Ketene um. Diese können — wenn beständig — in Substanz isoliert, immer aber durch geeignete Reaktionspartner als funktionelles Derivat abgefangen werden. Die Ausbeuten sind vorzüglich.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben wir die Ergebnisse unserer Untersuchung über die Zersetzung von Diazoketonen und Chinondiaziden im UV dargelegt¹⁾. Danach wird primär Stickstoff abgespalten. Das substituierte „Methylen“ stabilisiert sich zum Keten, welches je nach Individualität und den Milieubedingungen stabil ist oder mit sich selbst oder anderen Lösungsgenossen weiterreagiert:



Wir haben in einer Fußnote bereits darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten dieser abgewandelten „Arndt-Eistert-Reaktion“ vorzüglich sind. Diese Feststellung soll im folgenden an Hand einer Reihe weiterer Beispiele erhärtet werden. Es soll darüber hinaus noch gezeigt werden, daß man nach diesem Verfahren sehr leicht zu Ketenen gelangen kann. Diese lassen sich entweder in Substanz isolieren oder aber — wie später berichtet werden soll — als 4-Ring-Addukte abfangen.

Folgende Diazo-carbonylverbindungen wurden nach unserem Verfahren zerstzt und umgelagert:



Die Belichtung von Benzoyl-diazo-essigsäuremethylester (I; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{CH}_3$) in absolutem Äther führt zum Phenyl-ketencarbonsäuremethylester, der sich isolieren läßt²⁾. Mit Anilin erhält man hieraus in lebhafter Reaktion das Halbanilid des Phenyl-malonsäuremethylesters.

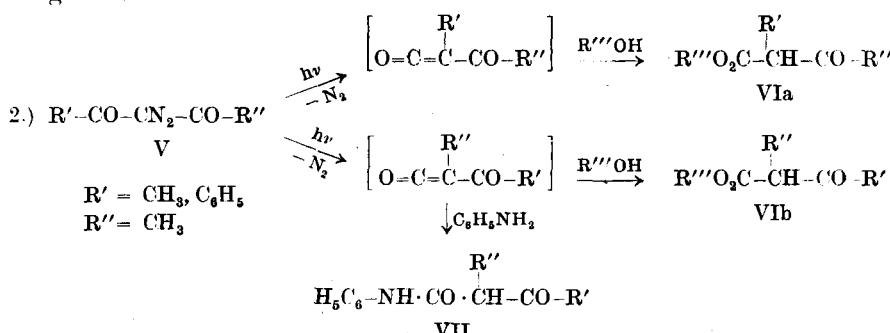
Wenn $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}''=\text{CH}_3$ ist (Diazo-benzoyl-aceton, V), so kann, je nachdem ob R' oder R'' wandert, VI a oder VI b entstehen. Wie der Versuch

*) Walther Borsche zum Gedächtnis.

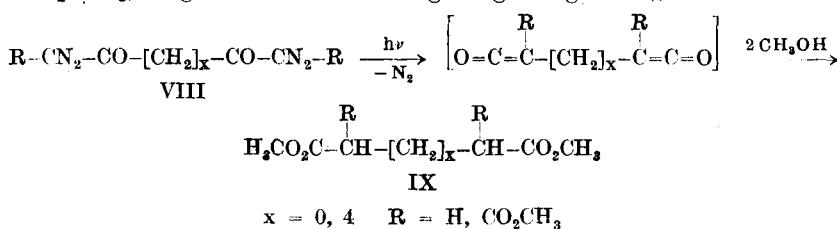
¹⁾ A. 573, 17 [1951].

²⁾ Vergl. hierzu: H. Staudinger u. H. Hirzel B. 49, 2526 [1917].

zeigt, wandert die Methylgruppe. Es entsteht also VIb bzw. VII. Durch Säurespaltung bekommt man nämlich Benzoësäure und nicht Phenyl-essigsäure.



3.) Auch Bis-diazoketone bzw. deren Substitutionsprodukte erleiden ohne gegenseitige Störung 2malige Zersetzung und Umlagerung. So wird Oxalyl-bis-diazo-essigsäuredimethylester (VIII; $x = 0$, $R = CO_2 \cdot CH_3$), dessen Zersetzung auf thermischem Wege zu keinen definierten Produkten führt, bei Belichtung in Methanol in Äthantetracarbonsäure-tetramethylester (IX; $x = 0$, $R = CO_2 \cdot CH_3$) umgewandelt. Die Umlagerung erfolgt hier „über Kreuz“



Adipinyi-bis-diazomethan (VIII; $x = 4$, $R = H$) wird in Gegenwart von Wasser in Korksäure, bei Anwesenheit von Äthanol und Butandiol-(1.4) in die entsprechenden Ester umgewandelt. Mit Butandiol entsteht ein Polyester mit einem mittleren Mol.-Gewicht von rund 1300³). Hexamethylendiamin führt zur Bildung eines Polyamids mit dem mittleren Mol.-Gewicht 2700³). Die Zersetzung in absolutem Äther liefert ein Polyketen von unbekannter Molekulargröße. Das Verknüpfungsprinzip ist ebenfalls noch unbekannt.

