

Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Wie ich vor einiger Zeit mitgeteilt habe,¹ wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf aromatische *o*-Carbonsäuren stets nur je ein Ester in quantitativer Ausbeute erhalten und zwar stets derjenige von den beiden möglichen Isomeren, welcher niedriger schmilzt und der auch aus dem Silbersalz entsteht.

Es erschien von Interesse, die gleiche Reaktion auch auf die Aldehydsäuren anzuwenden, weil die Alkylierungsmethode mittels Diazomethan, soweit wir die Möglichkeit der Konstitutionsbestimmung für Substanzen, welche funktionelle Tautomerie zeigen, überhaupt anerkennen, das einzige Mittel bildet, in sicherer Weise von der Konstitution des Derivates (Esters) auf diejenige der Stammsubstanz zu schließen.

Besitzt z. B. ein bestimmter Opiansäureester die normale Struktur und wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf die freie Säure ausschließlich dieser Ester gebildet, so dürfen wir schließen, daß der Opiansäure, wenigstens solange sie sich nicht im ionisierten Zustande befindet, die gleiche Konstitution, also die einer wahren Aldehydsäure zukommt.

Es wurden die Opiansäure selbst, die Brom- und die Nitroopiansäure in Untersuchung gezogen.

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1193 (1904).

Da es sich für die Darstellung der betreffenden Derivate als von Wichtigkeit erwies, die Mengen des anzuwendenden Diazomethans zu kennen, wurde folgendes

Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Diazomethanlösungen ermittelt.

Je 20 cm^3 der Diazomethanlösung wurden in eine Stöpsel- flasche gebracht und mit 20 cm^3 wässriger, $\frac{1}{10}$ normaler Salz- säure geschüttelt. Innerhalb weniger Sekunden ist die Reaktion vollendet und alles Diazomethan ist in Chlormethyl verwandelt.

Man titriert nun mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator zurück.

Es verbrauchten so 20 cm^3 einer Diazomethanlösung 0·9, 0·92, 0·92, 0·94, 0·90, 0·93 cm^3 Salzsäure.

Für stärkere Lösungen wären natürlich die Mengenver- hältnisse entsprechend zu ändern.

Diese Bestimmungsmethode des Diazomethans hat sich als genügend genau erwiesen.

Opiansäure und Diazomethan.

Die Einwirkung der ätherischen Diazomethanlösung auf farblose, gepulverte Opiansäure ist eine sehr energische.

Verwendet man einen kleinen Überschuß an Diazomethan und läßt nach Beendigung der Stickstoffentwicklung die schwach gelb gefärbte Lösung in einer flachen Schale verdunsten, so hinterbleibt ein vollkommen farbloser Sirup, der nach dem Impfen mit einer Spur wahren Opiansäureesters vollkommen zu einem harten Kristallkuchen erstarrt.

8 g des so erhaltenen Produktes wurden fraktioniert kri- stallisiert und erwiesen sich als vollkommen reiner und ein- heitlicher *n*-Ester.

Bromopiansäure und Diazomethan.

Wird die Lösung, welche nach Beendigung der Reaktion resultiert, in gleicher Weise, wie oben angegeben, abdunsten gelassen, so hinterbleibt ein farbloser Sirup, der nach längerem Stehen, namentlich bei wiederholtem Anreiben mit kleinen Mengen Methylalkohol, größtenteils erstarrt.

Die Kristalle werden abgepreßt und wiederholt aus Benzol, worin sie leicht löslich sind, umkristallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 105 bis 106° erreicht haben. Die Analyse zeigte, daß ein Methylester vorliegt.

0·248 g gaben 0·620 g Jodsilber

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_9O_5Br$
CH_3O	33·0	33·3

Es ist in der Literatur noch kein Bromopiansäuremethyl-ester beschrieben, doch geben Bistrzycki und Fink¹ an, daß sie die Bromopiansäure ebenso wie die Nitroopiansäure esterifiziert und nur eine Reihe von Estern gefunden haben.

Ich habe zum Vergleiche mit dem oben beschriebenen, mittels Diazomethan erhaltenen Ester, auch noch durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure sowie mittels Thionylchlorid die Bromopiansäure esterifiziert.

