

214. H. Staudinger und O. Kupfer. Über Ketene.
XXII. Versuche zur Darstellung von Phenyl-methoxy-keten.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

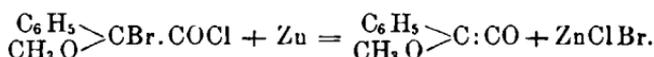
(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Bisher war es nur gelungen, Ketene zu synthetisieren, die den Aldehyden oder Ketonen analog zusammengesetzt sind, die Aldo- und Ketoketene, nicht aber solche, die den Säurederivaten entsprechen. So konnte z. B. das Dichlorketen, das dem Phosgen analog gebaut ist, trotz mannigfacher Versuche nicht erhalten werden.

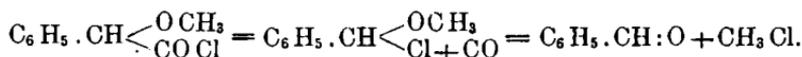
Wir versuchten weiter die Darstellung des Phenylmethoxyketens, das in seinem Bau dem Benzoesäureester entspricht, aber ohne Erfolg.



Um das Keten zu erhalten, wollten wir einmal dem Phenyl-methoxybrom-acetylchlorid mit Zink Halogen entziehen:



Aber dieses Chlorid war nicht zu erhalten. Der Ausgangskörper, das Phenyl-methoxy-acetylchlorid, zersetzt sich nämlich sehr leicht bei höherer Temperatur nach folgender Gleichung unter Kohlenoxyd¹⁾ und Chlormethyl-Abspaltung²⁾ in Benzaldehyd:



Versucht man nun, im Chlorid das Wasserstoffatom durch Brom zu substituieren, um so zu dem Ausgangsprodukt für die Ketendarstellung zu gelangen, so tritt in der Kälte gar keine Reaktion ein, in der Wärme dagegen zersetzt sich das Chlorid.

Weiter hofften wir, dem Phenyl-methoxy-acetylchlorid mit Tripropylamin Salzsäure entziehen zu können, und so zu dem Keten zu gelangen, da man, wie in der vorhergehenden 19. Mitteilung beschrieben ist, Diphenylketen auf diesem Wege darstellen konnte; aber auch auf diesen Wege hatten wir keinen Erfolg.

¹⁾ Über sonstige Kohlenoxyd-Abspaltungen aus Säurechloriden vergl. Bistrzycki und Landtwing, B. 41, 686 [1908].

²⁾ Daß der α -Phenyl- α -chlormethyläther unbeständig ist und sehr leicht nach obiger Gleichung zerfällt, geht daraus hervor, daß nach Versuchen von Sintenis, A. 161, 330, aus dem Benzylmethyläther bei Einwirkung von Chlor Benzaldehyd, Chlormethyl und Salzsäure sich bilden.

Experimentelles.

Phenyl-methoxy-acetylchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Phenyl-chlor-acetylchlorid¹⁾ in absoluter ätherischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriummethylat versetzt und durch Kochen des Reaktionsgemisches der Phenyl-methoxy-essigester²⁾ gewonnen. Der durch Vakuumdestillation gereinigte Ester (Sdp. 141—142° bei 15—16 mm) wurde dann durch Verseifen in die Phenyl-methoxy-essigsäure³⁾ übergeführt und letztere durch Erwärmen mit Thionylchlorid chloriert. Nach Vertreiben des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurde der Rückstand, ein gelbes Öl, im absoluten Vakuum rektifiziert und so das Phenyl-methoxy-acetylchlorid als farblose Flüssigkeit in reinem Zustand gewonnen, die bei $\frac{1}{10}$ mm zwischen 80—81° destillierte.

0.2380 g Sbst.: 0.5092 CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.2991 g Sbst.: 0.2287 g AgCl.

C₉H₉O₂Cl. Ber. C 58.53, H 4.88, Cl 19.24.

Gef. » 58.35, » 4.65, » 18.91.

