

421. Helmuth Scheibler und Maximilian Depner: Über Diphenyl-keten-diphenylacetal und [Diphenyl-vinyl]-phenyl-äther (XIX. Mitteil. über Ester-Enolate und Keten-acetale).

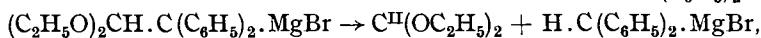
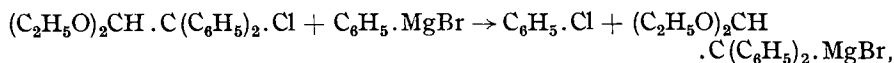
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

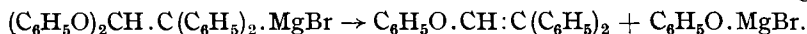
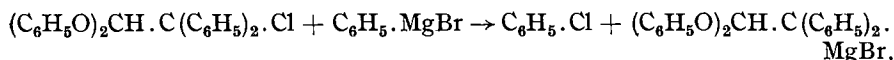
Während das Diphenyl-keten¹⁾ wegen seiner verhältnismäßig einfachen Darstellbarkeit und relativen Beständigkeit zu den am meisten untersuchten Ketenen gehört, sind seine Acetale bisher noch nicht erhalten worden. Diese beanspruchen als Vertreter der nur wenig untersuchten Keto-keten-acetale einiges Interesse. Außer dem Diphenoxy-keten-diäthylacetal²⁾ und dem Diphenoxy-keten-diphenylacetal³⁾ sind nämlich bisher noch keine Keto-keten-acetale erhalten worden. So läßt sich das Dimethyl-keten-diäthylacetal, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, nicht auf dem üblichen Wege der Keten-acetal-Darstellung⁴⁾, vom Isobuttersäure-äthylester ausgehend, gewinnen, weil dieser mit Natriumäthylat nur sehr schwer reagiert.

Diphenyl-keten-diäthylacetal entsteht als erstes Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Pyridin auf Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal. Es wurde aber noch nicht in reinem Zustande erhalten, da es bei der Destillation unter Abspaltung von Äthylen in Diphenyl-essigsäure-äthylester übergeht⁵⁾.

In analoger Weise wie Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal konnte das Diphenylacetal aus dem entsprechenden Carbinol, dem Reaktionsprodukt von Diphenoxy-essigsäure-äthylester mit Phenyl-magnesiumbromid, gewonnen werden. — Während Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal mit Phenyl-magnesiumbromid unter gleichzeitiger Bildung von Chlor-benzol eine Organomagnesium-Verbindung liefert, die die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung erleidet:



gibt Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal mit Phenyl-magnesiumbromid einen Enol-äther, nämlich den $[\alpha, \alpha$ -Diphenyl-vinyl]-phenyl-äther:



Die gleiche, unter Abspaltung einer Phenoxygruppe erfolgende Reaktion tritt auch bei Behandlung von Diphenoxy-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal mit Zink in Gegenwart von Pyridin und Eisessig ein. Es erfolgt hier also nicht die ursprünglich beabsichtigte Reaktion: Ersatz des Halogen-Atoms durch Wasserstoff⁶⁾.

Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal spaltet leicht Chlorwasserstoff ab und geht hierbei in das im Hochvakuum unzersetzt destillierbare,

¹⁾ H. Staudinger, B. **38**, 1735 [1905]; A. **256**, 51 [1907].

²⁾ H. Scheibler u. E. Baumann, B. **62**, 2059 [1929].

³⁾ H. Scheibler u. M. Depner, s. die voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. **55**, 789 [1922].

⁵⁾ H. Scheibler u. A. Schmidt, B. **67**, 1515 [1934].

⁶⁾ vgl. R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **65**, 1737 [1932].

krystallinische Diphenyl-keten-diphenylacetal über. Diese Reaktion: $(C_6H_5O)_2CH.C(C_6H_5)_2.Cl \rightarrow (C_6H_5O)_2C:C(C_6H_5)_2 + HCl$ wurde vorteilhafterweise in Gegenwart von Chinolin vorgenommen. Das gleiche Keten-acetal wurde auch aus Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diphenylacetal mit Phosphorpentoxyd in Gegenwart von Triäthylamin erhalten.

