

40 ccm Ausgangsmaterial und 45 ccm *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfid (XXII); Ausb. 126 g (44% d. Th.).

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-dimethylsulfid: Bei der Umsetzung eines Gemisches aus *symm.* und *asymm.* Tetrachlor-dimethylsulfid mit Bromwasserstoff bei 80° konnte aus dem Reaktionsprodukt  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-dimethylsulfid abgetrennt werden (Kolonne B). Sdp.<sub>0.5</sub> 90°,  $n_D^{20}$  1.6665,  $d_4^{20}$  2.7228.

Das IR-Spektrum des *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfids ähnelt in der Bandenanordnung demjenigen des *symm.* Tetrachlor-dimethylsulfids. Die Spektren des *symm.* und *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfids unterscheiden sich deutlich durch folgende Banden: Die Bande für die CH-Valenzschwingung bei 2980  $\text{cm}^{-1}$  ist beim *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfid nicht aufgespalten, während die *asymm.* Verbindung hier Banden bei 2940 und 3010  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Das *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfid besitzt eine Bande bei 1374  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung), die im Spektrum des *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfids nicht auftreten darf. An Stelle der für die  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppierung charakteristischen Bande der *asymm.* Verbindung bei 1190  $\text{cm}^{-1}$  treten beim *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfid die Banden bei 1153 und 1121  $\text{cm}^{-1}$ , die alle Dimethylsulfide mit einer  $\text{CHBr}_2$ -Gruppe besitzen.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4\text{S}$  (377.8) Ber. C 6.36 H 0.53 Gef. C 6.51 H 0.70

Monobrom-dimethylsulfid(II) und Chlorwasserstoff: In 100 ccm (165 g) Monobrom-dimethylsulfid wird bei 20° 72 Stdn. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Abgas leitet man durch eine auf -70° gehaltene Kühlfalle, um größere Substanzverluste durch Trägergasdestillation zu vermeiden. Der Brechungsindex der Reaktionslösung nimmt innerhalb der ersten 24 Stdn. verhältnismäßig schnell ab und strebt dann dem Wert 1.5330 zu. Nach Erreichen dieses Wertes ändert er sich auch bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff nicht mehr. Bei der Destillation (Inhalt des Reaktionsgefäßes und der Kühlfalle; Kolonne A) fallen 65 ccm Monochlor-dimethylsulfid (V) und 28 ccm Ausgangsmaterial an. Ausb. 76 g (67% d. Th.) Monochlor-dimethylsulfid;  $n_D^{20}$  1.4968.

## 171. Hellmut Bredereck, Rolf Sieber und Lore Kamphenkel: Über Acylspaltungen mit Diazomethan\*

(Mitbearbeitet von Roland Bamberger)

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 26. Januar 1956)

Diazomethan ist in der Lage, in ätherisch/methanolischer Lösung Ester zu spalten. Ebenso lassen sich solche *N*-Acetyl-Verbindungen spalten, deren acetylfreie NH-Gruppe keinen basischen Charakter hat. Die Anwesenheit von Äthanol an Stelle von Methanol verlangsamt die Spaltung. Die Spaltung beruht auf einer Umesterung, Diazomethan dient als Katalysator. Der Mechanismus der Reaktion wird diskutiert.

Bei dem Versuch, die im Zuckerrest acetylierten Nucleoside mit Diazomethan in Äther/Methanol zu methylieren, hatten wir festgestellt, daß gleichzeitig mit der Methylierung im Purinkern die Acetyl-Gruppen am Zucker ab-

\* Vorläufige Mitteil.: H. Bredereck, R. Sieber u. L. Kamphenkel, Angew. Chem. 67, 347 [1955]. – Zur gleichen Zeit berichteten Th. Wieland u. Mitarbb.<sup>6)</sup> über die Spaltung eines Lactons mit Diazomethan in Gegenwart von Alkoholen. Wir sind übereingekommen, unsere weiteren beiderseitigen Ergebnisse in dem vorliegenden Heft in zwei aufeinanderfolgenden Arbeiten zu veröffentlichen.

gespalten werden<sup>1)</sup>. Diese Feststellung veranlaßte uns, den Vorgang der Acylspaltung mittels Diazomethans eingehend zu untersuchen.

