

MANFRED REGITZ

Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden, VI¹⁾Eine neue Synthese für α -Diazo-carbonylverbindungen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 23. Oktober 1964)

α -Diazo-ketone wie III, VIII a und b sowie XIV entstehen, wenn die Reaktionsgemische aus den entsprechenden Methylenverbindungen, Tosylazid und einem Mol. Kaliumäthylat mit einem weiteren Mol. der Base zersetzt werden. Im Falle von XX genügt es bereits, das Primärprodukt in Äthanol zu erwärmen. Hydrolysiert man die Reaktionsgemische mit Wasser oder verd. wäbr. Salzsäure, so erhält man unter N_2 -Abspaltung Carbonsäure-tosylamide (II, X a und b, XV), formal die Endprodukte einer WOLFF-Umlagerung der Diazoketone mit Tosylamid. Nitro-substituierte Phenyllessigsäureester werden bereits in Pyridin/Piperidin mit Tosylazid in die α -Diazo-phenyllessigsäureester (XXV, XXVII) umgewandelt. Mit Kaliumäthylat als Base werden, wie im Falle von XXIV gezeigt wird, α -Diazo-carbonsäure-sulfonylamide (XXVI a und b) erhalten, da das bei der Reaktion gebildete Sulfonylamid die Äthoxygruppe nucleophil verdrängt. Der Reaktionsablauf der Diazogruppenübertragung wird diskutiert.

α -Diazo-carbonylverbindungen lassen sich, sieht man von der Umsetzung der Carbonsäurechloride mit Diazoalkanen ab, nach zwei Syntheseprinzipien darstellen. Man geht einmal von Carbonylverbindungen aus, die am α -Kohlenstoff-Atom bereits eine funktionelle Gruppe mit *einem* Stickstoff-Atom besitzen, wie bei der Diazotierung von α -Amino-carbonylverbindungen oder der Umsetzung von α -Oximino-ketonen mit Chloramin (FORSTER-Reaktion); andererseits lassen sich Carbonylverbindungen, die an gleicher Stelle eine funktionelle Gruppe mit *zwei* Stickstoff-Atomen besitzen, in α -Diazo-carbonylverbindungen umwandeln, wie bei der Dehydrierung entsprechender Hydrazone oder der Alkalisplaltung von Tosylhydrazonen³⁾.

Die im folgenden beschriebene Synthese knüpft an eine Beobachtung von W. v. E. DOERING und C. H. DE PUY⁴⁾ an, die aus Cyclopentadienyllithium und Tosylazid das Diazocyclopentadien und Tosylamid bzw. dessen Lithiumverbindung erhielten. Auch β -Dicarbonylverbindungen können durch derartige Diazogruppenübertragung mit Sulfonylaziden in ihre α -Diazo-Derivate umgewandelt werden⁵⁾. Als Basen sind

1) V. Mitteil.: M. REGITZ, Chem. Ber. **98**, 36 [1965].

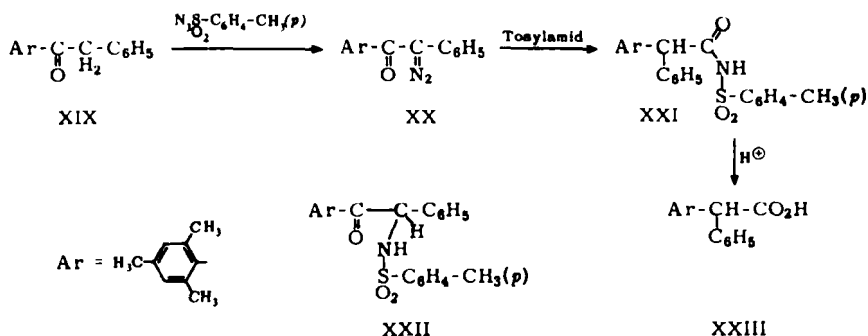
2) Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung vom 27.—30. April 1964 in Freiburg; s. a. Angew. Chem. **76**, 601 [1964]; Vorläufige Mitteil.: M. REGITZ, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1403.

3) Kurze Zusammenfassung über die Darstellung von α -Diazo-ketonen s. F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Angew. Chem. **72**, 535 [1960].

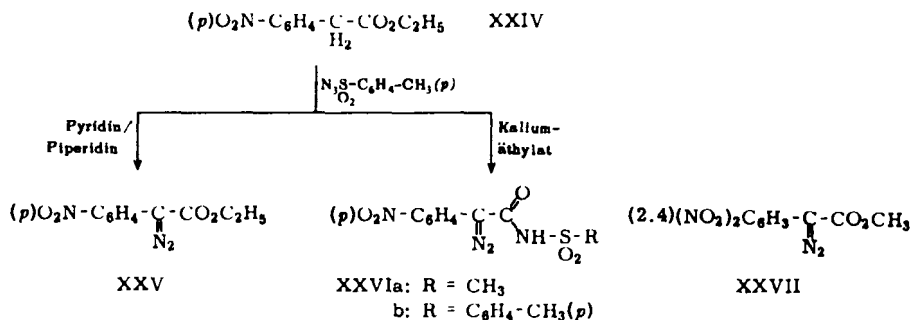
4) J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 [1953].

5) M. REGITZ, Liebigs Ann. Chem. **676**, 101 [1964]; M. REGITZ und G. HECK, Chem. Ber. **97**, 1482 [1964].

benzyl]-ketons (XXII) durch Tosylierung des entsprechenden Aminhydrochlorids, zum anderen durch saure Hydrolyse zur bereits bekannten Phenyl-[2.4.6-trimethylphenyl]-essigsäure (XXIII).



Schließlich wurde bei der Umsetzung des *p*-Nitro-phenylessigsäure-äthylesters (XXIV) mit Tosylazid unter Verwendung von Kaliumäthylat in Äthanol als Base Diazo-[*p*-nitro-phenyl]-essigsäure-tosylamid (XXVI b) erhalten: Der Äthoxyrest der Estergruppierung wurde also durch Tosylamid nucleophil verdrängt¹⁰⁾. Dieses läßt sich, wie auch von anderer Seite⁶⁾ gefunden wurde, generell vermeiden, wenn man derartige Reaktionen mit schwächeren Basen durchführt. So wurde aus XXIV mit Tosylazid in Pyridin/Piperidin ausschließlich Diazo-[*p*-nitro-phenyl]-essigsäure-äthylester (XXV) vom Schmp. 82° erhalten. Dieser ist nicht identisch mit einem bereits als XXV beschriebenen Produkt¹¹⁾ vom Schmp. 140–145°, das aus XXIV und Methansulfazid in methanol. Kaliumhydroxid dargestellt wurde. Beim Nacharbeiten wurde die gleiche Verbindung vom Schmp. 144° erhalten und als Diazo-[*p*-nitro-phenyl]-essigsäure-methansulfonamid (XXVI a) erkannt: Es ist in Alkalilauge löslich (NH-Acidität) und zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine NH-Bande bei 3205/cm. Daneben entsteht auch in etwa gleicher Menge XXV.



