

DIE CHEMIE

(Angew. Chemie, neue Folge)

55. Jahrgang, Nr. 15/16, Seiten 115--130, 11. April 1942

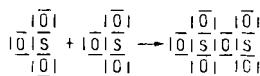
Chemie des Schwefeltrioxyds

Von Prof. Dr. PAUL BAUMGARTEN, Chem. Institut der Universität Berlin

Die Chemie des Schwefeltrioxyds läßt sich am besten überblicken und verstehen, wenn man den Molekülbau dieses als Anhydrid der Schwefelsäure so wichtigen Schwefeloxids betrachtet. Schwefeltrioxyd besitzt ein ebenes, symmetrisches Molekül, in dem die drei Sauerstoffatome durch sog. semipolare Bindungen an das Zentralatom, den Schwefel, gebunden sind und das daher durch die Elektronenformel*)

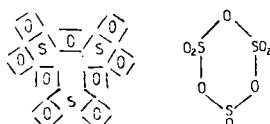


wiedergegeben werden kann. Das Zentralatom ist danach von einem Elektronensextett umgeben. Eine solche Elektronenkonfiguration ist nun i. allg. nicht stabil; bei ihr besteht vielmehr das Bestreben, in eine Edelgaskonfiguration, das stabile Elektronenoktett, überzugehen. Dies kann dadurch geschehen, daß sich das betreffende Molekül, in unserem Falle Schwefeltrioxyd, mit seiner Valenzlücke an ein reaktionsbereites einsames Elektronenpaar eines Atoms einer anderen Verbindung anlagert. Im einfachsten Fall könnte das einsame Elektronenpaar auch einem zweiten Molekül Schwefeltrioxyd angehören, d. h. Schwefeltrioxyd könnte sich mit Schwefeltrioxyd in folgender Weise:

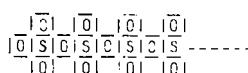


zu einem Doppelmolekül vereinigen.

Solche Möglichkeiten, allerdings über das Doppelmolekül hinausgehend, sind nun in den verschiedenen Modifikationen des Schwefeltrioxyds verwirklicht. Nach den eingehenden Untersuchungen von Smits u. Mitarb.²⁾, besonders aus neuerer Zeit, liegen in den drei festen Schwefeltrioxydmodifikationen: der α -, β - und γ -Form, verschiedene innere Gleichgewichte von Einzelmolekülen SO_3 und den drei polymeren Molekülarten $(\text{SO}_3)_n$, $(\text{SO}_3)_p$ und $(\text{SO}_3)_q$ — $p > n > 3$ — vor. Die Molekülart $(\text{SO}_3)_q$, die neben dem monomeren SO_3 und seinen anderen Polymeren hauptsächlich in der eisartigen γ -Form vorkommt und auch Hauptprodukt der flüssigen Phase, hier neben den Einzelmolekülen SO_3 , ist, baut sich nach dem oben gekennzeichneten Prinzip auf, nur treten die drei SO_3 -Moleküle nicht zu einer Kette, sondern zu einem nicht ebenen Ring aus drei S- und drei O-Atomen zusammen, wie es das folgende Bild veranschaulicht:



Dagegen besteht die Molekülart $(\text{SO}_3)_n$, die hauptsächlich am inneren Gleichgewicht in der niedrigschmelzenden asbestartigen β -Form beteiligt ist, vorwiegend aus langen, kettenförmigen Molekülen, entsprechend dem folgenden Formelbild:



Das darf wohl aus der asbestartigen Ausbildung der Kristalle der β -Form geschlossen werden.

Ähnlich ist es bei der polymeren Molekülart $(\text{SO}_3)_p$, die sich neben den anderen Molekülarten in der hochschmelzenden asbestartigen α -Form vorfindet; nur sind hier die Ketten noch miteinander zu einer Schichtenstruktur verknüpft.

