

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, $\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-\text{O}^{24}$, 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 Bindefestigkeit 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 sind²⁵. 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**, 1645 [1932]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **209**, 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 Cellulosetrisulfat 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. *Eingeg. 27. Mai 1941. [A. 36.]*

²⁶ W. Traube, B. Blaser u. C. Grunert, Ber. dtsch. 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 benützt, die damaligen Ausführungen durch einige inzwischen erschienene neue Arbeiten zu erweitern.

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

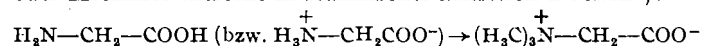
B. Darstellung. Auch beim Nitrosomethylurethan wurden gelegentlich spontane Zersetzungen beobachtet²⁾. Neuerdings findet die Darstellung der Diazoalkane aus Nitrosoalkylamino-isobutyl-methylketonen³⁾ zunehmende Verwendung. Spontane Zersetzungen dieser Nitrosoverbindungen wurden bisher nicht bekannt, 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 raue Glasoberflächen verursacht. Man soll daher beim Arbeiten mit Diazomethan auf Schliff-Apparaturen verzichten und möglichst auch keine in Glasführungen laufenden Glasrührer verwenden, bei denen durch Schleifwirkung Glasstaub und raue Oberflächen entstehen können.

D. Reaktionen mit acidem Wasserstoff. Trichloräthylalkohol 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-

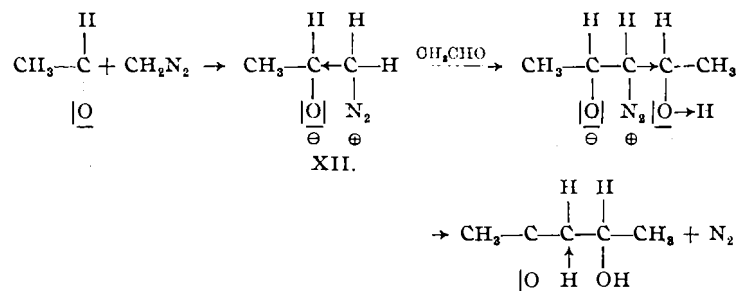
reaktionen von OH-Gruppen zu unterdrücken, wendet man daher das Diazomethan zweckmäßig stets in ätherischer Lösung an. — Andererseits werden Methylierungs- (und manche Anlagerungs-) Reaktionen des Diazomethans durch Wasser⁶⁾ oder Alkohole katalytisch beschleunigt, worauf zuerst H. Biltz hingewiesen hat: 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; Monomethyläthylenoxyd $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$

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-äthylenoxyd erkannten Hauptprodukt erhalten.

*) 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.

¹⁾ W. Dilthey u. Mitarb., J. prakt. Chem., N. F., **135**, 42 [1932].

²⁾ C. Weygand: Organ.-chemische Experimentierkunst, Leipzig 1938, S. 9.

³⁾ D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] **1935**, 286; **1937**, 1551.

⁴⁾ Privatmitteilung von Prof. Eugen Müller, Frankfurt a. M.

⁵⁾ H. Meerwein u. Th. Bersin, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1006 [1929].

⁶⁾ H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1009 [1922].

⁷⁾ Vgl. hierzu F. Arndt u. B. Eistert, ebenda **74**, 423, 427, 432 [1941].

⁸⁾ H. Böhme u. R. Marx, ebenda **74**, 1667 [1941].

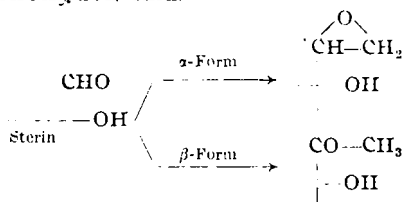
⁹⁾ G. Caronna, Gazz. chim. ital. **68**, 772 [1936]; Chem. Ztbl. **1937** I, 3130.

¹⁰⁾ H. Meerwein u. P. Pöhls; vgl. Diss. Pöhls, Marburg 1931.

