

Über räumliche Behinderung chemischer Reaktionen.

III. Mitteilung:

Chlormethylendibenzoat

von

F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1914.)

Die Substitutionsprodukte des Methans, welche aus diesem durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Halogenatome oder durch zwei sauerstoffhaltige Reste oder durch beide zugleich entstanden gedacht werden können, geben bei der Kondensation mit Benzolderivaten leicht Diphenylmethanverbindungen. In gleichem Sinne dreifach substituierte Methane geben Triphenylmethanabkömmlinge. So entsteht z. B. aus Methylenechlorid, Methylendiacetat, Methylenechloracetat, Chlormethyläthyläther, Formaldehyd usw. mit Benzol das Diphenylmethan selbst, aus Chloroform und den entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen das Triphenylmethan.

Es sollte nun in vorliegender Arbeit untersucht werden, ob durch Anwendung von Benzoaten statt der Acetate sauerstoffhaltiger Methanderivate diese Reaktion irgendwie beeinflusst wird. Der Versuch wurde mit Hilfe des Chlormethylendibenzoates, welches nach obigen Angaben ein Triphenylmethanderivat liefern müßte, durchgeführt, und zwar zunächst an dem Mesitylen, welches selbst in hohem Maße reaktionsbehindernd zu wirken vermag, jedoch mit dem Methylenechloracetat, wie in der zweiten Mitteilung gezeigt wurde, Dimesitylmethan lieferte. Hier nun

wurde der Mesitylaldehyd erhalten, indem die Benzoylreste die weitere Kondensation verhinderten. Auch Anisol ergab den zugehörigen Aldehyd, den Anisaldehyd. Um das bei dieser Kondensation notwendigerweise auftretende Zwischenprodukt, das Anisaldehyddibenzoat, in der Reaktionsmasse leichter auffinden zu können, wurde dasselbe aus Anisaldehyd und Benzoessäureanhydrid dargestellt und auf seine Eigenschaften untersucht. Aber auch dann gelang die Isolierung desselben aus dem Reaktionsgemische nicht. Mit Benzol kondensiert sich das Chlormethylendibenzoat zu Benzoyldiphenylcarbinol, welches zum Diphenylcarbinol verseift wurde.

Es führt also selbst beim Benzol die Kondensation mit Chlormethylendibenzoat nicht zum Triphenylmethan, sondern nur zu einem Diphenylmethanderivat. Die Anwesenheit geeigneter Substituenten im Benzolmolekül vermag jedoch auch dies zu behindern, so daß dann Aldehyde, respektive deren Dibenzoylderivate entstehen.

Experimenteller Teil.

Von Leo Bellak.

Darstellung des Chlormethylendibenzoates.

Methylendibenzoat ist nach dem Verfahren von Wegscheider und Späth aus Trioxymethylen und Benzoessäureanhydrid bei Anwesenheit weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure leicht zu gewinnen und konnte in ein Monochlorprodukt übergeführt werden in der folgenden Weise.

60 g Methylendibenzoat wurden in Benzol gelöst und mit Chlor, welches durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und einen Turm mit Chlorcalcium behufs Trocknung geleitet worden war, behandelt, bis eine Gewichtszunahme von 9 g erreicht war. Nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrte das Chlorprodukt beim Abkühlen krystallinisch und wurde zur Reinigung aus Aceton oder Petroläther umkrystallisiert. In der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen zeigt es die größte Ähnlichkeit mit dem unchlorierten Methylendibenzoat. Auch im Schmelzpunkt besteht

nur eine Differenz von zwei Graden, indem es bei 96° schmilzt, während Methylendibenzoat den Schmelzpunkt 98° zeigt. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen ergab jedoch eine Depression von einigen Graden. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

- I. $0\cdot1966\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot1058\text{ g}$ Chlorsilber.
 II. $0\cdot1973\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot1102\text{ g}$ Chlorsilber.
 III. $0\cdot3058\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot6969\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1131\text{ g}$ Wasser.

