

41. F. Arndt und B. Eistert: Ein Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre höheren Homologen bzw. deren Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau und d. Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1934.)

Im folgenden beschreiben wir ein Verfahren, welchem nach den bisherigen, auf verschiedenen Gebieten gesammelten Erfahrungen allgemeine Bedeutung zuzukommen scheint, und welches eine Carbonsäure $R.COOH$ in ihr nächsthöheres Homologes $R.CH_2.COOH$ bzw. Derivate davon überzuführen gestattet.

Für den Aufbau von mono-substituierten Essigsäuren aus Verbindungen mit der nächstniederen Kohlenstoffzahl stehen an sich zahlreiche synthetische Verfahren zur Verfügung. Ist z. B. das Chlor-Derivat $R.CH_2.Cl$ gut zugänglich, so kann man es in das Cyanid verwandeln und dieses verseifen, oder die Grignard-Verbindung $R.CH_2.MgCl$ mit Kohlendioxyd behandeln usw. Das Problem der Darstellung von Aryl-essigsäuren aus den nächstniederen Aldehyden ist kürzlich von Slotta¹⁾ beleuchtet worden. In vielen Fällen steht jedoch als leichter zugängliches Ausgangsmaterial von sichergestellter Konstitution die Carbonsäure $R.COOH$ zur Verfügung; um von dieser aus auf den erstgenannten Weg zu gelangen, muß die Carbonsäure verestert, der Ester zum Alkohol reduziert, dieser in das Halogenid übergeführt werden usw., im ganzen ein recht umständlicher Umweg²⁾. Der etwas direktere Weg: Säure \rightarrow Säurechlorid \rightarrow Säurecyanid \rightarrow α -Keto-säure \rightarrow Reduktion leidet ebenfalls an vielen Mängeln. In all diesen Fällen sind die anzuwendenden Versuchs-Bedingungen mehr oder weniger drastisch, so daß unter Umständen die Gefahr sonstiger Veränderungen der Molekel bestehen kann.

In vielen Fällen wird man eine Säure $R.CH_2.COOH$ durch Einführung von R, also nach den Methoden der Malonester- bzw. Acetessigesters-Synthese, unter Verlängerung des Kohlenstoff-Skeletts um zwei C-Atome herstellen können. Diese Möglichkeit entfällt aber, wenn $R = \text{Aryl}$ ist. Für diesen Fall, d. h. für eine Synthese von Aryl-essigsäuren aus Aryl- und Essigsäure-Rest, wurde die Einwirkung von Halogen-essigsäuren oder deren Derivaten auf aromatische Verbindungen³⁾ mit Erfolg benutzt, wobei allerdings die Eintrittsstelle des Essigsäure-Restes von den Substitutions-Regeln abhängig, zuweilen aber überhaupt nicht vorausbestimmbar ist; die Anwendbarkeit dieser interessanten Reaktion ist also sehr beschränkt. Abgesehen davon sind die Reaktions-Zeiten dabei sehr lang.

Das folgende Verfahren gestattet, Carbonsäuren in übersichtlicher Weise um eine CH_2 -Gruppe zu verlängern: Man verwandelt die Säure in ihr Halogenid und stellt daraus mit Hilfe überschüssiger Diazo-methan-Lösung ein Diazo-keton her: $R.CO.Cl + 2CH_2N_2 \rightarrow R.CO.CHN_2 +$

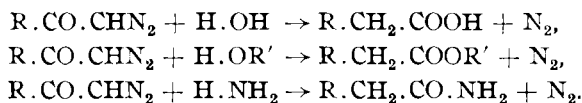
¹⁾ K. H. Slotta u. Haberland, Journ. prakt. Chem. [2] **139**, 211 [1934]; s. auch G. Hahn u. O. Schales, B. **67**, 1486 [1934].

²⁾ s. z. B. J. v. Braun, B. **46**, 1278 [1913], **56**, 1728 [1923].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 562391.

$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{N}_2$. Als Nebenprodukt entsteht hierbei, bei richtiger Leitung der Reaktion nur in sehr geringer Menge, das entsprechende Chlor-keton.

