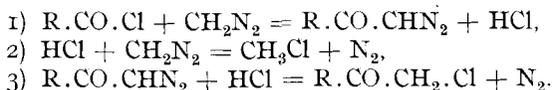


210. F. Arndt und H. Scholz: Säure-chloride und Diazo-methan. Carbonyl und Sulfonyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

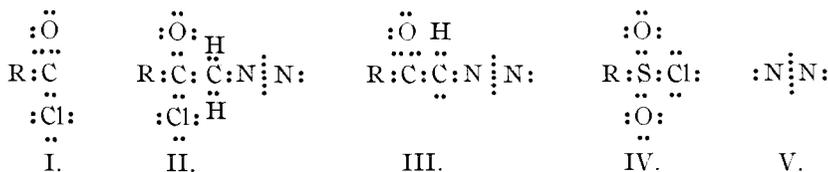
Carbonsäure-chloride reagieren leicht mit Diazo-methan, und zwar primär nach Gleich. 1) unter Bildung von Diazo-ketonen¹⁾. Der abgespaltete Chlorwasserstoff wird im wesentlichen nach Gleich. 2) von einer zweiten Molekel Diazo-methan abgefangen, daneben reagiert er mit dem nach 1) entstandenen Diazo-keton nach Gleich. 3), zu einem Bruchteil, der von der Natur von R und z. T. auch von den Versuchs-Bedingungen abhängt:



Die Primärreaktion 1), um die es sich im folgenden handelt, könnte zunächst einfach als doppelter Austausch entsprechend den üblichen Acylierungen erscheinen. Dagegen sprach aber von vornherein, daß die Wasserstoffatome des Diazo-methans im allgemeinen nicht als „funktionell“, d. h. solcher glatten Acyl-substitution zugänglich, erscheinen. Daher wurde schon bei der ersten Beschreibung vermutet²⁾, daß Reaktion 1) auf Anlagerung von Diazo-methan an das Carbonyl und nachfolgender Chlorwasserstoff-Abspaltung beruhe.

Wäre nun Reaktion 1) ein einfacher Austausch, so wäre zu erwarten, daß auch Sulfonsäure-chloride entsprechend reagieren. Dies ist aber nicht der Fall. *p*-Toluol-sulfochlorid wirkt auf Diazo-methan überhaupt nicht ein. Methyl-sulfochlorid bewirkt langsame katalytische Zersetzung von Diazo-methan, wird aber selber auch von viel Diazo-methan nicht verändert, obschon es als Acylierungsmittel erheblich reaktionsfähiger ist als z. B. Benzoylchlorid, das mit Diazo-methan prompt reagiert.

Dieser Unterschied von Carbonsäure- und Sulfonsäure-chloriden ist nur zu verstehen, wenn Reaktion 1) nicht als direkte Acylierung, sondern als Folge einer Anlagerung von Diazo-methan aufgefaßt wird und gleichzeitig die Oktett-Formeln für beide Arten von Säure-chloriden zugrundegelegt werden:



Das Carbonsäure-chlorid I kann, unter elektromerer Verschiebung eines Elektronenpaares der Carbonyl-Doppelbindung, das „einsame“ Kohlen-

¹⁾ Arndt, Eistert u. Partale, B. **60**, 1364 [1927]; Arndt, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1101 [1927]; Arndt u. Amende, B. **61**, 1122 [1928]; Robinson u. Bradley, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1310; Bradley u. Schwarzenbach, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1315.

²⁾ Arndt, Eistert u. Partale, B. **60**, 1366 [1927]; s. a. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1315.

stoff-Elektronenpaar des Diazo-methans einbauen unter Bildung der Anlagerungs-Verbindung II. Erst hierdurch werden die Methylene-Protonen beweglich, so daß eines von ihnen mit dem Cl austritt unter Bildung des Diazo-ketons III. Das Sulfochlorid IV dagegen hat keine Möglichkeit zu elektromerer Verschiebung, so daß die Anlagerung und damit die Reaktion ausbleibt. Die Versuchs-Befunde sprechen also nicht nur für die beschriebene Auffassung der Reaktion 1), sondern gleichzeitig auch für die Oktett-Formeln von Carbonyl und Sulfonyl, für die kürzlich³⁾ schon andere experimentelle Stützen gegeben wurden.

Auch für die Anlagerungs-verbindungen, die aus Aldehyden und Ketonen mit Diazo-methan primär entstehen und die bisher meist nach Schlotterbeck als cyclische Dihydro-furodiazole aufgefaßt wurden, dürfte eine Formulierung entsprechend II (H bzw. Alkyl statt Cl) die sinngemäße sein⁴⁾. Die Abspaltung von Stickstoff (V) führt dann entweder zum Äthylenoxyd, oder es wandert H (bzw. Alkyl) oder R. Wie leicht ersichtlich, muß dann das Bindungs-Elektronenpaar des wandernden Liganden mitwandern, d. h. das wandernde Radikal ist nicht elektroneutral, sondern Anion⁵⁾. Diese Auffassung solcher Radikal-Wanderungen als „Aniono-tropien“ läßt den Verlauf der Reaktion zwischen Carbonylverbindungen und Diazo-methan in seiner Abhängigkeit von der Natur von R und katalytischen Einflüssen, wie er von dem einen von uns kürzlich⁶⁾ empirisch zusammengefaßt wurde, nunmehr nach einheitlichen Gesichtspunkten verständlich werden, wie hier nicht im einzelnen ausgeführt werden kann. Auch die interessante Tatsache, daß Radikale mit optisch asymmetrischem Kohlenstoff bei derartigen Wanderungen ihre Konfiguration beibehalten⁷⁾, läßt darauf schließen, daß das Radikal-Kohlenstoffatom während der Wanderung ein intaktes Oktett besitzt, also Anion ist. Die für Konfigurations-Änderung typischen Substitutionen sind solche, bei denen das Asymmetrie-Zentrum vorübergehend als Kation mit Oktett-Lücke auftritt⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

5 g reines *p*-Toluol-sulfochlorid wurden in überschüssiger trockner ätherischer Diazo-methan-Lösung 2 Tage stehen gelassen. Keine Gasentwicklung. Nach Eindampfen im Vakuum verblieben 5 g Rückstand vom Schmp. 65°, nach Umlösen aus Ligroin Schmp. und Misch-Schmp. 68°.