Spaltungen von *O*-Acetyl-Verbindungen durch Diazomethan in Gegenwart von Methanol sind bereits in der Literatur beschrieben<sup>2)</sup>. Während J. Herzig berichtete, daß *N*-Acetyl-Verbindungen, z. B. Acetanilid, von Diazomethan nicht angegriffen werden, fand H. Biltz<sup>3)</sup>, daß 3.7-Dimethyl-1.9-diacetyl-*spiro*-dihydantoin mit Diazomethan in Gegenwart von Methanol in 1.3.7.9.-Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin übergeht. Unter den gleichen Bedingungen konnte A. Schönberg<sup>4)</sup> *N*-Diacetyl- in *N*-Monoacetyl-Verbindungen überführen. Wir selbst haben in der Purinreihe eine *N*-Acetyl-Verbindung in die entsprechende *N*-Methyl-Verbindung umgewandelt<sup>5)</sup>.

In enger Beziehung zu den Spaltungen der Acetate stehen die in der nachfolgenden Mitteilung eingehend behandelten Spaltungen von Lactonen<sup>6)</sup>, ebenso die von Azlactonen<sup>7)</sup>.

Wir haben nunmehr die Spaltung von *O*-Acetaten mittels Diazomethans in Gegenwart von Alkohol an zahlreichen Beispielen jeweils unter gleichen Reaktionsbedingungen eingehend untersucht. Um einen Anhaltspunkt über den Grad der Spaltung zu bekommen, haben wir die erhaltenen Alkohole zu den Säuren oxydiert und diese gravimetrisch bestimmt bzw. die Phenoläther, die aus den primär entstandenen Phenolen mit Diazomethan resultierten, nach Destillation als solche gewogen. Die als Spaltungsausbeute angeführten Prozentzahlen sind daher nur als Näherungswerte anzusehen. Der Grad der Spaltung dürfte in jedem Falle noch höher liegen.

Tafel I. Spaltung von aliphatischen und aromatischen Acetaten mit Diazomethan in Äther/Methanol

Ester	Spaltungsausbeute %	Ester	Spaltungsausbeute %
Glykol-diacetat . . . . .	93	<i>m</i> -Chlorphenylacetat . . . . .	81
Glycerin-triacetat . . . . .	96	<i>p</i> -Chlorphenylacetat . . . . .	95
Benzylacetat . . . . .	65	2-Brom-4-chlor-phenylacetat . . . . .	89
β-Pentaacetyl-glucose . . . . .	100	<i>o</i> -Nitrophenylacetat . . . . .	40
Tetraacetyl-α-methylglucosid	80	<i>m</i> -Nitrophenylacetat . . . . .	58
Phenylacetat . . . . .	91	<i>p</i> -Nitrophenylacetat . . . . .	60
<i>o</i> -Kresylacetat . . . . .	80	α-Naphthylacetat . . . . .	86
<i>m</i> -Kresylacetat . . . . .	80	β-Naphthylacetat . . . . .	100
<i>p</i> -Kresylacetat . . . . .	80	Brenzcatechin-diacetat . . . . .	68
1.2.4-Xylenylacetat . . . . .	81	Resorcin-diacetat . . . . .	75
1.3.5-Xylenylacetat . . . . .	81	Hydrochinon-diacetat . . . . .	82
<i>o</i> -Chlorphenylacetat . . . . .	75	Phloroglucin-triacetat . . . . .	85

<sup>1)</sup> H. Bredereck u. A. Martini, Chem. Ber. 80, 401 [1947].

<sup>2)</sup> J. Herzig u. J. Tichatschek, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 268, 1557 [1906]; J. Herzig, ebenda 56, 221 [1923]; M. Nierenstein, J. Amer. chem. Soc. 52, 4012 [1930].

<sup>3)</sup> H. Biltz, L. Loewe u. H. Pardon, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1146 [1931]; H. Biltz u. W. Klemm, Liebigs Ann. Chem. 448, 153 [1926].

<sup>4)</sup> A. Schönberg u. A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] 1948, 606.

<sup>5)</sup> H. Bredereck, I. Hennig u. W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 86, 321 [1953].

<sup>6)</sup> E. Y. Spencer u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 63, 2017 [1941]; Th. Wieland, G. Ohnacker u. R. K. Rothhaupt, Chem. Ber. 88, 633 [1955].

<sup>7)</sup> H. Fischer u. H. J. Hofmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245, 139 [1937].

