

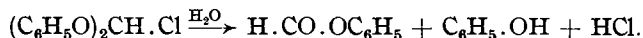
Thermische Zersetzung: 9.7 g (0.02 Mol) Diphenoxy-essigsäure-[triphenyl-methyl]-ester wurden unter Evakuieren mit der Volmer-Pumpe erhitzt. Bei 160° Badtemperatur begann eine lebhafte Gasabspaltung, die nach 10 Stdn. beendet war. Hierbei ging bei 90—100°/25 mm Phenol über. Zwischen 130° und 150°/0.5 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).

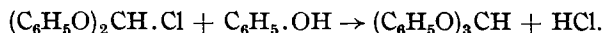
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(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:



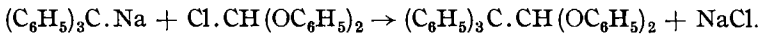
H. Schneider¹⁾ hat bereits vergeblich versucht, aus Diphenoxy-chlor-methan mit Tertiärbasen (Chinolin und Triäthylamin) Chlorwasserstoff abzuspalten, um so zum Kohlenoxyd-diphenylacetal (Diphenoxy-methylen) zu gelangen. Es entstanden nicht näher untersuchte Anlagerungsprodukte, die den „Ketenium-Verbindungen“²⁾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

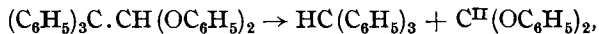
von Diphenoxy-chlor-methan war keine Abspaltung von Chlorwasserstoff zu bemerken.

Auf einem Umwege läßt sich jedoch die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Diphenoxy-chlor-methan bewirken. Bei der Reaktion mit Triphenyl-methyl-natrium hätte man die Bildung von Triphenyl-acetaldehyd-diphenylacetal erwarten sollen³⁾:



Trotz der milden Reaktions-Bedingungen (Umsetzung in ätherischer Lösung bei 15—20°) wurden nur die Spaltprodukte dieses Acetals erhalten. Außer Triphenyl-methan war noch eine Verbindung vom Schmp. 168° gebildet worden, die die analytische Zusammensetzung des Kohlenoxyd-diphenylacetal besaß, deren Molekulargewicht aber doppelt so groß war. Es handelte sich also um Dikohlenoxyd-tetraphenylacetal (Diphenoxy-keten-diphenylacetal oder Tetraphenoxy-äthylen), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{C}:\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. In Übereinstimmung mit dieser Formulierung steht auch das Verhalten bei der Verseifung mit Bromwasserstoff in Eisessig; hierbei wird Diphenoxy-essigsäure-phenylester gebildet.

Das bei der Einwirkung von Triphenyl-methyl-natrium auf Diphenoxy-chlor-methan zunächst entstandene Triphenyl-acetaldehyd-diphenylacetal zerfällt also sofort im Sinne folgender Gleichung:



und das so neben Triphenyl-methan gebildete monomere Kohlenoxyd-diphenylacetal ist unter den bei der Reaktion innegehaltenen Bedingungen nicht beständig, sondern geht in die dimere Verbindung über. — In der voranstehenden Mitteilung ist gezeigt worden, daß in anderen Fällen, wo die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung bei Verbindungen auftritt, die den Diphenoxymethylen-Rest enthalten, durch Anlagerung von Alkohol oder Wasser eine Stabilisierung des ursprünglich gebildeten monomeren Kohlenoxyd-diphenylacetal erfolgt.

Beschreibung der Versuche.

Diphenoxy-chlor-methan.

Zur Abspaltung von Kohlenoxyd wurde das aus 48.8 g (0.2 Mol) Diphenoxy-essigsäure hergestellte Säure-chlorid in einem Claisen-Kolben von 500 ccm Inhalt, der mit einer Fraktionierkolonne versehen war, in Gegenwart einer reichlichen Menge von ausgeglühten Tonscherben allmählich bis auf 180° erhitzt und die Gase mit der Wasserstrahl-Luftpumpe abgesaugt (Chlorcalcium-Turm zwischen Apparat und Pumpe). Nach Beendigung der Gasabspaltung wurde der Kolben-Inhalt mit Äther in einen passenden, kleinen Fraktionierkolben gespült und eingedampft. Der Rückstand destillierte nun unter ruhigem Sieden zwischen 130° und 132°/0.7 mm als hellgelbes Öl; Ausbeute: 30.0 g = 64% d. Th. Im Kolben verblieb ein verharzter, undestillierbarer Rückstand.

