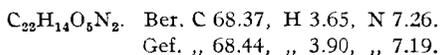


und Violettfärbung geht die Masse in einen Brei feiner Nadelchen über. Man fügt noch 200 ccm Alkohol hinzu, kühlt ab, saugt ab und wäscht mit Äther farblos. Eine Probe darf sich beim Erwärmen mit Eisessig und Naturkupfer C nicht mit roter Farbe lösen (s. oben). Man krystallisiert aus viel Eisessig oder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

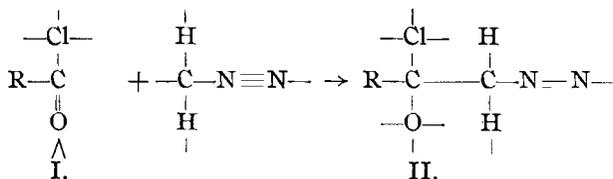


42. B. Eistert: Die Bildung und Zersetzung der Diazo-ketone und der sogenannten Diazo-anhydride vom Standpunkt der Elektronen-Theorie.

(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:



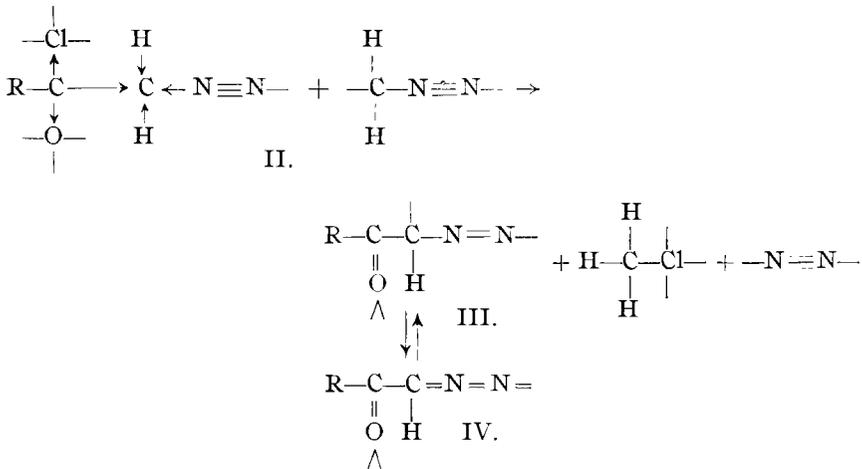
¹⁾ s. die einleitende Abhandlung S. 193.

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].

Entsprechend ist die Reaktion mit Diazo-essigester oder anderen aliphatischen Diazoverbindungen zu formulieren.

Der Diazonium-betain-Zustand (II) ist aus den gleichen Gründen instabil wie das Produkt A_1 bei den Aldehyden und Ketonen⁴⁾, aber er muß sich hier auf andere Weise ausgleichen als durch N_2 -Abspaltung. Da nämlich das dem Methylen benachbarte C-Atom hier gleichzeitig an zwei elektronenaffine Atome (O und Cl) gebunden ist, so bewirkt es im herangetretenen Methylen-Kohlenstoffatom die Ausbildung eines stabilen („restrained“) Oktetts⁵⁾. Die Ablösung molekularen Stickstoffs ($-N\equiv N-$) ist also erschwert, andererseits ist die Ablösung eines Protons erleichtert, bzw. dieses stark acidifiziert. Ein zweites Molekül Diazo-methan lagert dieses lockere Proton (wie das einer Säure) an sein einsames Elektronen-Paar an und bildet damit (über ein Methyl-diazonium-Kation als Zwischenstufe) positives Methyl und molekularen Stickstoff; das Methyl seinerseits löst aus II das Chlor samt seinen Elektronen (also Chlor-Anion) ab und bildet damit Chlormethyl:



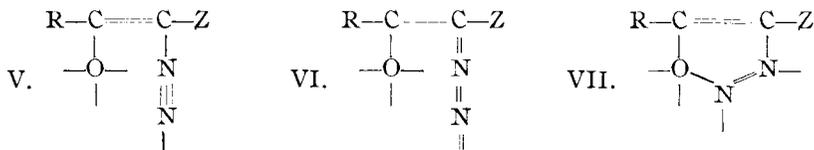
Es entsteht also, unter Rückbildung des Carbonyls, das Diazo-keton III; die Diazogruppe ist in der Molekel verblieben. Dieser Unterschied zwischen A_1 bei den Aldehyden und II entspricht völlig dem zwischen Methylamin und Glykokoll-ester (oder Amino-ketonen) im Verhalten gegen salpetrige Säure: im zweiten Falle stabilisiert sich das zuerst entstehende Diazonium-Kation durch Abspaltung eines Protons vom Methylen unter dem acidifizierenden Einfluß des COOR. In dem entstehenden Diazo-essigester bzw. in dem Diazo-keton III ist das die Diazogruppe tragende C-Atom nur noch mit zwei anderen Liganden verbunden und besitzt daher eine Elektronen-Quelle. Infolgedessen ist die Diazogruppe nicht auf den in III formulierten Zustand festgelegt, sondern kann von ihm in Richtung auf IV abweichen,

⁴⁾ s. einleitende Abh. S. 197.

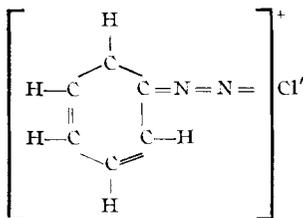
⁵⁾ desgl. S. 195.

in welchen die beiden N-Atome nicht mehr ein „präformiertes N₂-Molekül“ darstellen⁶⁾.

Nach der hier vertretenen Ansicht kommt einer Substanz, die eine oder mehrere mehrfache Bindungen besitzt, nicht nur eine einzige Formel zu, sondern ihre Eigenschaften werden durch mehr als eine, untereinander „elektromere“ Formeln beschrieben, zwischen denen sie „abgestuft“ sind, bzw. deren „Integral“ der richtige Ausdruck für das gesamte Verhalten der (einheitlichen!) Substanz wäre⁷⁾. Für Diazo-ketone sind außer den Formeln III und IV besonders V und VI in Betracht zu ziehen, welche die „Enol-Formen“ von III und IV, „Enol-Diazonium-betaine“, darstellen (VI mit „semipolarem“^{7a)} Carbonyl):



Besonders bevorzugt dürfte dieser Zustand bei Diacyl-diazomethanen und Diazo-ketonsäure-estern ($Z = \text{CO} \cdot \text{R}'$ bzw. COOR') sein, bei denen die 2. Carbonylgruppe den „entropen“ Effekt verstärkt, d. h. die Verlagerung der Doppelbindung von C:O zu C:C bzw. die „Polarisierung“ des CO begünstigt⁸⁾. Die cyclische Formel eines Furo-diazols VII, die Wolff⁹⁾ für die von ihm als „Diazo-anhydride“ bezeichneten Diacyl-diazomethane und Diazo-ketonsäure-ester befürwortet, für einfache Diazo-ketone dagegen ablehnt, ist nach Staudinger¹⁰⁾ in beiden Fällen unbegründet. Zwischen beiden Typen bestehen nur graduelle, keine prinzipiellen Unterschiede im Verhalten. Die Formel V mit „ionogener Bindung“ zwischen O und der Diazogruppe



⁶⁾ Auch die Existenz-Fähigkeit aromatischer Diazonium-Kationen, im Gegensatz zu gesättigten aliphatischen (vergl. einleitend. Abhandl. Fußn. 10, S. 197) läßt sich auf die Wirkung des aromatischen Ringes als „Elektronen-Quelle“ zurückführen, sodaß sich z. B. für Benzoldiazoniumchlorid die nebenstehende elektromere Formel ergibt. „Sitz“ der positiven Ladung ist das Sextett des *o*- (bzw. *p*-)ständigen C-Atoms. Auf die Theorie der Azo-Kupplung kann hier nicht eingegangen werden.

⁷⁾ vergl. F. Arndt, B. **63**, 2963 [1930]. Auch die einfache Bindung ist bekanntlich nicht starr, sondern stellt einen Schwingungs-Zustand dar. Ein formel-mäßiger Ausdruck hierfür erscheint aber nicht nötig.