Das Diazo-keton wird, zweckmäßig in Gegenwart feinverteilten Silbers, Platins oder Kupfers als Katalysator, mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder primären bzw. sekundären Aminen, nötigenfalls bei höheren Temperaturen und unter Druck, behandelt. Hierbei erfolgt Stickstoff-Abspaltung, Wanderung des Radikals R und Anlagerung der Spaltstücke des Wassers, Alkohols, Ammoniaks bzw. Amins, wodurch die nächsthöhere Säure bzw. deren Ester oder Amid entsteht:



Die letztgenannte Umlagerungs-Reaktion ist bereits von L. Wolff⁴⁾ in einigen Einzelfällen beschrieben worden. Eine präparative Bedeutung kam ihr damals nicht zu, weil die untersuchten Diazo-ketone aus den schwer zugänglichen Amino-ketonen mit salpetriger Säure dargestellt werden mußten. In Verbindung mit der oben formulierten, früher⁵⁾ ausführlich beschriebenen Synthese der Diazo-ketone aus Säure-chloriden und Diazo-methan, sowie der heute möglichen billigen und bequemen Gewinnung von Diazo-methan-Lösungen (s. Versuchs-Teil) ermöglicht sie einen übersichtlichen und meistens recht glatt verlaufenden Aufbau homologer Carbonsäuren.

Einen analogen Aufbau substituierter Malonsäure-ester aus Säure-halogeniden und Diazo-essigester hat bereits Staudinger⁶⁾ beschrieben; aus den Malonsäure-estern sind durch Verseifung und CO_2 -Abspaltung ebenfalls die den Ausgangs-Säuren homologen Carbonsäuren zugänglich⁷⁾. Diese Methode hat aber — abgesehen von der viel schwereren Zugänglichkeit des Diazo-essigesters — den Nachteil, daß der dabei (anstelle von Chlor-methyl) gebildete Chlor-essigester erst vom Diazo-ketonsäure-ester abgetrennt werden muß, z. B. durch Destillation im Hochvakuum. Unser Verfahren führt daher erheblich einfacher, rascher und billiger zum Ziel.

Die dem beschriebenen Verfahren zugrunde liegende Reaktionsfolge ist weitgehend analog dem Curtiusschen Abbau über die Säure-azide, wie folgende, in Elektronen-Formeln⁸⁾ geschriebene Zusammenstellung zeigt:

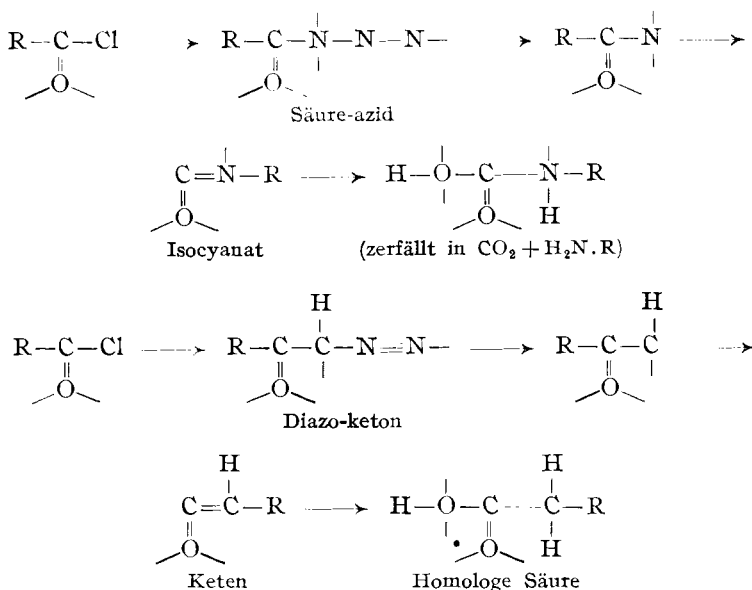
⁴⁾ L. Wolff, A. **394**, 23ff. [1912]. Über die Rolle des von Wolff als Katalysator verwendeten Silberoxyds s. unten.

⁵⁾ F. Arndt, B. **Eistert**, W. Partale, B. **60**, 1364 [1927]; F. Arndt, J. Amende, B. **61**, 1122 [1928]; F. Arndt, H. Scholz, B. **66**, 1012 [1933]; Robinson u. Bradley, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1310.

⁶⁾ Staudinger u. Hirzel, B. **49**, 2522 [1916]; vergl. auch Schroeter u. Wachendorf, B. **42**, 2345, Fußn. 3 [1909]; Schroeter, B. **49**, 2741 [1916].

