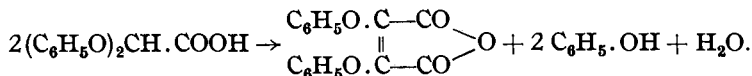


419. Helmuth Scheibler und Maximilian Depner: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, XII. Mitteil.: Über die durch thermischen Zerfall bewirkte Kohlenoxyd-acetal-Spaltung der Diphenoxy-essigsäure und ihrer Derivate.

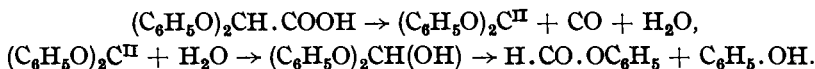
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

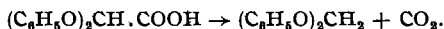
Diphenoxy-essigsäure ist nicht destillierbar, sondern zerfällt beim Erhitzen unter Phenol-Bildung und Gasabspaltung. Hierbei treten bereits bei 120° mehrere Spaltungsreaktionen gleichzeitig ein, die zu verschiedenen Produkten führen, unter denen Phenol und Kohlendioxyd überwiegen. Außerdem wurden noch Kohlenoxyd, Wasser, Ameisensäure-phenylester, Kohlensäure-diphenylester und ein hochsiedendes Produkt erhalten, bei dem es sich wahrscheinlich um Diphenoxy-maleinsäureanhydrid handelt, das aus 2 Mol. Diphenoxy-essigsäure unter Phenol- und Wasser-Abspaltung entstanden sein kann:



Infolge der zunächst vorwiegend eintretenden Phenol-Bildung spielt die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung bei der thermischen Zersetzung der Diphenoxy-essigsäure eine unbedeutende Rolle, da man außer dem als Reaktionsprodukt zu beobachtenden Kohlenoxyd nur den in geringer Menge erhaltenen Ameisensäure-phenylester auf diese Spaltung zurückführen kann:



Bei der unter Kohlendioxyd-Abspaltung erfolgenden Teilreaktion sollte außerdem noch Formaldehyd-diphenylacetal gebildet werden, das allerdings unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden wurde:



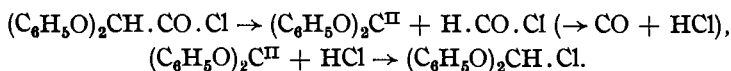
Ob neben Kohlensäure-diphenylester als Spaltprodukt Formaldehyd auftritt: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{COOH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CO} + \text{H}\cdot\text{COH}$, konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

Während also die freie Diphenoxy-essigsäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in verschiedenartiger Weise gespalten wird, sind mehrere Derivate dieser Säure durch erhebliche Beständigkeit gegenüber Temperatur-Erhöhung ausgezeichnet. Das gilt auch für den Äthylester, der nur in Gegenwart gewisser Reagenzien, die sich unter Bildung ortho-ester-artiger Derivate anlagern können¹⁾, die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung erleidet. Es wurden nun einige Derivate der Diphenoxy-essigsäure dargestellt, in dem Bestreben, solche von thermo-labilem Charakter aufzufinden. Zunächst gehört hierzu das Diphenoxy-acetylchlorid, das sich aus der Säure durch vorsichtige Behandlung mit Thionylchlorid darstellen läßt. Dieses Säure-chlorid spaltet beim Erhitzen auf 170—180°, wie bereits H. Schneider²⁾ festgestellt hat, Kohlenoxyd ab und geht bei der Destillation in Diphenoxy-chlor-methan über. Hierbei entstehen wahrscheinlich

¹⁾ s. die voranstehende Mitteilung.

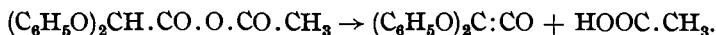
²⁾ Dissertat., Techn. Hochschule Zürich, 1916, unter Leitung von H. Staudinger; vergl. auch die auf S. 2151 folgende Mitteilung

zunächst Kohlenoxyd-diphenylacetal und Formylchlorid. Da letzteres sofort unter Bildung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff zerfällt, so lagert sich dieser an das Kohlenoxyd-diphenylacetal an:



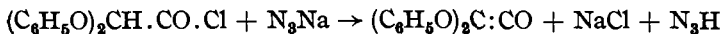
Die Kohlenoxyd-Abspaltung tritt beim Diphenoxy-acetylchlorid bei derselben Temperatur ein wie beim Triphenyl-acetylchlorid, während Diphenyl-acetylchlorid erst bei höherer Temperatur reagiert³⁾.