Auf beide Arten erhielt ich einen bei 109 bis 110° schmelzenden, aus Methylalkohol oder Benzol in schönen Nadeln kristallisierenden Ester.

0·312 g gaben 0·785 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	33·2	33·3

Derselbe sah dem mittels Diazomethan erhaltenen Ester sehr ähnlich, ist aber trotz des ähnlichen Schmelzpunktes von demselben verschieden. Ein Gemisch gleicher Teile beider Ester schmilzt bei ungefähr 70°. Der höher schmelzende, als ϕ -Ester anzusprechende ist etwas schwerer löslich als der isomere.

Mit Rücksicht auf die interessante Beobachtung von Wegscheider und Kusy, welche aus dem nitroopiansauren

¹ Berl. Ber. 31, 924 (1898). Anm.

Silber in der Kälte den bis dahin vergeblich gesuchten wahren Ester erhalten konnten,¹ habe ich auch noch den Ester aus bromopiansaurem Silber und Jodmethyl, welchem trockenes, reines Aceton zugesetzt worden war, untersucht. Das bromopiansaure Silber reagiert schon bei Zimmertemperatur sofort mit Jodmethyl, und wenn man nach einigen Minuten filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert, erstarrt der Rückstand vollständig zu einer bei 100 bis 103° schmelzenden Kristallmasse, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol vollkommen reinen, bei 105 bis 106° schmelzenden wahren Ester ergibt.

Bistrzycki und Fink haben sich offenbar durch das ähnliche Aussehen und den ähnlichen Schmelzpunkt der beiden Ester verleiten lassen, dieselben für identisch zu halten.

Der Sirup, welcher bei der Darstellung des wahren Esters mittels Diazomethan erhalten wird, kann durch längeres Stehenlassen in Berührung mit schwach alkalischem Wasser schließlich vollständig zum Erstarren gebracht werden und besteht alsdann auch im wesentlichen aus wahren Ester.

Nitroopiansäure und Diazomethan.

Die Darstellung des wahren Nitroopiansäuremethylesters nach Wegscheider und Kusy² ist infolge der schlechten Ausbeuten (erhalten wurden 0.44 g aus 7 g Silbersalz) und wegen der langen Dauer der Umsetzung eine recht mühsame.

Auch mir gelang es nicht, durch Variation der Versuchsbedingungen, die Ausbeuten wesentlich zu verbessern.

Sehr bemerkenswert erscheint dabei, daß, während beim Stehenlassen der Ingredienzen bei Zimmertemperatur zwar langsam, aber ausschließlich der wahre Ester entsteht, nach meinen Versuchen bei wenig höherer Temperatur, beim Siedepunkte des Jodmethyls, rasch und ausschließlich der ψ -Ester sich bildet, auch wenn man zur Verhinderung von Nebenreaktionen Alkoholzusatz vermeidet und trockenes Silberoxyd oder Magnesia zufügt.

¹ Siehe hierüber auch weiter unten.

² Monatshefte für Chemie, 24, 801 (1903).

Die Einwirkung von Diazomethan führt auch hier zum Ziele und man erhält aus dem ursprünglichen, gelbrot gefärbten, halbfesten Reaktionsprodukte durch Verreiben mit schwach sodahaltigem Wasser und nachheriges Umkristallisieren aus Benzol und Methylalkohol den Ester leicht rein in fast farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte 76 bis 78°.

0·234 g gaben 0·608 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	34·3	34·6

Während für die Darstellung des wahren Bromopiansäureesters die Silbersalzmethode die empfehlenswerteste ist, wird somit der Nitroopiansäureester am besten mittels Diazomethan erhalten.

Es erscheint mir durch vorstehende Versuche festgestellt, daß die Nitroopiansäure als solche, wie die anderen Aldehydsäuren, die normale Struktur besitzt, während sie, wie Wegscheider beweisen konnte, in wässriger Lösung (und auch sonst, wo Ionenreaktionen in Frage kommen) in der ψ -Form reagiert.

Daß die Nitroopiansäure sich in dieser Richtung von den übrigen Säuren dieser Gruppe wesentlich unterscheidet, läßt sich übrigens leicht bei der Untersuchung der

Einwirkung von Aldehydsäuren auf Congorot

erkennen.