Wie aus Tafel 1 hervorgeht, werden in der aliphatischen und aromatischen Reihe die Acetate im allgemeinen glatt gespalten. Wie wir weiter fanden, werden auch die Ester anderer aliphatischer und aromatischer Säuren mit guter Ausbeute gespalten. Auch konnten wir bei Glycerin-tristearat und natürlichen Fetten (Butter, Palmin) eine glatte Spaltung erreichen (Tafel 2).

Tafel 2. Spaltung von Estern aliphatischer und aromatischer Säuren mit Diazomethan in Äther/Methanol

Ester	Spaltungs- ausbeute %	Ester	Spaltungs- ausbeute %
Essigsäure-phenylester . . . . .	91	Benzoessäure-glycerinester ...	40
Propionsäure-phenylester . . . . .	68	Benzoessäure-phenylester . . . . .	60
<i>n</i> -Buttersäure-phenylester . . . . .	70	Benzoessäure- $\beta$ -naphthylester . . . . .	25
<i>n</i> -Valeriansäure-phenylester . . . . .	82	Glycerin-tristearat . . . . .	60 <sup>a)</sup>
Capronsäure-phenylester . . . . .	90	Butter . . . . .	100 <sup>b)</sup>
Caprylsäure-phenylester . . . . .	68	Palmin . . . . .	100
Laurinsäure-phenylester . . . . .	66		
Weinsäure-diisoamylester . . . . .	70		

Die Spaltbarkeit beschränkt sich somit keineswegs auf Acetate – worauf auch schon die Spaltung von Lactonen hindeutete – vielmehr vermag Diazomethan in Gegenwart von Alkohol ganz allgemein Ester zu spalten. Damit steht eine in neutralem Medium verlaufende Esterspaltungsmethode zur Verfügung, die vornehmlich für die Spaltung von Estern, deren übriges Molekül gegen Säure bzw. Alkali labil ist, in Frage kommen dürfte.

Bei Spaltungsversuchen in der Reihe der *N*-Acetyl-Verbindungen konnten wir die Versuche von Herzig<sup>3)</sup> und Schönberg<sup>4)</sup> bestätigen. Wir selbst fanden, daß *N*-Acetyl-pyrrol sehr glatt (90%) gespalten wird, während *N*-Acetyl-pyrrolidin keine Spaltung erfährt.

In weiteren Versuchen haben wir geprüft, ob außer Methanol auch andere Alkohole die Spaltung von Acyl-Verbindungen begünstigen.

Wie aus Tafel 3 hervorgeht, kommt diese Fähigkeit bevorzugt dem Methanol, in geringerem Maße noch dem Äthanol und Isopropylalkohol zu, während in Gegenwart von *n*-Propanol und *n*-Butanol keine Spaltung mehr erfolgt. Auch Th. Wieland und Mitarbb.<sup>6)</sup> konnten im Falle ihres Lactons eine Spaltung in Gegenwart von Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol beobachten. Am Beispiel der Spaltung des Glycerin-triacetats haben wir untersucht, welche Mengen Methanol zur Spaltung erforderlich sind (Tafel 4).

Da die stöchiometrische Menge nur zu einer Spaltung von 30% führt, ist für eine hohe Spaltungsausbeute ein großer Alkoholüberschuß notwendig.

<sup>a)</sup> Die relativ schlechte Spaltung ist auf die geringe Löslichkeit von Glycerin-tristearat in Alkohol und Äther zurückzuführen.

<sup>b)</sup> Die Spaltung wurde bestimmt durch Bestimmung des Glycerinanteils nach R. Benedikt u. R. Zsigmondy, Chemiker-Ztg. 9, 975 [1885].

Tafel 3. Spaltung von Acyl-Verbindungen mit Diazomethan in Abhängigkeit vom zugesetzten Alkohol

Ester	Alkohol	Spaltungsausbeute
Phenylacetat .....	ohne Alkohol	keine Spaltung
	Methanol	91%
	Äthanol	30%
	Isopropylalkohol	7%
	n-Propanol	keine Spaltung
	n-Butanol	keine Spaltung
Phenylbenzoat ....	ohne Alkohol	keine Spaltung
	Methanol	60%
	Äthanol	keine Spaltung
	n-Propanol	keine Spaltung
	n-Butanol	keine Spaltung

Tafel 4. Spaltung von Glycerin-triacetat mit Diazomethan in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Methanol

Menge Methanol in ccm	5,6*)	10	20	30	40	50
Spaltungsausbeute in %	30	43	65	82	90	96

\*) stöchiometrische Menge.