⁷⁾ In einer soeben erschienenen Arbeit (Helv. chim. Acta **17**, 1120 [1934]) beschrieben z. B. T. Reichstein u. H. J. Morsman die Reaktionsfolge Brenzschleimsäure \rightarrow Furyl-malonester \rightarrow Furyl-essigsäure.

⁸⁾ In den Formeln bedeutet jeder Strich ein Elektronen-Paar, s. voranstehende Abhandlung.



Beim Curtiusschen Abbau wird ein Stickstoff-Atom an das Carbonyl der Ausgangs-Säure gebunden; nach der Abspaltung molekularen Stickstoffs wandert das R an das mit dem Carbonyl verbundene N-Atom: es tritt eine Verkürzung der Kohlenstoff-Kette um ein Glied ein. In der unteren Reihe wird ein Kohlenstoff-Atom an das Carbonyl gebunden: es erfolgt daher eine Verlängerung der Kohlenstoff-Kette um ein Glied.

Die in den beiden Reihen als Zwischenprodukte formulierten Ketene bzw. Isocyanate werden bei Abwesenheit von Substanzen mit funktionellem Wasserstoff bei der Zersetzung der Ausgangsstoffe tatsächlich zuweilen gefaßt; insbesondere gilt dies von den unter den Zersetzungs-Bedingungen noch beständigen Isocyanaten, während die ungleich reaktions-fähigeren Ketene aus Diazo-ketonen unter den gleichen Bedingungen meist nur in Form ihrer Polymerisations- oder sonstiger Umwandlungsprodukte⁹⁾ zu gewinnen sind. Bei Anwesenheit von Stoffen mit funktionellem H dürfte in beiden Reihen das Bindungs-System nicht erst den Umweg über das Keten bzw. Isocyanat machen, sondern wird Radikal-Wanderung und Addition gleichzeitig bzw. miteinander gekoppelt erfolgen.

Am glattesten geht im allgemeinen die Anlagerung von Ammoniak und Aminen, besonders die von Anilin, weniger gut die von Wasser und Alkoholen, also die direkte Synthese der freien Homo-säuren bzw. deren Ester¹⁰⁾. Zur Gewinnung dieser wird man daher mitunter zweckmäßig den Umweg über das Amid einschlagen und dieses nachträglich verseifen usw. Für die Addition von Wasser hat sich die Vorschrift von Wolff¹¹⁾ noch als die beste erwiesen, doch ist auch hierbei die Ausbeute öfters unbefriedigend.

⁹⁾ Schroeter, B. **49**, 2738 [1916].

¹⁰⁾ Beim Curtiusschen Abbau geht die Anlagerung von Alkoholen unter Bildung von Urethanen bekanntlich recht glatt.

¹¹⁾ L. Wolff, A. **394**, 43 [1912].

Im Versuchs-Teil wird an einigen praktischen Beispielen gezeigt, wie das Verfahren im einzelnen durchgeführt und variiert werden kann. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß man aus Methyl-benzyl-essigsäure sehr glatt das β -Methyl- β -benzyl-propionamid, Schmp. 77°, erhält. Hierüber wird später berichtet, da diese Umwandlung, gemeinsam mit Hrn. Kollegen Weißberger, auch in der optisch-aktiven Reihe in Angriff genommen wurde, in Hinblick auf die interessanten Erfahrungen von Wallis¹²⁾ über die Wanderung asymmetrischer Radikale.

Bezüglich der eingehenderen Deutung der einzelnen Vorgänge bei dem beschriebenen Verfahren sei auf die nachstehende Abhandlung verwiesen, in welcher sie eine Beleuchtung unter den in der voranstehenden Arbeit entwickelten allgemeineren Gesichtspunkten erfahren.

Die neue Synthese, deren grundlegende Versuche in das Jahr 1927 zurückreichen, wurde unter A. 69062 IVa/12 o zum Patent angemeldet.

Beschreibung der Versuche.

