

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].

neben nur ganz wenig des Chlor-ketons. Die zuerst angenommene Sonderstellung der *o*-Nitro-Verbindung besteht aber hier bei den Säurechloriden noch weniger als bei den Aldehyden. Vielmehr haben unsere, bisher mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Chlor-acetylchlorid durchgeführten Versuche uns zu der Überzeugung gebracht, daß aus allen Säurechloriden mit Diazo-methan zunächst⁴⁾ das entsprechende Diazo-keton entsteht, wobei also Chlorwasserstoff austritt. Für das Endergebnis des Versuches kommt es dann darauf an, mit welcher der im Spiele befindlichen Diazoverbindungen dieser Chlorwasserstoff sich unter Stickstoff-Entwicklung umsetzt, und dies hängt in erster Linie von den Versuchsbedingungen ab: Läßt man das Säurechlorid allmählich zu einer Lösung von mehreren Molen Diazo-methan zutreten, so daß letzteres stets im Überschuß ist, so fängt im wesentlichen das Diazo-methan den Chlorwasserstoff ab, und das Diazo-keton bleibt als Hauptprodukt erhalten. Läßt man dagegen umgekehrt das Diazo-methan allmählich zu dem Säurechlorid zutreten, so daß es von letzterem sofort verbraucht wird, so zerstört der abgespaltene Chlorwasserstoff das Diazo-keton unter Bildung von Chlor-keton, welches dann also das Hauptprodukt der Reaktion bildet. Die Erfahrungen von Nierenstein und Staudinger dürften sich hauptsächlich dadurch erklären, daß die zweite Arbeitsweise angewandt wurde. Einen gewissen Einfluß wird aber auch die Natur und Beständigkeit des entstehenden Diazo-ketons ausüben; so behält *o*-Nitro-benzoylchlorid insofern noch eine gewisse Sonderstellung, als wir aus ihm auch nach der zweiten Arbeitsweise fast nur Diazo-keton erhielten. Wenn von Staudinger⁵⁾ aus Säurechloriden und Diazo-essig-ester stets Diazo-keton-ester erhalten wurden, so dürfte das sowohl daran liegen, daß der Diazo-essigester sofort in seiner Gesamtmenge zugegen war, wie auch daran, daß die entstehenden Diazo-keton-ester gegen Salzsäure sehr beständig sind.

Auf Grund der ersten Arbeitsweise sind nunmehr die Diazo-acetone und Diazo-acetophenone, sowie die aus ihnen erhältlichen Stoffe, z. B. Benzoyl-carbinol, erheblich bequemer als bisher zugänglich.

Weitere Versuche werden u. a. mit Phosgen und Phthalylchlorid angestellt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von ω -Diazo-acetophenon.

6 g reines Benzoylchlorid in 100 ccm absol. Äther wurden allmählich in eine Lösung von $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazo-methan in ca. 300 ccm Äther eingetroppt,

⁴⁾ Unabhängig hiervon ist die Frage, auf welche Weise die Bildung des Diazo-ketons ihrerseits zustandekommt. Unsere früher, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1101 [1927], geäußerte Ansicht, daß sich primär ein chloriertes Dihydro-furodiazol bildet, kann auch jetzt aufrecht erhalten werden. Sowohl die Bildung des Diazo-ketons wie die des Chlor-ketons erfolgt dann aber dadurch, daß das Primärprodukt Chlorwasserstoff verliert und das so entstandene echte Furodiazol sich in Diazo-keton umlagert. Bei der Bildung des Chlor-ketons findet hiernach das wenig einleuchtende Überspringen des Chloratoms innerhalb der Molekel nicht statt, sondern das Chlor tritt erst sekundär wieder ein. Soweit dagegen das chlorierte Dihydro-furodiazol primär Stickstoff verliert, dürfte das Chlor seinen Platz behalten und die von Nierenstein aufgefundenen chlorierten Dioxane entstehen. Dies entspricht der Bildung von Äthylenoxyden aus Aldehyden.