Um die Leistungsfähigkeit unseres Verfahrens zu prüfen, haben wir mit Absicht auch solche Diazo-carbonylverbindungen zersetzt, welche bereits von H. Staudinger⁴⁾ und L. Wolff⁵⁾ thermisch umgelagert worden sind. Ein Vergleich der Ausbeuten zeigt, daß die Lichtzersetzung der thermischen Zersetzung überlegen ist.

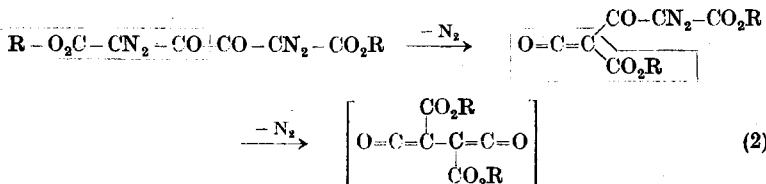
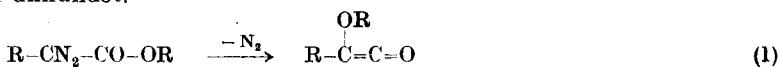
In theoretischer Hinsicht ist interessant, daß photochemisch⁶⁾ — wie z. B. beim Diazo-benzoylaceton — derjenige Substituent mit dem geringsten Reso-

³⁾ Bei Annahme einer Carboxygruppe pro Moleköl. ⁴⁾ B. 49, 1978, 2522 [1916].

⁵⁾ A. 325, 129 [1902], 394, 36 [1912].

⁶⁾ Vergl. dagegen das thermische Verhalten von Diazobenzoylaceton in Wasser: L. Wolff⁶⁾.

nanzvermögen (die CH_3 -Gruppe) „wandert“. Mit dieser Feststellung steht gut in Einklang, daß sich umgekehrt nie die Alkoxy-Gruppe aus dem Resonanzverband der Estergruppe ablöst (vergl. 1)). Vielmehr wandern resonanzstabilisierte Gruppen „en bloc“, wie besonders der Oxaryl-bis-diazoessigsäure-dimethylester zeigt (2). Die resonanzstabilisierten Gruppen, welche wandern, sind umrandet.



Wir sind dabei, den Einfluß von Substituenten auf die „Haftfestigkeit“ zu prüfen, und bitten, uns dieses Thema noch einige Zeit zu überlassen.

Dem Fonds zur Förderung der Chemie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Die Lichtzersetzungen wurden in der bereits beschriebenen Apparatur unter Stickstoff ausgeführt¹⁾.

3 g Acetyl-diazo-essigsäureäthylester⁵⁾ (I; $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$) wurden in 80 ccm Äthanol gelöst und belichtet. Nach der Entfernung des Alkohols ließen sich durch Destillation i. Vak. 2.6 g Methyl-malonsäure-diäthylester (IV; $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{C}_2\text{H}_5$) isolieren; $\text{Sdp.}_{10} 75^\circ$.

3 g Acetyl-diazo-essigsäureäthylester wurden in 70 ccm Dioxan gelöst und 10 ccm Wasser zugesetzt. Nach der Belichtung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Bei $135^\circ/14$ Torr gingen 1.8 g Methyl-malonester-säure (III) über.

0.129 g Estersäure verbr. bei der Titration gegen Phenolphthalein 8.9 ccm $n/10$ NaOH (ber. 8.84 ccm).

2 g Benzoyl-diazo-essigsäuremethylester⁷⁾ (I; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{CH}_3$) wurden in 80 ccm absol. Methanol belichtet. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert; $\text{Sdp.}_{10} 150-155^\circ$. Man erhält 1.8 g Phenyl-malonsäure-dimethylester (IV; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$) vom Schmp. 48° .

Die Lichtzersetzung von 2 g Benzoyl-diazo-essigsäuremethylester in 80 ccm absol. Äther führt nach Destillation i. Vak. ($\text{Sdp.}_{12} 135-140^\circ$) zu 1.5 g des schwach gelb gefärbten Phenyl-keten-carbonsäure-methylesters (II; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{CH}_3$). Dieser setzt sich mit Anilin in heftiger Reaktion zum Phenyl-malonsäure-methylester-anilid um; Schmp. 108° (Lit. 109°).