Die Untersuchungen über die für die Spaltungen erforderliche Menge Diazomethan ergaben, daß bereits mit einem Viertel der theoret. Menge (1 Mol. Diazomethan auf eine Estergruppe) hohe Spaltungsausbeuten erzielt werden (Tafel 5).

Tafel 5. Spaltung in Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Diazomethans

Ester	Diazomethan in % der zum Ester äqui- valenten Menge	Spaltungsausbeute in %
Glycerin-triacetat .....	25	85
Tetraacetyl- $\alpha$ -methylglucosid .....	25	65

Da jedoch ein Teil des Diazomethans zerfällt, ohne mit dem Ester in Reaktion zu treten („Siedesteinchen-Effekt“), ist die erforderliche Diazomethanmenge noch geringer. Es handelt sich mithin bei der Spaltung durch Diazomethan um eine katalytische Reaktion.

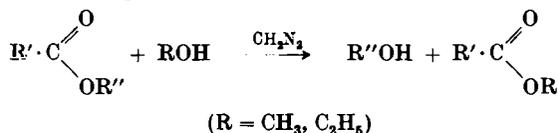
An Stelle von Diazomethan läßt sich auch Diazoäthan zur Spaltung verwenden (Tafel 6). Die Ausbeuten sind jedoch wesentlich geringer.

Tafel 6. Spaltung mit Diazoäthan

Ester	Tetraacetyl- $\alpha$ -methylglucosid	Phenylacetat	$\beta$ -Naphthylacetat	Phenylbenzoat
Spaltungsausbeute in %	40	30	35	15

Hinsichtlich des Mechanismus der Acetylsplaltung sprach Herzig<sup>9)</sup> die Vermutung aus, daß primär eine Verseifung des Esters erfolgt und anschließend die Säure durch Diazomethan verestert wird. Nach dieser Ansicht würde der zugesetzte Alkohol selbst nicht in die Reaktion eingreifen.

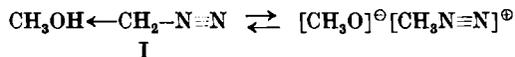
Wir haben die Spaltung zunächst am Beispiel des Benzoesäure-naphthylesters näher untersucht und konnten hier die Entstehung von Benzoesäuremethylester nachweisen. Dieser Methyl ester konnte entweder aus einer Umesterung mit dem zugesetzten Methanol oder aber, wie Herzig annahm, aus der Methylierung durch das anwesende Diazomethan hervorgegangen sein. Zur Klärung haben wir Phenylacetat mit Diazomethan in Gegenwart von Äthanol gespalten und dabei Essigsäure-äthylester erhalten. Damit konnten wir beweisen, daß der zugesetzte Alkohol für die Umesterung verbraucht wird, während, wie schon unsere obigen Versuche zeigten, das Diazomethan lediglich als Umesterungskatalysator anzusehen ist. Die Reaktion verläuft daher gemäß der folgenden Umsetzung:



Ganz entsprechend konnten Th. Wieland und Mitarbb.<sup>6)</sup> bei der Spaltung ihres Lactons in Gegenwart von Äthanol den Äthylester isolieren.

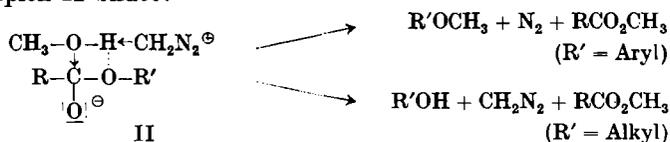
Hinsichtlich des Mechanismus der Spaltungsreaktion lassen sich verschiedene Theorien diskutieren. Wir beschränken uns jedoch im folgenden auf eine Deutung, die wir zusammen mit Herrn Professor Dr. B. Eistert diskutiert haben, dem wir gleichzeitig an dieser Stelle für die wertvollen Anregungen danken.

Wir nehmen an, daß sich zunächst aus Diazomethan und dem zugesetzten Methanol (bzw. Äthanol) ein Protonbrücken-Addukt I bildet, wie es von B. Eistert und F. Arndt<sup>10)</sup> zuerst formuliert wurde.