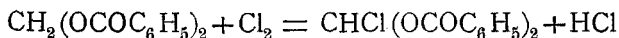
In 100 Teilen:

| | Berechnet für | Gefunden | | |
|---------|---|----------|-------|-------|
| | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ | I | II | III |
| Cl..... | 13·30 | 13·31 | 13·81 | — |
| C..... | 61·90 | — | — | 62·13 |
| H..... | 3·78 | — | — | 4·10 |

Um nachzuweisen, daß das Chloratom tatsächlich in die Methylengruppe eingetreten ist, wurde eine Verseifung des Chlorproduktes mit alkoholischem Kali vorgenommen. War das Wasserstoffatom des Methylens durch Chlor ausgetauscht worden, so mußte das Chlorprodukt in Benzoesäure und Ameisensäure gespalten werden, war dagegen Substitution im Kern eingetreten, so mußte dasselbe beim Zerfall Chlorbenzoesäure und Formaldehyd liefern.

Zum qualitativen Nachweis der Zerfallsprodukte wurden 5 g Chlormethylendibenzoat mit einer Lösung von 4 g Kali in Alkohol durch 4 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß im Kochen erhalten. Es wurde sodann das überschüssige Kali durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat ausgefällt und abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 121° und war somit Benzoesäure. Das Filtrat von dieser reduzierte Quecksilberchlorid, indem es eine weiße Ausscheidung bewirkte, die mit Ammoniak schwarz wurde, also Kalomel war.

Die Chlorierung war also nach der Gleichung



vor sich gegangen.

Aber auch quantitativ ließ sich die Bildung der Ameisensäure nach der Methode von Vortmann und Skala gut verfolgen.

5·1734 g Chlormethylendibenzoat wurden mit 5 g Kali in 60 *cm*³ Alkohol 4 Stunden gekocht, dann, wie früher beschrieben, die Hauptmenge der Benzoesäure entfernt, das Filtrat ausgeäthert, der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodalösung die freie Säure entzogen und die gewonnene Natriumformiatlösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen reiner Essigsäure neutralisiert und mit Quecksilberchlorid versetzt. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wurde auf tariertem Filter bei 100° getrocknet, zur Wägung gebracht und betrug dessen Gewicht 0·8223 g, während 0·8177 g theoretisch erforderlich wären.

Kondensation mit Mesitylen.

10 g Chlormethylendibenzoat und 5 g Mesitylen wurden in wenig Benzol gelöst und mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es trat bald unter Rotfärbung der Lösung eine heftige Reaktion ein, welche durch Erwärmen am Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt, wobei sich eine weiße Masse abschied, die durch Salzsäure und Benzol in Lösung gebracht wurde. Das Aluminiumchlorid ging in die wässrige Lösung, die organische Substanz ins Benzol. Die Benzollösung wurde von etwas abgespaltener Benzoesäure durch Schütteln mit Sodalösung befreit und nach dem Trocknen abdestilliert. Es blieb ein Sirup zurück, der nicht krystallisierte, sich aber mit Wasserdämpfen flüchtig erwies und daher auf diesem Wege gereinigt wurde. Bei der Vakuumdestillation ging er unter einem Drucke von 50 *mm* bei 192° über. Da das Mesitylen unter gewöhnlichem Drucke bei 163° siedet und ein Diphenylmethanderivat im Vakuum bei einer wesentlich höheren

Temperatur übergehen würde, wurde die Möglichkeit der Anwesenheit des Mesitylaldehydes in Betracht gezogen. Das Öl gab in der Tat eine Bisulfitverbindung, mit Hilfe deren es gereinigt wurde. Es bewirkte kräftige Reduktion einer alkalischen Silberlösung und gab bei der Verbrennung Werte, die auf die Formel des Mesitylaldehydes stimmen.

