

$C_{10}H_{18}SCl_2$ .	Ber. 50.42 %	gef. 47.96 % C
	6.72 %	5.76 % H
	13.42 %	14.83 % S
	29.50 %	29.53 % Cl
	<u>100.06 %</u>	<u>98.08 %</u>

Hier ist also die Reaktion genau analog der Synthese des Dichlor-diäthylsulfids verlaufen: je 2 Doppelbindungen sind miteinander durch Schwefel-Brücken verknüpft worden. Diese chemische Verknüpfung ist nun auch der Schlüssel zum Verständnis der Vulkanisation überhaupt. Bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Kautschuk wird sich die Reaktion zunächst an der Oberfläche der Micelle abspielen, ein Teil des Chlorschwefels wird sicherlich dazu verwendet werden, um Brücken zwischen Olefin-Bindungen ein und derselben Micelle zu schlagen, ein anderer Teil aber auch zur Verknüpfung von Doppelbindungen benachbarter Micellen dienen. Hierdurch ist dann eine feste Verknüpfung, gewissermaßen eine Verkettung der Micellen, an einzelnen Punkten gegeben.

Wir glauben, daß auch die Heißvulkanisation ihren Grund in der chemischen Verknüpfung von Olefin-Bindungen hat und damit von Micellen miteinander. Ob hierbei, wie wahrscheinlich, schwefelhaltige Ringe entstehen, läßt sich erst sagen, wenn man einmal genauer über die Einwirkung von Schwefel auf die Olefine unterrichtet sein wird.

Bei der Vulkanisation mit größeren Mengen Schwefel oder Schwefelchlorid verschwindet die Dehnbarkeit. Dies erklärt sich daraus, daß viele Schwefel-Brücken an und in den Micellen das ganze Gefüge verfestigen (Hartgummi).

### 303. F. Arndt, B. Eistert und J. Amende: Nachträge zu den „Synthesen mit Diazo-methan.“

(Eingegangen am 11. August 1928.)

Seit dem Erscheinen unserer letzten Mitteilungen<sup>1)</sup> sind Abhandlungen verschiedener anderer Forscher erschienen, die unser Gebiet berühren und eine Stellungnahme unsererseits erforderlich machen.

#### Diazo-methan und Säurechloride.

Nach Nierenstein<sup>2)</sup> entstehen aus Säurechloriden und Diazo-methan  $\omega$ -Chlor-methylketone in guten Ausbeuten. Beiläufige Versuche von Staudinger<sup>3)</sup> schienen diese Regel zu bestätigen, wengleich dort die Ausbeuten als schlecht bezeichnet wurden. Nach der letzten einschlägigen Arbeit von Nierenstein<sup>4)</sup> sollen auch *m*- und *p*-Nitro-benzoylchlorid dieser Regel folgen, während *o*-Nitro-benzoylchlorid nicht das Chlor-keton, sondern ein

<sup>1)</sup> Mitteilung III: Arndt, Eistert, Partale, B. **61**, 1107; IV: Arndt und Eistert, B. **61**, 1118; V: Arndt und Amende, B. **61**, 1122 [1928].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **107**, 1499 [1915], **117**, 1153 [1920]; Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2554 [1924], **47**, 1728 [1925].

<sup>3)</sup> Staudinger und Mächling, B. **49**, 1975 [1916].

<sup>4)</sup> Dale und Nierenstein, B. **60**, 1026 [1927].

mit diesem isomeres Produkt, von Nierenstein als „Chlor-nitraldin“ bezeichnet, liefern sollte. Gleichzeitig hatten auch wir die Reaktion von *o*-Nitrobenzoylchlorid mit Diazo-methan untersucht, aber im Gegensatz zu Nierenstein unter allen Versuchsbedingungen in bester Ausbeute  $\omega$ -Diazo-*o*-nitro-acetophenon, neben ganz wenig  $\omega$ -Chlor-*o*-nitro-acetophenon, erhalten. In unserer ersten diesbezüglichen Mitteilung<sup>5)</sup> wurde die Konstitution des Hauptproduktes als Diazo-keton noch mit Vorbehalt, bald darauf<sup>6)</sup> endgültig angenommen. Hr. Nierenstein hat daraufhin die Versuche mit *o*-Nitro-benzoylchlorid wiederholt und ermächtigt uns zu der Mitteilung, daß seine jetzigen Ergebnisse mit den unsrigen übereinstimmen, daß also sein „Chlor-nitraldin“ einstweilen aus dem Schrifttum zu streichen ist<sup>7)</sup>.