6.685 mg Sbst.: 16.241 mg CO₂, 2.960 mg H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 0.1065 g AgCl.

C₁₃H₁₁O₂Cl (234.55). Ber. C 66.51, H 4.73, Cl 15.12.

Gef. „ 66.26, „ 4.96, „ 15.14.

³⁾ Über Versuche, Triphenyl-acetaldehyd-diäthylacetal darzustellen, vergl. H. Scheibler u. A. Schmidt, B. **67**, 1514 [1934].

Einwirkung von Diphenoxy-chlor-methan auf Triphenyl-methyl-natrium.

Aus 300 g 1-proz., frisch bereitetem Natrium-Amalgam und 9.0 g Triphenyl-chlor-methan wurde eine unter Stickstoff klar filtrierte Lösung von Triphenyl-methyl-natrium hergestellt⁴⁾. Eine abgemessene Probe hiervon wurde mit überschüssiger 0.1-n. Salzsäure zersetzt, der Äther abgedunstet und der Säure-Überschuß mit 0.1-n. Natronlauge zurücktitriert. Auf diese Weise wurde der Gehalt der ätherischen Lösung an Triphenyl-methyl-natrium genau ermittelt. 2.66 g (0.01 Mol) Triphenyl-methyl-natrium (278 ccm der ätherischen Lösung) wurden im Stickstoffstrom mit einer Lösung von 2.34 g (0.01 Mol) Diphenoxy-chlor-methan in 50 ccm Äther allmählich versetzt. Die orangerote Lösung wurde schließlich hellgelb, und nach einigem Stehen hatte sich das Natriumchlorid abgesetzt. Die Lösung wurde nun durch ein Glasfilter filtriert (0.6 g NaCl) und eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich nadel-förmige Krystalle ab, deren Menge auf Zusatz von Petroläther noch zunahm. Das krystallisierte Produkt war in Petroläther unlöslich, schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Äther. In heißem Chloroform gelöst, krystallisierte der Körper auf Zusatz von wenig Petroläther analysen-rein aus; Schmp. 168°. Mit Triphenyl-carbinol ergab er eine starke Schmelzpunkts-Depression. Nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung handelte es sich um Tetraphenoxy-äthylen (Dikohlenoxyd-tetraphenylacetal).

4.781 mg Sbst.: 13.75 mg CO₂, 2.170 mg H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0086 g Sbst. in 0.1076 g Campher: $\Delta = 8^\circ$.

C₂₆H₂₀O₄ (396.16). Ber. C 78.75, H 5.09, Mol.-Gew. 396.

Gef. „ 78.44, „ 5.08, „ 399.

Soda-alkalische alkohol. Permanganat-Lösung wird durch eine Lösung dieses Produktes in wenig Alkohol sofort entfärbt. Brom, in Chloroform gelöst, wird energisch unter Wärme-Entwicklung addiert.

Die nach dem Abtrennen vom Tetraphenoxy-äthylen zurückbleibende Chloroform-Lösung wurde eingedampft und mit Petroläther aufgenommen. Hierbei schied sich ein gelblich-weiß gefärbter Niederschlag aus, der mehrfach mit Äther ausgekocht wurde; Schmp. 170—175°. Bei einer Mischprobe mit Triphenylmethyl-peroxyd stieg der Schmelzpunkt auf 180°. Es handelte sich demnach um unreines Triphenylmethyl-peroxyd. Der petrolätherische Auszug enthielt Triphenyl-methan (1.2 g), das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

0.5g Tetraphenoxy-äthylen wurde mit 30-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig 4 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, dann eingedampft, mit viel Äther aufgenommen und diese ätherische Lösung mit Bicarbonat ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein neutrales, harziges Produkt, aus dem durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol eine geringe Menge eines krystallisierten Körpers erhalten wurde; Schmp. 94°. Es handelte sich um Diphenoxy-essigsäure-phenylester, wie durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt wurde. Nach der Einwirkung von Brom in Chloroform auf Tetraphenoxy-äthylen konnte nur Tribrom-phenol isoliert werden.

⁴⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. 49, 608 [1916].