Eine Lösung von 5 g Methyl-sulfochlorid⁹⁾, Sdp. 159–160°, in 5 ccm Äther wurden mit $1\frac{1}{2}$ Mol. getrockneter ätherischer Diazo-methan-Lösung versetzt. Bei 0° keine, bei 15–20° regelmäßige Stickstoff-Entwicklung. Nach 2–3 Stdn. war die Lösung entfärbt und durch Polymethylene stark getrübt. Im Verlauf von 6 Stdn. wurden im ganzen noch weitere 3 Mole

³⁾ Arndt u. Martius, A. **499**, 238, 244 [1932].

⁴⁾ s. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1314.

⁵⁾ Für analoge Wanderungen vergl. Robinson, Versuch einer Elektronen-Theorie organisch-chemischer Reaktionen (Sammlung Ahrens, Neue Folge, Heft 14, S. 48).

⁶⁾ Arndt, Amende, Ender, „Erweitertes Schema“, Monatsh. Chem. **59**, 212 [1932].

⁷⁾ Wallis, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 169 [1926], **53**, 2787 [1931]; J. v. Braun, B. **66**, 684 [1933]. ⁸⁾ s. das von J. v. Braun a. a. O. angeführte Gegenbeispiel.

⁹⁾ Darstellung: Arndt, Milde, Eckert, B. **56**, 1979, Fußnote 5 [1923].

Diazo-methan-Lösung zugefügt und über Nacht stehengelassen. Die Stickstoff-Entwicklung wurde während dessen schwächer, ohne ganz aufzuhören. Nach Abfiltrieren von Polymethylenen und Eindampfen im Vakuum wurde bei 13 mm destilliert. Es gingen über: 3.5 g bei 50–55°; dann eine Zwischenfraktion, die noch beißend roch; zuletzt gegen 100° einige Tropfen eines fast geruchlosen viscoseren Öles. Zersetzter Rückstand im Kolben. Die Hauptfraktion zeigte alle Eigenschaften des Methyl-sulfochlorids: Sdp. 159–162°, beißender Geruch, mit Anilin Bildung von Methyl-sulfanilid vom Schmp. und Misch-Schmp. 199°. Die höchstsiedenden Tropfen gaben mit einer Lösung von *p*-Thio-kresol in verd. Lauge Ausscheidung von Thio-kresolmethyläther. Der größte Teil des Sulfochlorids hat also nicht reagiert, sondern nur langsame katalytische Zersetzung von Diazo-methan bewirkt. Ein kleiner Bruchteil ist durch Feuchtigkeits-Spuren in die Sulfonsäure und diese durch das Diazo-methan in ihren Methylester verwandelt worden.

Benzoylchlorid, das sich z. B. mit verd. Lauge langsamer als Methyl-sulfochlorid umsetzt, war mit Diazo-methan innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig umgewandelt.

211. Paul Schorigin und J. Rymaschewskaja: Über den Oxyäthyl-äther der Cellulose und sein Acetat.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftlich. Instituts für Kunstseide, Moskau.]
(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

In den letzten 2–3 Jahren ist die Darstellung des Oxyäthyl-äthers der Cellulose bzw. seines Triacetats, das ohne vorhergehende teilweise Hydrolyse in Aceton löslich ist, in verschiedenen Ländern patentiert worden. Nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie¹⁾, zum Beispiel, behandelt man Alkali-cellulose 10–20 Stdn. mit Äthylenoxyd bei 0–10° und acetyliert die erhaltene Oxyäthyl-cellulose mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von H₂SO₄ oder SO₂²⁾, oder sogar ohne Anwendung von Katalysatoren³⁾ (bei 120°). Die Oxyäthyl-cellulose wird auch durch Erwärmen von Cellulose mit Äthylenoxyd und NH₃ im Autoklaven⁴⁾ auf 100° oder durch Einwirkung von dampfförmigem Äthylenoxyd auf Hydro-cellulose in Gegenwart von Alkalien⁵⁾ dargestellt. Die Behandlung von Alkali-cellulose mit dampfförmigem Äthylenoxyd ist auch von Schorger⁶⁾ vorgeschlagen worden; dabei sollen Produkte entstehen, die in verd. Natronlauge löslich und für die Herstellung von Filmen und Fäden geeignet sind.

Außer diesen und anderen, an dieser Stelle nicht erwähnten Patenten findet man in der wissenschaftlichen Literatur keine Hinweise auf die Oxyäthyl-äther der Cellulose; aus diesem Grunde haben wir die vorliegende Untersuchung in Angriff genommen und dabei die unten angeführten Resultate erhalten.

Die ersten Versuche stellten wir mit Äthylenbromid an; Alkali-cellulose (in einigen Fällen nur abgepreßt, in anderen vom Wasser durch Trocknen

¹⁾ C. 1931, II 1084, 1932, II 801. ²⁾ C. 1932, I 1735. ³⁾ C. 1932, II 474.

⁴⁾ I.-G. Farbenindustrie, C. 1932, II 148; Suida, C. 1932, I 1025.

⁵⁾ C. 1932, II 1102.

⁶⁾ C. 1933, I 535.