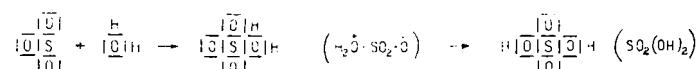
*) In den hier gebrauchten Elektronenformeln ist nach einem von mir vor einiger Zeit gemachten Vorschlag¹⁾ das übliche Symbol für das Elektronenpaar, das Punktpaar, durch einen die gleiche Lage einnehmenden Strich ersetzt worden. Dieses neue Symbol macht die Elektronenformeln übersichtlicher und leichter schreibbar und wird aus diesem Grunde im chemischen Schrifttum auch vielfach verwendet.

¹⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2500 [1937]; **71**, 2606 [1938]; **72**, 555 [1939].

²⁾ Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten: A. Smits: Die Theorie der Komplexität und der Allotropie, Verlag Chemie, Berlin 1938, Kapitel IX u. X.

Es sei noch bemerkt, daß der Dampf von Schwefeltrioxyd nach Dampfdruckbestimmungen und anderen Untersuchungen praktisch nur aus Einzelmolekülen besteht.

Auf Grund seines Molekülbaues gehört Schwefeltrioxyd, wie dies ja auch die Polymerisationsfähigkeit zeigt, zu den reaktionsfähigsten chemischen Verbindungen. Die wichtigste Reaktion ist die mit Wasser, die zur Bildung von Schwefelsäure führt. Der Reaktionsverlauf läßt sich in folgender Weise formulieren:



Bei der Bildung von Schwefelsäure hat also eine Wanderung eines Protons von dem Sauerstoff des Wassers an ein Sauerstoffatom des Schwefeltrioxyds stattgefunden. Es fragt sich nun, ob nicht auch die Zwischenform mit beiden Protonen an einem Sauerstoffatom existenzfähig ist. Eine solche Form, die man auch als Zwitterion, $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}^+$, schreiben kann, liegt nun möglicherweise in der absoluten Schwefelsäure, dem Monohydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, vor; denn läßt man Monohydrat auf wasserfreies Pyridin einwirken, so entsteht nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, ausschließlich Pyridiniumsulfat, sondern außer diesem, allerdings in nur geringer Menge, noch die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}^+$, die sonst aus Pyridin und Schwefeltrioxyd oder Stoffen, die dieses abspalten, entsteht und leicht durch ihre Reaktion mit Alkalilauge nachzuweisen ist⁴⁾.

Der Pyridinring in dieser N-Pyridinium-sulfonsäure wird hierbei hydrolytisch aufgespalten, und unter Herausnahme des Ringstickstoffs als Amidosulfonsäure bildet sich das gelbbraune Glutaconaldehyd-enolat, $\text{NaO}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, das, auch in kleinen Mengen, durch seine Reaktion mit salzsaurer Anilin zu dem intensiv rot gefärbten salzsäuren Glutaconaldehyddianil⁵⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5\cdot\text{HCl}$, unschwer erkannt werden kann.

Der Nachweis der Bildung von N-Pyridinium-sulfonsäure bei der Reaktion von Monohydrat mit Pyridin läßt den Schlüß nicht ungerechtfertigt erscheinen, daß im Monohydrat im Gleichgewicht mit der Dihydroxylform eine Zwitterionenform enthalten ist, welche auf Grund ihrer Konstitution zur leichten Abspaltbarkeit von Schwefeltrioxyd besonders befähigt sein dürfte und somit manche Reaktionsmöglichkeiten des Monohydrats erklären könnte.

Bekanntlich wird bei der Herstellung der Kontaktsschwefelsäure Schwefeltrioxyd i. allg. nicht mit Wasser umgesetzt, sondern von konz. Schwefelsäure absorbiert, u. zw. wegen der bei Berührung mit Wasser entstehenden, schwer absorbierbaren Nebel. Es konnte nun die chemische Natur dieses Nebel, ob sie aus Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäure bestehen, aufgeklärt werden⁶⁾. Die Untersuchungsmethode, die gestattet, Schwefeltrioxyd auch neben Schwefelsäure eindeutig und sicher zu erkennen, gründet sich auf den Nachweis von N-Pyridinium-sulfonsäure bei der Umsetzung SO_3 enthaltender Stoffe oder Gemische mit Pyridin; als Reagens eignet sich am besten eine mit Alkalihydroxyd versetzte wässrige Lösung von Pyridin, in der etwa gebildete N-Pyridinium-sulfonsäure sofort alkalisch aufgespalten wird und durch das hierbei entstehende Glutaconaldehyd-enolat ohne weiteres erkannt werden kann. Übrigens kann Wasser beim Arbeiten mit Schwefeltrioxyd oft ohne Bedenken als Lösungsmittel verwendet werden. Das hängt offenbar damit zusammen, daß Wasser im flüssigen Zustand, besonders in der Nähe des Gefrierpunktes, stark assoziiert ist, was eine Abschirmung und Behinderung der Reaktionsfähigkeit der einsamen Elektronenpaare der Wassermoleküle mit sich

