

o-Nitrophenyl-aceton (X): 12 g α -[*o*-Nitrophenyl-acetyl]-acetessigester wurden mit 350 ccm 2-*n*. Schwefelsäure 8 Stdn. am Rückfluß gekocht, nach Abkühlen das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die Äther-Lösung so oft (bis zu 15-mal) mit starker Soda-Lösung ausgezogen, bis beim Ansäuern des Auszuges keine Ausscheidung mehr erfolgte; weitere Verarbeitung dieser Soda-Auszüge siehe unten. Der Rückstand der getrockneten Äther-Lösung krystallisierte aus Petroläther bei -15° in feinen, farblosen Nadelchen, Schmp. und Misch-Schmp. mit den wie oben gewonnenen Präparaten $26-27^{\circ}$, Färbreaktion wie oben, Ausbeute 3.5 g. 0.2398 g Sbst.: 15.9 ccm N (12° , 749 mm, korr.). — $C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Auch aus dem so gewonnenen Präparat wurde das gleiche Semicarbazon wie oben erhalten.

[*o*-Nitrophenyl-acetyl]-aceton: Von diesem fielen 3 g beim Ansäuern der oben erwähnten Soda-Auszüge schnell krystallisierend aus. Aus Ligroin oder Alkohol farblose Blättchen, Schmp. $62-63^{\circ}$, sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton. Der Stoff wird durch Kochen mit 2-*n*. Schwefelsäure nicht weiter verseift; die obige Bildung des Nitrophenyl-acetons muß also dadurch zustandekommen, daß zuerst Acetyl abgespalten wird. In verd. Lauge mit gelber Farbe löslich. Mit starker alkohol. Kalilauge Ausscheidung des gelben Kalium-enolates. In Pyridin-Lösung mit starker alkohol. Lauge dunkelgrün-blaue Farbe.

0.1100 g Sbst.: 0.2401 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.2559 g Sbst.: 14.6 ccm N (17° , 748 mm, korr.).

$C_{11}H_{11}O_4N$. Ber. C 59.7, H 4.6, N 6.3. Gef. C 59.5, H 5.1, N 6.6.

Die Konstitution des Stoffes als 1.3-Diketon wurde dadurch festgelegt, daß er mit Hydrazin unter Bildung eines Pyrazols reagiert:

Methyl-3-[*o*-nitro-phenyl]-5-pyrazol: [*o*-Nitrophenyl-acetyl]-aceton wurde mit einer verd. wäßrigen Lösung von Hydrazin-Hydrat schwach erwärmt. Unter geringer Gelbfärbung ging allmählich alles in Lösung, dann trübte die Flüssigkeit sich plötzlich. Nach Abkühlen und Anreiben reichlicher, farbloser Niederschlag; aus Wasser oder wenig Benzol fast farblose Nadeln, Schmp. $120-121^{\circ}$; sehr löslich in Alkohol, wenig in Äther; löslich in 2-*n*. Salzsäure, mit Ammoniak wieder ausfällbar.

0.1366 g Sbst.: 23.1 ccm N (18° , 748 mm, korr.). — $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.5.

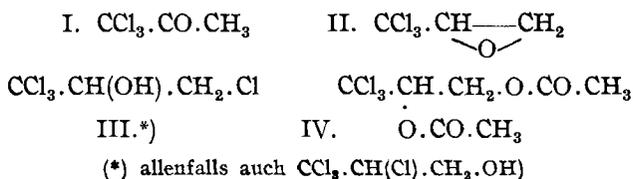
171. F. Arndt und B. Eistert: Synthesen mit Diazo-methan, IV.: Über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Nach Schlotterbeck¹⁾ geben Aldehyde mit Diazo-methan die entsprechenden Methylketone. Von der Allgemeingültigkeit dieser Reaktion war Schlotterbeck so überzeugt, daß er z. B. die Konstitution des aus Chloral erhaltenen Produktes als 1.1.1-Trichlor-aceton (I) lediglich durch diese Synthese als bewiesen ansah. Nachdem aber unsere nähere Untersuchung des aus *o*-Nitro-benzaldehyd entstehenden „Nitraldins“ gezeigt hatte,