Pyridin/Piperidin eignet sich auch als Base zur Darstellung von Diazo-[2.4-dinitrophenyl]-essigsäure-methylester (XXVII) aus der entsprechenden Methylenkomponente

¹⁰⁾ Analog verlaufende Umsetzungen wurden am Malonester und an offenkettigen β -Ketoestern beobachtet, siehe I. c.⁵⁾

¹¹⁾ AGFA AKT. GES. (W. PELZ), Amer. Pat. 2950273 vom 23. 8. 1960, C. A. 55, 2116 [1961].

und Tosylazid. Auch α -Diazo-ketone, wie z. B. III oder VIIIa, sind generell nach dieser Methode zugänglich; die Ausbeuten sind allerdings gering und die Produkte stark mit den Ausgangsketonen verunreinigt.

Die Tabelle enthält die charakteristischen IR-Banden (KBr) der durch Diazo-gruppenübertragung mit Sulfonylaziden dargestellten Diazo-carbonylverbindungen.

Charakteristische IR-Banden der dargestellten Diazo-carbonylverbindungen

Verbindung	III	VIIIa	VIIIb	XIV	XX	XXV	XXVIa	XXVIb	XXVII
Diazobande (cm^{-1})	2079	2096	2085	2088	2081	2105	2105	2092	2114
Carbonylbande (cm^{-1})	1631	1621	1631 u. 1623 *)	1639	1650	1706	1669	1669	1709

*) Leicht aufgespaltene Bande.

DISKUSSION DES REAKTIONSABLAUFES

Tosylazid kann sich in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition¹²⁾ an die Enolat-Doppelbindung von XXIX anlagern unter Bildung des Triazolins XXVIII¹³⁾. Für das aus I in Äthanol/Kaliumäthylat und Tosylazid erhaltene instabile Produkt ist eine derartige Struktur denkbar, da das sofort gemessene IR-Spektrum (Hostafionöl) keine Carbonylbande mehr zeigt. Es folgt auf Grund der elektronenanziehenden Wirkung der Sulfonylgruppe Ringaufspaltung zwischen Sulfonamid- und Azogruppe zum hypothetischen Diazoniumbetain XXXII. In saurem Medium folgt der sonst für aliphatische Diazoniumsalze üblichen N_2 -Abspaltung zu XXXV weder Olefin- noch Alkoholbildung, sondern Stabilisierung zum mesomeren Carbonsäureamid XXXVI unter R-Anionotropie. Die nur beim Phenylacetone (XIII) gefundene Bildung eines Tosylamins XVI neben dem Carbonsäureamid XV ist so zu deuten, daß sich der Anionotropie eine „Kurzschluß-Reaktion“ von XXXV zu XXXI überlagert, das sich zu XXXIV isomerisiert. (Der Methylrest wandert weniger leicht anionotrop als Arylreste). Im basischen Medium, in dem die aliphatische Diazoniumgruppe beständiger ist, erfolgt die Stabilisierung von XXXII zum α -Diazo-keton XXXIII unter Eliminierung von Tosylamidkalium.

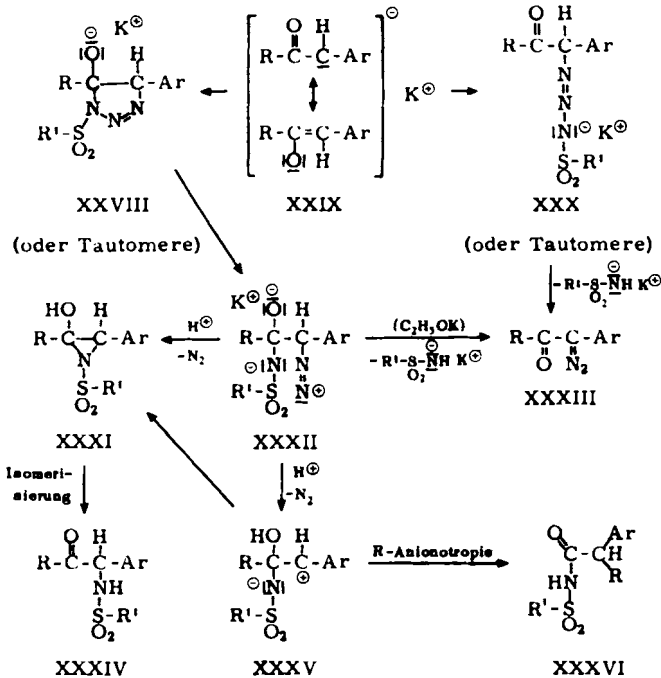
Als weitere Möglichkeit ist eine der Azokupplung vergleichbare Reaktion des Tosylazids mit XXIX zu XXX denkbar; diese dürfte dann den Vorrang bekommen, wenn die Ringbildung verhindert¹⁴⁾ oder durch mesomere¹⁵⁾ bzw. sterische Effekte erschwert ist. So wurde im Falle von XIX eine instabile Kaliumverbindung erhalten, der wahrscheinlich eine XXX analoge Struktur zukommt (Carbonylbande in Hostafionöl bei $1695/\text{cm}$), und die beim Erwärmen in Äthanol oder schon beim Stehenlassen im festen Zustand XXXIII liefert.

¹²⁾ Zusammenfassende Darstellung: R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 604 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 [1963]; Addition von Tosylazid an Kohlenstoffdoppelbindungen, s. S. 617.

¹³⁾ Vgl. Addition von Sulfonylaziden an Enamine, R. FUSCO, G. BIANCHETTI, D. POCAR und R. UGO, *Chem. Ber.* **96**, 802 [1963].

¹⁴⁾ Z. B. bei der Darstellung von α -Diazo- β -disulfonen; F. KLAGES und K. BOTT, *Chem. Ber.* **97**, 735 [1964].

¹⁵⁾ Z. B. bei der Darstellung der 5-Diazo-barbitursäure; M. REGITZ, *Liebigs Ann. Chem.* **676**, 101 [1964].



Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. EISTERT, danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit aus Sachbeihilfen des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-Gerät durch Herrn Dr. H. G. HAHN und Frau S. KRÄMER aufgenommen; die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts durch Herrn Dr. W. WALISCH und Mitarbeiter nach der Ultramikroschnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung von C, H und N¹⁶⁾ durchgeführt. Fräulein U. GLIN danke ich für eifrige und gewissenhafte Mithilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Versuche mit Phenyl-benzyl-keton (I)¹⁷⁾

Gleichzeitige Darstellung von Phenyl-benzoyl-ketazin (IV), Phenyl-benzoyl-diazomethan (III) und Diphenyllessigsäure-tosylamid (II) aus I und Tosylazid

Die gelbe Lösung von 8.0 g I in Äthanol. Kaliumäthylat (1.6 g Kalium in 80 ccm Äthanol) wird unter magnetischem Rühren im Eis/Wasser-Bad auf 5 bis 10° gekühlt und innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit der Lösung von 8.5 g Tosylazid¹⁸⁾ in 10 ccm Äthanol versetzt. Die Farbe des tiefvioletteten Reaktionsgemisches schlägt gegen Ende des Zutropfens in orange bis leicht braun um. Es wird 30 Min. bei Raumtemperatur belassen, wobei sich gelbes IV abscheidet. Ausb. 2.0 g (24%), aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Schmp. 208° (Lit.¹⁹⁾: 202°),

¹⁶⁾ W. WALISCH, Chem. Ber. 94, 2314 [1961].

¹⁷⁾ C. F. H. ALLEN und W. E. BARKER, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 156 [1947].

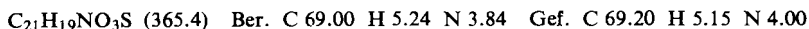
¹⁸⁾ TH. CURTIUS und G. KRAEMER, J. prakt. Chem. 125, 303 [1930]; vgl. auch l. c.⁴⁾, S. 5956.

¹⁹⁾ TH. CURTIUS und R. KASTNER, J. prakt. Chem. [2] 83, 225 [1911].

Misch-Schmp. mit einer nach l. c.¹⁹⁾ dargestellten Probe 208°. Das Äthanol. Filtrat wird i. Vak. auf die Hälfte eingengt, mit 100 ccm Äther und 100 ccm Wasser versetzt, gut geschüttelt, und beide Phasen werden getrennt.

Ätherphase: Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Äther i. Vak. entfernt, der teils kristalline, teils ölige Rückstand mit wenig wäßr. Äthanol verrieben und nach Absaugen auf Ton getrocknet. Ausb. 2.1 g (23%) rohes *III* vom Schmp. 74°. Aus Äther gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 78° (Lit.²⁰⁾: 79°).

Wasserphase: Beim Ansäuern mit 6*n* HCl scheidet sich zunächst ein gelbliches Öl ab, das nach Stehenlassen (Reiben) kristallisiert. Nach Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 3.8 g (25%) rohes *II*. Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. 178–179°.



Phenyl-benzoyl-diazomethan (III): Die gelborangefarbene Lösung von 4.0 g *I* in Äthanol. Kaliumäthylat (0.8 g Kalium, 40 ccm Äthanol) wird bei magnetischem Rühren im Eis/Wasser-Bad auf 0 bis 5° gekühlt und ungeachtet des teilweise ausfallenden Kaliumsalzes mit 4.1 g Tosylazid auf einmal versetzt. Die Temperatur steigt auf 10 bis 12° an, während eine klare Lösung entsteht; dann scheidet sich nach etwa einer Min. ein farbloses Produkt ab, wobei der gesamte Kolbeninhalt erstarrt*). (Eine Probe davon zersetzt sich nach Abpressen auf Ton unter N₂-Entwicklung nach kurzer Zeit.) Man übergießt nun bei Raumtemperatur mit der Lösung von 0.8 g Kalium in 40 ccm Äthanol, verreibt und rührt 10 Min., wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Gegen Ende scheiden sich feine Kristalle der Kaliumverbindung des Tosylamids ab. Es werden 100 ccm Äther und 100 ccm Wasser zugesetzt, es wird gut geschüttelt, die Phasen werden getrennt und die wäßr. Phase wird nochmals mit 100 ccm Äther geschüttelt. Man trocknet die vereinigten Ätherphasen über Magnesiumsulfat und entfernt den Äther größtenteils im Rotationsverdampfer, wobei kristallines, orangefarbenes *III* verbleibt. Ausb. 3.2 g (71%); Schmp. 72–74°. Aus Äther orangefarbene Kristalle vom Schmp. 78° (Zers.) (Lit.²⁰⁾: 79°).

Diphenyllessigsäure-tosylamid (II)

a) *Aus I:* Der wie zuvor aus 4.0 g *I*, 0.8 g Kalium in 40 ccm Äthanol und 4.1 g Tosylazid erhaltene Kristallbrei wird bei Raumtemperatur mit 100 ccm Wasser übergossen, wobei innerhalb von etwa einer Min. unter N₂-Entwicklung alles in Lösung geht. Nach Ansäuern mit etwa 6*n* HCl scheidet sich ein Öl ab, das nach kurzem Stehenlassen vollständig kristallisiert. Absaugen und Trocknen bei 60°/50 Torr liefert 6.0 g (80%) rohes *II* vom Schmp. 171 bis 174°. Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 180° mit dem zuvor dargestellten *II*.

b) *Aus Diphenyllessigsäurechlorid:* Die Lösung von 1.7 g Tosylamid in 20 ccm über KOH getrocknetem Pyridin wird mit 2.3 g Diphenyllessigsäurechlorid²¹⁾ versetzt und nach Lösen 1½ Stdn. im 60°-Wasserbad belassen. Nach Abkühlen gießt man in verd. wäßr. Salzsäure (60 ccm Wasser, 10 ccm konz. Salzsäure) und rührt einige Zeit magnetisch bei Raumtemperatur, wobei der größte Teil des zunächst abgeschiedenen Öles kristallisiert. Es wird dekantiert, der schwierige Rückstand mit 15 ccm Äthanol verrieben und abgesaugt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert farblose Nadelchen von *II*, Schmp. 179°. Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten Präparat 179–180°.

Diphenyllessigsäure (V): 1.5 g *II* werden in einem Gemisch aus 10 ccm Wasser und 15 ccm Schwefelsäure 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich ein Öl, das beim Abkühlen

* *Zusatz b. d. Korr. (14. I. 65):* Die Abscheidung dieses Zwischenproduktes verzögert sich zuweilen, so daß man anreiben oder kurze Zeit bei Raumtemperatur rühren muß. Man kann aber auch, ohne die Kristallisation abzuwarten, sofort wie beschrieben weiterarbeiten.