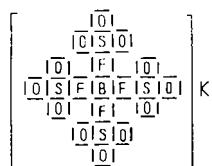
³⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1505 [1931].

⁴⁾ P. Baumgarten, ebenda **59**, 1166 [1926].

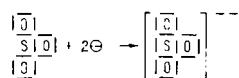
⁵⁾ P. Baumgarten, ebenda **57**, 1626 [1924].

⁶⁾ P. Baumgarten u. A.-H. Krummacher, ebenda **67**, 1257 [1934].

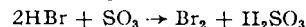
Auch beim Kaliumfluorid wird übrigens nach unveröffentlichten Versuchen nicht 1 Mol Schwefeltrioxyd zum Fluorosulfonat aufgenommen, sondern es werden bei Temperaturen unter 100° ebenfalls gleich 2 Mol angelagert. In diesem Zusammenhang soll noch das kürzlich gefundene Kalium-borfluorid-tetraschwefeltrioxyd¹⁸⁾ erwähnt werden, in dem jedes Fluoratom 1 Molekül Schwefeltrioxyd bindet:



Bromwasserstoff und Jodwasserstoff wie auch ihren Salzen gegenüber zeigt Schwefeltrioxyd eine andere Seite seines Reaktionsvermögens. Wie wir gesehen haben, versucht Schwefeltrioxyd bei seinen Reaktionen das Elektronensextett seines Zentralatoms zum stabilen Oktett zu ergänzen. Das geschieht nun aber nicht allein wie in den bisher gebrachten Beispielen durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar einer geeigneten Verbindung; diesem Streben zum Oktett kann auch dadurch genügt werden, daß Schwefeltrioxyd einem anderen Stoff, Element oder Verbindung, zwei Elektronen entzieht und in Sulfition übergeht:



Schwefeltrioxyd ist daher ein Oxydationsmittel. Als solches wirkt es z. B. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff und auch ihren Salzen gegenüber:



In gleicher Weise kann unter bestimmten Bedingungen Schwefeltrioxyd übrigens auch mit Natriumchlorid reagieren, wenn nämlich das Anlagerungsprodukt $\text{NaCl} \cdot 2\text{SO}_3$ über 200° erhitzt wird. Hierbei kommt es, wie vor kurzem wieder von neuem untersucht wurde¹⁹⁾, zur Bildung von Natriumpyrosulfat, Schwefeldioxyd und Chlor. Nach unseren beim Studium der Schwefeltrioxydreaktionen gewonnenen Einsichten wird diese Umsetzung in folgender Weise aufzulösen sein. Zuerst findet Oxydation von zwei Chlorionen zu Chlor durch Schwefeltrioxyd statt, wobei dieses in Sulfition übergeht, und das entstandene Sulfit reagiert dann mit weiterem Schwefeltrioxyd unter Freisetzung von Schwefeldioxyd und Bildung von Pyrosulfat weiter:



Auch die unter bestimmten Bedingungen vor sich gehende Umwandlung von Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure kann unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Als letzte Reihe wichtiger Anlagerungsverbindungen des Schwefeltrioxyds sei noch die an Ammoniak und Aminen besprochen.