Diese von uns zuerst gefundene und erkannte Bildung von Diazo-keton aus Säurechlorid und Diazo-methan wurde zunächst einer Sonderstellung des *o*-Nitro-benzoylchlorids zugeschoben. Erst in Mitt. V zeigten wir, daß auch die einfachsten Säurechloride, wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid, beim Eintragen in überschüssige Diazo-methan-Lösung in bester Ausbeute das entsprechende Diazo-keton und nur ganz wenig Chlor-keton liefern. Nunmehr galt es, diesen Unterschied zwischen unserem allgemeinen Befund und dem von Nierenstein zu erklären. Der einzige ersichtliche Unterschied zwischen den beiderseitigen Versuchsbedingungen lag darin, daß Nierenstein gasförmiges Diazo-methan, meist im Überschuß, in die Lösung des Säurechlorids eingeleitet hatte, während wir das Säurechlorid in die überschüssige Diazo-methan-Lösung eingetragen hatten. Auf diesem Unterschied glaubten wir in Mitt. V eine einleuchtende Erklärung für den Unterschied der Reaktions-Ergebnisse gründen zu können. Wir selbst hatten dabei nur einen, am Schlusse von Mitt. V kurz angedeuteten Versuch unternommen, bei dem  $1\frac{1}{2}$  Mol. ätherische Diazo-methan-Lösung in die Lösung von 1 Mol. Benzoylchlorid eingetragen wurde: Hier wurde erst nach völligem Verdampfen des Äthers ein in der Kälte kristallisierbares Produkt erhalten, das zwar auch Diazo-acetophenon enthielt, aber stark chlor-haltig war und auf Augen und Haut heftig einwirkte. Wir glaubten hieraus, im Hinblick auf Nierensteins Angaben, schließen zu können, daß hauptsächlich Chlor-keton vorlag; eine Einzel-Isolierung von Diazo-keton und Chlor-keton, die nicht ohne weiteres möglich ist, wurde aber nicht unternommen.

Kurz nach unserer Mitt. V erschien eine gleichzeitig ausgeführte Untersuchung von Robinson<sup>8)</sup> über die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Diazo-methan. Diese stimmt in dem wesentlichen Ergebnis völlig mit der unsrigen überein, nämlich darin, daß beim Eintragen von Benzoylchlorid in 2 Mol. Diazo-methan-Lösung in bester Ausbeute Diazo-acetophenon erhalten wird. Ein Unterschied der beiderseitigen Ansichten bestand nur darin, daß nach Robinson eine etwaige Bildung von Chlor-keton in jedem Falle nur in ganz untergeordneter Menge und nur dadurch zustande kommen soll, daß bei Anwendung von weniger als 2 Mol. Diazo-methan ein entsprechender Bruchteil des Benzoylchlorids unverändert bleibt und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch anwesendes Wasser oder Methanol

<sup>5)</sup> Mitt. II: Arndt, Eistert und Partale, B. **60**, 1364 [1927].

<sup>6)</sup> Arndt, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1101 [1927].

<sup>7)</sup> vergl. Mitt. II, Fußnote 7.