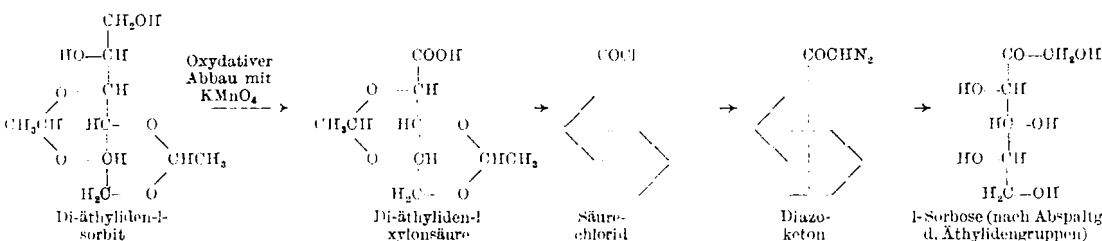
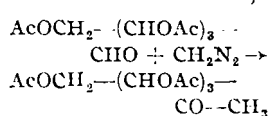
¹¹⁾ F. Schlotterbeck, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2559 [1909].

o-Nitro-piperonal liefert mit Diazomethan, entsprechend o-Nitro-benzaldehyd, das betr. Äthylenoxyd; Diazo-äthan dagegen bildet damit in „normaler, Schlotterbeckscher Reaktion“ das o-Nitro-piperonyl-äthylketon¹²⁾. Es bleibt noch zu untersuchen, ob die höheren Diazoalkane sich, im Gegensatz zum Diazomethan, stets „normal“ verhalten und auch bei solchen Aldehyden R—CHO, die eine „negativierende“ Gruppe R enthalten, immer Ketone statt Äthylenoxyden liefern.

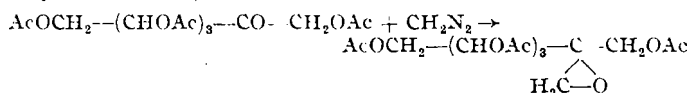
Sterische Einflüsse auf die Reaktionslenkung (ob Äthylenoxyd oder ob Keton gebildet wird) wurden erstmals bei der Umsetzung von Aldehyden der Sterin-Reihe mit CH₂N₂ beobachtet¹³⁾: Während bestimmte 17-β-Oxy-aldehyde mit äther. Diazomethan Methylketone bilden, entstehen aus den mit ihnen stereomeren 17-α-Oxy-aldehyden unter sonst völlig gleichen Umsetzungsbedingungen in langsamer Reaktion Produkte, die nach ihrem Verhalten Gemische von cis- und trans-Äthylenoxyden sind.



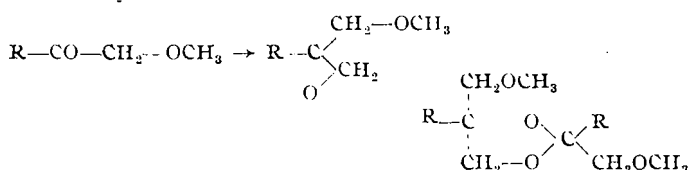
In der Zuckerreihe ist die Überführung von Aldosen in Ketozucker möglich; durch Einwirkung von CH₂N₂ auf Aldehydo-d-arabinose-tetraacetat z. B. erhält man 1-Desoxy-keto-d-fructose-tetraacetat¹⁴⁾:



b) Ketone. Ketosen, z. B. Keto-d-fructose-pentaacetat, liefern mit Diazomethan in guter Ausbeute Äthylenoxyd-Derivate¹⁴⁾:

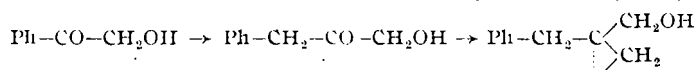


Daß aliphatische α-Oxy-ketone und deren Äther besonders leicht mit Diazomethan reagieren, haben H. Meerwein u. O. Pauli¹⁵⁾ an einigen Beispielen gezeigt. Man erhält dabei hauptsächlich die betr. Äthylenoxyde und daneben wieder Produkte der Einwirkung von 2 Mol Oxyketon auf 1 Mol CH₂N₂, nämlich cyclische Keton-acetale:



Methylketone oder homologe Aldehyde und deren weitere Umsetzungsprodukte entstehen hierbei nicht.