Aus Diphenoxy-acetylchlorid wurde mit Silberacetat das gemischte Anhydrid der Essigsäure und der Diphenoxy-essigsäure herzustellen versucht (gleichfalls aus Acetylchlorid und diphenoxy-essigsäurem Silber). Dieses Anhydrid spaltete bereits bei der Darstellung in ätherischer Lösung sehr leicht Essigsäure ab und ging hierbei in Diphenoxy-keten über:



Daher gab die ätherische Lösung mit Anilin nur das Anilid der Diphenoxy-essigsäure und kein Acetanilid. Freie Essigsäure ließ sich dagegen aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren.

Beim Versuch, das Azid der Diphenoxy-essigsäure durch Umsetzung von Diphenoxy-acetylchlorid mit Natrium-azid herzustellen, um dessen Verhalten beim Curtiuschen Abbau zu untersuchen, trat zwar Abspaltung von Natriumchlorid ein, doch nahm die Reaktion nicht den erwarteten Verlauf. Das Natrium-azid wirkte hier nur als chlorwasserstoff-abspaltendes Mittel unter Bildung von Diphenyl-keten und Stickstoffwasserstoffsäure:



Aus dem Reaktionsgemisch wurde Diphenoxy-essigsäure-phenylester isoliert, der durch Einwirkung von Phenol auf Diphenoxy-keten entstanden sein wird. Die Phenol-Bildung erklärt sich durch Verseifung eines Teiles der Diphenoxy-Gruppen unter der Einwirkung von Feuchtigkeits-Spuren in Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure⁴⁾. Die Bildung von Diphenoxy-essigsäure-phenylester wurde gleichfalls bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die benzolische Lösung von Diphenoxy-acetylchlorid beobachtet. Auch hier muß durch Verseifung Phenol entstanden sein, das mit Diphenoxy-keten oder mit unverbrauchtem Säure-chlorid in Reaktion getreten war.

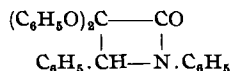
Um zu untersuchen, ob bei der Darstellung von Diphenoxy-essigsäure-phenylester aus dem Säure-chlorid und Phenol in Gegenwart von Pyridin¹⁾ mit der intermediären Bildung von Diphenoxy keten zu rechnen ist, wurde eine ätherische Lösung des Säure-chlorids mit Pyridin und dann mit Benzal-anilin umgesetzt. Hierbei hätte sich die Schiffsche Base an das Keten anlagern sollen⁵⁾ unter Bildung des bei 165°

³⁾ J. Schmidlin u. H. Hodgson, B. 41, 438 [1908]; A. Bistrzycki u. A. Landt-wig, B. 41, 686 [1908].

⁴⁾ Über Versuche zur Darstellung von Diphenoxy-essigsäure-azid aus dem Hydrazid vergl. A. Krüger, Dissertat., Techn. Hochschule Berlin, 1931.

⁵⁾ H. Staudinger, A. 356, 95 [1907]; H. Schneider, Dissertat. S. 106.

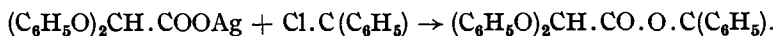
schmelzenden β -Lactams der α, α -Diphenoxy- β -phenyl- β -anilido-propionsäure von nachstehender Formel:



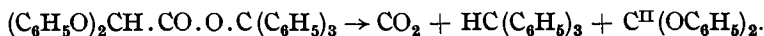
Es wurde aber bei der Aufarbeitung Diphenoxy-acetanilid vom Schmp. 120°⁶⁾ erhalten. Da bekannt ist, daß Säure-chloride mit Schiff'schen Basen unter Bildung der Säure-amide reagieren⁷⁾, so ergab sich, daß Pyridin hier nicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung des Ketens, sondern nur unter Anlagerung einwirkt⁸⁾.