4 g Diazo-acetyl-aceton (V; $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$)⁵⁾ (roh) werden in 80 ccm absol. Äthanol mit UV-Licht bestrahlt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Beim $\text{Sdp.}_{14} 80^\circ$ gehen 2.5 g α -Methyl-acetessigester über.

Zersetzt man 4 g rohes Diazo-acetyl-aceton in 80 ccm absol. Äther i. Ggw. von 2 g Anilin, so bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers ein stark nach Isonitril riechendes Produkt zurück.

⁷⁾ H. Staudinger, J. Becker u. H. Hirzel, B. 49, 1978 [1916].

des Produkt zurück. Dieses gibt an kochendes Wasser α -Methyl-acetessigsäure-anilid (VII; $R' = R'' = \text{CH}_3$) ab, das sich beim Abkühlen in farblosen, noch etwas durch Öl verunreinigten Kristallen abscheidet. Umlösen aus Benzol führt zu 1.5 g α -Methyl-acetessigsäure-anilid, welches bei 138–140° schmilzt.

2 g Diazo-benzoyl-aceton (V; $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $R'' = \text{CH}_3$)⁵⁾ wurden in 80 ccm absol. Äthanol in der üblichen Weise im Licht zersetzt und aufgearbeitet. Durch Vak.-Destillation erhält man 1.8 g α -Methyl-benzoyl-essigester (VIb; $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $R'' = \text{CH}_3$) vom Sdp.₁₀ 144°.

Die „Säurespaltung“ führt zu Benzoësäure: 0.9 g Ester werden mit 0.5 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es fallen farblose Kristalle aus, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und hierauf in Wasser gelöst werden. Mit Mineralsäure erhält man 0.3 g Benzoësäure vom Schmp. 121°.

Führt man die Photozersetzung von 2 g Diazo-benzoyl-aceton in 80 ccm Benzol und 1 g Anilin aus, so erhält man nach dem Abziehen des Benzols einen ölichen Rückstand, der beim Anreiben durchkristallisiert. Es handelt sich um α -Methyl-benzoyl-essigsäure-anilid (VII; $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $R'' = \text{CH}_3$), welches aus Benzol umkristallisiert bei 137° schmilzt; Ausb. 1.2 g. Das isomere α -Phenyl-acetessigsäure-anilid konnte nicht isoliert werden.

Bis-[diazo-carbonyl]-Verbindungen: In 80 ccm absol. Methanol werden 1.5 g Oxalyl-bis-diazo-essigsäure-dimethylester (VIII; $x = 0$, $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$)⁷⁾ mit UV-Licht bestrahlt. Nach der Entfernung des Methanols bleibt ein kristalliner Rückstand zurück, der mehrmals aus Methanol und Äther umkristallisiert wurde. Man erhält 0.8 g Äthantetracarbonsäure-tetramethylester vom Schmp. 135°. Mit einem auf anderem Wege dargestellten Vergleichsprodukt tritt keine Schmp.-Erniedrigung ein.

2 g Adipinyl-bis-diazomethan⁸⁾ (VIII; $x = 4$, $R = \text{H}$) werden in 160 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser gelöst und wie üblich belichtet. Als Abdampfrückstand bleibt ein kristallines, gelb gefärbtes Produkt, das sich in Soda-Lösung praktisch vollständig löst. Zusatz von verd. Salzsäure führt zu einer Substanz, die, mehrmals aus Wasser umkristallisiert, schließlich bei 140° schmilzt; Ausb. 1.5 g (Korksäure: Schmp. 140°).

Belichtung von 2 g Adipinyl-bis-diazomethan in 180 ccm absol. Äthanol führt nach üblicher Aufarbeitung zu 1.8 g Korksäure-diäthylester (IX; $x = 4$, $R = \text{H}$, C_2H_5 statt CH_3); Sdp.₁₀ 140–145° (Lit.: Sdp.₈ 136–137°).

2 g des Bis-diazo-ketons der Adipinsäure werden in 80 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst und i. Ggw. von 0.9 g Butandiol-(1.4) belichtet. Nach dem Abdestillieren des Dioxans bleibt ein zähes, gelbes Harz zurück, welches zur Entfernung von u.U. gebildeter Korksäure zweimal mit heißem Wasser ausgekocht wird; Ausb. 2 g.

$(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4)_x$ (228.2)_x Ber. C 63.16 H 8.77 Gef. C 60.1 H 9.2°

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1761, 0.2404 g Ester verbr. in 25 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser (das Dioxan wurde vorher gegen Phenolphthalein neutral gestellt) 1.37, 1.79 ccm $n/10$ NaOH. Dies entspricht einem Mol.-Gew. von 1290, 1340.