^{7a)} Jede carbonyl-haltige Verbindung ist zwischen den beiden Grenzständen $=\text{C}=\text{O}=\text{}$ (mit vollständigem C-Oktett und 4-elektronischer CO-Bindung) und $=\text{C}-\text{O} \equiv$ (mit C-Sextett und 2-elektronischer CO-Bindung) „abgestuft“. Die letztere „semipolare“ Form ist für viele Reaktionen der carbonyl-haltigen Körper verantwortlich. Die Annahme einer Enolform $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})\text{Cl}$ bei Säure-chloriden, wie B. Hertel u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. (B) **27**, 303 [1934], sie für nötig halten, ist nach den von Arndt u. Martius, A. **499**, 258, bei Ketonen angestellten Überlegungen unangebracht und unnötig.

⁸⁾ F. Arndt, K. Martius, A. **499**, 252, 255 [1932].

⁹⁾ L. Wolff, A. **394**, 31 [1912].

¹⁰⁾ Staudinger, B. **49**, 1891 [1916]; Dimroth, A. **373**, 336 [1910]; s. auch Schroeter, B. **42**, 2348, Anm. 1.

wird in Verbindung mit III, IV und VI¹¹⁾ dem Verhalten der Körper besser gerecht als VII, in welcher die Koordinations-Sphären des O und des einen N direkt miteinander verknüpft sind, und welche somit der Ausdruck für ein wesentlich reaktions-trägeres System wäre¹²⁾.

Erst bei höherer Temperatur und gegebenenfalls gleichzeitiger Einwirkung von Katalysatoren wie Pt, Cu, Ag wird aus Diazo-ketonen wie aus Diazo-anhydriden (III, Z = H bzw. CO.R') spontan Stickstoff abgespalten, wobei ein Torso VIII verbleibt.

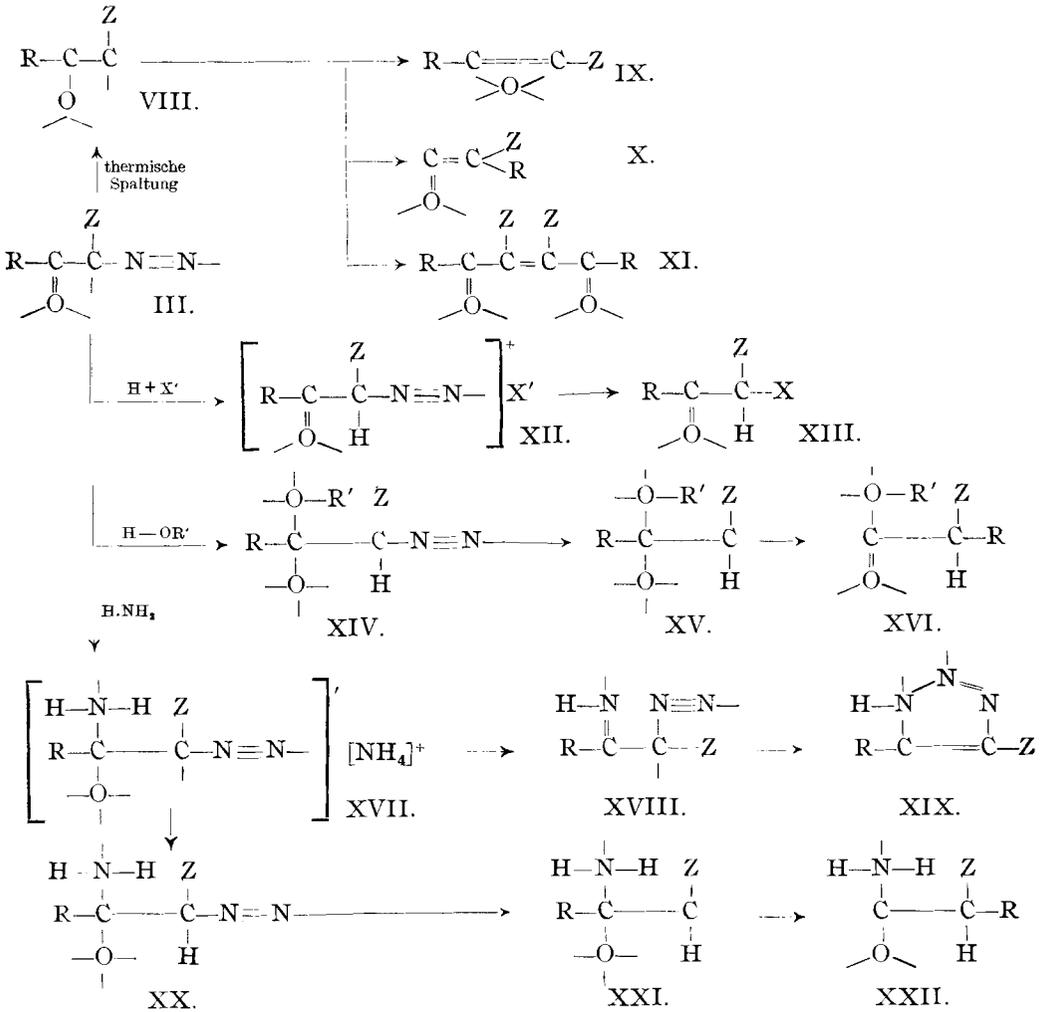
Der Torso VIII entspricht dem Torso B bei der Reaktion der Aldehyde mit Diazo-methan¹³⁾ und besitzt wie dieser eine Oktett-Lücke am endständigen C-Atom, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß das Carbonyl bereits wiederhergestellt ist, und daß an dem Sextett-Atom sich ein unverbundenes Elektronen-Paar befindet. Für den Ausgleich B → C bei den Aldehyden besteht hier keine analoge Möglichkeit; der Umwandlung B → D würde ein Ringschluß zu einem Acetylen-oxyd VIII → IX, der Umlagerung B → E die Bildung von Ketonen VIII → X entsprechen. Außerdem besteht hier noch die Möglichkeit, daß 2 Reste VIII sich 4-elektronisch miteinander zu Diacyl-äthylen verbinden: VIII → XI.