Eine Abspaltung von Chlorwasserstoff läßt sich jedoch durch Einwirkung von *p*-Oxy-azobenzol auf Diphenoxy-acetylchlorid erreichen. Die ursprünglich gebildete Molekülverbindung⁹⁾ war unbeständig und zerfiel sofort unter Bildung der bekannten Anlagerungsverbindung von Chlorwasserstoff an *p*-Oxy-azobenzol, die sich kristallinisch ausschied. Im Rückstand war offenbar Diphenoxy-keten enthalten, denn beim Stehen an feuchter Luft krystallisierte Diphenoxy-essigsäure allmählich aus.

Es war anzunehmen, daß unter den Estern der Diphenoxy-essigsäure besonders der [Triphenyl-methyl]-ester einen thermo-labilen Charakter aufweisen würde. Er hätte aus dem Säure-chlorid und Triphenyl-carbinol-kalium dargestellt werden können, doch wurde der bequemere Weg über das Silbersalz der Diphenoxy-essigsäure, das mit Triphenyl-chlor-methan umgesetzt wurde, vorgezogen:



Der so erhaltene, bei 112° schmelzende, analysen-reine Ester zersetzt sich beim Erhitzen im Hochvakuum erst bei 160°. Als Spaltprodukte wurden Kohlendioxyd, Triphenyl-methan und Phenol nachgewiesen:



Bei der hohen Reaktions-Temperatur erleidet Kohlenoxyd-diphenyl-acetal vollständige Zersetzung unter Verkohlung.

Beschreibung der Versuche.

Thermische Zersetzung der Diphenoxy-essigsäure.

12.2 g (0.05 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurden in Gegenwart von Ton-scherben in einem Fraktionierkolben auf dem Ölbad unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt. Bei 120° Badtemperatur begann eine Gasentwicklung, die bei 150° sehr lebhaft wurde. Das abgespaltene Gas wurde z. T. in Vorlagen mit flüssiger Luft kondensiert; der hier nicht zurückgehaltene Anteil wurde über Kalilauge aufgefangen und erwies sich als Kohlenoxyd. Das in den Vorlagen kondensierte Gas wurde nach dem Auftauen durch Einleiten in Baryhydrat-Lösung als Kohlensäure identifiziert. Bei 100° ging eine unbedeutende Fraktion über, die aus Wasser, Ameisensäure und Spuren von Phenol bestand. Das Wasser wurde an

⁶⁾ H. Schneider, Dissertat. S. 109.

⁷⁾ K. Garzarolli-Thurnlackh, B. **32**, 2279 [1899].

⁸⁾ vergl. Staudinger, Die Ketene, S. 79 (Stuttgart, F. Enke, 1912).

⁹⁾ Über Molekülverbindungen von *p*-Oxy-azobenzol mit Säure-chloriden vergl. W. M. Fischer u. A. Taurinsch, B. **64**, 236 [1931].

geglühtes Natriumsulfat gebunden, das breiige Gemisch mit Äther extrahiert und der Extrakt mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat ausgeschüttelt. In der wäßrigen Lösung wurde die Ameisensäure durch Reduktion von Quecksilberchlorid-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat nachgewiesen.

Nachdem die Gasabspaltung beendet war, wurde unter vermindertem Druck destilliert. Bei 80°/12 mm wurde eine phenol-reiche Fraktion erhalten. Nach Abtrennen des Phenols¹⁰⁾ wurde die Ameisensäure nachgewiesen. Diese war wahrscheinlich ursprünglich als Ameisensäure-phenylester vorhanden gewesen.

Bei 120—135°/12 mm destillierte ein gelbes Öl, aus dem sich bei starker Kühlung unscharf schmelzende Krystalle abschieden. Aus wäßrigem Alkohol umgelöst, schmolzen diese bei 72°. Sie waren in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wurden durch Alkali schnell zu Phenol und Kohlensäure verseift. Durch Wasser wurde dieser Körper nur langsam angegriffen, durch Säuren wurde beim Erwärmen Kohlendioxyd abgespalten. Wie durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt wurde, handelte es sich um Kohlensäurediphenylester. Die Mutterlauge enthielt ebenfalls ein ameisensäurehaltiges Produkt.