<sup>8)</sup> Bradley und Robinson, Journ. chem. Soc. London **131**, 1310 [1928].

zersetzt wird, wobei erst der hierdurch entstehende Chlorwasserstoff einen Teil des Diazo-ketons in Chlor-keton überführt. Auf diese Arbeit von Robinson erklärte Nierenstein in einer Notiz<sup>9)</sup>, daß wir in unserer Mitt. V „seine experimentellen Ergebnisse bestätigt“ hätten und die Bildung des Diazo-acetophenons bei Robinson nur auf dem von uns zur Erklärung herangezogenen Unterschied in den Versuchs-Bedingungen beruhe. Demgegenüber müssen wir hervorheben, daß unsere Mitt. V weniger eine „Bestätigung“ als einen Erklärungsversuch für Nierensteins Ergebnisse enthielt (wenngleich dies in unserem knappen Text vielleicht nicht deutlich genug zum Ausdruck kam), und daß unser wesentliches Ergebnis doch die Bildung der Diazo-ketone gewesen ist, von der in keiner der zahlreichen Abhandlungen Nierensteins die Rede ist, die dagegen sowohl von uns wie von Robinson in allen Fällen als die primäre Reaktion angesprochen wurde. Die durch Nierensteins Notiz zugespitzte Frage nach der Möglichkeit der Bildung von Chlor-keton konnte weder durch unseren einen Versuch, noch durch die in der angezogenen Arbeit von Robinson beschriebenen Versuche (bei denen stets das Säurechlorid in das Diazo-methan eingetragen wurde) entschieden werden. Wir haben daher in der Zwischenzeit Versuche zu ihrer Entscheidung angestellt. Das Gleiche ist ohne unser Wissen auch von Robinson geschehen, der seine Ergebnisse soeben<sup>10)</sup> in einer Antwort an Nierenstein niedergelegt hat.

Hiernach besteht nach wie vor kein Zweifel, daß die primäre Reaktion durch die Gleichung:  $R.CO.Cl + CH_2N_2 = R.CO.CHN_2 + HCl$  wiederzugeben ist. Tritt das Säurechlorid zu dem Diazo-methan, so wird der nach obiger Gleichung entstehende Chlorwasserstoff, wie auch in unserer Mitt. V dargelegt, sofort und fast ausschließlich von dem Diazo-methan nach:  $HCl + CH_2N_2 = CH_3Cl + N_2$  abgefangen, bis alles Diazo-methan nach beiden Gleichungen verbraucht ist. Tritt das Diazo-methan zu dem Säurechlorid, so bleibt der nach der ersten Gleichung entstehende Chlorwasserstoff im Anfange des Versuches, solange seine Konzentration klein ist gegen die des Säurechlorids, frei in der Lösung, indem das Säurechlorid ihm zuvorkommt. Später, wenn die Konzentration des Chlorwasserstoffs auf Kosten des Säurechlorids gewachsen ist, tritt auch der Chlorwasserstoff in Reaktion, und zwar ebenfalls fast ausschließlich mit dem Diazo-methan, solange solches Zutritt. Bei Anwendung von 2 Mol. Diazo-methan ist daher die Reihenfolge der Zugabe ziemlich gleichgültig. Unterbricht man dagegen die Zufuhr von Diazo-methan nach Zugabe eines Mol., so ist ein Teil des Diazo-methans schon nach der zweiten Gleichung mitverbraucht, so daß etwas unverändertes Säurechlorid übrigbleibt; aber ein Teil des nach der ersten Gleichung entstandenen Chlorwasserstoffs ist noch frei vorhanden, und dieser kann beim Wegdampfen des Äthers einen entsprechenden Teil des Diazo-ketons langsam in Chlor-keton überführen. Hiernach ist es also, wie in unserer Mitt. V, doch der Chlorwasserstoff der Primärreaktion, welcher das Chlor-keton erzeugt; aber nur ein Bruchteil des Chlorwasserstoffs hat hierzu noch Gelegenheit, und daher kann auch bei Zugabe von 1 Mol. Diazo-methan zum Säurechlorid die Ausbeute an Chlor-keton, im Gegensatz zu Nierensteins Angaben und unserem Postulat in Mitt. V, nur gering sein.

<sup>9)</sup> Nierenstein, Nature **121**, 940 [1928].

<sup>10)</sup> Bradley und Robinson, Nature **122**, 130 [1928]; vergl. auch Journ. chem. Soc. London **131**, 1546 [1928].