In Analogie zu den Verhältnissen bei den Aldehyden wäre auch hier zu erwarten, daß die Natur von R von Einfluß darauf ist, welche der 3 Ausgleichsmöglichkeiten von VIII eintritt. Im Gegensatz zum Torso B bei den Aldehyden besitzt aber VIII, wie bereits betont, ein intaktes Carbonyl, wodurch die Ausbildung eines labilen Oktetts am Carbonyl-Kohlenstoff, die eines stabilen am benachbarten C-Atom induziert wird¹⁴⁾. Ist R stark negativ, z. B. ein mittels Schlüsselatoms an das Carbonyl gebundener Rest wie —OC₂H₅, dann besteht für seine Ablösung vom Carbonyl kein Grund, wie auch seine etwaige Anlagerung an das andere C-Atom keineswegs zur erwünschten Stabilisierung von dessen Oktett beitrüge; es erfolgt daher in solchem Falle der bimolekulare Ausgleich VIII → XI. Beispiel ist der Übergang von Diazo-essigester in Fumarsäure-ester¹⁵⁾. Ist R dagegen nicht so ausgesprochen negativ, z. B. ein Kohlenwasserstoff-Rest, so ist eher die Umlagerung VIII → X oder der Ringschluß VIII → IX zu erwarten.

¹¹⁾ „Sitz“ der positiven Ladung wäre bei VI nicht eines der N-Atome, sondern wie bei der elektromeren Formel der aromatischen Diazoniumsalze (Fußn. 6) das zur N₂-Gruppe, „o-ständige“ C-Atom, also das Sextett des Carbonyl-Kohlenstoffatoms; das Carbonyl ist hier mit „semi-polarer Bindung“ geschrieben.

¹²⁾ Tritt in das Molekül der Diazo-anhydride in V (Z = CO.R') an Stelle von O Schwefel oder Stickstoff, dann erfolgt solcher Ringschluß (zu Thio-diazolen bzw. Triazolen, s. L. Wolff, A. **325**, 152, 169 [1902], **394**, 48 [1912]), weil der „enotrope Effekt“ dieser Elemente größer, ihre Elektronen-Affinität geringer ist als die von Sauerstoff (Ausführlicheres darüber bei Arndt u. Martius, A. **499**, 254f. [1932]), so daß sie zur direkten Verknüpfung mit einem N-Atom der Diazogruppe geneigter sind. Die Thio-diazole und Triazole sind im Gegensatz zu den „Diazo-anhydriden“ farblos, sehr beständig und reaktions-träge; vergl. den Unterschied zwischen diazotierten o-Aminophenolen, die zur Azo-Kupplung befähigt sind, und den nicht kupplungs-fähigen Benzotriazolen. Im Diazo-malonsäure-diamid hat übrigens Dimroth, A. **373**, 336 [1910], einen Fall wechselseitiger Umlagerung eines offenen Diazo-amids in ein Triazol studieren können. ¹³⁾ s. einleitend. Abhandl. S. 196 bzw. 197. ¹⁴⁾ s. oben.