Bei 160—180°/15 mm destillierte ein gelbes Öl, das sofort zu Krystallen erstarrte. Diese wurden zunächst aus Ligroin, dann aus Chloroform und Petroläther umgelöst; Schmp. 153°. Der Körper reagierte sehr stark ungesättigt gegenüber soda-alkalischer Permanganat-Lösung und addierte energisch Brom. Er reagierte stark sauer und bildete ein wasser-unlösliches Silber-salz. In Natronlauge gelöst, konnte er nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert werden, krystallisierte aber erst nach erneuter Destillation (besser nach dem Kochen mit Acetylchlorid und darauffolgender Destillation).

Bei der Berechnung sind die Werte für Diphenoxy-maleinsäure und Diphenoxy-maleinsäure-anhydrid zugrunde gelegt.

4.890 mg Sbst.: 11.815 mg CO₂, 1.630 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₈ (300.1). Ber. C 63.98, H 4.03.

C₁₆H₁₀O₈ (282.08). Ber. „ 68.07, „ 3.57.

Gef. „ 65.90, „ 3.73.

Im Kolben verblieb eine bedeutende Menge eines verharzten Rückstandes.

Diphenoxy-acetylchlorid.

24.4 g (0.1 Mol) reine und gut getrocknete Diphenoxy-essigsäure wurden in 150 ccm Benzol gelöst und allmählich mit 24 g (0.2 Mol) frisch destilliertem Thionylchlorid durch einen Rückfluß-Kühler versetzt. Die Reaktion ging bei 15—20° und auch beim Erwärmen auf 50° nur langsam vor sich. Daher wurde bis zum schwachen Sieden erhitzt. Als nach 4 Stdn. die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war, wurden Benzol und überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Ligroin versetzt und auf diese Weise eine geringe Harzmenge ausgefällt, von der durch Abdekantieren getrennt wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hinterblieb das Reaktionsprodukt als klares, hellgelbes Öl; doch, wenn das Ausgangsmaterial

¹⁰⁾ s. die voranstehende Mitteilung.

nicht rein und vollkommen trocken gewesen war, bräunte sich die Lösung beim Eindampfen, wurde schließlich rötlich braun und enthielt dann schon Diphenoxy-chlor-methan.

Der zehnte Teil des im Äther gelösten Reaktionsproduktes wurde durch Stehen an feuchter Luft verseift und ergab 2.3 g Diphenoxy-essigsäure. Ein anderer Bruchteil der Gesamtmenge (0.2 g) wurde in Petroläther unter guter Kühlung mit überschüssigem Anilin, in Äther gelöst, versetzt. Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt und mit verd. Essigsäure ausgewaschen. Aus Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Verbindung bei 124°. Es handelte sich um Diphenoxy-acetanilid.

5.122 mg Sbst.: 14.080 mg CO₂, 2.550 mg H₂O. — 2.890 mg Sbst.: 0.106 ccm N (24°, 660 mm).

C₂₀H₁₇O₃N (319.15). Ber. C 75.20, H 5.37, N 4.39.
Gef. „ 74.97, „ 5.57, „ 4.22.

Essigsäure-[diphenoxy-essigsäure]-anhydrid.

a) Aus Diphenoxy-acetylchlorid und Silberacetat: Aus 6.1 g (0.025 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurde mit Thionylchlorid das Säurechlorid dargestellt und dieses in ätherischer Lösung mit 8.5 g (0.05 Mol) gut getrocknetem Silberacetat geschüttelt. Nach 8 Stdn. war die ätherische Lösung chlor-frei. Sie wurde im Exsiccator über konz. Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb ein klares, hellgelbes Öl von stechendem, anhydrid-artigem Geruch, das sich glatt in Petroläther löste. Eine Probe wurde in ätherischer Lösung mit Anilin versetzt. Der ausgefallene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit verd. Essigsäure ausgewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert. Es handelte sich hierbei um reines Diphenoxy-acetanilid (Mischprobe). Das ursprüngliche Produkt wurde an feuchter Luft schnell zu Diphenoxy-essigsäure und Essigsäure verseift. Letztere konnte mit Petroläther herausgewaschen und als Äthylester identifiziert werden.