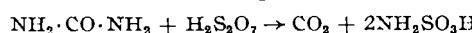
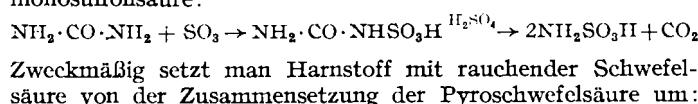
Bei der Reaktion mit Ammoniak sollte sich Schwefeltrioxyd an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs anlagern, so daß Amidosulfonsäure (als Ammoniumsalz) entstehen müßte. Diese Verbindung wird aber nur in geringer Menge gefunden; Hauptprodukt ist die Imidosulfonsäure in Gestalt ihres Ammoniumsalzes. Also auch mit Ammoniak treten, ähnlich wie mit Natriumchlorid und Kaliumsulfat, gleich 2 Mol SO_3 in Reaktion:



Diese altbekannte und in neuerer Zeit zu gewisser technischer Bedeutung gelangte Umsetzung²⁰⁾ findet auch in wässriger Lösung⁶⁾ statt, u. zw. mit ganz ähnlichen Ergebnissen wie bei der Reaktion in Abwesenheit von Wasser. Amidosulfonsäure konnte hierbei ebenfalls nur in geringer Ausbeute erhalten werden.

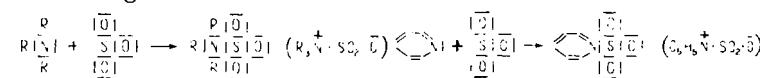
Ein einfacher Weg zur Herstellung von Amidosulfonsäure²¹⁾ ergibt sich übrigens in der Einwirkung von Schwefel-

trioxyd auf Harnstoff und Sulfatolyse (d. i. Spaltung mittels Schwefelsäure) der intermediär entstehenden Carbamido-monosulfonsäure:



und erhält in fast quantitativer Ausbeute auf diesem auch technisch leicht zu begehenden Weg Amidosulfonsäure, eine feste Säure von vielseitigen Eigenschaften, der in Zukunft noch manche Verwendungszwecke zu gewinnen sein werden.

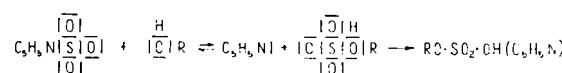
Von den Additionsprodukten des Schwefeltrioxyds an Amine haben vor allem die an tertiäre Amine Bedeutung erlangt. Es sind Additionsverbindungen mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen tertiären Aminen bekannt. Unter den letztgenannten ist das Additionsprodukt an Pyridin, die schon erwähnte, als N-Pyridinium-sulfonsäure⁴⁾ bezeichnete Verbindung, von besonderer Wichtigkeit. Bildungsweise und Konstitution dieser Additionsprodukte sind nach den gemachten Ausführungen leicht zu verstehen.



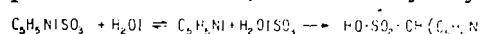
Die Bedeutung dieser Verbindungen liegt auf dem Gebiet der Sulfonierungen, insbes. der organischen Substanzen. In Sulfonierungen sollte das eigentliche Anwendungsbereich des Schwefeltrioxyds bestehen. Doch lassen sich viele Sulfonierungen mit freiem Schwefeltrioxyd leider nicht durchführen; seine Verwendung für diese Zwecke ist wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit, vor allem wegen seiner stark oxydierenden Eigenschaften, die zu anderen unerwünschten Reaktionen (Verkohlungen bei organischen Substanzen) führen, begrenzt.

Man sulfoniert deswegen mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration, besonders mit rauchender und konzentrierter Säure. Die konz. Schwefelsäure wirkt möglicherweise, sofern die Sulfonierung nicht als Sulfatolyse oder Sulfatisierung (analog Hydrolyse und Hydratisierung) zu deuten ist, in der Form $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}$. Doch treten auch bei diesem Sulfonierungs-mittel mitunter störende Umstände ein, oder es versagt in anderen Fällen wegen seiner sauren Natur völlig.