¹⁵⁾ Der entstandene Fumarsäure-ester tritt bekanntlich unter bestimmten Bedingungen nicht als solcher auf, sondern addiert sich an noch vorhandenen Diazo-essigester zu Pyrazolin-tricarbonsäure-ester.



Ketene oder deren leicht depolymerisierbare Dimere sind bisher nur als Zersetzungsprodukte von Azi-benzil¹⁶⁾ und Diacyl-diazomethanen¹⁷⁾ erhalten worden, Verbindungen also, in denen das die N₂-Gruppe tragende C-Atom unter dem Einfluß zweier positiver Gruppen steht. Die nach gewaltsamer Abspaltung des N₂ dort entstehende Oktett-Lücke gleicht sich besonders leicht entsprechend VIII → X aus unter anionischer Wanderung von R (wenn dessen Verknüpfungs-Atom kein Schlüssel-Atom ist), weil durch die beiden Carbonyle die Wieder-auffüllung des Oktetts mit einem Anion, das sein unverbundesenes Elektronen-Paar nicht fest für sich hält, gleichsam erzwungen wird.

¹⁶⁾ Schroeter, B. **42**, 2346 [1909].

¹⁷⁾ Staudinger, Hirzel, B. **49**, 2522 [1916]; Schroeter, ebenda S. 2744.

Bei einfachen Diazo-ketonen hat man bisher keine definierten Produkte der thermischen Zersetzung fassen können¹⁸⁾; Diacyl-äthylene und depolymerisierbare Poly-ketene scheinen hierbei jedenfalls nicht zu entstehen. Da nach einer Notiz von Berthelot¹⁹⁾ Acetylen-oxyde sehr beständig sein sollen, wäre deren Bildung (VIII \rightarrow IX) nicht ausgeschlossen; sie wäre am ehesten bei Diazo-ketonen mit ausgesprochen positivem R zu erwarten, doch ist der Nachweis dafür bisher nicht erbracht worden.

Übersichtlicher liegen die Verhältnisse, wenn man die Stickstoff-Abspaltung dadurch erzwingt, daß man dem einsamen Elektronen-Paar in III ein Proton aufdrängt und damit Ausweichen nach IV unmöglich macht. Dies gelingt bei einfachen Diazo-ketonen (III, Z = H) und Diazo-essigester bereits in der Kälte durch Säuren. Das primär entstehende Diazoniumsalz XII erleidet „Sandmeyer-Reaktion“ zu XIII, so daß im Endeffekt anstelle des abgespaltenen Stickstoffs H.OH, H.Cl und dergl. am endständigen C-Atom angelagert wird. Auch Wasser allein vermag bei manchen Diazo-ketonen diese Wirkung hervorzurufen, und zwar zeigt sich dabei eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Natur des R: während z. B. [Dichloracetyl]-diazomethan $\text{CHCl}_2\text{.CO.CHN}_2$ (R = positiv) schon mit der Luft-Feuchtigkeit unter N_2 -Abspaltung das betr. Carbinol bildet²⁰⁾, sind Diazo-ketone mit negativerem R, z. B. Veratroyl-diazomethan, sogar gegen kochendes Wasser beständig²¹⁾. Im ersten Falle ist der „restaining effect“ des Carbonyls auf das benachbarte C-Atom durch das positive R weitgehend kompensiert²²⁾.