Diphenyl-keten-diphenylacetal läßt sich zu Diphenyl-essigsäure bzw. zu deren Estern verseifen, und zwar erhält man bei 15—20° den Phenylester durch Einwirkung von Bromwasserstoff und Eisessig. und den Äthylester mit alkoholischer Salzsäure (durch Umesterung). Diese Verseifung geht so leicht vor sich, daß bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, das schnell unter Entfärbung reagiert, sich kein Brom-Anlagerungsprodukt bildete, sondern nur Diphenyl-essigsäurephenylester, neben Tribrom-phenol zu fassen war. Durch Feuchtigkeits-Spuren wird also zunächst Phenol abgespalten, das in bekannter Weise sehr energisch mit Brom reagiert, wobei die für die weitere Verseifung des Diphenyl-keten-diphenylacetals erforderliche Bromwasserstoffsäure gebildet wird.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diphenylacetal.

Aus 5.35 g (0.22 At) Magnesium in 30 ccm Äther und 78.8 g (0.25 Mol) Brom-benzol in 100 ccm Äther wurde eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid hergestellt und unter guter Kühlung zu einer Lösung von 27.2 g (0.1 Mol) Diphenoxy-essigsäure-äthylester allmählich hinzugefügt. Zur Beendigung der Reaktion wurde 1 Stde. zum Sieden des Äthers erhitzt. Dann wurde mit wenig Eiswasser zersetzt, am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich unter Kühlung angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das entstandene Diphenyl mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrte das Öl krystallin und wurde abfiltriert. Beim Ausäthern des Filtrats wurde noch ein Rest der gleichen Substanz erhalten. Aus Alkohol mit einem Zusatz von wenig Petroläther krystallisierte das Produkt aus und schmolz bei 103°; Ausbeute: 36.0 g = 95.8% d. Th.

4.749 mg Sbst.: 14.175 mg CO₂, 2.470 mg H₂O.

C₂₆H₂₂O₃ (382.18). Ber. C 81.64, H 5.80.

Gef. „ 81.41, „ 5.82.

Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal.

3.82 g (0.01 Mol) Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diphenylacetal, in 25 ccm Äther gelöst, und 1.2 g (0.015 Mol) Pyridin wurden allmählich unter Kühlung mit 1.2 g (0.01 Mol) Thionylchlorid in 50 ccm Äther versetzt. Die Reaktion trat augenblicklich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von salzsaurem Pyridin ein. Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde 4 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt und nach dem Erkalten vom abgesetzten salzsauren Pyridin abfiltriert. Das ätherische Filtrat wurde mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser ausgeschüttelt, um überschüssiges Pyridin zu entfernen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen verblieb ein gelbes, viscoses Öl, das glasig erstarrte, aber nicht krystallisierte. Die Rohausbeute betrug 3.9 g = 97.5% d. Th. Beim Er-

hitzen über 100° spaltete das Produkt Chlorwasserstoff ab; es ist also nicht destillierbar.

4.789 mg Sbst. (im Vakuum bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet): 13.600 mg CO₂, 2.275 mg H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 0.0710 g AgCl.

C₂₆H₂₁O₂Cl (400.63). Ber. C 77.88, H 5.28, Cl 8.85.

Gef. ,, 77.45, ,, 5.32, ,, 8.84.

Diphenyl-keten-diphenylacetal.

a) Aus Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal: 4.0 g (0.01 Mol) Acetal, in 30 ccm Benzol gelöst, wurden mit 1.7 g (0.15 Mol) Chinolin versetzt und das Benzol allmählich abgedampft. Hierauf wurde 8 Stdn. im Ölbade auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther versetzt und vom abgeschiedenen sauren Chinolin und Verharzungsprodukten abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand erstarrte krystallin und wurde aus Alkohol umgelöst; Ausbeute 2.5 g = 69% d. Th. Der Körper schmilzt bei 112°, reduziert stark soda-alkalische Permanganat-Lösung und addiert energisch Brom. Er ist in Äther und Chloroform leicht, in Ligroin fast unlöslich. Im Hochvakuum destilliert er unzersetzt bei 185°/0.5 mm.

4.981 mg Sbst.: 15.650 mg CO₂, 2.540 mg H₂O. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0048 g Sbst. in 0.0524 g Campher: Δ = 9.5°.

C₂₆H₂₀O₂ (364.16). Ber. C 85.68, H 5.54, Mol.-Gew. 364.

Gef. ,, 85.69, ,, 5.71, ,, 386.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff ließ sich auch durch Schwermetallsalze (Silbercarbonat, Silbercyanid und Quecksilbercyanid) erzielen, doch stieß die Isolierung des Keten-acetals hier auf Schwierigkeiten.

b) Aus Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diphenylacetal: 3.8 g (0.01 Mol) Acetal wurden mit überschüssigem Phosphorpentoxyd und Triäthylamin in Benzol mit Glasperlen 4 Stdn. im Schießrohr unter Schütteln auf 150° erhitzt. Nach dem Eindampfen der benzolischen Lösung wurde mit Ligroin aufgenommen und abfiltriert. Dann wurde der Rückstand nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Bei 180°/0.5 mm ging eine ölige Fraktion über, die allmählich krystallin erstarrte. Aus Alkohol umgelöst, schmolz der Körper bei 112°; Ausbeute: 0.12 g. Durch Misch-Schmelzpunkt wurde das Reaktionsprodukt als Diphenyl-keten-diphenylacetal identifiziert. Das gleiche Resultat wurde durch 3-stdg. Sieden in benzolischer Lösung in Gegenwart von Pyridin und Phosphorpentoxyd erzielt.