Dieses Addukt ist z. T. in seine Ionen dissoziiert, was dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß eine methanolische Diazomethan-Lösung (95 mg CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in 10 ccm Methanol) eine wesentlich größere Leitfähigkeit (0.12 · 10<sup>6</sup>Ω) als reines Methanol (0.7 · 10<sup>6</sup>Ω) besitzt.

Als nächsten Reaktionsschritt nehmen wir an, daß sich das Addukt I mit dem in seiner Reaktionsfähigkeit gesteigerten Elektronenpaar am Sauerstoff an den Carbeniumkohlenstoff des Esters R·CO<sub>2</sub>R' anlagert und den Übergangskomplex II bildet:



<sup>10)</sup> B. Eistert, F. Arndt, L. Loewe u. E. Ayca, Chem. Ber. 84, 156 [1951].

Der labile Komplex II, der das Proton des zugesetzten Methanols gleichsam in der Schwebelage hält zwischen dem  $\text{CH}_3\text{-O-}$ , dem  $\text{R'-O-}$  und dem  $\text{N}_2\text{CH}_2\text{-}$  Rest, kann nun je nach der Natur des Restes  $\text{R}'$  in zwei Richtungen zerfallen: Ist  $\text{R}'$  ein Arylrest, so findet unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung Bildung des Äthers  $\text{R'OCH}_3$  und des Methylesters  $\text{RCO}_2\text{CH}_3$  statt, ist  $\text{R}'$  jedoch ein Alkylrest, so entsteht unter Rückbildung von Diazomethan der Alkohol  $\text{R'OH}$  und der Methylester  $\text{RCO}_2\text{CH}_3$ . Aus dem Komplex II wird die Abspaltung des  $\text{R'O-}$ Anions umso leichter erfolgen, je mehr der  $\text{R'O-}$  Rest das Bindungselektronenpaar der  $\text{C-O-}$  Bindung zu sich herüberziehen und damit zu lockern vermag. Das ist bevorzugt der Fall, wenn  $\text{R}' = \text{Aryl}$  ist, so daß Phenolester leicht gespalten werden. Handelt es sich bei  $\text{R}'$  um einen Alkylrest, so wird sowohl eine Abspaltung von  $\text{R'O}$  als auch von  $\text{CH}_3\text{O}$  erfolgen, d. h. die Spaltung führt zu einer Gleichgewichtsreaktion, die aber durch den großen Methanolüberschuß dennoch zu einer mit guten Ausbeuten verlaufenden Esterspaltung führen kann.

Für die Abspaltbarkeit von  $\text{R'O}$  dürften auch sterische Momente maßgebend sein. So konnten wir im Falle des Acetats des Methyl-äthyl-phenyl-carbinols keine Spaltung mehr beobachten.

Die vorstehenden Überlegungen über die Beanspruchung des Bindungselektronenpaares der  $\text{C-O-}$  Bindung durch den  $\text{R'O-}$  Rest machen auch die Spaltbarkeit bzw. Nichtspaltbarkeit der  $\text{N-Acyl-}$  Verbindungen verständlich. Hier handelt es sich entsprechend um das Bindungselektronenpaar der  $\text{C-N-}$  Bindung (innerhalb der  $\text{R-CO-N-}$  Gruppierung), die im Falle des nicht spaltbaren Acetanilids viel weniger durch den  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-}$  Rest beansprucht wird als im Falle des spaltbaren  $\text{N-Acetyl-pyrrols}$  durch den  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N-}$  Rest. Letzten Endes ist also eine gewisse Acidität der acylfreien Verbindung ( $p_K$ -Wert von Pyrrol = 15, von Anilin = 27) Voraussetzung für die Spaltbarkeit. Auch die Spaltung der  $\text{N-Diacetyl-}$  zu den  $\text{N-Monoacetyl-}$  Verbindungen erklärt sich aus der Acidität der Monoacyl-Verbindung. In gleicher Weise findet auch die eingangs erwähnte  $\text{N-Acetylspaltung}$  in der Purinreihe dadurch ihre Erklärung, daß der Wasserstoff der  $\text{NH-}$  Gruppe in 7-Stellung schwach sauren Charakter hat. Hier ist die Acidität so groß, daß es, wie im Falle der Phenylester, nach der Acetylspaltung noch zu einer Methylierung durch das Diazomethan kommt.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von Diazomethan erfolgte durch alkalische Zersetzung von  $p$ -Toluolsulfonsäure-nitrosomethylamid<sup>11)</sup>, die Darstellung von Diazoäthan analog aus  $p$ -Toluolsulfonsäure-nitrosoäthylamid. Der Diazomethan-Gehalt der ätherischen Lösungen wurde mittels  $p$ -Nitrobenzoesäure bestimmt<sup>12)</sup>.