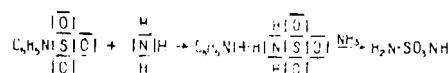
Man hat deswegen nach Verbindungen gesucht, die Schwefeltrioxyd gewissermaßen in latenter Form enthalten und es ohne schädigende Nebenwirkungen auf sulfonierbare Verbindungen unter Bildung von Sulfonsäuren übertragen können. Solche Eigenschaften weisen die besprochenen Additionsprodukte auf Stoffe, die ein reaktionsbereites einsames Elektronenpaar an einem Atom ihres Moleküls enthalten, so kann sich das Schwefeltrioxyd von dem einsamen Elektronenpaar, an das es gebunden ist, lösen, wenn auch vielleicht nur zu einem geringen Betrage, und an das einsame Elektronenpaar des anderen Stoffes anlagern, z. B. bei der folgenden Umsetzung:



Diese Reaktion wird durch die sich anschließende Protonenwanderung begünstigt, weil dabei eine O-Sulfonsäure entsteht. Entsprechend erklärt sich die Reaktion der Schwefeltrioxyd-Additionsprodukte mit Wasser, d. h. ihre Hydrolyse:



oder mit Ammoniak:



Je reaktionsfähiger das einsame Elektronenpaar der zu sulfonierenden Verbindung ist, um so eher wird es das Schwefeltrioxyd dem Additionsprodukt entziehen. Das erklärt auch die Möglichkeit, z. B. Ammoniak mit Pyrosulfat²²⁾ oder N-Pyridinium-sulfonsäure²³⁾ in wässriger Lösung in amidosulfonsaures Ammonium überzuführen, eine Reaktion, die bei Verwendung von N-Pyridinium-sulfonsäure sogar quantitativ verläuft. Das einsame Elektronenpaar am Stickstoff des Ammoniaks ist eben reaktionsfähiger als das des Sauerstoffs

¹⁸⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1397 [1940].

¹⁹⁾ D. J. Salley, J. Amer. chem. Soc. **61**, 834 [1939].

²⁰⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 562758; (W. Schäfer u. R. Griesbach) D. R. P. 564128; (W. Süterlin) D. R. P. 668142.

²¹⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1929 [1936].

²²⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1502 [1931].

²³⁾ P. Baumgarten, ebenda **59**, 1976 [1926]; **65**, 1639 [1932].

im flüssigen Wasser und reißt so bevorzugt das Schwefeltrioxyd des Pyrosulfats oder der N-Pyridinium-sulfonsäure an sich, so daß Hydrolyse von Pyrosulfat oder N-Pyridinium-sulfonsäure nur in geringerem Ausmaße oder gar nicht eintritt.

Wir sehen also, daß alle Schwefeltrioxyd-Additionsprodukte der bezeichneten Art, z. B. Pyrosulfate, Chlor- und Fluor-sulfonsäure, die Anlagerungsverbindungen an Dioxan, Chloride, Fluoride, Borfluoride, tertiäre Amine (auch Amido-sulfonsäure gehört auf Grund ihrer Konstitution als Betain,

$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{SO}_2\text{O}^{2-}$, hierher) und viele andere, als SO_3 -Donatoren, also als sulfonierende Agentien zu gelten haben. Je nach der Art des zu sulfonierenden Stoffes, ob leicht oder schwer zu sulfonieren, können wir die Auswahl des zu verwendenden SO_3 -Additionsproduktes nach der Bindfestigkeit des Schwefeltrioxyds in ihm treffen. Mit diesen Stoffen, besonders den Anlagerungsprodukten an tertiäre Amine, wie z. B. der N-Pyridinium-sulfonsäure, sind auch Sulfonierungen möglich, die nach üblichen Methoden undurchführbar sind²⁴⁾. Es sei hier nur auf die Möglichkeit von Sulfonierungen in stark alkalischem (auch wäßrigem) Medium hingewiesen. Wegen ihrer Vielseitigkeit dürften sich diese Sulfonierungsmethoden

²⁴⁾ P. Baumgarten, ebenda **62**, 823 [1929].

²⁵⁾ P. Baumgarten, ebenda **59**, 1976 [1926]; **63**, 1330 [1930]; **64**, 301, 1582 [1931]; **65**, 1045 [1932]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **208**, 145 [1932].

auch noch weitere Anwendungsgebiete in Wissenschaft und Technik erobern.