²⁰⁾ C. D. NENITZESCU und E. SOLOMONICA, *Org. Syntheses, Coll. Vol. II*, 496 [1947].

²¹⁾ H. STAUDINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 1620 [1911] und zwar Fußnote¹⁾.

erstarrt; nach Eingießen in 100 ccm Wasser wird abfiltriert und der Rückstand auf Ton abgepreßt. Ausb. 0.85 g (98%) rohes V. Aus Äthanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 146°. Misch-Schmp. mit einer nach l. c.²²⁾ dargestellten Probe 146°.

Phenyl-benzoyl-ketazin (IV)

a) *Aus III*: Die Lösung von 0.9 g I in äthanol. *Kaliumäthylat* (0.2 g Kalium, 20 ccm Äthanol) wird mit 1.0 g III versetzt, wobei ein violettes Reaktionsgemisch entsteht. Es wird 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, wobei 44 ccm (87%) N₂ entweichen, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Beim Stehenlassen über Nacht hat sich eine gelbe Suspension von IV gebildet. Ausb. 0.85 g (91%). Aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Schmp. 208° (Lit.¹⁹⁾: 202°). Die Spaltung mit *Schwefelsäure* nach l. c.¹⁹⁾ liefert *Benzil* vom Schmp. 95°.

b) *Aus I*: Die orangefarbene Lösung von 4.0 g I in äthanol. *Kaliumäthylat* (0.8 g Kalium, 40 ccm Äthanol) wird bei 20° im Wasserbad gerührt und mit 2.0 g *Tosylazid* in 10 ccm Äthanol versetzt. Es entsteht ein violettes Reaktionsgemisch, das 1³/₄ Stdn. gerührt wird, wobei sich gelbes IV abscheidet und 95 ccm (83%) Stickstoff entweichen, die über einer pneumatischen Wanne gemessen werden. Nach Absaugen 1.8 g (85%) rohes IV vom Schmp. 204°, aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Schmp. 208°. Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten IV 208°.

Phenyl-[α-acetamino-benzyl]-keton (VI): Ein Gemisch aus 1.0 g IV, 15 ccm *Eisessig*, 3 ccm *Acetanhydrid* und katalytischen Mengen *Quecksilber(II)-chlorid* bzw. wasserfreiem *Kaliumacetat* wird portionsweise mit 2.5 g *Zinkstaub* versetzt und 15 Min. magnetisch gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmt. Man hält kurz im Wasserbad auf 50°, filtriert und versetzt das Filtrat nach und nach mit 75 ccm Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach kurzer Zeit (Anreiben) kristallisiert. Nach Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 0.65 g (54%) rohes VI. Aus wenig Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. 134–135° (Lit.²³⁾: 137°).

C₁₆H₁₅NO₂ (253.3) Ber. C 75.86 H 5.97 N 5.53 Gef. C 76.1 H 6.09 N 5.2

Umsetzung von III mit Tosylamid/Kaliumäthylat: Die Lösung von 2.1 g III in 30 ccm Äthanol wird mit der äthanol. *Kaliumäthylat*-Lösung (0.4 g Kalium, 30 ccm Äthanol) von 1.7 g *Tosylamid* versetzt und 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen entweichen 140–150 ccm N₂, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Das Äthanol wird teilweise i. Vak. entfernt, dann wird mit 50 ccm Wasser versetzt und mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. An der Trennschicht Äther/Wasser scheidet sich gelbes IV ab, das nach Abfiltrieren mit der Ätherphase aufgearbeitet wird. Letztere wird über *Magnesiumsulfat* getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen, wobei 0.60 g (31%) rohes IV zurückbleiben; Schmp. 208° (aus n-Butanol). Aus der wäbr. Phase scheidet sich nach Ansäuern mit etwa 6*n* HCl ein Öl ab, das nach kurzer Zeit kristallisiert und auf Ton abgepreßt wird. Ausb. 1.5 g (44%) II vom Schmp. und Misch-Schmp. 179–180° (aus Äthanol).

2. Versuche mit Benzyl-β-naphthyl-keton (VIIa)²⁴⁾

Phenyl-β-naphthoyl-diazomethan (VIIIa): 5.0 g fein gepulvertes VIIa werden zu der noch warmen Lösung von 0.8 g Kalium in 50 ccm Äthanol gegeben und die orangefarbene Suspension unter magnetischem Rühren im Eis/Kochsalz-Bad auf –10 bis –15° gekühlt. Man versetzt auf einmal mit 4.1 g *Tosylazid* (leichte Erwärmung) und rührt 30 Min. im Kältebad, wobei eine Lösung entsteht und sich ein hell beigefarbenes Produkt abscheidet. Nach Entfernung des Kältebades setzt man die Lösung von 0.8 g Kalium in 50 ccm Äthanol zu, rührt etwa 3 Min. und tropft 100 ccm Wasser zu, wobei sich das orangefarbene VIIIa abscheidet.

²²⁾ C. S. MARVEL, F. D. HAGER und E. C. CAUDLE, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. I, 224 [1948].

²³⁾ D. DAVIDSON, M. WEISS und M. JELLING, *J. org. Chemistry* 2, 319 [1937].

²⁴⁾ P. RUGGLI und M. REINERT, *Helv. chim. Acta* 9, 68 [1926].

Ausb. 4.8–5.0 g (87–90%) Rohprodukt vom Schmp. 88°. Aus Essigester beim Kühlen orangerote Blättchen vom Schmp. 101° (Zers.).

$C_{18}H_{12}N_2O$ (272.3) Ber. C 79.39 H 4.45 N 10.29 Gef. C 79.1 H 4.38 N 10.2

Phenyl-β-naphthoyl-ketazin (IXa)

a) *Aus VIIa*: Die aus 5.0 g *VIIa* und der Lösung von 0.8 g *Kalium* in 40 ccm *Äthanol* erhaltene orangerote Suspension wird mit 2.0 g *Tosylazid* in 10 ccm *Äthanol* versetzt und 2 Stdn. bei 20° magnetisch gerührt. Das zunächst violette Reaktionsgemisch wird währenddessen unter N_2 -Entwicklung (93 ccm = 82%) gelb. Nach Absaugen und Auskochen mit 40 ccm *Äthanol* erhält man 2.2 g (84%) *IXa* vom Schmp. 196°. Aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Schmp. 207–208°.