Benzoylcarbinol und sein Methyläther dagegen werden zunächst langsam in das homologe Phenacetylcarbinol übergeführt, das dann seinerseits rasch nach dem Schema der aliphatischen α-Oxy-ketone bzw. α-Methoxy-ketone reagiert¹⁵⁾:

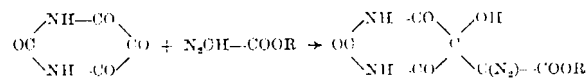


und cycl. Acetal

Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Ketonen mit Diazomethan in Abhängigkeit von der Konstitution und von Katalysatoren liegen Messungen von H. Meerwein und seiner Schule¹⁶⁾ vor. Dort finden sich auch die ersten Angaben über die Ringerweiterung cyclischer Ketone mit CH₂N₂ und über ihre Abhängigkeit von der Anzahl der Ringglieder.

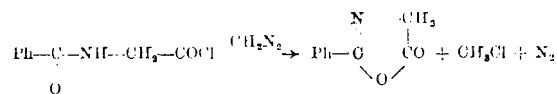
Diazoessigester reagiert mit Carbonylgruppen zuweilen anders als Diazomethan. So erhält man bei der Einwirkung von

Diazoessigester auf Alloxan unter Aneinanderlagerung der Komponenten Dialuryl-diazoessigester¹⁷⁾:



Nach einer vorläufigen Bemerkung von H. Meerwein¹⁸⁾ reagieren in Gegenwart von Katalysatoren auch manche Carbonsäureester und -amide und auch das Kohlenoxyd mit Diazomethan. Nach Privatmitteilung von Prof. Meerwein erhält man aus Trichloressigsäure-äthylester und CH₂N₂ ein Gemisch verschiedener, vorerst nicht näher untersuchter Verbindungen.

F. Diazomethan und Säurehalogenide. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäure-chlorid bildet sich, entgegen der früher geäußerten Vermutung¹⁹⁾, kein Diazoketon; das CH₂N₂ wirkt vielmehr nur HCl-abspaltend, und man erhält 2-Phenyl-oxazolone²⁰⁾:



In allen anderen bisher untersuchten Fällen erhielt man stets Diazoketone, die sich mit Halogenwasserstoff zu α-Halogenketonen²¹⁾, mit verd. Mineralsäuren zu Acylcarbinolen bzw. in schwach alkalischen Medium mit Ag₂O meistens auch zu homologen Säuren umwandeln ließen.

Eine von der Acylcarbinol-Synthese Gebrauch machende Umwandlung von l-Sorbit in l-Sorbose beschreiben K. Gätzi u. T. Reichstein²²⁾:

Entsprechend wurde aus d-Glycerinsäure (bzw. deren Acetonverbindung) die d-Erythrose aufgebaut²³⁾.

Das Verfahren zum Aufbau homologer Carbonsäuren über die Diazoketone nach Arndt und Eistert fand wieder bei einigen Synthesen von Naturstoffen und deren künstlichen Analogien Anwendung²⁴⁾. Neue Beispiele für die „doppelte Homologisierung“ von Dicarbonsäuren lieferte J. Walker²⁵⁾. Er überführte Adipinsäure in Suberinsäure sowie Sebacinsäure in Dekan-1,10-dicarbonsäure.

Daß bei der Umlagerung opt.-aktiver Diazoketone (aus opt.-aktiven Carbonsäurechloriden) in die Homologen der Ausgangscarbonsäuren keine Konfigurationsänderung stattfindet, sofern man unter milden Bedingungen arbeitet, haben E. S. Wallis u. Mitarb. erneut in einer Reihe sorgfältiger Untersuchungen nachgewiesen²⁶⁾. Racemisierung erfolgt im allgemeinen nur bei höheren Umlagerungstemperaturen, wenn Enolisierungen möglich sind, d. h. bei Diazoketonen RR'CH-CO-CHN₂; Diazoketone RR'R'C-CO-CHN₂ dagegen erleiden auch bei der Umlagerung mit siedendem Anilin keine Racemisierung.

G. Diazomethan und mehrfache Kohlenstoffbindungen. Durch Einwirkung von CH₂N₂ auf Δ1,3-Dihydroterephthalsäureester wurde der Nor-bornyl-dicarbonsäureester gewonnen²⁷⁾.

¹²⁾ H. Biltz u. E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 [1924].

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1844 [1928].

¹⁴⁾ Diese Ztschr. **54**, 124 [1941].