#### Acylspaltungen mit ätherischer Diazomethan-Lösung

Jeweils 10 g Ester wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit äther. Diazomethan-Lösung (aus 43 g  $p$ -Toluolsulfonsäure-nitrosomethylamid) versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb daraufhin 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Zur Aufarbeitung wurden Äther und Methanol abgedampft und aus dem Rückstand die Reaktionsprodukte isoliert.

<sup>11)</sup> Th. J. de Boer u. H. J. Baker, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 229 [1954].

<sup>12)</sup> E. K. Marshall u. S. F. Acree, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2323 [1910].

## Beispiele

Glykol-diacetat: Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, um das Glykol in Lösung zu bringen, und der noch vorhandene Ester ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 0.7 g Ester, entspr. einer Spaltung von 93%.

Glycerin-triacetat: Aufarbeitung wie bei Glykolacetat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 0.4 g Ester. In der wäbr. Lösung wurde das Glycerin durch Oxydation zu Oxalsäure und Fällung als Calciumoxalat bestimmt<sup>13)</sup>. Spaltung 96%.

Benzylacetat: Quantitative Bestimmung von Benzylalkohol und Benzylacetat<sup>14)</sup> durch Oxydation des Alkohols mit Kaliumpermanganat zur Benzoesäure. Wir erhielten 5.1 g Benzoesäure, entspr. einer Spaltung von 65%.

Tetraacetyl- $\alpha$ -methylglucosid: Das bei der Spaltung entstehende  $\alpha$ -Methylglucosid ist in Äther vollkommen unlöslich und fällt so in reiner krist. Form direkt aus der Reaktionslösung aus. 4.2 g  $\alpha$ -Methylglucosid (Schmp. 163°), entspr. einer Spaltung von 80%.

Eingesetzter Ester	O-Methyläther		Spaltung in %
	g	Sdp.	
Phenylacetat .....	7.2	153°	91
<i>o</i> -Kresylacetat .....	6.6	170°	80
<i>m</i> -Kresylacetat .....	6.5	174°	80
<i>p</i> -Kresylacetat .....	6.5	173°	80
1.2.4-Xylenylacetat .....	6.7	199-200°	81
1.3.5-Xylenylacetat .....	6.7	193°	81
<i>o</i> -Chlorphenylacetat .....	6.2	195-197°	75
<i>m</i> -Chlorphenylacetat .....	6.8	191-192°	81
<i>p</i> -Chlorphenylacetat .....	7.8	193-194°	95
2-Brom-4-chlor-phenylacetat .....	8.0	124-127°/14 Torr	89
<i>o</i> -Nitrophenylacetat .....	5.0	144-145°/14 Torr	60
<i>m</i> -Nitrophenylacetat .....	4.9	131-133°/14 Torr	58
<i>p</i> -Nitrophenylacetat .....	3.3	Schmp. 49°	40
$\alpha$ -Naphthylacetat .....	7.3	135-136°/14 Torr	86
$\beta$ -Naphthylacetat .....	8.5	Schmp. 74°	100
Brenzcatechin-diacetat <sup>15)</sup> .....	4.8	205-206°	68
Resorcin-diacetat <sup>15)</sup> .....	5.1	213°	75
Hydrochinon-diacetat <sup>15)</sup> .....	6.0	Sdp. 210-211°	82
Phloroglucin-triacetat <sup>15)</sup> .....	5.7	Schmp. 53°	85
Propionsäure-phenylester .....	4.3	153°	68
<i>n</i> -Buttersäure-phenylester .....	4.6	153-155°	70
<i>n</i> -Valeriansäure-phenylester .....	5.0	154-155°	82
Capronsäure-phenylester .....	4.9	154°	90
Caprylsäure-phenylester .....	4.3	153-155°	88
Caprinsäure-phenylester .....	3.0	153-156°	68
Laurinsäure-phenylester .....	2.6	153-155°	65
Benzoesäure-phenylester .....	2.5	153°	60
Benzoesäure- $\beta$ -naphthylester .....	1.6	Schmp. 74°	25
(der nicht umgesetzte Ester fällt beim Abdampfen des Lösungsmittels aus)			

<sup>13)</sup> R. Benedikt u. R. Zsigmondy, Chemiker-Ztg. 9, 975 [1885].