Das Diazo-methan wird zweckmäßig aus Nitroso-methyl-harnstoff und Kalilauge hergestellt¹³⁾ und „in Lösung“ verarbeitet. Es ist nach dieser Methode, besonders dank dem Umstand, daß das Methylamin-Chlorhydrat heute wohlfeil käuflich ist, einfach und verhältnismäßig billig zugänglich und bei einiger Vorsicht auch gefahrlos zu handhaben. Man kann es für den vorliegenden Zweck in Äther, Dioxan, Benzol, Chlor-benzol usw. gelöst herstellen und verwenden. Es empfiehlt sich in jedem Fall, die Lösung vor dem Eintragen des Säure-chlorids durch ein trocknes Papier-Filter zu filtrieren, um mitgerissene Spuren von Kalilauge zu entfernen, gegen welche manche Diazo-ketone, besonders nitrogruppen-haltige, sehr empfindlich sind. Das Säure-chlorid wird in die gekühlte CH_2N_2 -Lösung entweder direkt eingerührt oder zuvor mit einem indifferenten Medium verdünnt bzw. in einem solchen suspendiert. Die Bildung des Diazo-ketons erfolgt bei nicht zu tiefer Temperatur rasch und ist bei Zimmer-Temperatur meistens in 1 Stde. beendet. Es wird entweder zunächst isoliert oder in der anfallenden Lösung bzw. Suspension direkt weiterverarbeitet. Zur Umwandlung in das Derivat der homologen Säure bzw. in diese selbst ist Ausschluß von H-Ionen erforderlich, weil das Diazo-keton sonst keine oder andersartige Umwandlungen erleidet¹⁴⁾. Sie erfolgt in geeignetem alkalischem Medium meistens auch ohne Hilfe eines N_2 -abspaltenden Katalysators bei höheren Temperaturen, notfalls unter Druck. Als Katalysatoren können Platin, Kupfer oder Silber dienen; besonders wirksam ist kolloidales Silber, wie es aus Silberoxyd bzw. dessen Lösung in Ammoniak, Natriumthiosulfat und dgl. infolge der reduzierenden Wirkung des Diazo-ketons zunächst in geringen Mengen stets entsteht¹⁵⁾. Die Umlagerung geht damit bereits bei mäßig erhöhter Temperatur vor sich. Bei der Umsetzung mit Alkoholen dient zugesetztes festes Silberoxyd als Alkali und Lieferant kolloidalen Silber-Metalls zugleich.

¹²⁾ Wallis u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 169 [1929], **53**, 2787 [1931], **55**, 1701, 2589 [1933], **56**, 491 [1934].

¹³⁾ F. Arndt, J. Amende, Angew. Chem. **43**, 444 [1930]; F. Arndt, H. Scholz, ebenda **46**, 47 [1933].

¹⁴⁾ Darüber s. Ausführlicheres in der auf S. 208 folgenden Abhandlung.

¹⁵⁾ Wir fanden im Gegensatz zu L. Wolff (A. **394**, 25 [1912]), daß eine solche Reduktion stets, auch bei Verwendung sehr reiner Diazo-ketone, stattfindet.

o-Nitrophenyl-acetamid aus *o*-Nitro-benzoesäure: In eine aus 35 g Nitroso-methyl-harnstoff, 75 ccm 45-proz. Kalilauge und 500 ccm gewöhnl. Äther hergestellte Diazo-methan-Lösung¹³⁾ trägt man, nachdem man sie durch ein Falten-Filter gegossen hat, bei 0—5° die Lösung von 18.6 g *o*-Nitro-benzoylchlorid in wenig absol. Äther tropfenweise unter Rühren ein. Man rührt zunächst ½ Stde. bei dieser Temperatur, dann 1—2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur weiter. Unter Gasentwicklung bildet sich das ω -Diazo-*o*-nitro-acetophenon⁵⁾, welches sich z. T. sofort krystallin abscheidet. Man kühlt in Kälte-Mischung stark ab, saugt ab und wäscht mit wenig Äther nach. Das Diazo-ke-ton (16 g) wird in 150 ccm Alkohol bei 50—60° gelöst; man versetzt mit dem gleichen Volumen 2-*n*. Ammoniak-Lösung, fügt 10 ccm 10-proz. wäßrige Silbernitrat-Lösung hinzu und rührt das Gemisch bei etwa 70° bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (2—3 Stdn.). Man verdünnt mit Wasser, kühlt ab und saugt das ausgefallene *o*-Nitrophenyl-acetamid¹⁶⁾ ab. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Fast farblose Nadelchen, Schmp. 160—161°. Ausbeute etwa 10 g.

