

tägigem Stehen wird aufgearbeitet; in der Bombe herrscht starker Druck. Durch Destillieren des Reaktionsproduktes im absoluten Vakuum wurden 4.3 g Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid, die bei 105—110° übergangen und bei 51° schmolzen, gewonnen. Der Rückstand war ein rotes Harz.

Diphenylketen + Thionylchlorid.

Die Reagenzien wurden in molekularen Mengen zur Einwirkung gebracht, und nach 2 Tagen färbt sich das Gemisch rot. Nach 5-tägigem Erhitzen im Wasserbad wurde die Bombe geöffnet und die entweichenden Gase in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert. Es konnte dabei nur Schwefeldioxyd nachgewiesen werden. Der Bombeninhalt wurde im absoluten Vakuum destilliert und so Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid gewonnen. Der Destillationsrückstand bestand aus einem schwefelhaltigen Harz, und geringe Mengen Schwefel waren auch bei stärkerem Erhitzen am oberen Teil des Destillationskolbens kondensiert.

5. A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin: Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Äthern und von Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 10. Dezember 1913.)

Vor zehn Jahren hat der eine von uns eine allgemeine Darstellungsmethode von Aldehyd-acetalen entdeckt¹⁾, welche in der Einwirkung von magnesium-organischen Verbindungen auf Orthoameisensäureester besteht. Die Reaktion kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

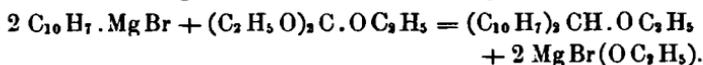
$$R.MgHlg + C_2H_5.O.CH(OC_2H_5)_2 = R.CH(OC_2H_5)_2 + MgHlg(OC_2H_5),$$

d. h. sie besteht im Ersatz einer Äthoxylgruppe des Orthoesters durch das Radikal der Magnesium-Verbindung. Weder in den ersten diesbezüglichen Arbeiten, noch in späteren, noch auch in Arbeiten von andren Forschern, welche diese Methode zur Darstellung der Aldehyde angewendet hatten, wurden Nebenprodukte dieser Reaktion untersucht.

Nur vor drei Jahren wurde beim Versuch, nach dieser Methode den α -Naphthoesäurealdehyd darzustellen, die Beobachtung gemacht, daß bei der Reaktion des Orthoameisensäureesters mit dem α -Naph-

¹⁾ Tschitschibabin, *Ж.* **35**, 1284 [1903]; *B.* **37**, 186 [1904].

thyl-magnesiumbromid, außer dem Acetal des Naphthoesäure-aldehyds, sich auch der Äthyläther des Dinaphthyl-carbinols bildet, welcher zuweilen als Hauptprodukt dieser Reaktion erscheint. Unzweifelhaft geht die Reaktion in diesem Falle einen Schritt weiter, d. h. es werden dabei nicht nur eine, sondern zwei Äthoxyl-Gruppen des Orthoesters umgesetzt, nach der Gleichung:

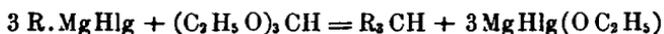


Diese Tatsache führte uns dazu, uns mit der Untersuchung der Frage zu beschäftigen, in welchem Maße der Ersatz des zweiten Äthoxyls eine allgemeine Reaktion ist, d. h., ob auch die Acetal-äthoxyle durch Radikale der Magnesium-Verbindungen ersetzt werden, nach der Gleichung:

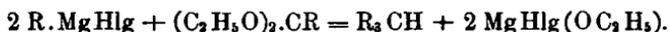


Diese Reaktion könnte als eine Darstellungsmethode für Äther dienen.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen dem Phenyl-magnesiumbromid und Benzaldehyd-acetal wie auch mit dem Orthoameisensäureester bewies nicht nur, daß auch in diesem Falle eine Umsetzung zwischen dem Äthoxyl und dem Phenyl unter Bildung des Benzhydryl-äthyl-äthers verlaufen kann, sondern auch das letzte Äthoxyl in eine Umtauschreaktion eintreten kann, wobei ein Kohlenwasserstoff, in diesem Falle das Triphenyl-methan sich bildet, gemäß den Gleichungen



oder



Unsere Versuche zeigten auch, daß der Ersatz der drei Äthoxyle durch Radikale mit verschiedener Leichtigkeit vor sich geht. Die Einwirkung der Magnesiumverbindung auf das erste Äthoxyl geht ohne Äther unter bedeutender Wärmeentwicklung vonstatten und kann auch in ätherischer Lösung langsam erfolgen. Die Einwirkung der zweiten Moleküle der Magnesiumverbindungen auf das Acetal verläuft unter weniger bedeutender Erwärmung. Beim Kochen des Acetals in ätherischer Lösung sogar mit einem bedeutenden Überschuß der Magnesiumverbindung wird leicht nur ein Äthoxyl umgetauscht; das letzte Äthoxyl wird dabei nur in kleiner Menge umgesetzt. Aber auch der Ersatz des letzten Äthoxyls kann bei höherer Temperatur leicht vor sich gehen, z. B., wenn nach dem Eingießen des Orthoesters oder des Acetals zum Überschusse der Magnesium-Verbindung den

Äther rasch abdestilliert. Die starke Wärmeentwicklung bei der Reaktion des ersten und des zweiten Äthoxyls zwingt dann auch das dritte Äthoxyl in die Reaktion einzutreten, und als Hauptprodukt der Reaktion erscheint dann der Kohlenwasserstoff.

Einige vorläufige Versuche zeigten, daß auch andre Acetale in verschiedenen Reaktionsbedingungen das Äthoxyl durch das Radikal ersetzen können. Mit der Untersuchung der Bedingungen dieser Reaktion und überhaupt mit der Untersuchung der Frage, in welchem Maße sich die von uns entdeckten Reaktionen verallgemeinern lassen, beschäftigen wir uns gegenwärtig, und wir hoffen, die Resultate schon in kurzer Zeit zu veröffentlichen.

Versuch 1. Aus 16 g Brom-benzol und 3 g Magnesiumspähne wurde, wie gewöhnlich, die Magnesiumverbindung dargestellt. Die ätherische Lösung wurde vom übriggebliebenen Magnesium abgossen, und mit 9 g des Benzaldehyd-acetals versetzt. Der Äther wurde rasch auf dem Wasserbade abdestilliert. Dabei fand eine ziemlich starke Selbsterwärmung statt. Das Produkt wurde mit Wasser und Essigsäure zerlegt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde der Äther abgedampft, und der Rückstand überdestilliert. Bis 295° destillierten nur einige Tropfen Flüssigkeit, welche nach Benzhydril-äthyl-äther roch. Der dunkle Rückstand krystallisierte beim Erkalten vollständig. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol wurden 3.5 g der reinen Triphenyl-methan-Benzol Verbindung vom Schmp. 75—76° erhalten. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurden Prismen des Triphenyl-methans vom Schmp. 92—93° erhalten.

Versuch 2. Es wurde die Magnesium-Verbindung aus 25 g Brombenzol und 5 g Magnesiumspähne erhalten. Zu dieser Lösung wurden 9 g Benzacetal zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine halbe Stunde unter Rückflußkühler gekocht. Schon diese Zeit genügte. Die Reaktion war im bedeutenden Maße eingetreten, und nach dem Abdestillieren des Äthers trat nur eine schwache Selbsterwärmung ein. Das Produkt wurde wie früher behandelt. Bei der ersten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. bis 280° 1.5 g, 2. 280—290° 6 g, 3. 290—295° 0.5 g. Ein kleiner Rückstand schied Krystalle des Triphenyl-methans aus. Bei der zweiten Destillation ging der größte Teil der zweiten Fraktion bei 288° über und diese Substanz erwies sich als der reine Benzhydril-äthyl-äther.