Die sog. „Diazo-anhydride“ (III, Z = CO.R bzw. COOR) dagegen sind in der Kälte gegen Säuren beständig, da wegen der beiden Carbonyle das mittlere C-Atom „acidifiziert“, d. h. für Protonen nicht aufnahme-fähig ist²³⁾. Dagegen beobachtet man beim Erwärmen von Diazo-anhydriden mit neutralem Wasser oder Alkoholen N_2 -Entwicklung, doch wird hier nicht H.OR' am mittleren C-Atom angelagert, sondern es tritt —OR' an eines der Carbonyle, H und gleichzeitig das bisher am eben genannten Carbonyl haftende R an das mittlere C: es entsteht XVI²⁴⁾. Hier ist also primär die bei allen Ketonen mögliche Addition von OR'-Anion an das Carbonyl erfolgt; die damit verbundene Schwächung der acidifizierenden Wirkung des Carbonyls ermöglicht sekundär die Anlagerung des Protons an das mittlere C-Atom zu XIV, worauf wie oben N_2 -Abspaltung zu XV erfolgt. In die entstandene Oktett-Lücke wandert R mit seinem Elektronen-Paar, also als Anion, und es entsteht z. B. aus Acetyl-benzoyl-diazomethan α -Phenyl-acetessigsäure (XVI, Z = $\text{CH}_3\text{.CO}$, R = C_6H_5), die ihrerseits in Benzyl-methyl-keton und CO_2 zerfällt²⁵⁾. Hier zeigt sich wieder ein Einfluß der Natur von R insofern, als die primäre

¹⁸⁾ Schroeter, B. **49**, 2743, 2744 § 10 [1916].

¹⁹⁾ Berthelot, Bull. Soc. chim. France [2] **14**, 116 [1870].

²⁰⁾ Dissertat. G. Rutz, Breslau 1933 (Universität), S. 30.

²¹⁾ s. voranstehend. Abhandl.

²²⁾ s. einleitend. Abhandl. S. 196.

²³⁾ s. oben.

²⁴⁾ L. Wolff, A. **325**, 145, 146 [1902]; T. Reichstein, H. J. Morsman, Helv. chim. Acta **17**, 1120 [1934]; s. auch Schroeter, B. **42**, 3361 [1909].

²⁵⁾ L. Wolff, A. **325**, 144 [1902].

Anlagerung von OR'-Anion an dem dem (positiveren) Phenyl benachbarten CO erfolgt, so daß vorzugsweise Phenyl (statt Methyl) wandert²⁶⁾.

In wäßrigem Ammoniak, Anilin oder dergl. (auch in der Lösung der Acetate von Aminen) unterbleibt, da keine H-Ionen zur Verfügung stehen, die Proton-Addition am mittleren C-Atom ganz, und es entsteht das Ammoniumsalz eines durch Addition von NH₂-Anion an eines der Carbonyl gebildeten komplexen Anions XVII. Bei mäßigem Erwärmen spaltet sich daraus Wasser ab, und es resultiert XVIII, genau so wie z. B. aus Acetessigester und Anilin Phenylimino-buttersäure-ester entsteht; XVIII schließt sofort Ring zum Triazol XIX²⁷⁾. Beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur dagegen erfolgt schneller als die Wasser-Abspaltung die Ablösung von N₂ (bewirkt durch die thermische Dissoziation von XVII in Amin und XX), und der Torso XXI muß sich zwangsläufig in XXII umlagern, so wie oben XV in XVI überging. Beispiel für diese Reaktionen ist die Einwirkung von Anilin auf Diazo-acetessigester (R = CH₃, Z = COOC₂H₅, statt H.NH₂ hier H.NH.C₆H₅), die zu 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure-ester bzw. zu Methyl-malonsäure-äthylester-anilid führt²⁸⁾.

Auch einfache Diazo-ketone reagieren mit Aminen in derselben Weise wie Diazo-anhydride; hierbei entstehen substituierte Acetamide²⁹⁾. Eine Bildung von Triazolen wurde bisher nicht festgestellt³⁰⁾. Um auch Wasser oder Alkohole nicht am endständigen C-Atom, sondern am Carbonyl zu addieren und die Reaktionsfolge III → XIV → XV → XVI (Z = H) zu bewirken, ist es bei einfachen Diazo-ketonen erforderlich, jede H-Ionen-Wirkung auszuschließen und in schwach alkalischem Medium zu arbeiten (Alkali-Überschuß führt zu Verharzung); die vorangehende experimentelle Abhandlung gibt einige Beispiele für diese Reaktionsfolge.