α -Naphthyl-essigsäure-äthylester aus α -Naphthoesäure: Man verdünnt 19 g α -Naphthoylchlorid mit 50 ccm absol. Äther und tropft diese Lösung bei etwa 10° in die ätherische Diazo-methan-Lösung aus 35 g Nitroso-methyl-harnstoff (500 ccm gewöhnl. Äther, 80 ccm 40-proz. Kalilauge). Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 20—25° sind die Bildung des Diazo-ke-ton und die N₂-Entwicklung beendet. Man verdampft den Äther im Vakuum bei etwa 30° vollständig. Der Rückstand erstarrt zu einer gelben Masse, die man auf Ton trocknet. Sie stellt nahezu reines α -Naphthoyl-diazomethan dar; Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus wenig Benzol 54—55°. Verhält sich beim Erhitzen und gegen wäßrige Mineralsäure wie ein typisches Diazo-ke-ton. Ausbeute 18 g.

Zur Überführung in den homologen Ester löst man 10 g des rohen Diazo-ke-ton in 150 ccm Alkohol und versetzt die Lösung mit einer frisch bereiteten Aufschlammung von Silberoxyd in Alkohol, die man herstellt, indem man 10 ccm 10-proz. AgNO₃-Lösung mit Natronlauge fällt, das Oxyd absaugt, mehrfach mit Wasser wäscht, etwas trocken saugt und mit etwa 30 ccm Alkohol zu einem Brei verrührt. Man erwärmt das Gemisch unter Umschütteln auf dem Wasserbade, wobei alsbald Stickstoff-Entwicklung und Bildung eines Silber-Spiegels einsetzt. Nach 1-stdg. Sieden auf dem Wasserbade versetzt man mit etwas Tierkohle, filtriert und verjagt den überschüssigen Alkohol. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert; dabei geht der α -Naphthyl-essigsäure-äthylester entsprechend den Literatur-Angaben¹⁷⁾ bei 175—178° (11 mm) über. Dickes, schwach gelbliches Öl; Ausbeute 6 g.

Durch 1-stdg. Kochen mit 10-*n*-Natronlauge trat unter Verseifung Lösung ein; beim Ansäuern wurde die bekannte α -Naphthyl-essigsäure¹⁸⁾ erhalten. Schmp. (nach Umkrystallisieren aus Wasser) 131° (Misch-Schmp. 131°).

α -Naphthyl-acetamid¹⁹⁾: a) 3 g α -Naphthoyl-diazomethan wurden in 50 ccm Dioxan gelöst und nach Zugabe von 50 ccm 20-proz.

¹⁶⁾ Reissert, B. **41**, 3814 [1908].

¹⁷⁾ Boesneck, B. **16**, 641 [1883].

¹⁸⁾ Wislicenus, Elvert, B. **49**, 2823 [1916]; Dtsch. Reichs-Pat. 562391.

¹⁹⁾ vergl. Boesneck, a. a. O.

Ammoniak und einigen Platin-Schnitzeln 2 Stdn. im Druckgefäß auf 160° erhitzt. Der Gefäß-Inhalt war in eine wäßrige und eine ölige Schicht geschieden. Nach Verdünnen des Ganzen mit Wasser krystallisierte das Öl größtenteils. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus wenig Alkohol umgelöst. Man erhielt das gewünschte Amid in farblosen Blättchen vom Schmp. 180° (Misch-Schmp. mit einem vorrätigen Präparat 180°). Ausbeute 1.1 g.

b) 3 g des Diazo-ketons wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 g Ammoniumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Dann wurden noch 2 ccm 20-proz. Ammoniak und eine Spatel-Spitze Naturkupfer C hinzugefügt und das Ganze am Steigerohr zum Sieden erhitzt. Nach 6 Stdn. ließ man erkalten; dabei krystallisierten über einem harzigen Bodenkörper Blättchen des obigen Amids aus. Ausbeute 0.6 g, Schmp. und Misch-Schmp. 180°.

c) Versetzt man eine Lösung von 5 g Diazo-keton in 100 ccm Dioxan und 30 ccm 20-proz. Ammoniak mit 5 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung, so setzt nach kurzem Erwärmen lebhafte Reaktion ein. Nach 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade verdünnt man mit Wasser, saugt das ausgefallene Amid ab und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Schmp. und Misch-Schmp. 181°. Ausbeute 4.2 g.

Durch längeres Kochen mit 20-proz. Kalilauge wurde das Amid zur α -Naphthyl-essigsäure (Schmp. und Misch-Schmp. 131°) verseift.