Wie Lobry de Bruyn gezeigt hat,¹ besitzen wir im Congorot ein Reagens, um die Konzentration der Wasserstoffionen zu messen, das, saurer als Lakmus, gegen schwache organische Säuren indifferent ist, aber von stärkeren Säuren mit zunehmender Acidität derselben immer intensiver bläulich-grün, violett und endlich blau gefärbt wird.

Während nun Opiansäure Congopapier selbst in verdünnten Lösungen intensiv bläut, ist Nitroopiansäure selbst in gesättigten Lösungen vollkommen ohne Einwirkung.² Brom-

¹ Rec. 18, 299 (1889).

² Man kann auf diese Art die Nitroopiansäure auf ihre Reinheit prüfen.

opiansäure scheint schwächer zu sein als Opiansäure, färbt aber auch blauviolett.

Die Einwirkung der Aldehyd- und Ketonsäuren auf Congorot wird noch näher studiert werden.

Wendet man bei der Darstellung des Brom- oder Nitroopiansäureesters einen großen Überschuß von Diazomethan an, so resultieren Sirupe, die nur sehr allmählich in die Ester übergehen. Es scheint also, als ob unser Reagens eine weitergehende Einwirkung auf diese Substanzen zeigen könne. Um in diese Verhältnisse näheren Einblick zu erlangen, habe ich einige Versuche über die

Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde

ausgeführt, welche ein weiteres Experimentieren auf diesem Gebiete aussichtsreich erscheinen lassen. Es sei deshalb dieses Thema ausdrücklich vorbehalten.

Im folgenden seien einige der bereits ausgeführten einschlägigen Versuche mitgeteilt.

Auf Oenanthol und Benzaldehyd ist Diazomethan ohne sichtbare Einwirkung; dagegen reagiert es unter lebhafter Stickstoffentwicklung, die indeß doch viel weniger energisch und rasch verlaufend ist, als diejenige bei der Berührung mit Säuren, mit den drei Nitrobenzaldehyden.

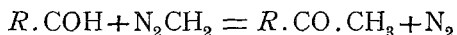
Orthonitrobenzaldehyd liefert dabei ein bräunlich gefärbtes Öl, das anscheinend unzersetzt destillierbar ist, aber noch nicht näher untersucht wurde.

Metanitrobenzaldehyd läßt zwei Substanzen, eine feste und eine flüssige entstehen. Der feste Körper, welcher sich gut aus Methylalkohol umkristallisieren läßt, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 76° . Er liefert ein orangegelbes Hydrazon vom Schmelzpunkt 127° . Eine Stickstoffbestimmung ergab 8.5% N.

Da das *m*-Nitroacetophenon ebenfalls bei 76° schmilzt und ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 126° gibt,¹ lag es nahe,

¹ Bull. (3) 21, 596 (1899).

zu vermuten, daß das Diazomethan hier, wie so oft, den Diazo-fettsäureestern analog, nach der Gleichung



reagiert habe, zumal das Produkt bei der Oxydation mittels Permanganat *m*-Nitrobenzoesäure ergab.

Es ist indeß diese Substanz sicher kein Nitroacetophenon, da sie geruchlos ist und sich in kochender Kalilauge mit rot-gelber Farbe löst.

p-Nitrobenzaldehyd. Dieser Aldehyd liefert zwei feste Derivate, deren Trennung mühsam ist. Die Schmelzpunkte wurden vorläufig bei 62 bis 65° und 84° gefunden. Der in größerer Menge entstehende, niedriger schmelzende Körper lieferte bei der Analyse auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ stimmende Werte für C, H und N. Bei der Oxydation entsteht *p*-Nitrobenzoesäure. Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 150° bleibt ohne Einwirkung. Die Substanz löst sich in heißer Kalilauge mit anfangs rosenroter, dann gelber Farbe.

Es scheint, als ob die Reaktion des Diazomethans mit Aldehyden nicht bloß auf Nitroderivate beschränkt sei, da auch aus *p*-Chlorbenzaldehyd ein festes, hochschmelzendes Produkt erhalten wurde.

Ich hoffe bald näheres über diese Verbindungen mitteilen zu können.