Der hier entwickelte Mechanismus der Umlagerungen von Schroeter und Wolff in Gegenwart von Substanzen mit funktionellem Wasserstoff gibt für unterschiedliche Einflüsse der Natur von R auf die Art der entstehenden Produkte keinen Raum; nur die Leichtigkeit, mit der die Umlagerungen erfolgen, hängt von der Natur von R ab.

Die den Diazo-ketonen analogen Säure-azide erleiden mit Wasser bzw. Alkoholen in der Wärme den bekannten „Curtiuschen Abbau“,

²⁶⁾ Dies hängt damit zusammen, daß Phenyl die Enolisierung eines benachbarten Carbonyls mehr begünstigt als CH₃. Es ergibt sich hier also im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Additionsprodukten aus Ketonen und Diazo-methan (s. einleitend. Abhandl. S. 198), daß bei Auswahl-Möglichkeit nicht das negativere, anionen-stabilere, sondern das positivere R bevorzugt wandert. Allerdings stehen die beiden R hier an zwei verschiedenen CO-Gruppen.

²⁷⁾ s. oben Fußnote 12) u. L. Wolff, A. **325**, 152 [1902].

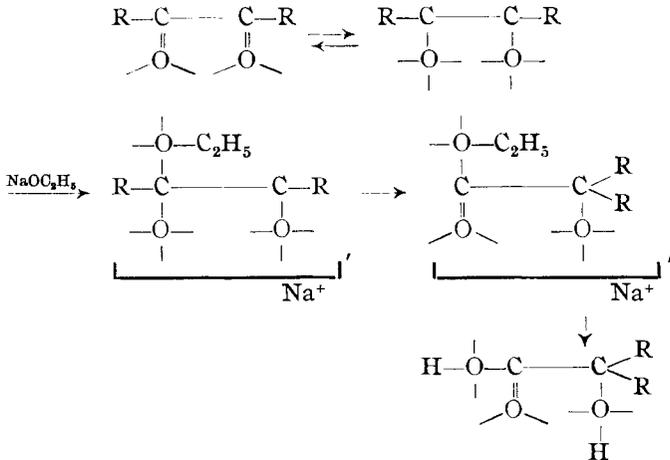
²⁸⁾ L. Wolff, A. **394**, 57 bzw. 45 [1912].

²⁹⁾ L. Wolff, A. **394**, 43, und in der voranstehenden Arbeit. — Auch bei der Umlagerung von Alkyl-aryl-ketonen in Aryl-essigsäure-amide mittels gelbem Schwefelammonium nach Willgerodt (Journ. prakt. Chemie [2] **80**, 183 [1909]) dürfte intermediär der Torso XXI auftreten, entstanden durch die dehydrierende Wirkung des Polysulfid-Schwefels auf das Alkyl und Addition von NH₂-Anion an das Carbonyl des Ketons.

³⁰⁾ L. Wolff, A. **394**, 43. Triazol-Bildung ist hier auch weniger zu erwarten als bei Diazo-anhydriden, da das zweite Carbonyl, welches dort auf die Haftfestigkeit der N₂-Gruppe, sowie auf die Entropie von großem Einfluß ist, hier fehlt.

der einheitlich unter Wanderung von R zu Carbamidsäuren bzw. Urethanen führt. Eine „endständige Addition“ von H.OH usw. ist hier deshalb ausgeschlossen, weil hier anstelle der CH-Gruppe der Diazo-ketone ein Schlüsselatom (N) steht, an welches sich das gleichfalls stark elektronen-affine OH-Anion nicht anlagert.