Die direkte Synthese der α -Naphthyl-essigsäure gelingt, wenn eine Lösung von 3 g Diazo-keton in 25 ccm Dioxan bei 50–60° zu einer Lösung von 2 g Silberoxyd und 3 g Natriumthiosulfat in 100 ccm Wasser hinzugefügt wird. Man rührt bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung (etwa 1 Stde.), kühlt ab, säuert mit verd. Salpetersäure an und krystallisiert die ausgefallene Säure aus Wasser mit Tierkohle um. Schmp. 130°. Ausbeute 1.4 g.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 0.5 g Silberoxyd, 10 ccm Wasser und 0.5 g Diazo-keton trat spontane Zersetzung ein. Aus dem entstandenen Harz war die homologe Säure nur in Spuren herauslösbar. Auch Erhitzen von Diazo-keton mit Soda-Lösung und einigen Tropfen Silbernitrat-Lösung führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

α -Naphthyl-acetanilid: 3 g Diazo-keton werden in kleinen Portionen in etwa 20 g siedendes Anilin eingetragen, wobei man jeweils die heftige Reaktion abwartet. Man kocht noch 1 Min. und kühlt dann ab, wobei das neue Produkt z. T. auskrystallisiert. Durch Eingießen in verd. Salzsäure wird es vollständig abgeschieden. Es krystallisiert aus Methanol in feinen Nadelchen vom Schmp. 156°, übereinstimmend mit Angaben in der Literatur²⁰⁾.

Beim langsamen Erwärmen einer in der Kälte hergestellten Lösung von Diazo-keton in Anilin auf Siedetemperatur trat gleichfalls N₂-Entwicklung auf; das erhaltene Produkt war stark verunreinigt und enthielt nur geringe Mengen des obigen Anilids.

Homo-veratrumsäure-amid aus Veratrumsäure: Zur Diazomethan-Lösung aus 35 g Nitroso-methyl-harnstoff (500 ccm Äther, 80 ccm 40-proz. Kalilauge) fügt man 16 g feingepulvertes Veratroylchlorid. Die N₂-Entwicklung setzt bei 15–20° lebhaft ein. Nach 2–3 Stdn. engt man die gelbe Lösung im Vak. bei 30° auf etwa 1/4 ein, fügt das gleiche Vol. Petroläther hinzu und ruft die Abscheidung des Veratroyl-diazomethans durch

²⁰⁾ A. Higginbottom, W. F. Short, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1141 [1934].

Anreiben hervor. Es stellt nach Umkrystallisieren aus Benzol eine schwach gelbe, filzige, leichte Krystallmasse vom Schmp. 75° dar, die beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft und in alkohol. Lösung mit Mineralsäuren sofort N₂ entwickelt. Ausbeute 15 g. Auch aus kochendem Wasser unzersetzt umkrystallisierbar.

Das rohe Diazo-keton wird mit etwa 200 ccm 20-proz. Ammoniak gut verrieben; dann fügt man 20 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung hinzu und erwärmt unter gutem Umschütteln auf 60°, wobei fast alles ohne stärkere Gasentwicklung in Lösung geht. Nun fügt man etwa 1 l Wasser hinzu und erwärmt auf 70—80°, wobei unter lebhafter Gasentwicklung die ursprünglich braune Lösung schließlich hellgelb wird. Man kocht noch 1 Stde. am Rückfluß, versetzt dann mit etwas Tierkohle und filtriert. Das Filtrat wird nach Erkalten mit Natriumsulfat gesättigt; dabei krystallisiert das Homo-veratroylamid allmählich in farblosen Blättchen aus. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert. Schmp. 146° (Literatur²¹⁾: 145—147°).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. C 61.51, H 6.71, N 7.18.

Gef. „ 61.63, „ 6.72, „ 7.17.

Bei halbstündigem Kochen des Amids mit 10-n. Natronlauge geht alles in Lösung. Durch Ausäthern der angesäuerten Lösung wurden nach Verjagen des Äthers 4.2 g Homo-veratrumssäure, Schmp. 98—99° (aus Benzin), erhalten.