¹⁵⁾ P. Karrer u. G. Dufmann, Helv. chim. Acta **24**, 645 [1941].

¹⁶⁾ Neue Beispiele: H. King u. Th. S. Work, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1307; G. I. Bras u. T. W. Gortinskaia, Chem. Ztrbl. **1941** II, 2204.

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta **21**, 186 [1938].

¹⁸⁾ K. Iwadare, Bull. chem. Soc. Japan **14**, 131 [1939]; Chem. Ztrbl. **1939** II, 2330.

¹⁹⁾ Z. B. zur Synthese alkylierter Benzanthrane: W. E. Bachmann u. J. M. Chenerda, J. org. Chemistry **6**, 36 [1941]; zu einer Cholanthren-Synthese: L. F. Fieser u. G. W. Kilmer, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1354 [1940]; zur Synthese der cis- und trans-Formen eines Homologen des Equilenins (mit ang. C₂H₅- statt CH₃-Gruppe): W. E. Bachmann u. D. W. Holmes, ebenda **63**, 597 [1941]; Glucoheptonsäuren aus Hexonsäuren: M. L. Wolfrom, D. J. Weisblat u. S. W. Waisbrot, ebenda **63**, 632 [1941]. Über teils gute, teils schlechte Ergebnisse in der Pyridin-Reihe s. K. Miescher u. H. Kägi, Helv. chim. Acta **24**, 1471 [1941].

²⁰⁾ J. Walker, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1304.

²¹⁾ J. F. Lane u. E. S. Wallis, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1674 [1941]; J. org. Chemistry **6**, 443 [1941].

²²⁾ P. C. Gupta u. Hazra, Proc. Indian Soc. Congr. **1939**, 76.

$$\text{CH}_3\text{OOO} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{O} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{N}_2} \text{CH}_3\text{OOO} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{H}_3\text{C} \text{O}$$
$$\text{R}-\text{CO}-\text{CHN}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2 + \text{S}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{PhMgBr} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{N} - \underset{\text{MgBr}}{\text{N}} - \text{Ph} \xrightarrow{\text{PhMgBr}} \\ \text{Ph} - \text{CH}_2 - \underset{\text{MgBr}}{\text{N}} - \underset{\text{MgBr}}{\text{N}} - \text{Ph} \xrightarrow{\text{Hydrolysis}} \text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{NH} - \text{Ph} \xrightarrow{-\text{H}_2} \\ \text{Ph} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH} - \text{Ph} \end{array}$$
$$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_2 \text{ bzw. } \text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_2$$
$$\text{Ph}_2\text{CN}_2 + \text{PhMgBr} \rightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N} \leftarrow \text{Ph} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{Ph} + \text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$$

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Valerolacton erhält man 4-Oxy-pentansäure-methylester³⁹⁾. Der Cumarinring wird durch CH_2N_2 unter Methylierung der

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}=\text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_4
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{N}_2}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_4
 \end{array}$$
$$\text{Ph}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \cdots \text{N} \\ | \\ \text{O}=\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \cdots \text{N} \\ | \\ \text{C}-\text{Ph} \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{N}_2]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Ph}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \cdots \text{NH}-\text{CO}-\text{Ph} \\ | \\ \text{OOOCH}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{C=CH-CO-CH}_3 + \text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{(CH}_3\text{)}_2\text{C-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \\ \text{Mesityloxyd} \qquad \qquad \text{\AA thylamin} \qquad \qquad \downarrow + \text{HNO}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{C-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \\ \text{ON-N-C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

b) Diazoäthan aus der Nitroverbindung³⁾.

$$\begin{array}{ccc} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3 & \xrightarrow{\text{Alkoholat}} & \text{(CH}_3\text{)}_2\text{C}::\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ | & & \\ \text{ON}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 & & + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 + \text{KOH} + \text{ROH} \\ & & \text{Diazöathan} \end{array}$$