Eine Probe des gemischten Anhydrids wurde mit überschüssiger *n*/₁₀-Natronlauge auf dem Wasserbade ½ Stde. erwärmt und der Alkali-Überschuß mit *n*/₁₀-Salzsäure zurücktitriert.

0.4360 g Sbst. verbraucht. 29.5 ccm *n*/₁₀-Natronlauge; für C₁₆H₁₄O₅ (286.11) ber. 30.5 ccm.

Der Rest des gemischten Anhydrids wurde mit Toluol, dann mit Xylol zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Destillat enthielt Essigsäure. Das Abdestillieren wurde so lange fortgesetzt, bis im Destillat keine Essigsäure mehr nachzuweisen war. Als Rückstand verblieb ein gelbes Öl von außerordentlich stechendem Geruch (Diphenoxy-keten), das in Petroläther leicht löslich war und mit Anilin Diphenoxy-acetanilid ergab, Schmp. 124°. An der Luft wurde es rasch zu Diphenoxy-essigsäure verseift.

b) Aus diphenoxy-essigsäurem Silber und Acetylchlorid: 7.3 g (0.03 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurden in methylalkoholischem Ammoniak gelöst, überschüssiges Ammoniak durch Abdampfen entfernt und dann mit alkoholisch-wäßriger Silbernitrat-Lösung versetzt. Das ausgefallene Silbersalz wurde scharf abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller zunächst über konz. Schwefelsäure, dann über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 7.06 g (0.02 Mol)

des Silbersalzes wurden in Benzol suspendiert und mit 1.17 g (0.015 Mol) Acetylchlorid 24 Stdn. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Silberchlorid wurde des Filtrat, das sich als chlor-frei erwies, eingedampft und nochmals zur Entfernung des Benzols mit Ligroin abgedampft. Das ölige Produkt, das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb, erstarrte nach mehrtägigem Aufbewahren krystallinisch; die Krystalle bestanden aus Diphenoxy-essigsäure.

Einwirkung von Natrium-azid auf Diphenoxy-acetylchlorid.

Aus 4.9 g (0.02 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurde, wie beschrieben, eine Lösung von Diphenoxy-acetylchlorid in Petroläther bereitet. 1.3 g (0.02 Mol) „aktiviertes“ Natrium-azid¹¹⁾ wurden in Benzol suspendiert und die Lösung des Säure-chlorids hinzugefügt. Hierauf wurde im Kohlendioxyd-Strom bis auf 80° erhitzt, wobei der Petroläther allmählich abdestillierte. Hierbei konnte keine Stickstoff-Abspaltung wahrgenommen werden. Nach 2 Stdn. wurde zunächst unter normalem und dann unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit Äther extrahiert und von anorganischen Salzen abfiltriert. Nach Eindampfen des Filtrats verblieb ein öliges Produkt, das sich als chlor- und stickstoff-frei erwies. Nach einigen Tagen schieden sich aus dem Öl Krystalle ab. Letztere ließen sich durch Auswaschen mit gekühltem Alkohol von öligen Anteilen trennen. Nach Abdampfen des Alkohols wurde in ätherischer Lösung mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt und so die sauren Anteile entfernt. Das beim Ansäuern erhaltene Gemisch wurde mit Ammoniak in Diphenoxy-essigsäure und Phenol getrennt. Auf diese Weise wurden 0.5 g Phenol und 1.2 g Diphenoxy-essigsäure erhalten. Der neutrale Anteil krystallisierte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und wurde mit dem krystallisierten Haupt-anteil vereinigt. Dieses Produkt destillierte bei 160—165°/0.5 mm und erstarrte in der Vorlage. In viel Äther gelöst, krystallisierte der Körper auf Zusatz von Petroläther aus (1.5 g). Aus heißem Ligroin und dann nochmals aus Alkohol umgelöst, schmolz er bei 94° (Gef. 74.75% C und 5.11% H; Mol.-Gew. nach Rast 311). Es handelt sich mithin um Diphenoxy-essigsäure-phenylester (Misch-Schmelzpunkt). Eine Probe wurde mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge 2 Stdn. am Rückfluß-Kühler gekocht. Nach dem Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser wurde durch Salzsäure Diphenoxy-essigsäure ausgefällt.