$C_{36}H_{24}N_2O_2$ (516.6) Ber. C 83.69 H 4.68 N 5.42 Gef. C 83.8 H 4.64 N 5.6

Aus den vereinigten *äthanol*. Filtraten erhält man nach Ansäuern mit etwa 6*n* HCl und portionsweiser Zugabe von 100 ccm Wasser 2.5 g *VIIa* vom Schmp. und Misch-Schmp. 98 bis 99° (aus *Äthanol*) zurück.

b) *Aus VIIIa*: Die orangerote Suspension aus 1.25 g *VIIa* und 0.2 g *Kalium* in 20 ccm *Äthanol* wird mit 1.4 g fein gepulvertem *VIIIa* versetzt und das blauviolette Gemisch 1½ Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Unter N_2 -Entwicklung bildet sich eine gelbe Suspension, nach Absaugen und Auskochen mit 25 ccm *Äthanol* wird bei 60°/50 Torr getrocknet. Ausb. 1.0 g (75%) *IXa* vom Schmp. 204°, das nach Umkristallisieren aus n-Butanol mit dem nach a) dargestellten Azin identisch ist (Misch-Schmp. 207°). Aus den *äthanol*. Filtraten werden wie unter a) 1.2 g *VIIa* zurückerhalten.

Phenyl-β-naphthyl-essigsäure-tosylamid (Xa): 5.0 g *VIIa* werden, wie für *VIIIa* beschrieben, mit 4.1 g *Tosylazid* umgesetzt. Nach 30 Min. Rühren im Kältebad und Zugabe einiger Tropfen verd. wäbr. Salzsäure (90 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure) setzt starke N_2 -Entwicklung ein, nach deren Abklingen man weitere Säure zutropft, bis sich das Sulfonamid abzuschneiden beginnt. Falls dieses als Öl anfällt, wartet man den Beginn der Kristallisation (Anreiben) ab, ehe man den Rest der Säure und noch 100 ccm Wasser zusetzt. Nach Absaugen und Trocknen bei 60°/50 Torr 8.2 g (97%) rohes *Xa* vom Schmp. 163°. Aus *Äthanol*, dem man nach Lösen etwas Wasser zusetzt, farblose Kristalle vom Schmp. 186°.

$C_{25}H_{21}NO_3S$ (415.5) Ber. C 72.27 H 5.10 N 3.37 Gef. C 72.4 H 5.16 N 3.2

Phenyl-β-naphthyl-essigsäure: 2.0 g gepulvertes *Xa* werden in einem Gemisch aus 10 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure 5 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei sich ein dunkelbraunes Öl abscheidet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt dieses zu einem harzigen Klumpen, der in 20 ccm 5-proz. Kalilauge gelöst wird. Man schüttelt mit 100 ccm Äther aus, die man verwirft und säuert die wäbr. Phase mit etwa 6*n* HCl an, wobei zunächst eine milchige Trübung, dann Abscheidung eines schmutzig-weißen Produktes auftritt. Nach etwa einem Tag wird abgesaugt. Ausb. 0.70 g (61%) rohe *Phenyl-β-naphthyl-essigsäure* vom Schmp. 122–124°. Aus *Äthanol* bei starkem Kühlen oder aus Eisessig/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 127–128°.

$C_{18}H_{14}O_2$ (262.3) Ber. C 82.41 H 5.39 Gef. C 82.3 H 5.40

[*α-Oximino-benzyl*]-*β-naphthyl-ke-ton (XIa)*: 5.0 g *VIIa* werden durch leichtes Erwärmen in 50 ccm Methylcellosolve gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 3.0 g *Isoamyl-nitrit* und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. (Falls dabei *VIIa* teilweise ausfällt, wird wieder bis zur vollständigen Lösung erwärmt.) Nach 30 Min. werden unter Rühren 100 ccm Wasser zutropft, und das beige bis gelbe rohe *Oxim* wird abgesaugt. Ausb. 5.5 g (98%) vom Schmp. 153°. Aus *Äthanol*/Wasser blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 168°.

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275.3) Ber. C 78.53 H 4.77 N 5.09 Gef. C 78.2 H 4.75 N 5.0

[α -Amino-benzyl]- β -naphthyl-*keton*-hydrochlorid: 1.0 g Palladium/Tierkohle (5-proz.) wird in 20 ccm Methanol vorhydriert und mit der Suspension von 2.0 g *XIa* in 20 ccm Methanol/2 ccm Eisessig versetzt. Innerhalb von etwa 50 Min. werden 325 ccm (100%) Wasserstoff aufgenommen. Zum Filtrat gibt man 5 ccm konz. Salzsäure und entfernt den größten Teil des Lösungsmittels i. Vak., wobei das farblose *Aminhydrochlorid* ausfällt. Ausb. 1.4 g (65%). Aus Äthanol, dem man etwas konz. Salzsäure zusetzt, farblose Kristalle vom Schmp. 228 bis 230° (im zugeschmolzenen Röhrchen; zuvor Sintern).

$C_{18}H_{16}NOCl$ (297.8) Ber. C 72.59 H 5.42 N 4.70 Gef. C 72.1 H 5.50 N 4.4

[α -Tosylamino-benzyl]- β -naphthyl-*keton* (*XIIa*): Zu der Lösung von 0.55 g *Tosylchlorid* in 10 ccm über KOH getrocknetem Pyridin gibt man 0.8 g [α -Amino-benzyl]- β -naphthyl-*keton*-hydrochlorid und erwärmt 5 Min. auf 60°. Nach 30 Min. tropft man unter Rühren 25 ccm Wasser zu, wobei sich ein Öl abscheidet, das aber nach Anreiben sofort kristallisiert. Ausb. 0.80 g (72%) rohes *XIIa* vom Schmp. 144–147°. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 157°.

$C_{25}H_{21}NO_3S$ (415.5) Ber. C 72.27 H 5.10 N 3.37 Gef. C 72.0 H 5.01 N 3.6

3. Versuche mit Benzyl- α -naphthyl-*keton* (*VIIb*)²⁴⁾

Phenyl- α -naphthoyl-diazomethan (*VIIIb*): Zu der noch warmen Lösung von 0.4 g *Kalium* in 25 ccm Äthanol gibt man 2.5 g *VIIb*, die sich mit orangebrauner Farbe lösen. Man kühlt im Eis/Kochsalz-Bad auf –10 bis –15°, wobei das gelbe Kaliumsalz zum Teil auskristallisiert, und setzt unter magnetischem Rühren 2.1 g *Tosylazid* zu. Es wird 30 Min. im Kältebad gerührt und die am Ende klare Lösung bei Raumtemperatur mit der Lösung von 0.4 g *Kalium* in 25 ccm Äthanol versetzt. Nach 4–5 Min. tropft man unter Rühren 50 ccm Wasser zu der orangebraunen Lösung. Man unterbricht die Wasserzugabe, wenn eine Trübung auftritt, und wartet den Kristallisationsbeginn ab, ehe man den Rest Wasser zusetzt. Die am Ende orangerote Suspension wird abgesaugt und i. Vak. über KOH getrocknet. Ausb. 2.1 g (76%) rohes *VIIIb* vom Schmp. 83–84°. Aus wenig Essigester beim Kühlen orangerote Kristalle vom Schmp. 92° (Zers.).