α) In der Gasphase. — Man füllt in einen 150-cm³-Rundkolben, der ein Einleitungsrohr für Stickstoff, einen Tropftrichter und einen wirksamen Schraubenkühler trägt, die Lösung von 0,6 g Natrium in 20 cm³ Cyclohexanol, verdrängt die Luft durch N₂, erwärmt auf einem Wasserbad auf 75–80° und läßt bei einem Druck von 300–400 mm durch den Tropftrichter allmählich ein Gemisch von 0,2 Mol Nitrosoalkylaminoisobutyl-methylketon und 60 cm³ reinem Anisol eintropfen. Die durch den Kühler entweichenden Dämpfe leitet man durch ein mit Ätzkali-Pillen beschicktes U-Rohr und fängt sie dann unter Kühlung in dem gewünschten Lösungsmittel auf. Die Ausbeute beträgt im Falle des Diazoäthans etwa 50%, beim Diazopropan etwa 45% und beim Diazo-n-butan (zu dessen Darstellung man bei 30–40 mm Druck arbeiten muß) ebenfalls etwa 45% d. Th.

⁴⁰⁾ H. Fischer u. H.-J. Hofmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 140 [1937].

⁴¹⁾ H. Biltz u. W. Klemm, Liebigs Ann. Chem. **448**, 154 [1926].

⁴²⁾ J. Houben: Die Methoden d. Organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. IV [1941], herausgegeben von E. Pfankuch, S. 871 ff.

⁴⁸⁾ Nach freundlicher Privatmitteilung von Prof. Weygand, Leipzig.

^{2a}) J. Friedl u. R. C. Elderfield, J. org. Chemistry 6, 577 [1941].

²⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. **54**, 128 [1941].

³⁰⁾ H. Wienhaus u. H. Ziehl, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1404 [1932].

³¹⁾ *L. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 24 [1912].

²²⁾ *Th. Curtius*, J. prakt. Chem., N. F., **38**, 440 [1888]; **39**, 31 [1889]; *H. Staudinger* u. Mitarb., Helv. chim. Acta **4**, 212 [1921]; *A. Darapsky* u. *M. Prubhakar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1656 [1912].

²³⁾ H. Staudinger u. Mitarb., *Helv. chim. Acta* **2**, 619 [1919]; **5**, 75 [1922].

³⁴⁾ H. Gilman u. Mitarb., J. org. Chemistry **3**, 99 [1938].

²⁵⁾ G. J. Brus u. A. Jakubowitsch, Chem. Zbl. 1942, II, 2928

³⁰⁾ *Hellermann u. Newman*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2859 [1932].

³⁷⁾ O. Degener u. H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 648 [1897].

³⁹⁾ E. V. Spencer u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2017 [1941].

β) Unter Destillation mit Äther. — Man löst 2 g Natrium in 66 cm³ Cyclohexanol, zerteilt die beim Erkalten wachsartig werdende Masse in grobe Brocken und füllt sie in einen 2-l-Rundkolben, wo man sie mit 300 cm³ trockenem Äther überschiebt. Man fügt bei 10° ein Gemisch von 0,3 Mol Nitrosoalkylamino-isobutyl-methylketon und 600 cm³ trocknen Äther hinzu und erwärmt den Kolben im schwachen N₂-Strom allmählich auf dem Wasserbad. Die Dämpfe passieren zunächst einen kurzen, auf 35° gehaltenen Kühler, um das entstandene Mesityloxyd zurückzuhalten, und werden dann in einem Kühler kondensiert und in etwas vor-

gelegtem Äther unter Kühlung aufgefangen. Man destilliert, bis das Kondensat farblos ist. Die Ausbeuten betragen im Falle des Diazomethans 69–75%, bei Diazoäthan 69%, bei Diazopropan 65% d. Th. Vinyl-diazomethan läßt sich nach diesem Verfahren in etwa 40%iger Ausbeute gewinnen³⁾.

Einige physikalische Daten: Diazoäthan: Kp._{89,5} —18°; Diazo-n-propan: Kp.₁₂₀ —8°; Diazo-n-butan: Kp.₂₆ —5,5°; Diazo-iso-butan: Kp.₈₂ 0°.

Höhere Diazoalkane s. Kenner u. Mitarbeiter³⁾.

Eingeg. 22. November 1941. [A. 90.]