Einwirkung von Silberoxyd auf Diphenoxy-acetylchlorid.

Aus 7.3 g (0.03 Mol.) Diphenoxy-essigsäure und Thionylchlorid wurde Diphenoxy-acetylchlorid hergestellt. Das reine Säure-chlorid wurde mit Petroläther aufgenommen und mit überschüssigem, absolut trockenem Silberoxyd und frisch geglühtem Natriumsulfat versetzt. Eine merkliche Reaktion trat nicht ein. Nach dem Verdrängen des Petroläthers durch Benzol wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und von anorganischen Salzen abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Äthers erstarrte das Reaktionsprodukt. Nach Auswaschen mit gekühltem Alkohol ließen sich die Krystalle von einem Öl trennen. Der alkohol. Extrakt wurde eingedampft und destilliert; es handelt sich um Phenol. Der krystalline Anteil

¹¹⁾ J. Nelles, B. 65, 1345 [1932].

wurde aus Alkohol umgelöst: Schmp. 94°. Nach der Analyse (Gef. 74.74% C, 5.04% H) lag Diphenoxy-essigsäure-phenylester vor.

Einwirkung von Benzal-anilin in Gegenwart von Pyridin auf Diphenoxy-acetylchlorid.

Aus 2.44 g (0.01 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurde Diphenoxy-acetylchlorid hergestellt und zunächst in ätherischer Lösung mit 1.0 g Pyridin in 10 ccm Äther und dann mit 1.81 g (0.01 Mol) Benzal-anilin, in 40 ccm Äther gelöst, versetzt. Nach 12-stdg. Aufbewahren wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der nach dem Eindampfen zurückbleibende Krystallbrei wurde mit Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Zur Entfernung von überschüssigem Pyridin wurde die Lösung mit verd. Salzsäure ausgewaschen und dann eingedampft. Der Rückstand erstarrte krystallin und wurde aus Alkohol umgelöst: Schmp. 120°. Der Körper wurde durch Misch-Schmelzpunkt als Diphenoxy-acetanilid identifiziert. Das erwartete β -Lactam, das aus Diphenoxy-keten und Benzal-anilin hätte entstehen können, wurde hierbei nicht erhalten.

Einwirkung von *p*-Oxy-azobenzol auf Diphenoxy-acetylchlorid.

Eine ätherische Lösung des Säure-chlorids aus 2.44 g (0.01 Mol) Diphenoxy-essigsäure wurde zu einer Lösung von überschüssigem *p*-Oxy-azobenzol hinzugefügt. Augenblicklich fiel ein fein-krystalliner, roter Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und aus Essigsäure-äthylester unkrystallisiert. Er schmolz bei 169° und war schwefelfrei. Der Körper war leicht löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Äther und beim Erwärmen in Essigsäure-äthylester und in Eisessig.

0.2002 g Sbst.: 0.1198 g AgCl.

$C_{12}H_{11}ON_2Cl$ (234.57). Ber. Cl 14.77. Gef. Cl 14.80.

Beim Erhitzen mit Benzol gab der Körper Salzsäure ab. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Abspaltung wurde eingedampft; als Rückstand verblieb *p*-Oxy-azobenzol vom Schmp. 152°. Der analysierte Körper ist also das bekannte Anlagerungsprodukt von Chlorwasserstoff an *p*-Oxy-azobenzol. Nach dem Abfiltrieren von dieser Verbindung wurde die Lösung eingedampft. Der ölige Rückstand krystallisierte nach einigen Tagen und erwies sich dann als Diphenoxy-essigsäure.

Diphenoxy-essigsäure-[triphenyl-methyl]-ester.