Mit diesen Ansichten der englischen Forscher stimmen unsere inzwischen ausgeführten Versuche völlig überein. Wir bestimmten die Menge des entstandenen Chlor-acetophenons dadurch, daß wir nach Wegdampfen des Äthers das Produkt in einer gesättigten Lösung von *o*-Nitrophenyl-hydrazin in Alkohol lösten und stehen ließen, wobei nur das Chlor-acetophenon, nicht das Diazo-acetophenon, ein schwerlösliches *o*-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 149°) ausscheidet. Wir erhielten aus 5 g Benzoylchlorid mit 2 Mol. Diazo-methan, unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe, 0,5 g Chlor-acetophenon. Bei Zugabe von etwas über 1 Mol. Diazo-methan zu 1 Mol. Benzoylchlorid wurden 0,6 g Chlor-acetophenon erhalten, also nur wenig mehr; in dem alkoholischen Reaktionsgemisch trat dabei keine nennenswerte Stickstoff-Entwicklung ein. Wurde dagegen, bei dem gleichen Versuch, vor Verdampfen des Äthers trocknes Ammoniak in die ätherische Reaktionslösung geleitet und vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert, so wurden bei gleicher Aufarbeitung nur 0,17 g Chlor-acetophenon nachgewiesen. Man sieht also, daß die Hauptmenge des Chlor-ketons erst beim Wegdampfen des Äthers in der Wärme aus dem Diazo-keton und freiem Chlorwasserstoff entsteht. Wir schließen uns demnach betreffs der Vorgänge in der Reaktionslösung, soweit sie durch Brutto-Gleichungen darzustellen sind, völlig den von Bradley und Robinson in „Nature“<sup>10)</sup> formulierten Ansichten an. Von beiden Seiten wurde schon darauf hingewiesen, daß die Natur des Säurechlorids eine Rolle spielen kann: Wenn das entstehende Diazo-keton besonders reaktionsfähig ist, könnte es in stärkerem Umfang in Chlor-keton verwandelt werden.

#### Diazo-methan und Aldehyde.

Nach unserer Mitteilung IV über diesen allgemeinen Gegenstand erschien eine Abhandlung von E. Mosettig<sup>11)</sup> über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal, also einen von uns nicht untersuchten Spezialfall. Mosettig erhielt, bei Zusatz von Methanol zum Reaktionsgemisch, 6% Acetopiperon, 20% Piperonyl-aceton und als Hauptprodukt einen nicht keton-artigen Stoff, der mit Piperonyl-aceton isomer ist, also vom Piperonyl-äthylenoxyd sich durch ein Mehr von 1 CH<sub>2</sub> unterscheidet. Dieses Hauptprodukt ist nach Mosettig nicht Safrol-oxyd (dessen Bildung durch Zusammenwirken der in unserer Mitt. IV formulierten Reaktions-Schemata E und D gut zu erklären wäre), sondern es wird eine Oxyd-Formel mit 4-Ring in Betracht gezogen. Ohne Zusatz von Methanol erhält Mosettig Acetopiperon als Hauptprodukt. Nach Besprechung unserer Versuchsergebnisse und der seinigen sagt Mosettig: „Ob bei der Umsetzung des Diazo-methans mit der Aldehydgruppe die Art und Stellung der Substituenten im Benzolkern oder die Bedingungen, unter denen diese Reaktion durchgeführt wird, den entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion haben, läßt sich aus dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial nicht beurteilen“. Hierzu ist zu sagen, daß wir die drei Nitro-benzaldehyde unter ganz gleichen Versuchsbedingungen mit Diazo-methan behandelt haben und trotzdem stets aus dem *ortho*-Aldehyd ganz überwiegend Äthylenoxyd, aus dem *meta*-Aldehyd ganz überwiegend Keton erhalten haben, während der *para*-Nitro-benzaldehyd eine Zwischenstellung einnimmt. Nach inzwischen ausgeführten Versuchen ist beim *para*-Nitro-

<sup>11)</sup> E. Mosettig, B. 61, 1391 [1928].