Die moderne Atomlehre und die Philosophie

Von Dr. C. F. Freiherr v. WEIZSÄCKER, Bln.-Dahlem

(Fortsetzung von S. 104 und Schluß)

III. Kant und die Quantenmechanik.

1. Thesen Kants. Wir können hier nur gleichsam einen Pfeiler des großen Baus der *Kantschen* Philosophie betrachten, freilich den zentralen: seine Lehre von den Vorbedingungen und dem Objekt der empirischen Erkenntnis. Sie ist angedeutet durch die zwei Gegensatzpaare a priori — a posteriori und Erscheinung — Ding an sich.

Nach Kant hebt zwar alle unsere Erkenntnis mit der Erfahrung an, sie entspringt aber nicht alle aus der Erfahrung. Es gibt vielmehr Erkenntnisse a priori, d. h. Erkenntnisse, die ihre Rechtfertigung nicht der Erfahrung entnehmen. Wie kann man nachweisen, daß es solche Erkenntnisse tatsächlich gibt, und wie kann man begreifen, daß es sie geben kann?

A priori sind nach Kant alle die Erkenntnisse, denen Notwendigkeit und Allgemeinheit zukommt.

„Erfahrung lehrt uns zwar, daß etwas so oder so beschaffen sei, aber nicht, daß es nicht anders sein könne. Findet sich also erstlich ein Satz, der zugleich mit seiner Notwendigkeit gedacht wird, so ist er ein Urteil a priori. . . . Zweitens: Erfahrung gibt niemals ihren Urteilen wahre oder strenge, sondern nur angenommene und komparative Allgemeinheit (durch Induktion), so daß es eigentlich heißen muß: Soviel wir bisher wahrgenommen haben, findet sich von dieser oder jener Regel keine Ausnahme. Wird also ein Urteil in strenger Allgemeinheit gedacht, d. i. so, daß gar keine Ausnahme als möglich verstatet wird, so ist es nicht von der Erfahrung abgeleitet, sondern schlechthin a priori gültig“²⁾.

Da diese Argumentation zwingend ist, sahen sich die empiristischen Gegner Kants gedrängt, die Notwendigkeit und Allgemeinheit der von Kant postulierten Erkenntnisse a priori zu leugnen. Wie wollen uns nicht in diese Debatte verlieren, sondern alsbald den Grund jener Leugnung prüfen. Es ist dies die empiristische Grundansicht, daß es gar keine Erkenntnis a priori geben könne, da Erfahrung unsere einzige Erkenntnisquelle sei. Haben wir diesen Einwand beseitigt, so können wir immer noch die einzelnen angeblich apriorischen Erkenntnisse prüfen.

Daß es Erkenntnisse a priori geben kann, sieht man nach Kant daraus ein, daß es sie geben muß, wenn es überhaupt Erkenntnis durch Erfahrung geben soll. Erkenntnis a priori ist nach Kant die Bedingung der Möglichkeit empirischer Erkenntnis. Sie ist das Element in unserer Erkenntnis, das nicht den Dingen, sondern unseren eigenen Erkenntnisvorgängen entstammt. Kant macht also das, was wir normalerweise als empirische Erkenntnis oder empirische Wissenschaft unkritisiert hinnehmen, zum Objekt der Untersuchung und unterminiert damit in der Tat den Boden, auf dem das empiristische Gegenargument ruht. Er schlägt damit genau den Weg ein, den wir vorhin auf Grund unserer Analyse der Erfahrungsurteile für nötig hielten.

Man wird aber nicht sagen können, daß er diesen Weg bis zu Ende gehe. Fragt man nämlich, wie er die Notwendigkeit der Erkenntnis a priori für das Zustandekommen von Erfahrung nachweise, so wird man auf den anderen Gedankengang, der einfach das Bestehen der Erkenntnis a priori behauptet, zurückgeführt. Kant untersucht nämlich, welche von den Anschauungen, Begriffen und Urteilen, die unsere Erkenntnis ausmachen, nach seinem Kriterium der Notwendigkeit und Allgemeinheit a priori seien, und zeigt dann nur, daß ohne diese Erkenntnisse die übrigen nicht bestehen könnten. Er zeigt nicht in concreto, wie es bei der Fundierung der empirischen Erkenntnis auf die apriorische eigentlich zugeht (das Problem wird nur angerührt im Abschnitt vom Schematismus der reinen Verstandsbegriffe der Kritik der reinen Vernunft) und sichert damit zugleich seine apriorischen Er-

kenntnisse nicht im einzelnen gegen den empiristischen Einwand. Er kann dies beides allerdings wohl gar nicht leisten, weil er sowohl den Begriff des Dings als auch den der Empfindung naiver verwendet, als wir es heute dürfen.