¹⁾ F. Schlotterbeck, B. 40, 479 [1907], 42, 2559 [1909]; vergl. auch H. Biltz und Paetzold, A. 433, 86 [1923].

daß dessen Verhalten sich am einfachsten durch die Konstitutionsformel des *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyds wiedergeben läßt (siehe die voranstehende Abhandlung), mußte allgemein mit der Bildung von Äthylenoxyden statt Methylketonen aus Aldehyden und Diazo-methan gerechnet werden. Unser Verdacht, daß dies z. B. gerade beim Chloral der Fall sei, bei dem eine ähnliche Beeinflussung der Aldehydgruppe wie im *o*-Nitrobenzaldehyd angenommen werden konnte, wurde durch den Versuch bestätigt: Der von Schlotterbeck beschriebene Stoff ist nicht das Keton I, sondern das isomere 1.1.1-Trichlor-propylenoxyd-2.3 (II); denn er addiert in Gegenwart von etwas Ferrichlorid energisch 1 Mol. Essigsäureanhydrid und vereinigt sich mit Salzsäure leicht zu einem beständigen, destillierbaren Produkte. Dies Verhalten wäre bei einem Keton I nicht möglich. Zwar kann nach Vorländer²⁾ das Carbonyl des Chlorals eine Molekel Chlorwasserstoff addieren; das Additionsprodukt ist aber nur bei tiefer Temperatur existenzfähig und wird von Wasser sofort zersetzt. Da Ketone weniger additionsfähig sind als Aldehyde, so müßte von dem Additionsprodukt von I mindestens die gleiche Unbeständigkeit erwartet werden. Die genannten Additionen sind daher nur durch die Formeln II → III bzw. II → IV darstellbar.



Nach Versuchen gemeinsam mit Hrn. Ender, über die später näher berichtet wird, liefert *m*-Nitro-benzaldehyd mit Diazo-methan *m*-Nitro-acetophenon und kein Äthylenoxyd, dagegen *p*-Nitro-benzaldehyd in etwa gleichen Mengen nebeneinander *p*-Nitro-acetophenon und [*p*-Nitrophenyl]-äthylenoxyd. Der Einfluß der Nitrogruppe folgt hier also durchaus den allgemeinen Gesetzen der Substituenten-Beeinflussung, indem er aus der *o*-Stellung am stärksten, aus der *m*-Stellung am schwächsten ist. Dagegen scheint eine Häufung von Nitrogruppen den Effekt wieder aufzuheben: denn nach Sonn³⁾ gibt 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd mit Diazo-methan das Trinitro-acetophenon, dessen Keton-Natur von Sonn durch Bildung eines Phenyl-hydrazons bewiesen wurde.

Weitere Versuche sollen sich auf andere halogenierte aliphatische Aldehyde erstrecken; ferner wird auch die Konstitution der von Schlotterbeck aus solchen Aldehyden und Diazo-essigester erhaltenen Stoffe nachzuprüfen sein. Endlich wird auch die von Schlotterbeck bestrittene Möglichkeit wieder offen, daß einer der von früheren Autoren⁴⁾ als 1.1.1-Trichlor-aceton beschriebenen Stoffe wirklich diese Verbindung darstellt.

Schon jetzt drängt sich die Frage auf: Welche innere Eigenschaft des betreffenden Aldehyds veranlaßt im einen Fall die Bildung von Methylketon, im anderen die von Äthylenoxyd? Auch ohne auf valenztheoretische Fragen

²⁾ D. Vorländer, A. **341**, 21 [1905].

³⁾ A. Sonn und Bülow, B. **58**, 1697 [1925].