$C_{18}H_{12}N_2O$ (272.3) Ber. C 79.39 H 4.45 N 10.29 Gef. C 79.4 H 4.49 N 10.2

Phenyl- α -naphthoyl-ketazin (*IXb*): Zu der noch warmen Lösung von 0.8 g *Kalium* in 40 ccm Äthanol gibt man 5.0 g *VIIb* und kühlt die Lösung auf Raumtemperatur, wobei sich teilweise das Kaliumsalz abscheidet. Nach Zugabe von 2.0 g *Tosylazid* in 10 ccm Äthanol bildet sich ein violettes Reaktionsgemisch, das 24 Stdn. magnetisch bei Raumtemperatur gerührt wird. Es entweichen 110 ccm (97%) N_2 , die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden, während sich schmutzig-gelbes *IXb* abscheidet. Nach Waschen mit warmem Äthanol Ausb. 2.6 g (99%) vom Schmp. 228°. Aus Dimethylformamid gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 234°.

$C_{36}H_{24}N_2O_2$ (516.6) Ber. C 83.69 H 4.68 N 5.42 Gef. C 83.9 H 4.64 N 5.5

Aus dem Äthanol. Filtrat erhält man analog *IXa* noch *VIIb* vom Schmp. und Misch-Schmp. 67° (aus Äthanol).

Phenyl- α -naphthyl-essigsäure-tosylamid (*Xb*): 5.0 g *Benzyl- α -naphthyl-*keton** werden mit 0.8 g *Kalium* in 50 ccm Äthanol und 4.1 g *Tosylazid* analog *VIIIb* umgesetzt und folgendermaßen mit 100 ccm wäbr. Salzsäure (90 ccm Wasser, 10 ccm konz. Salzsäure) zersetzt: Unter Rühren bei Raumtemperatur fügt man einige Tropfen der Salzsäure hinzu und wartet das Ende der heftigen N_2 -Entwicklung ab. Dann fährt man fort, bis eine Trübung auftritt und fügt nach Kristallisationsbeginn den Rest zu. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser wird abge-

saugt und bei 60°/50 Torr getrocknet. Ausb. 8.0 g (94%) rohes *Xb* vom Schmp. 213°. Aus *n*-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 221°.

$C_{25}H_{21}NO_3S$ (415.5) Ber. C 72.27 H 5.10 N 3.37 Gef. C 72.5 H 5.19 N 3.5

4. Versuche mit Phenylaceton (XIII)²⁵⁾

Phenyl-acetyl-diazomethan (XIV): Die Lösung von 7.4 g *Tosylazid* in 20 ccm Äthanol wird im Eis/Kochsalz-Bad auf -15° gekühlt, wobei das Azid sich als Kristallbrei abscheidet. Unter magnetischem Rühren tropft man innerhalb von 20 Min. die auf 0° gekühlte Lösung von 5.0 g *XIII* in Äthanol. *Kaliumäthylat* (1.5 g Kalium, 40 ccm Äthanol) so dazu, daß sich die Reaktionstemperatur um -10° bewegt. Die am Ende klare Lösung wird bei Raumtemperatur mit der ebenfalls auf 0° gekühlten Lösung von 1.5 g Kalium in 40 ccm Äthanol versetzt, wobei eine orangefarbene bis rote Lösung entsteht. Nach 5 Min. setzt man 250 ccm Wasser zu und schüttelt 2mal mit je 150 ccm Äther aus. Die vereinigten äther. Schichten werden über Magnesiumsulfat getrocknet, und der Äther wird i. Vak. bei $30-40^\circ$ entfernt. Der orangefarbene bis rote ölige Rückstand kristallisiert bereits bei kurzem Kühlen im Eis/Wasser-Bad. Ausb. 4.3 g (72%) rohes *XIV*. Aus Äther orangerote, balkenartige Kristalle vom Schmp. $59-60^\circ$ (Zers.).

$C_9H_8N_2O$ (160.2) Ber. C 67.48 H 5.04 N 17.49 Gef. C 67.1 H 4.95 N 17.5

α-Phenyl-propionsäure-tosylamid (XV)

a) *Aus XIII*: 7.4 g *Tosylazid* werden, wie zuvor beschrieben, mit 5.0 g *XIII* und 1.5 g *Kalium* in 40 ccm Äthanol umgesetzt. Zu der klaren Lösung tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren verd. wäbr. Salzsäure (90 ccm Wasser, 10 ccm konz. Salzsäure) so, daß die N_2 -Entwicklung nicht zu heftig einsetzt. Noch während des Zutropfens scheidet sich ein farbloses Produkt ab (fällt dieses als Öl an, so kristallisiert es bei kurzem Rühren vollständig), das nach Zugabe von 50 ccm Wasser abgesaugt und bei $50^\circ/50$ Torr getrocknet wird. Ausb. $8.0-9.0$ g (71–80%) Isomerenmisch aus *XV* und *XVI* vom Schmp. $120-125^\circ$. Dieses kocht man unter häufigem Schütteln kurz mit 100 ccm, dann nochmals mit 50 ccm Petroläther (100 bis 160°) aus und vereinigt beide Phasen (Aufarbeitung s. bei *XVI*). Das nicht gelöste *XV* (2.0 bis 3.0 g) liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. 145° .

$C_{16}H_{17}NO_3S$ (303.4) Ber. C 63.34 H 5.66 N 4.62 Gef. C 63.5 H 5.60 N 4.6

b) *Aus XVII*: Die Lösung von 1.7 g *Tosylamid* in wäbr. Kalilauge (0.56 g Kaliumhydroxid, 15 ccm Wasser) wird unter Schütteln tropfenweise mit 1.7 g *α*-Phenyl-propionsäure-chlorid²⁶⁾ und nochmals der gleichen Menge wäbr. Kalilauge versetzt. Am Ende säuert man mit etwa 6*n* HCl an und saugt den farblosen Kristallbrei ab. Ausb. 1.6 g eines Gemisches aus *XV* und *Tosylamid*. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert farblose Kristalle vom Schmp. 144° . Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten *XV* 145° .