Welche Erkenntnisse sind nun für Kant a priori? A priori sind zunächst die analytischen Urteile, deren Prädikat nichts ausspricht, als was im Begriff des Subjekts bereits gedacht ist. Die hierin liegende Problematik, zu der die moderne Logik einiges zu sagen hat, müssen wir hier beiseite lassen. A priori sind ferner die Formen der reinen Anschauung: Raum und Zeit; die Kategorien des Verstandes, unter denen die für die Physik wichtigen Begriffe Substanz und Kausalität angetroffen werden; schließlich zahlreiche synthetische Urteile, insbesondere die Axiome der Arithmetik und der (euklidischen) Geometrie. Wichtig ist es, welche Urteile der Physik a priori sind. In dieser Frage zeigt sich eine Entwicklung der Ansichten Kants. In der Kritik der reinen Vernunft werden einige Grundsätze, z. B. der von der Erhaltung der Materie, von der Trägheit, von der Gleichheit von Aktion und Reaktion, als einer „reinen“, d. h. nichtempirischen Physik zugehörig genannt. In den metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft wird schon das Gravitationsgesetz a priori eingeführt. Und im Opus Postumum geht diese Tendenz so weit, daß man zweifeln kann, ob nicht — in heutiger Sprechweise — die sämtlichen Prinzipien der klassischen Physik als a priori gelten müßten. Man muß wohl in der Unsicherheit, die sich in dieser Entwicklung äußert, die Folge der soeben bemerkten Unklarheit über den Zusammenhang der apriorischen Erkenntnis mit der empirischen sehen. —

Die Idee der Erkenntnis a priori hat tiefgreifende Folgen für die Lehre vom Gegenstand der Erkenntnis. Kant geht aus von einer rein realistischen Denkweise. Er redet von Dingen oder Gegenständen, die unser Gemüt vermittelt seiner Sinnlichkeit genannten, rezeptiven Fähigkeit affizieren und Empfindungen hervorbringen. Dasjenige Wissen, das wir a priori besitzen, ist nun aber per definitionem nicht eine Folge dieser Einwirkung der Dinge auf unser Gemüt, selbst wenn es uns erst bei dieser Gelegenheit bewußt wird. Da also dieses Wissen nicht aus den Dingen stammt, kann man aus ihm auch nichts auf die Dinge folgern. So ist z. B. der Raum eine notwendige Form unserer äußeren Anschauung, denn wir können uns Gegenstände gar nicht anders als im Raum vorstellen. Aber eben weil wir dies a priori wissen, können wir es nicht durch Erfahrung den Gegenständen abgelesen haben, und somit können wir die Räumlichkeit den Gegenständen, so wie sie an sich sind, nicht mit Grund zuschreiben. Erkenntnis wovon ist dann aber die Erkenntnis a priori? Sie ist die Vorbedingung für die Möglichkeit der Erfahrung, also Erkenntnis von den notwendigen Eigenschaften der Dinge, sofern wir Erfahrung von ihnen haben — der Dinge als Erscheinung. Da aber alle unsere Erkenntnis auf der Erkenntnis a priori beruht, wissen wir von den Dingen an sich überhaupt nichts, sondern alle unsere Erkenntnis bezieht sich auf die Erscheinung.

Erscheinung darf aber nicht mit „bloßem Schein“ verwechselt werden. Dinge können uns ja überhaupt nicht anders gegeben sein, als indem sie uns „erscheinen“, und jeder Begriff, über den sinnvolle positive Aussagen gemacht werden können, also auch der des Scheins, kann nur innerhalb des Bereichs der Erscheinung angewandt werden. Meine ich, auf der Straße komme mir Herr Meier entgegen und entdecke beim Näherkommen, daß es nicht Herr Meier ist, so war mein erster Eindruck bloßer Schein; aber ich habe ihn eben als Schein enthüllt, indem ich die „Erscheinung“ des Entgegenkommenden genauer prüfte. Kant erklärt in dem Ab-

²⁾ Kritik der reinen Vernunft. 2. Aufl., S. 3/4 der Originalausgabe.