Der Mechanismus der Umlagerung von Diazo-ketonen und Säure-aziden findet weiter seine Parallele in dem Mechanismus der Benzilsäure-Umlagerung, wie er von Schönberg und Keller³¹⁾ wahrscheinlich gemacht wurde; seine elektronen-theoretische Formulierung wäre folgende:



Die beiden benachbarten Carbonyle induzieren ineinander gegenseitig einen Spannungs-Zustand²²⁾; dieser entlastet sich durch Addition von OC_2H_5 -Anion an eines der beiden („semi-polar“ geschriebenen) Carbonyle. (In dem entstehenden komplexen Gebilde wird die negative Überladung durch das Alkali-Ion kompensiert. Der „Sitz“ der negativen Überladung ist dabei im Sinne der Zwischenstufen-Vorstellungen zu gewissen Zeit-Prozenten abwechselnd das eine sowohl wie das andere der Carbonyl-Sauerstoffatome. Die Addition eines zweiten OC_2H_5 -Anions an das 2. Carbonyl würde wieder eine Gleichheit der beiden C-Atome herstellen und den Spannungs-Zustand nicht beseitigen. Daher wandert in die Oktett-Lücke des zweiten Carbonyls das bisher am ersten haftende R mitsamt seinen Elektronen, worauf sich das Oktett des ersten C-Atoms desintegrieren, das des zweiten stabilisieren kann und die innere Spannung aufgehoben ist.

In ähnlicher Weise sind auch andere molekulare Umlagerungen theoretisch erfaßbar. Die vorstehenden Ausführungen sollten, wie bereits einleitend betont, nur als Beispiel und Anregung mit einiger Ausführlichkeit dargestellt werden.

³¹⁾ Schönberg, Keller, B. **56**, 1638 [1923].

Der Verfasser ist seinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. F. Arndt, für zahlreiche Hinweise und viele anregende Kritik zu größtem Dank verpflichtet³²⁾ und dankt auch an dieser Stelle seiner Werksleitung, insbesondere Hrn. Dr. M. Kunz, vielfach für bereitwillige Förderung.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.
November 1934.

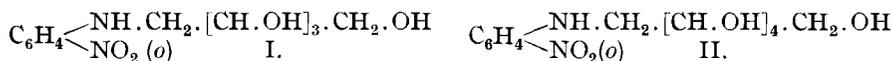
43. P. Karrer, K. Schöpp, F. Benz und K. Pfaehler: Synthesen von Flavinen (Vorläuf. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Zürich.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1934.)

Nachdem wir durch die Ergebnisse des Lumichrom-Abbaus¹⁾ des Lacto-flavins zur Konstitutionsformel des Lacto-flavins gekommen waren, haben wir in 2 früheren Abhandlungen²⁾ die Synthese lactoflavin-ähnlicher Stoffe beschrieben, die in 9-Stellung des Iso-alloxazin-Kerns hydroxylhaltige Seitenketten mit einer und mit zwei Hydroxylgruppen tragen.

Bei dem Versuch, dieses Verfahren auf die Darstellung von Iso-alloxazinen mit Zucker-Resten in 9-Stellung zu übertragen, zeigte es sich, daß die Kondensation von *o*-Nitro-chlor-benzol und dessen im Benzolkern substituierten Methylderivaten mit Amino-zuckern (Amino-pentiten, Amino-hexiten) schlecht verläuft bzw. geringe Ausbeuten an den gewünschten *N*-[*o*-Nitro-phenyl]-amino-pentiten (I) resp. -amino-hexiten (II) liefert.



Wir haben daher nach anderen Wegen gesucht, welche solche Iso-alloxazine leichter zugänglich machen und dabei die im folgenden beschriebene Methode ausgearbeitet: Zucker lassen sich mit *N*-Monoacyl-*o*-phenylen-diaminen (III) und seinen im Benzolkern substituierten Alkylderivaten

³²⁾ Die Zusammenarbeit des Verf. mit Hrn. Prof. F. Arndt ist seit einiger Zeit infolge der weiten räumlichen Trennung erschwert, so daß eine ursprünglich geplante, noch intensivere gemeinsame Durcharbeitung der elektronen-theoretischen Gedankengänge vorerst unterbleiben mußte. Verf. hielt jedoch die Veröffentlichung der vorliegenden speziellen Arbeit, auch ohne deren letzte Ausfeilung, schon heute für angebracht im Hinblick darauf, daß die Debatte über die „Valenz“ und ihre formelmäßige Darstellung allenthalben erneut in Fluß zu kommen scheint, und daß die angestellten Überlegungen auch in der jetzigen Form schon als Diskussions-Beitrag dienen können.

¹⁾ Helv. chim. Acta **17**, 1010 [1934].

²⁾ Helv. chim. Acta **17**, 1165, 1516 [1934].