⁵⁾ Staudinger, Becker und Hirzel, B. **49**, 1978 [1916].

wobei bald lebhaftige Stickstoff-Entwicklung einsetzte. Nach mehrstündigem Stehen wurde auf 40 ccm eingeeengt und auf -15° abgekühlt, wobei ein großer Teil des entstandenen Diazo-acetophenons auskristallisierte. Durch weiteres Einengen der Filtrate, im ganzen 5-mal, wurden bei -15° weitere Krystallisationen von reinem, chlor-freiem Diazo-acetophenon erhalten, Gesamtmenge 4.5 g, Schmp. 49° . Der letzte Rückstand bestand aus 1.5 g eines Gemisches von Diazo- und Chlor-acetophenon.

0.1264 g Sbst.: 20.4 ccm N (16° , 755 mm, corr.). — $C_8H_6ON_2$. Ber. N 19.2. Gef. N 18.9.

Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und Abkühlen gab glatt reines, wasser-haltiges Benzoyl-carbinol, Schmp. 76° .

Darstellung von Diazo-aceton.

Dieses wurde von Angeli⁶⁾ in geringer Menge aus Amino-aceton, später von Wolff⁷⁾ durch Laugen-Spaltung von Diazo-acetylaceton erhalten; jedoch scheint auch Wolff nicht viel davon in Händen gehabt zu haben.

8 g reines Acetylchlorid in 50 ccm absol. Äther wurden allmählich in eine Lösung von $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazo-methan in ca. 600 ccm absol. Äther eingetragen. Nach Stehen über Nacht und Verdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert: Geringer Vorlauf Sdp.₁₃ $45-49^{\circ}$, nahezu Gesamtmenge gelbe Flüssigkeit Sdp.₁₃ 49° , beide chlor-frei; etwa 0.5 g brauner Zersetzungs-Rückstand.

Diazo-aceton erstarrt in Kohlensäure-Kältegemisch zu schwach gelben Krystallen, die bei -80° in Äther schwer löslich sind.

0.0790 g Sbst.: 22.3 ccm N (17° , 752 mm, corr.). — $C_3H_4ON_2$. Ber. N 33.3. Gef. N 32.9.

Diazo-1-chlor-3-aceton.

Darstellung entsprechend dem Vorigen aus Chlor-acetylchlorid. Nach Verdampfen des Äthers geringer Vorlauf Sdp.₁₃ $70-74^{\circ}$; Hauptmenge gelbe Flüssigkeit Sdp.₁₃ 75° ; geringer kohligter Rückstand. Die Hauptmenge erwies sich durch Stickstoff-Bestimmung als Gemisch von ca. 75% Diazo-chlor-aceton und 25% α, α' -Dichlor-aceton, die sich durch Destillation nicht trennen ließen: selbst bei häufigem Fraktionieren wurde stets der gleiche Siedepunkt und keine an Stickstoff-Gehalt angereicherte Fraktion erhalten. Daß neben der Diazoverbindung nur α, α' -Dichlor-aceton vorlag, folgt daraus, daß mit starker Salzsäure alles in α, α' -Dichlor-aceton überging, welches nach Erstarren in der Kälte sofort den richtigen Schmp. 45° zeigte.

Zur Trennung wurde das gelbe Flüssigkeits-Gemisch in dem 6-fachen Raumteil absol. Äthers gelöst und auf -80° abgekühlt, wobei die Diazoverbindung größtenteils, nicht aber das Dichlor-aceton auskristallisierte. Das Diazo-chlor-aceton wurde so in hellgelben Krystallen erhalten, die durch schnelles Absaugen und Nachwaschen mit Äther von -80° größtenteils isoliert werden konnten. Schmp. $+3^{\circ}$; bei Zimmer-Temperatur gelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 75° , gleich dem des obigen Gemisches.

0.0931 g Sbst.: 18.7 ccm N (17° , 755 mm, corr.). — $C_3H_3ON_2Cl$. Ber. N 23.6. Gef. N 23.4.

Ein Versuch, bei dem eine ätherische Lösung von $1\frac{1}{2}$ Mol. Diazo-methan allmählich in eine solche von 1 Mol. Benzoylchlorid eingetragen wurde, ergab als Hauptprodukt ω -Chlor-acetophenon.

⁶⁾ A. Angeli, Gazz. chim. Ital. **24**, 370 [1894].

⁷⁾ L. Wolff, A. **394**, 38 [1912].