α-Tosylamino-*α*-phenyl-aceton (XVI)

a) *Aus XIII*: Die bei der Darstellung von *XV* aus *XIII* und *Tosylazid* (siehe vorstehend) erhaltene Petroläther-Phase scheidet beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein farbloses Produkt ab (etwa 3.0 g). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. $141-142^\circ$; Misch-Schmp. mit dem isomeren *XV* 120° .

$C_{16}H_{17}NO_3S$ (303.4) Ber. C 63.34 H 5.66 N 4.62 Gef. C 63.5 H 5.56 N 4.7

²⁵⁾ H. G. WALKER und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1386 [1946].

²⁶⁾ A. RUPE, Liebigs Ann. Chem. **369**, 311 [1909].

b) Aus *α-Amino-α-phenyl-aceton-hydrochlorid*: Die Mischung aus 1.85 g *α-Amino-α-phenyl-aceton-hydrochlorid* und der Lösung von 1.9 g *Tosylchlorid* in 10 ccm über KOH getrocknetem *Pyridin* wird kurz auf 60° erwärmt, wobei eine orangerote Lösung entsteht. Nach einer Stde. tropft man in 50 ccm Wasser ein. Sobald sich ein Öl abscheidet, unterbricht man, reibt mit einem Spatel bis zur Kristallisation an und setzt erst dann das Zutropfen fort. Nach Zugabe von 20 ccm 6*n* HCl wird abgesaugt und mit Äthanol/Wasser gewaschen. Ausb. 1.4 g (46%) rohes XVI. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 142°. Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten XVI 142°.

α-Amino-α-phenyl-aceton-hydrochlorid: 300 mg Platindioxid werden in 50 ccm Methanol vorhydriert und mit der Suspension von 5.0 g gepulvertem XVIII²⁷⁾ in 50 ccm Methanol/15 ccm konz. Salzsäure versetzt und hydriert. Innerhalb von 4–5 Stdn. werden 1380 ccm *Wasserstoff* aufgenommen. Man filtriert den Katalysator ab, entfernt Methanol und überschüss. Salzsäure i. Vak., nimmt den farblosen Rückstand in Äther auf, saugt nach Kühlen auf –20° ab und trocknet i. Vak. über Kaliumhydroxid. Ausb. 4.2 g (74%) *Hydrochlorid* vom Schmp. 190° (Zers.). Ab 150° Braunfärbung (Lit.²⁷⁾: Schmp. 208° (Zers.) für das reine Salz).

5. Versuche mit [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-benzyl-ke-ton (XIX)²⁸⁾

Phenyl-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-diazomethan (XX): 4.0 g *Tosylazid* in 10 ccm Äthanol werden im Eis/Kochsalz-Bad unter magnetischem Rühren auf –15° gekühlt, wobei das *Tosylazid* größtenteils auskristallisiert. Innerhalb von 10 Min. werden 4.8 g XIX, die zuvor in Äthanol. *Kaliumäthylat* (0.8 g Kalium, 40 ccm Äthanol) gelöst wurden, so zutropft, daß sich die Reaktionstemperatur um –10° bewegt. Die am Ende beigefarbene Suspension wird noch 20 Min. im Kältebad, dann 20 Min. im 30°-Wasserbad gerührt, wobei eine orangerote Lösung entsteht. Beim Zutropfen von 100 ccm Wasser bildet sich ein orangefarbener Kristallbrei (Rühren) von XX. Ausb. 4.3 g (81%) rohes Diazoketon vom Schmp. 76–79°. Aus Äther orangerote Kristalle vom Schmp. 92° (Zers.).

C₁₇H₁₆N₂O (264.4) Ber. C 77.22 H 6.11 N 10.59 Gef. C 77.3 H 6.22 N 10.0

XX kann auch aus dem Zwischenprodukt (analog XXX?) obiger Umsetzung folgendermaßen dargestellt werden: Vor dem Erwärmen des obigen Reaktionsgemisches setzt man 100 ccm Äther zu, rührt noch 10 Min. in der Eis/Kochsalz-Mischung und saugt das *Kaliumsalz* ab. Ausb. 7.5 g (79%) farbloses Pulver vom Schmp. 85° (Zers.), der aber bei verschiedenen Ansätzen etwas schwankt. Die Substanz ist nur im Exsikkator einige Zeit haltbar; an der Luft wird sie gelb, dann orange unter Bildung von XX und *Tosylamid*.

K[C₂₄H₂₄N₃O₃S (473.6) Ber. C 60.86 H 5.11 N 8.87 Gef. C 60.9 H 5.06 N 8.7

7.5 g der Kaliumverbindung liefern wie oben nach Erwärmen (15–20 Min.) in 50 ccm Äthanol auf 30–35° und Zutropfen von 100 ccm Wasser 3.4 g (81%, bez. auf die Kaliumverbindung) XX vom Schmp. 86°.

Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-essigsäure-tosylamid (XXI): 2.7 g XX werden in 30 ccm Äthanol suspendiert und mit 1.7 g *Tosylamid* in 25 ccm Äthanol/0.4 g *Kalium* (manchmal scheidet sich das farblose Kaliumsalz ab) versetzt. Die dann orangerote Lösung wird magnetisch 20 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe nach Gelb umschlägt und 230 ccm N₂ entweichen, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Man setzt bis zur stark sauren Reaktion etwa 6*n* HCl zu, tropft dann unter Rühren noch 100 ccm Wasser hinzu und saugt das leicht beigefarbene rohe XXI ab. Ausb. 4.1 g (98%) vom Schmp. 169–171°. Aus Äthanol, zuerst unter Zusatz von Tierkohle, farblose Blättchen vom Schmp. 178°.

C₂₄H₂₅NO₃S (407.5) Ber. C 70.74 H 6.19 N 3.44 Gef. C 71.1 H 6.21 N 3.30

²⁷⁾ A. KOLB, *Liebigs Ann. Chem.* **291**, 264 [1896].

²⁸⁾ A. KLAGES und G. LICKROTH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **32**, 1564 [1899].

Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-essigsäure (XXIII): 1.5 g XXI werden in 10 ccm Wasser und 15 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Auf der Schwefelsäure bildet sich ein Öl, während sich im Kühler wasserdampf-flüchtige Kristalle von XXIII abscheiden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wobei das Öl kristallisiert, wird in 100 ccm Wasser gegossen, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Ausb. 0.90 g (96%) fast farbloses XXIII vom Schmp. 164–165°. Aus Äthanol/Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 173° (Lit.²⁹⁾: 172–172.5°).