Aber auch das freie Schwefeltrioxyd müßte man mehr als bisher zu Sulfonierungen heranziehen, natürlich ohne daß die vorhin genannten, unerwünschten Nebenwirkungen, die oft Hauptreaktion sind, auftreten dürften. Um das zu erreichen, muß man die geeigneten Bedingungen ermitteln, unter denen Schwefeltrioxyd sich nur zu den gewünschten Sulfonsäuren anlagert. Ein treffliches Beispiel hierfür ist die Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Cellulose. Arbeitet man dabei nicht unter besonderen Bedingungen, so tritt Verkohlung der Cellulose ein. Traube, Blaser u. Mitarb.²⁶⁾ konnten indessen zeigen, daß sich wohl getrocknete Cellulose in einer mit Dämpfen von Schwefeltrioxyd schwach beladenen Atmosphäre mit diesem glatt ohne Verkohlung zu Cellulosesulfat verbindet. Bei richtiger Arbeitsweise müßte es daher auch in manchen anderen Fällen möglich sein, mit freiem Schwefeltrioxyd zu sulfonieren. Statt mit verdünntem Schwefeltrioxyddampf (das Einwirkenlassen in geringer Konzentration scheint für ein Gelingen wesentlich zu sein) könnte wohl auch mit verdünnten Lösungen von Schwefeltrioxyd in geeigneten Lösungsmitteln in flüssiger Phase gearbeitet werden, wovon anscheinend in der Technik auch schon hin und wieder Gebrauch gemacht wird. Eingey. 27. Mai 1941. [A. 36.]

²⁶⁾ W. Traube, B. Blaser u. C. Grunert. Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 754 [1928].

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

10. Synthesen mit Diazomethan^{*)} (Nachtrag)

Von Dr. BERND EISTERT, Ludwigshafen a. Rh.

Die Anregung zu den folgenden Ergänzungen ergab sich aus einer Reihe von Zuschriften von Fachgenossen, die in dankenswerter Weise eigene Erfahrungen und Wünsche mitteilten; zugleich wird die Gelegenheit benutzt, die damaligen Ausführungen durch einige inzwischen erschienene neue Arbeiten zu erweitern.

A. Konstitution. Eine Konstitutionsformel für die aliphatischen Diazoverbindungen, die der „Carbenium-azienat“-Grenzformel III entspricht, hat bereits W. Dilthey¹⁾ diskutiert. Nach der Mesomerielehre kommt der Formel III nur die Bedeutung einer Grenzordnung des Elektronensystems zu.

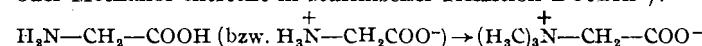
B. Darstellung. Auch beim Nitrosoinethyl-urethan wurden gelegentlich spontane Zersetzung beobachtet²⁾. Neuerdings findet die Darstellung der Diazoalkane aus Nitroso-alkylamino-isobutyl-methylketonen³⁾ zunehmende Verwendung. Spontane Zersetzung dieser Nitrosoverbindungen wurden bisher nicht bekannt, doch sollte dieser Umstand nicht zur Leichtfertigkeit verführen. Da nach dieser Methode vor allem die höheren Diazoalkane bequem zugänglich sind, ist am Schluß eine bewährte Arbeitsvorschrift hierfür angegeben.

C. Eigenschaften. Spuren von Diazomethan in der Laboratoriumsluft erkennt der Zigarrenraucher an einer charakteristischen Geschmacksänderung⁴⁾.

Explosionen von gasförmigem Diazomethan werden nach Privatmitteilung von Prof. Meerwein öfters durch rauhe Glasoberflächen verursacht. Man soll daher beim Arbeiten mit Diazomethan auf Schleif-Apparaturen verzichten und möglichst auch keine in Glasführungen laufenden Glasrührer verwenden, bei denen durch Schleifwirkung Glasstaub und rauhe Oberflächen entstehen können.