⁴⁾ Morawsky, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 384 [1875]; Combes, Ann. Chim. Phys. [6] **12**, 239 [1887].

atom tritt; dieser Fall, E, ist also der umgekehrte wie C. So entsteht aus *o*-Nitro-benzaldehyd zunächst [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd und aus diesem mit Diazo-methan [*o*-Nitro-phenyl]-aceton (siehe voranstehende Mitteilung). Die entsprechende Reaktion scheint, ebenfalls in geringem Bruchteil, auch beim *p*-Nitro-benzaldehyd einzutreten; bei den aliphatischen Aldehyden dürfte sie, da hier die Farbreaktion fehlt, schwer nachweisbar sein.

Während bei der Reaktion des Chlorals die Bildung des Dihydrofurodiazols A und die Stickstoff-Abspaltung aus diesem deutlich getrennte Vorgänge sind, reagiert Chloral-Hydrat mit Diazo-methan unter sofortiger Stickstoff-Entwicklung unter Bildung des gleichen Äthylenoxyds II. Hier dürfte zunächst das CH₂ des Diazo-methans an Stelle eines der beiden Hydroxyl-Wasserstoffatome treten; letzteres vereinigt sich dann aber nicht, wie bei den Methylierungen mit Diazo-methan, mit dem CH₂, sondern tritt mit dem anderen Hydroxyl als Wasser aus, worauf dann der Äthylenoxyd-Ring sich schließt.

Der obige Fall B→C ist natürlich nur bei Aldehyden, nicht bei Ketonen möglich. Solche Ketone, welche nach Art ihrer Substitution den methylketon-liefernden Aldehyden entsprechen, reagieren daher nicht mit Diazo-methan. Bei den hydrat-bildenden Ketonen dagegen sollte man den entsprechenden Vorgang B→D erwarten können wie bei den hydrat-bildenden Aldehyden. Im Gange befindliche Versuche mit Oxo-malonsäure-ester und Mesoxalsäure-ester scheinen diese Erwartung zu bestätigen, indem ersterer sich wie Chloral, letzterer wie Chloral-Hydrat verhält.

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Chloral.

Trichlor-1.1.1-propylenoxyd-2.3 (II): Nach Vorschrift von F. Schlotterbeck⁸⁾ wurden 10 g frisch destilliertes Chloral, in absol. Äther gelöst, in ätherische Diazo-methan-Lösung eingetropft. Während 2-stdg. Stehens war kaum Stickstoff-Entwicklung zu bemerken; diese wurde lebhaft beim Abdampfen des Äthers und erreichte ihr Maximum, als fast aller Äther verdampft war; dabei wurde die vorher dunkelgelbe Flüssigkeit fast-farblos. Nach 1-maliger Vakuum-Destillation wurden 7 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten; der Rest blieb als zähes Öl im Kolben (siehe hierüber bei Schlotterbeck).

Das Destillat gab bei längerem Schütteln mit salzsaurer Lösung von *o*-Nitro-phenyl-hydrazin keinerlei Reaktion, während Chloral damit sofort ein rotes, kristallisiertes Reaktionsprodukt ausscheidet; ebenso wurde mit Semicarbazid-Lösung keine Reaktion erhalten.

0.1483 g Sbst.: 0.1227 g CO₂, 0.0305 g H₂O, 0.0953 g Cl.

C₃H₃OCl₃. Ber. C 22.3, H 1.9, Cl 65.9. Gef. C 22.6, H 2.3, Cl 64.3.

Diese Zahlen lassen darauf schließen, daß die Substanz geringe Mengen Dichlor-essigsäure-methylester enthält; für diesen wird Sdp.₇₆₄ 143° angegeben, also nur wenige Grad tiefer als das Hauptprodukt (s. unt.), aus dem er daher nur durch mehrfache Destillation entfernt werden würde. Da Chloral auch in anderen Fällen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Anlagerung von Wasser in Dichlor-essigsäure übergeht, so wäre die Bildung des Esters unter der Einwirkung von Diazo-methan leicht erklärlich.

⁸⁾ B. 42, 2561 [1909].