$C_{17}H_{18}O_2$ (254.3) Ber. C 80.29 H 7.14 Gef. C 80.2 H 7.14

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[α -tosylamino-benzyl]-keton (XXII): 1.2 g Tosylchlorid in 25 ccm über Kaliumhydroxid getrocknetem Pyridin werden mit 1.7 g *[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[α -amino-benzyl]-keton-hydrochlorid*³⁰⁾ 5 Min. auf 60° erwärmt, und die orangefarbene Lösung wird 1½ Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Man tropft unter Rühren 50 ccm Wasser zu und saugt das beigefarbene rohe XXII ab. Ausb. 1.6 g (67%) vom Schmp. 140°. Aus Äthanol, zuerst unter Tierkohlezusatz, farblose Nadeln vom Schmp. 172°, die mit dem isomeren XXI nicht identisch sind. Misch-Schmp. 146–152°.

$C_{24}H_{25}NO_3S$ (407.5) Ber. C 70.74 H 6.19 N 3.44 Gef. C 70.7 H 6.14 N 3.6

6. Versuche mit Nitrophenylessigsäure-estern

Diazo-[p-nitro-phenyl]-essigsäure-äthylester (XXV): 4.2 g XXIV³¹⁾ werden in 20 ccm über Kaliumhydroxid getrocknetem Pyridin gelöst und mit 1.7 g Piperidin versetzt, wobei eine violette Farbe auftritt. Unter magnetischem Rühren werden im Eis/Wasser-Bad bei 0 bis 5° 4.0 g Tosylazid zugesetzt, wobei unter leichter Erwärmung eine rote Lösung entsteht. Diese wird noch 10 Min. im Eis/Wasser-Bad und 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden 70 ccm Wasser zuge tropft, und es wird nur kurz unterbrochen, wenn eine Trübung auftritt, um den Kristallisationsbeginn abzuwarten. Ausb. 3.4 g (72%) rohes XXV vom Schmp. 75 bis 77°. Aus Äthanol gelborangefarbene, lange Blättchen vom Schmp. 82°.

$C_{10}H_9N_3O_4$ (235.2) Ber. C 51.07 H 3.86 N 17.87 Gef. C 50.8 H 3.88 N 17.7

Diazo-[p-nitro-phenyl]-essigsäure-tosylamid (XXVIb): 4.2 g XXIV werden zu der Lösung von 0.8 g Kalium in 50 ccm Äthanol gegeben, wobei eine violette Kaliumsalz-Suspension entsteht. Im Eis/Wasser-Bad wird auf 0 bis 5° abgekühlt, und innerhalb von 15 Min. werden 4.0 g Tosylazid in 20 ccm Äthanol unter magnetischem Rühren zuge tropft. Es wird noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und die mittlerweile beigefarbene Suspension (K-Salz von XXVIb) mit 200 ccm Wasser versetzt. Man schüttelt mit 200 ccm Äther aus und verwirft die Ätherlösung; die wäbr. Phase wird mit verd. wäbr. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein orangerotes Öl abscheidet, das nach kurzem Rühren und Anreiben vollständig kristallisiert. Nach Absaugen und Abpressen auf Ton 4.4 g (61%) rohes XXVIb. Aus Äthanol gelborangefarbene Nadelchen vom Schmp. 138–140° (Zers.).

$C_{15}H_{12}N_4O_5S$ (360.3) Ber. C 50.00 H 3.36 N 15.55 Gef. C 49.8 H 3.38 N 15.8

Nacharbeitung der in l. c.¹¹⁾ beschriebenen Umsetzung von XXIV mit Methansulfazid: 10.5 g XXIV werden durch leichtes Erwärmen in 50 ccm Methanol gelöst und nach Abkühlen mit 6.5 g Methansulfazid³²⁾ in 15 ccm Methanol versetzt. Unter magnetischem Rühren tropft man in 30 Min. die Lösung von 2.8 g Kaliumhydroxid in 30 ccm Methanol so zu, daß sich die Temperatur um 25° bewegt. Zu Beginn verschwindet die an der Eintropfstelle auftretende

²⁹⁾ R. W. MAXWELL und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2959 [1930].

³⁰⁾ A. WEISSBERGER und D. B. GLASS, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1724 [1942].

³¹⁾ T. MAXWELL, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1767 [1879].

³²⁾ L. HORNER und A. CHRISTMANN, Chem. Ber. **96**, 388 [1963], und zwar S. 393.

rote Farbe wieder, während sie bei fortschreitender Umsetzung bestehen bleibt. Man beläßt noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur, tropft 80 ccm Wasser zu und saugt den dabei gebildeten Niederschlag ab. Ausb. 4.3 g (36%) orangefarbenes rohes *XXV* vom Schmp. 67°; aus Äthanol orangefarbene Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 81° mit dem zuvor dargestellten *XXV*. Beim Ansäuern des wäßr. Äthanol. Filtrates von *XXV* mit etwa 6*n* HCl fällt ein gelbes Produkt aus. Ausb. 3.5 g (25%) rohes *XXVIa* vom Schmp. 122° (Zers.). Aus *n*-Butanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 144° (Zers.).

$C_9H_8N_4O_5S$ (284.2) Ber. C 38.03 H 2.83 N 19.72 Gef. C 38.3 H 2.97 N 19.7

Diazo-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-methylester (XXVII): 4.8 g *2.4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester*³³⁾ werden in 50 ccm über Kaliumhydroxid getrocknetem *Pyridin* gelöst und mit 1.7 g *Piperidin* versetzt, wobei eine violette Farbe auftritt. Unter magnetischem Rühren wird im Eis/Wasser-Bad auf 0 bis 5° gekühlt und auf einmal mit 4.0 g *Tosylazid* versetzt, wonach die Temperatur der Reaktionslösung auf etwa 12° ansteigt. Man rührt 5 Min. im Eisbad, dann 10 Min. bei Raumtemperatur und tropft 150 ccm Wasser zu der am Ende intensiv roten Lösung. Es fallen gelbe Blättchen aus, die nach Stehenlassen abgesaugt und bei 50°/60 Torr getrocknet werden. Ausb. 4.7 g (88%) rohes *XXVII* vom Schmp. 104°. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 107° (Zers.).

$C_9H_6N_4O_6$ (266.2) Ber. C 40.61 H 2.27 N 21.03 Gef. C 40.3 H 2.16 N 21.2

³³⁾ H. LINDEMANN und H. CISSÉ, Liebigs Ann. Chem. **469**, 51 [1929].