benzaldehyd ein reichlicher Zusatz von Methanol zum Reaktionsgemisch ohne Einfluß auf das Ausbeute-Verhältnis Keton: Äthylenoxyd, erhöht dagegen die (stets sehr geringe) Ausbeute an Nitrophenyl-aceton. Unser Standpunkt ist daher der, daß zwar zweifellos bei einzelnen, bestimmten Aldehyden die Versuchsbedingungen von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis sein können, daß es aber bei Betrachtung der Gesamtheit der Aldehyde doch in erster Linie auf die Natur des Aldehyds selber ankommt. Wenn wir hierüber in Mitt. IV u. a. sagten: „Jedenfalls läßt sich von allen hydrat-bildenden Aldehyden Bildung von Äthylenoxyden erwarten“, so war das nicht, wie Mosettig meint, eine „Abänderung“, sondern im Gegenteil eine tiefere Begründung unseres früheren<sup>6)</sup> Standpunktes; auch besagte jener Satz keineswegs, daß nur solche Aldehyde, die isolierbare Hydrate bilden, mit Diazo-methan Äthylenoxyde erwarten lassen.

Wir haben Hrn. Mosettig die weitere Untersuchung von Methyl- und Methylen-äthern aromatischer Oxy-aldehyde überlassen, bitten aber im übrigen die Herren Fachgenossen, uns die allgemeine Untersuchung der Reaktion zwischen funktionellen Gruppen und aliphatischen Diazoverbindungen einstweilen überlassen zu wollen.

Bei dieser Gelegenheit noch folgende Feststellungen: Isomerisation des *o*-Nitro-benzaldehyds. Hr. Heller machte uns freundlich darauf aufmerksam, daß die Umlagerung von *o*-Nitro-benzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoessäure, die früher als spezifische Licht-Reaktion galt und von uns in Mitt. III<sup>12)</sup> noch als solche hingestellt wurde, kürzlich von Heller<sup>13)</sup> auch auf chemischem Wege, nämlich durch Einwirkung von Ammoniumcyanid, erreicht worden ist. Die Reaktion verläuft dabei über Zwischenbildung des Cyanhydrins. Hierdurch wird aber die Analogie mit der photochemischen Umlagerung, oder mit der chemischen des *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyds, nicht beeinträchtigt; denn in allen diesen Fällen muß man annehmen, daß die Isomerisation mit einer Umwandlung der kohlenstoffhaltigen Seitenkette beginnt, in welche Umwandlung dann die Nitrogruppe eingreift. Auch die Photomerisation dürfte, nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen, darauf beruhen, daß durch das Licht die Bindung des Aldehyd-Wasserstoffatoms unter Energie-Aufnahme gelockert wird, welche Umwandlung im allgemeinen chemisch nicht faßbar ist, aber von einer *ortho*-ständigen Nitrogruppe als Gelegenheit zur Einmischung benutzt wird; der Übergang von Nitrogruppe in Nitrosogruppe wäre dann als solcher keine Licht-Reaktion mehr.

*o*-Nitrophenyl-aceton, von uns (Mitt. III) als Nebenprodukt aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan erhalten und außerdem aus *o*-Nitrophenyl-acetylchlorid und *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd synthetisiert, ist vor 3 Jahren von Neber<sup>14)</sup> durch Nitrieren von Phenyl-aceton gewonnen und aus dem Gemisch der Nitrierungsprodukte über das Oxim isoliert worden. Die Angaben über den Schmp. des Ketons stimmen überein; für das Semicarbazon gab Neber „Schmp. 205<sup>0</sup>“, wir „Schmp. 213—214<sup>0</sup> unt. Zers.“; dieser Unterschied liegt aber, wie bei Zersetzungs-Schmelzpunkten naheliegend und inzwischen festgestellt, nur an der Art des Erhitzens.

<sup>12)</sup> S. 1109.

<sup>13)</sup> G. Heller, Journ. prakt. Chem. [2] 106, 3 [1923].

<sup>14)</sup> P. W. Neber, Hartung und Ruopp, B. 58, 1239 [1925].