Nach mehrfacher Vakuum-Destillation unter jedesmaliger Verwerfung der zuerst übergegangenen Anteile wurde ein Produkt vom Sdp.₁₃ 44–45°, Sdp.₇₅₀ 149° erhalten (Schlotterbeck: Sdp.₁₁ 49°, Sdp.₇₆₄ 149°). Es ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von süßlichem, nicht unangenehmem, an Epichlorhydrin erinnerndem Geruch.

0.1332 g Stbst.: 0.1097 g CO₂, 0.0233 g H₂O, 0.0876 g Cl. — Gef. C 22.5, H 1.9, Cl 65.8.

Bei Erwärmen mit Pyridin tritt Zersetzung unter Tiefbraunfärbung ein.

Tetrachlor-1.1.1.3-oxy-2-propan (III): 4 g Trichlor-propylenoxyd wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure geschüttelt, wobei Erwärmung eintrat; schließlich wurde noch 10 Min. mäßig erwärmt, dann mit reichlich Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Äther-Schicht mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert, wobei fast alles konstant mit Sdp.₁₇ 95–96° überging. Zur völligen Reinigung wurde nochmals, unter Verwerfung des ersten Anteiles, rektifiziert. Farblose, etwas ölige Flüssigkeit von schwachem, an Jodoform erinnerndem Geruch. Bei Erwärmen mit Pyridin tritt nur geringe Gelbfärbung ein; der angelagerte Chlorwasserstoff wird dabei also nicht unter Rückbildung des Ausgangsstoffes abgespalten. Der Stoff reagiert mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann, jedoch wurde kein krystallisiertes Produkt erhalten.

0.1734 g Stbst.: 0.1161 g CO₂, 0.0345 g H₂O, 0.1233 g Cl.

C₃H₄OCl₄. Ber. C 18.2, H 2.0, Cl 71.7. Gef. C 18.3, H 2.2, Cl 71.1.

Trichlor-1.1.1-diacetoxy-2.3-propan (IV): Ein Gemisch von 5 g Trichlor-propylenoxyd und 5 g Essigsäure-anhydrid wurde mit einer Lösung einer Messerspitze sublimierten Ferrichlorids in 5 g Essigsäure-anhydrid versetzt; nach kurzer Zeit trat Erwärmung ein, die durch Kühlen gemäßigt wurde. Nach 10 Min. langem Stehen wurde ¼ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann im Vakuum zunächst das überschüssige Essigsäure-anhydrid abdestilliert, worauf bei 16–20 mm 7 g bei 110–130° übergingen. Nach mehrfachem Rektifizieren Sdp.₁₈ 126–128°. Farbloses, fast geruchloses Öl. Eine völlige Reinigung wurde, wie die Analyse zeigt, nicht erreicht; Verunreinigung wahrscheinlich mit Dichlor-essigsäure-anhydrid.

0.1844 g Stbst.: 0.2095 g CO₂, 0.0586 g H₂O, 0.0780 g Cl.

C₇H₆O₄Cl₃. Ber. C 31.9, H 3.5, Cl 40.3. Gef. C 31.0, H 3.6, Cl 41.3.

172. F. Arndt und J. Amende: Synthesen mit Diazo-methan, V.: Über die Reaktion der Säurechloride mit Diazo-methan.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Nach den Erfahrungen von Nierenstein¹⁾ und Staudinger²⁾ geben Säurechloride mit Diazo-methan ω -Chlor-methylketone, z. T. neben dichlorierten Dioxanen. Im Gegensatz hierzu erhielt der eine von uns³⁾ aus *o*-Nitro-benzoylchlorid fast nur ω -Diazo-*o*-nitro-acetophenon

1) Journ. chem. Soc. London **107**, 1491 [1915]; Amer. chem. Journ. **46**, 2554 [1924], **47**, 1728 [1925].

2) Staudinger und Mächling, B. **49**, 1975 [1916].

3) Arndt, Eistert, Partale, B. **60**, 1364 [1927].