Phenyl-acetamid aus Benzoesäure: Man unterschichtet 1000 ccm Dioxan mit 150 ccm 45-proz. Kalilauge und trägt bei 8—10° portionsweise 70 g Nitroso-methyl-harnstoff ein. Sobald der Harnstoff sich zersetzt hat, trennt man die Laugen-Schicht von der Diazo-methan-Lösung ab, filtriert letztere und rührt in sie bei etwa 5° tropfenweise 30 g Benzoylchlorid ein. Man rührt ½ Stde. bei 5°, dann 2—3 Stdn. bei 15—20° weiter. Darauf zerstört man durch Zugabe von etwas Wasser das unverbrauchte Diazo-methan und fügt dann 200 ccm 20-proz. Ammoniak und 50 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung hinzu. Man rührt mehrere Stunden bei 70—80°, bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung und fällt dann durch Wasser-Zusatz und Abkühlen das gebildete Phenyl-acetamid aus. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 156° (Misch-Schmp. ebenso). Ausbeute etwa 20 g.

Phenyl-essigsäure-anilid aus Benzoesäure: Die beste Methode besteht darin, daß man zunächst das ω-Diazo-acetophenon aus Benzoylchlorid und ätherischer Diazo-methan-Lösung in der oben für andere Diazo-ketone beschriebenen Weise herstellt und das durch Wegdampfen des Äthers isolierte Diazo-keton darauf mit Anilin nach Wolff umsetzt²¹⁾. Man kann aber auch wie folgt verfahren: Man stellt sich eine benzolische Lösung von 2 Molen Diazo-methan in derselben Weise her, wie für die ätherischen Lösungen beschrieben; auf gutes Absitzen der Lauge-Schicht ist hier besonders zu achten. Man rührt dann 14.5 g Benzoylchlorid ein, rührt 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur weiter und fügt zur Zersetzung überschüssigen Diazo-methans einige Tropfen Eisessig hinzu. Darauf läßt man die notfalls

²¹⁾ Kaufmann u. Müller, B. 51, 127 [1918].

filtrierte Benzol-Lösung in etwa 200 ccm siedendes Anilin in der Weise eintropfen, daß das Benzol gleichzeitig abdestillieren kann. Man erhitzt die Mischung noch so lange, bis der Siedepunkt des Anilins wieder erreicht ist, kühlt hierauf ab und gießt in verd. Salzsäure. Das ausfallende Phenylacetanilid wird abgesaugt und umkrystallisiert. Schmp. 116°. Ausbeute 8—9 g.

Anthrachinonyl-2-essigsäure-anilid aus Anthrachinon-2-carbonsäure: 27 g Anthrachinon-2-carbonsäure-chlorid werden in die wie oben bereitete Dioxan-Lösung von Diazo-methan aus 35 g Nitroso-methyl-harnstoff eingetragen. Nach beendeter Umsetzung fügt man einige ccm Wasser hinzu; dann werden 30 ccm Anilin und 30 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung zugegeben. Alsbald beginnt erneute Gasentwicklung, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wird. Das Reaktionsprodukt beginnt sich bereits in der Wärme krystallin abzuschcheiden; man saugt es nach dem Erkalten ab, trocknet es auf dem Wasserbade und krystallisiert aus Xylol um. Farblose Nadelchen, Schmp. 267—268°.

$C_{22}H_{16}O_3N$. Ber. C 77.4, H 4.4, N 4.2.

Gef. „ 77.1, „ 4.7, „ 4.3.

Mankann die Umsetzung des Anthrachinon-2-carbonsäure-chlorids auch mit ätherischer Diazo-methan-Lösung vornehmen und das gebildete 2- ω -Diazoaceto-anthrachinon vor der Weiterverarbeitung isolieren. Es stellt gelbliche Kryställchen vom Zers.-Pkt. 179° (unkorr.) dar. Man suspendiert es in Alkohol, gießt wie oben Anilin und Silbernitrat-Lösung hinzu, erwärmt und arbeitet auf.

In entsprechender Weise wurde aus der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure über ihr Chlorid das 1-Chlor-2- ω -diazoaceto-anthrachinon (derbe Krystalle vom Schmp. 148—150° unt. Zers.) und daraus das [1-Chlor-anthrachinonyl-(2)]-acetanilid erhalten.

Es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, feine, verfilzte, gelbliche Nadelchen vom Schmp. 285—286° (unkorr.):

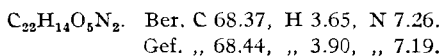
$C_{22}H_{14}O_3NCl$. Ber. N 3.73, Cl 9.44.