<sup>14)</sup> A. Hesse u. F. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 774 [1899].

<sup>15)</sup> 2malige Zugabe von Diazomethan, 48 Stunden.

Phenolester: Im Falle der Phenolester wurde die Spaltungsausbeute bestimmt durch Isolierung der gebildeten *O*-Methyläther. Nach dem Abdestillieren von Äther und Methanol wurde der verbliebene Rückstand 2 Stdn. lang mit 2*n* NaOH erhitzt, um den nicht umgesetzten Ester zu verseifen. Die alkalische Lösung wurde daraufhin mit Wasser verdünnt und zur Isolierung der *O*-Methyläther mit Äther ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure wurde das ausfallende Phenol ebenfalls isoliert.

*N*-Acyl-Verbindungen: Jeweils 10 g der *N*-Acyl-Verbindung wurden in 50 cm Methanol gelöst und mit äther. Diazomethan-Lösung aus 43 g *p*-Toluolsulfonsäurenitrosomethylamid versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Zur Aufarbeitung wurden Äther und Methanol abdestilliert. Aus dem Rückstand ließen sich jeweils folgende *N*-Acyl-Verbindungen quantitativ zurückgewinnen: Monoacetyl-harnstoff, Acetanilid,  $\omega$ -Chloracetanilid und *N*-Acetyl-pyrrolidin. Im Falle des *N*-Acetyl-pyrrolis ließen sich aus dem Rückstand durch Fraktionierung 5,5 g Pyrrol isolieren, entspr. einer Spaltung von 90%.

Alle übrigen Spaltungsversuche wurden in analoger Weise durchgeführt.

Spaltung von Phenylacetat durch Diazomethan in Gegenwart von Äthanol: Bei der Fraktionierung der Reaktionsprodukte erhielten wir eine zwischen 75–78° übergehende Fraktion, die aus Essigsäure-äthylester, neben wenig Äthanol, bestand. Nach Verseifung dieser Fraktion mit 2*n* NaOH und Abdestillieren des Alkohols verliefen damit die Nachweisreaktionen auf Methanol negativ. Die Esterfraktion (Sdp. 75–78°) enthält somit keinen Essigsäure-methylester.

## 172. Theodor Wieland und R. Karl Rothhaupt<sup>1)</sup>: Aktivierung von Alkoholsen mit Diazomethan

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. Januar 1956)

Am Enol-Lacton II findet in Gegenwart von Diazomethan in Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, *n*-Propanol und *n*-Butanol alkoholische Ringöffnung statt, wobei die entsprechenden Alkylester gebildet werden. Bei der Reaktion mit *n*-Propanol und *n*-Butanol beobachtet man außerdem Anlagerung von CH<sub>2</sub> an die Doppelbindung. Das Angelicalacton (IX) reagiert gleichartig aber nur mit Methanol und Äthanol, während einige Azlactone nur durch Methanol aufgespalten werden. Am *O*-Acetyl-acetessigester konnte eine deutliche Beschleunigung der Alkoholyse durch Diazomethan auch mit *n*-Butanol festgestellt werden. Die Geschwindigkeit der Äthanololyse des Benzoesäure-anhydrids wird ebenfalls durch CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> gesteigert. Als Ursache für diese Beobachtungen wird die Protonen anziehende Wirkung des Diazokörpers diskutiert.

Bei unseren Untersuchungen über die Konstitution des „Böttingerschen Brenztraubensäure-anils“<sup>2)</sup> war uns eine Reaktion aufgefallen, die dann eintrat, wenn man diese Verbindung, ein Lacton der Formel I, mit Diazomethan in Methanol oder Äthanol umsetzte. Der aus I mit Diazomethan in Äther hervorgehende Methylester II erleidet in Methanol eine umesternde Aufspaltung zum Dimethylester einer substituierten Glutarsäure (III), in Äthanol

<sup>1)</sup> Dissertat. Universität Frankfurt a. M. 1955.

<sup>2)</sup> Th. Wieland, G. Ohnacker u. R. K. Rothhaupt, Chem. Ber. 88, 633 [1955].