8.77 g (0.025 Mol) diphenoxy-essigsäures Silber wurden in 50 ccm absol. Äther suspendiert. Hierauf wurden 5.5 g (0.02 Mol) frisch aus Benzol und Äther umkrystallisiertes Triphenyl-chlor-methan hinzugefügt und unter gelegentlichem Schütteln bei 15–20° einwirken gelassen. Nach 48 Stdn. war die ätherische Lösung chlor-frei. Nach dem Eindampfen der vom Silberchlorid abfiltrierten Lösung erfolgte auf Zusatz von Petroläther Krystallisation; Ausbeute: 7.3 g = 75% d. Th. Nach nochmaligem Umlösen aus Äther und Petroläther schmolz die Substanz bei 112°.

5.057 mg Sbst.: 15.060 mg CO₂, 2.530 mg H₂O.

$C_{33}H_{26}O_4$ (486.21). Ber. C 81.45, H 5.39.

Gef. „ 81.22, „ 5.56.

Thermische Zersetzung: 9.7 g (0.02 Mol) Diphenoxy-essigsäure-[triphenyl-methyl]-ester wurden unter Evakuieren mit der Volmer-Pumpe erhitzt. Bei 160° Badtemperatur begann eine lebhafte Gasabspaltung, die nach 10 Stdn. beendet war. Hierbei ging bei 90—100°/25 mm Phenol über. Zwischen 130° und 150°/0.5 mm destillierte die Hauptfraktion als gelbes Öl, das in der Vorlage krystallin erstarrte. Beim Rektifizieren destillierte dieses Produkt bei 150°/0.5 mm und schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 93°. Durch Misch-Schmelzpunkt wurde der Körper als Triphenyl-methan identifiziert. In den mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen hatte sich bei der Destillation ein Gas kondensiert, das nach Auftauen durch Einleiten in Barytwasser als Kohlendioxyd erkannt wurde. Der nach der Destillation verbleibende Rückstand war infolge der hohen Reaktions-Temperatur verkohlt. Triphenyl-carbinol konnte hieraus nicht isoliert werden.

420. Helmuth Scheibler und Maximilian Depner: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, XIII. Mitteil.: Über Diphenoxy-chlor-methan (Formylchlorid-diphenyl-acetal) und seine Umwandlung in Tetraphenoxy-äthylen (Dikohlenoxyd-tetraphenylacetal).

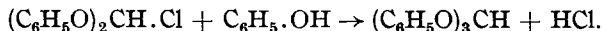
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Wie in der voranstehenden Mitteilung bereits erwähnt wurde, geht Diphenoxy-acetylchlorid beim Erhitzen unter Kohlenoxyd-Abspaltung in das destillierbare Diphenoxy-chlor-methan über. Diese Verbindung, die man als das Diphenylacetal des Formylchlorids auffassen kann, ist charakterisiert durch ein sehr reaktionsfähiges Chloratom. Schon durch Luft-Feuchtigkeit findet Zersetzung statt, wobei ein Teil zu Ameisensäure-phenylester, Phenol und Chlorwasserstoff verseift wird:



Ersterer erfährt bekanntlich leicht eine weitere Verseifung zu Phenol und Ameisensäure. Das so entstandene Phenol reagiert mit unverseiftem Diphenoxy-chlor-methan unter Bildung des recht beständigen Ortho-ameisensäure-triphenylesters. Dieser scheidet sich krystallinisch aus beim längeren Stehen von Diphenoxy-chlor-methan an feuchter Luft:



H. Schneider¹⁾ hat bereits vergeblich versucht, aus Diphenoxy-chlor-methan mit Tertiärbasen (Chinolin und Triäthylamin) Chlorwasserstoff abzuspalten, um so zum Kohlenoxyd-diphenylacetal (Diphenoxy-methylen) zu gelangen. Es entstanden nicht näher untersuchte Anlagerungsprodukte, die den „Ketenium-Verbindungen“²⁾ nahestehen dürften. Auch beim Erhitzen

¹⁾ H. Schneider, Dissertat., Techn. Hochschule Zürich, 1916, S. 117.

²⁾ E. Wedekind u. M. Miller, B. **42**, 1269 [1909].