Bei Temperaturen über 120° zersetzt sich das Chlorid unter starker Gasentwicklung; als Rückstand erhält man fast reinen Benzaldehyd. Auch bei dem Versuch, das Chlorid bei einem Vakuum von 15 mm zu destillieren, trat schon diese Zersetzung ein, und es destillierte nach Beenden der Gasabspaltung reiner Benzaldehyd über.

Um die Menge der entstehenden Gase zu bestimmen, haben wir ein kleines Quantum des Chlorids im Kohlensäurestrom bei 120—150° zersetzt und die entwickelten Gase über Kalilauge im Azotometer aufgefangen.

0.1908 g Sbst.: 45 ccm bei 19°, 753 mm = 42.1 ccm bei 0°, 760 mm.

Ber. für 1 Mol. CO und 1 Mol. CH₃Cl: 45.5 ccm.

Das Gas brennt mit der für Chlormethyl charakteristischen Flamme. Brom wirkt in der Kälte nicht auf das Chlorid ein; bei 100° findet heftige Zersetzung statt, und es bleibt fast reiner Benzaldehyd zurück⁴⁾.

¹⁾ Bischoff und Walden, A. 279, 127. Staudinger, B. 44, 536 [1911].

²⁾ R. Meyer, A. 220, 44. Sdp. 246° (aus Phenylchloroessigester dargestellt).

³⁾ l. c. Schmp. 71—72°.

⁴⁾ Nach Claisen, B. 14, 2475 [1881] wirkt Brom auf Benzaldehyd unter Bildung von Brombenzylbenzoat ein; wie ein besonderer Versuch zeigte, kann man es bei Wasserbadtemperatur sehr leicht erhalten. Daß bei obigem Versuch es nicht beobachtet wurde, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Brom von den sich bildenden Chlormethyl- und Kohlenoxyd-Dämpfen größtenteils mitgerissen wurde.

Endlich wurde auf das Chlorid 1 Mol. Tripropylamin in Petrolätherlösung unter Wasserstoff-Atmosphäre einwirken gelassen, aber selbst nach eintägigem Stehen hatte fast keine Salzsäure-Abspaltung stattgefunden; die Reaktionsflüssigkeit wurde in eine ätherische Anilinlösung überfiltriert und dort noch eine reichliche Menge von salzsaurem Anilin erhalten.

215. H. Staudinger, K. Clar und E. Czako¹⁾: Über Ketene. XXIII. Über die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms gegen Metalle.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Da in den in den vorhergehenden Arbeiten beschriebenen Verbindungen das Halogenatom je nach der Bindung eine auffallend verschiedene Reaktionsfähigkeit gegen Zink zeigte, haben wir das Verhalten einer Anzahl einfacher Verbindungen in ätherischer Lösung untersucht, um uns allgemein über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit des Chlors gegen Zink in ätherischer Lösung zu orientieren, und zwar folgende:

I.	II.	III.	IV.
CH_3J	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$
CH_2J_2	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$
CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$
CCl_4			

Von den angeführten Verbindungen reagieren nur die letzten Glieder der Reihen II, III und IV leicht mit Zink²⁾ und zwar das Triphenylchlormethan leichter als das Benzotrichlorid; also begünstigt Phenyl- und Chlor-Substitution die Abspaltbarkeit des Chlors im Gegensatz zu Wasserstoff-Substitution³⁾, und zwar ist der Einfluß der Phenylgruppe stärker als der von Chloratomen.

¹⁾ Diplomarbeit, Karlsruhe 1910.

²⁾ Es wurden Proben der Verbindungen mit der 5-fachen Äthermenge verdünnt, mit Zinkspänen (event. nach Zusatz einer Spur Wasser zum Einleiten der Reaktion) gekocht und geprüft, ob so eine lebhaftere, auch ohne Erwärmen fortschreitende Reaktion einträte. Dies ist nur bei den drei angeführten Verbindungen der Fall; bei sehr langem Kochen verändern sich z. T. auch die anderen Körper, z. B. Benzalchlorid.

³⁾ So reagiert auch das Diphenylchloracetylchlorid im Gegensatz zum Chloracetylchlorid leicht mit Zink. Vergl. B. 42, 4213 [1909] und ferner A. 380, 285.