Mit 1.2 g Hexamethylendiamin und 2 g Adipinyl-bis-diazomethan in 80 ccm Dimethyl-formamid kommt es bei der Belichtung zur Abscheidung eines gelben Produktes. Auch auf der Lampe bildet sich ein durchsichtiger, cellophanartiger Belag. Nach 3 stdg. Belichtung wird der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol und Benzol ausgekocht; es werden 1.5 g erhalten.

Für Polyamid aus Korksäure und Hexamethylendiamin berechnet:

$(\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2)_x$ (254.2)_x Ber. C 66.41 H 10.24 N 11.02 Gef. C 63.09 H 10.44 N 12.07°

Mol.-Gew.-Bestimmung: Es wurden 0.088, 0.0915 g Polyamid in 20 ccm Wasser suspendiert und 5 ccm $n/10$ NaOH zugesetzt. Nach 10 Min. wurde mit $n/10$ H_2SO_4 gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Verbrauch: 0.30, 0.33 ccm $n/10$ NaOH, entspr.

⁵⁾ J. Walker, Journ. chem. Soc. London 1940, 1304.

⁶⁾ Die analytischen Unstimmigkeiten gehen wohl zu Lasten der Endgruppen, welche bei der Ermittlung der theoretischen Werte nicht berücksichtigt wurden.

einem mittleren Mol.-Gew. von 2930, 2770. Da wegen der Schwerlöslichkeit des Polyamids in heterogenem System gearbeitet werden mußte, sind diese Werte sicher zu hoch.

Wenn man 2 g Adipinyl-bis-diazomethan in 180 ccm absol. Äther belichtet, so fällt bald ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird zur Entfernung niedermolekularer Anteile mit Alkohol und Benzol ausgekocht. Das Polyketen ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Methyl-äthyl-keton und auch in Acetophenon (hierin erfolgt Quellung) unlöslich. Die Substanz färbt sich ab 200° langsam braun, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen.

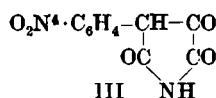
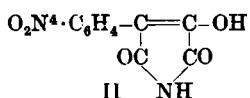
$(C_8H_{10}O_2)_x$ (138.1)_x Ber. C 69.56 H 7.25 Gef. C 64.49 H 7.63%

41. Josef Klosa: Notiz über die Darstellung von *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium Udersleben/Kyffh.]
(Eingegangen am 30. November 1951)

Es wird die Darstellung von *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester und einiger seiner Derivate beschrieben.

Pulvinsäure-Derivate, wie die Pinastrinsäure und Calycin, kommen in Flechten vor und sind *in vitro* antituberkulös wirksam¹⁾. Es wurde nun die Synthese von nitrierten Pulvinsäure-Derivaten versucht, nachdem eine Nitrierung der Pulvinsäure selbst nicht zu den gewünschten Produkten führte. In Analogie zur Herstellung von Calycin aus *o*-Methoxy-benzylcyanid und Oxalsäurediäthylester²⁾ wurde aus *p*-Nitro-benzylcyanid und Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in absolutem Äthanol der *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester, $O_2N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (I), in kristalliner Form erhalten, während von H. Gault und R. Weik³⁾ dieser Ester als ein rotbraunes Öl beschrieben wird. I bildet mit Natriumhydrogensulfit eine feste kristallisierte Verbindung und mit Hydroxylamin ein Oxim. Durch Wasser wird I unter Abspaltung von *p*-Nitro-benzylcyanid zersetzt, durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Zersetzen der Lösung mit Wasser wird die *p*-Nitro-phenyl-brenztraubensäure erhalten. Zersetzt man dagegen die Lösung in konz. Schwefelsäure mit Äthylalkohol, so findet ein innermolekularer Ringschluß zum α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid (II) statt.



Diese innermolekulare Reaktion läßt sich auch durch Kochen von I mit Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, bewirken, sowie durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Eisessiglösung i. Ggw. von Zinkchlorid. Man könnte für das innermolekulare Kondensationsprodukt von I auch noch die tautomere Formel III des *p*-Nitro-phenyl-oxalsäureimids in Erwägung ziehen. Jedoch spricht die Bildung eines Natriumsalzes und eines Acetyl-Derivates, welches schon durch Wasser hydrolysiert werden kann, für die Formel II.

¹⁾ J. Klosa, Ztschr. physiol. Chem. 287, 195 [1951].

²⁾ M. Asano, B. 68, 1569 [1935].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 31, 1021 [1922].