Gef. „ 3.69, „ 9.71.

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-acetanilid aus 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure: 30 g 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure-chlorid werden bei 5—10° in die alkali-freie Diazo-methan-Lösung aus 35 g Nitroso-methyl-harnstoff in 500 ccm Äther eingerührt, wobei man den Zutritt hellen Lichtes vermeidet. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Bildung des Diazo-ketons beendet. Man kühlt stark ab, saugt ab und wäscht mit wenig Äther nach. Das 1-Nitro-2- ω -diazoaceto-anthrachinon stellt glitzernde Blättchen dar, die bei 200° unt. Zers. schmelzen. In braunen Gefäßen aufbewahrt, ist der Körper lange Zeit haltbar. Beim Erhitzen auf dem Spatel zersetzt er sich unter Feuer-Erscheinung und Bildung eines roten Rauches. Beim Erwärmen in Eisessig mit etwas Naturkupfer C erhält man unter Stickstoff-Entwicklung eine rote Lösung.

Zur Umwandlung in das Acetanilid verreibt man 20 g des Diazo-ketons mit 50 g Anilin, fügt 200 ccm Alkohol und 30 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung hinzu und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50—60°. Unter Stickstoff-Entwicklung

und Violettfärbung geht die Masse in einen Brei feiner Nadelchen über. Man fügt noch 200 ccm Alkohol hinzu, kühlt ab, saugt ab und wäscht mit Äther farblos. Eine Probe darf sich beim Erwärmen mit Eisessig und Naturkupfer C nicht mit roter Farbe lösen (s. oben). Man krystallisiert aus viel Eisessig oder einem Gemisch von Xylol und Nitro-benzol um. Das [1-Nitro-anthra-chinonyl-(2)]-essigsäure-anilid bildet farblose Nadelchen vom Zers.-Pkt. 256° (unkorr.).

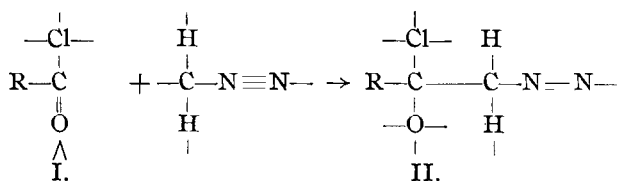


42. B. Eistert: Die Bildung und Zersetzung der Diazo-ketone und der sogenannten Diazo-anhydride vom Standpunkt der Elektronen-Theorie.

(Eingegangen am 11. Dezember 1934.)

Beim Studium der Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit aliphatischen Diazoverbindungen hatte sich gezeigt¹⁾, daß die Natur der mit der Carbonylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste von ausschlaggebendem Einfluß auf die Art der entstehenden Produkte ist. Die Reaktion von Säure-halogeniden mit aliphatischen Diazokörpern²⁾ führt dagegen stets zu Verbindungen desselben Typs, nämlich zu Diazo-ketonen, die sich, wie in der voranstehenden Abhandlung gezeigt wurde, sämtlich weiter zu Derivaten der dem Ausgangs-Säurechlorid homologen Säure verwandeln lassen. Diese Reaktionsfolge scheint im Gegensatz zu der erstgenannten von der Natur des mit der Carbonylgruppe verbundenen Restes unabhängig zu sein. Sie sei im folgenden im Rahmen der elektronen-theoretischen Gesichtspunkte betrachtet, wie sie in der einleitenden Abhandlung entwickelt wurden, da sie die Brauchbarkeit dieser Gedankengänge zur Deutung und Einordnung auch verwickelterer Vorgänge beispielhaft illustriert.

Bereits früher³⁾ konnte überzeugend dargetan werden, daß wie bei der Reaktion von Aldehyden mit Diazokörpern auch bei der Reaktion zwischen Säure-halogeniden (I) und Diazo-methan der Primärvorgang in einer Addition der Partner aneinander besteht:



¹⁾ s. die einleitende Abhandlung S. 193.

²⁾ Schlotterbeck, *Chem.-Ztg.* **1908**, 934; Staudinger, Becker, Hirzel, *B.* **49**, 1978 [1916]; Arndt, Amende, *B.* **61**, 1122 [1928].

³⁾ F. Arndt, H. Scholz, *B.* **66**, 1012 [1933].