D. Reaktionen mit acidem Wasserstoff. Trichlor-äthylalkohol wird in Heptan-Lösung durch CH_2N_2 glatt in den Methyläther verwandelt, während er in ätherischer Lösung überhaupt nicht reagiert⁵⁾. Dies ist ein charakteristisches Beispiel für die Neutralisierung schwach saurer Verbindungen durch Äther. Um etwaige unerwünschte Neben-

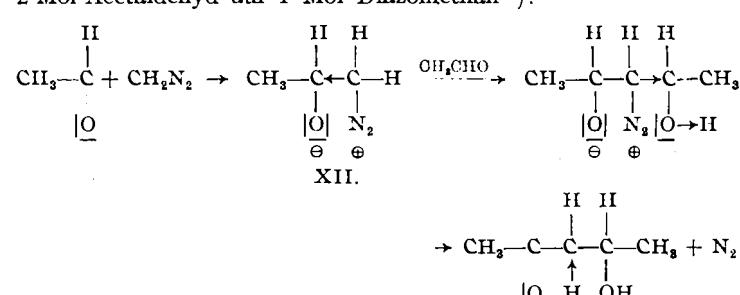
reaktionen von OH-Gruppen zu unterdrücken, wendet man daher das Diazomethan zweckmäßig stets in ätherischer Lösung an. — Andererseits werden Methylierungs- (und manche Anlagerungs-) Reaktionen des Diazomethans durch Wasser⁶⁾ oder Alkohole katalytisch beschleunigt, worauf zuerst H. Biltz hingewiesen hat: Glykokoll reagiert in absol. Äther überhaupt nicht mit CH_2N_2 ; nach Zusatz von etwas Wasser oder Methanol entsteht in stürmischer Reaktion Betain⁶⁾:



Die in wäßr. Lösung stark sauer reagierenden Trisulfonylmethane ($\text{RSO}_2)_3\text{CH}$ werden durch Diazomethan, in Übereinstimmung mit der Theorie⁷⁾, am Kohlenstoff methyliert⁸⁾.

E. Reaktionen mit Carbonylverbindungen. a) Aldehyde. Bei der Einwirkung von CH_2N_2 auf Formaldehyd entsteht ein Gemisch verschiedener Verbindungen; aus der Jodoform-Probe ließe sich auf die Bildung von etwa 28% Aceton schließen, falls nicht noch andere Körper zugegen sind, die die gleiche Reaktion geben⁹⁾. Acetaldehyd liefert mit CH_2N_2 hauptsächlich Aceton und dessen weitere Umsetzungsprodukte; Monomethyläthyleneoxyd $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{O}$

entstand weder mit noch ohne Katalysatoren. Dagegen fand man unter den Nebenprodukten Hydracetyl-aceton $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, das Einwirkungsprodukt von 2 Mol Acetaldehyd auf 1 Mol Diazomethan¹⁰⁾:



Ein entsprechendes Nebenprodukt hat bereits Schlotterbeck¹¹⁾ bei der Umsetzung von Chloral mit Diazomethan neben dem heute als 1,1,1-Trichlor-äthyleneoxyd erkannten Hauptprodukt erhalten.

¹⁾ H. Biltz, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1009 [1922].

²⁾ Vgl. hierzu F. Arndt u. B. Eistert, ebenda **74**, 423, 427, 432 [1941].

³⁾ H. Böhme u. R. Marx, ebenda **74**, 1667 [1941].

⁴⁾ G. Caronna, Gazz. chim. ital. **66**, 772 [1936]; Chem. Ztbl. **1937** I, 3130.

⁵⁾ H. Meerwein u. P. Pöhls, vgl. Diss. Pöhls, Marburg 1931.

⁶⁾ F. Schlotterbeck, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2559 [1909].

⁷⁾ Nachtrag zu Eistert, diese Ztschr. **54**, 99, 124, 308 [1941].

Mit dem Beitrag Nr. XVII, Plattner, Zürich: „Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platin-Metallen“, der demnächst erscheinen wird, schließt die Reihe dieser Arbeiten. Sie wird alsbald in einem Sammelband beim Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstr. 37, herauskommen. Preis etwa RM. 6.—. Vorbestellungen möglichst schon jetzt erbeten.

⁸⁾ W. Dilthey u. Mitarb., J. prakt. Chem., N. F., **135**, 42 [1932].

⁹⁾ C. Weygand: Organ.-chemische Experimentierkunst. Leipzig 1938, S. 9.

¹⁰⁾ D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] **1935**, 286; **1937**, 1551.

¹¹⁾ Privatmitteilung von Prof. Eugen Müller, Frankfurt a. M.

¹²⁾ H. Meerwein u. Th. Bersin, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1006 [1929].