Verseifung des Diphenyl-keten-diphenylacetals: In der Kälte gesättigte alkohol. Salzsäure-Lösung wurde bei 15—20° in einer Druckflasche 8 Stdn. auf eine Probe von Diphenyl-keten-diphenylacetal einwirken gelassen. Nach Eindampfen unter vermindertem Druck wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung mit wäßriger Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft, wobei der Rückstand krystallin erstarrte. Aus warmem Petroläther umgelöst, schmolz das Produkt bei 58°. Es ließ sich aus heißem Benzol, sowie aus Methylalkohol umkrystallisieren. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge verblieb nur Phenol. Der krystallisierte Körper war im Hochvakuum unzersetzt bei 120°/0.5 mm destillierbar; er war chlor-frei.

5.398 mg Sbst.: 15.745 mg CO₂, 3.270 mg H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.0998 g AgJ.

C₁₆H₁₆O₂ (240.13). Ber. C 79.57, H 6.68, OC₂H₅ 18.67.

Gef. ,, 79.55, ,, 6.78, ,, 17.73

Durch Misch-Schmelzpunkt wurde das Produkt mit Diphenyl-essigsäure-äthylester identifiziert.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig auf das Keten-acetal unter den obigen Bedingungen ergab ein Produkt, das bei 136°/0,5 mm destillierte und dann kristallinisch erstarrte. Der Vorlauf bestand aus Phenol. Der Körper wurde aus heißem Ligroin umkristallisiert und schmolz bei 65°; er war brom-frei. Nach der Analyse handelte es sich um Diphenyl-essigsäure-phenylester.

4.753 mg Subst.: 14.435 mg CO₂, 2.400 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₂ (288.13). Ber. C 83.30, H 5.60.

Gef. „ 82.83, „ 5.65.

Die Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff ergab ebenfalls Diphenyl-essigsäure-phenylester, der zunächst aus Ligroin, dann aus Alkohol umkristallisiert und durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Die Mutterlauge enthielt Tribrom-phenol.

Durch Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid wurde das Keten-acetal im Verlauf von 4 Stdn. nicht angegriffen.

[α , α -Diphenyl-vinyl]-phenyl-äther.

a) Darstellung mit Phenyl-magnesiumbromid und Magnesium: 0.5 g Magnesium wurden mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Brom-benzol umgesetzt und zu dem noch reagierenden Gemisch 4.0 g (0.01 Mol) Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal hinzugefügt. Nach dem Verdrängen des Äthers durch Benzol wurde 14 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann unter vermindertem Druck eingedampft und mit Petroläther aufgenommen. Hierauf wurde von anorganischen Anteilen abfiltriert und der Petroläther abgedampft. Das zurückbleibende Öl destillierte bei 165°/0.5 mm (4.2 g) und erstarrte nach längerer Zeit unter wenig Petroläther zu einem Krystallbrei. Aus Methylalkohol umgelöst, schmilzt der Körper bei 60°; er reagiert stark ungesättigt gegenüber Permanganat und addiert energisch Brom. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure oder alkohol. Kalilauge wird er nicht angegriffen. Nach der Analyse handelt es sich um [α , α -Diphenyl-vinyl]-phenyl-äther.

4.720 mg Subst.: 15.240 mg CO₂, 2.510 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O (272.13). Ber. C 88.19, H 5.93.

Gef. „ 88.05, „ 5.95.

b) Darstellung mit Zink und Pyridin: 0.4 g (0.001 Mol) Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diphenylacetal wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit 0.2 g Zinkstaub versetzt. Hierauf wurden 1 ccm Eisessig und 2 Tropfen Wasser hinzugefügt und 18 Stdn. bei 15–20° stengelassen. Nach Zusatz von Äther wurde die Lösung abfiltriert, hierauf mit verd. Salzsäure, dann mit verd. Natronlauge und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende viskose Öl kristallisierte nach Anreiben mit wenig Alkohol. Aus Alkohol umgelöst, schmolz der Körper bei 60°. Er wurde durch Misch-Schmelzpunkt als [α , α -Diphenyl-vinyl]-phenyl-äther identifiziert.