0.1543 g Substanz lieferten 0.4598 g Kohlensäure und 0.1125 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{10}H_{12}O$ | Gefunden |
|---------|----------------------------------|----------|
| C | 81.08 | 81.72 |
| H | 8.10 | 8.11 |

Es war also tatsächlich auf diesem Wege Mesitylaldehyd entstanden.

Kondensation mit Anisol.

16 g Chlormethylendibenzoat wurden mit 6 g Anisol in Benzol gelöst und 16 g Aluminiumchlorid fein gepulvert eingetragen. Es entwickelte sich gleich beim Eintragen des Kondensationsmittels eine starke Reaktion und Salzsäure entwich in Strömen. Während des kurzen Erwärmens am Wasserbade löste sich das Aluminiumchlorid auf und färbte die Lösung rot. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch im Scheidetrichter mit Eis zersetzt, unter Zusatz von Salzsäure mit Benzol aufgenommen und die Benzollösung durch Sodaauflösung von Benzoesäure befreit. Beim Abdestillieren des Benzols blieb als Rückstand ein dicker roter Sirup. Da alle Versuche, denselben zum Krystallisieren zu bringen, erfolglos waren, wurde er der Wasserdampfdestillation unterworfen. Bei derselben ging anfangs ein Öl über, später auch ein fester Stoff in nadelförmigen Krystallen. Das Öl war in Benzol und in Äther leicht löslich und ergab, im Vakuum destilliert, bei 42 mm 172°, bei 16 mm 135° als Siedepunkt. Im Destillationskolben blieb etwas Harz zurück. Die Ausbeute betrug 6 g.

Zum Nachweis dafür, daß ein Aldehyd vorliegt, wurde die Natriumbisulfitverbindung hergestellt und die Reduktionsfähigkeit gegenüber Silberlösung geprüft. Die Darstellung der

Bisulfitverbindung wurde nach den Angaben Bertagnini's durchgeführt. Nach 24 Stunden war die Masse zu einem Brei farbloser Krystalle erstarrt, aus welchen das Öl wieder abgetrennt wurde. Einige Tropfen des Aldehydes genügten, um aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber abzuscheiden, welches sich als prächtiger Silberspiegel an den Wänden des Reagenzrohres ansetzte. Zur weiteren Identifizierung wurde noch eine Vakuumdestillation käuflichen Anisaldehydes gemacht, welche bei 16 *mm* Druck einen Siedepunkt von 135 bis 136° ergab.

Anisaldehyddibenzoat.

Da bei der Kondensation von Chlormethylendibenzoat mit Anisol primär Anisaldehyddibenzoat entstehen mußte, aber nicht isoliert werden konnte, wurde dasselbe synthetisch dargestellt, um es bei einem weiteren Kondensationsversuche eventuell leichter auffinden zu können. Ich hielt mich bei der Darstellung dieses Körpers an die Methode von Wegscheider und Späth zur Gewinnung analoger Dibenzoate anderer Aldehyde, doch mußte ich von der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel Abstand nehmen, da zu starke Verkohlung eintrat.

3 g Benzoesäureanhydrid wurden mit 1.6 g Anisaldehyd in einem kleinen Kölbchen mit Rückflußkühler 1 Stunde gekocht, worauf aus der braunen Lösung langsam das Additionsprodukt auskrystallisierte. Der weiße Körper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, doch war er auch in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Äther und Petroläther schwerer löslich. Er schmilzt bei 119°. Die Analyse ergab:

0.1701 g Substanz lieferten 0.4544 g Kohlensäure und 0.0777 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{21}H_{16}O_5$ | Gefunden |
|---------|------------------------------------|----------|
| C | 72.90 | 72.83 |
| H | 4.91 | 5.05 |

Trotzdem ich nun die Eigenschaften des Anisyldibenzoates kennen gelernt hatte, war es mir nicht gelungen, diese in der Reaktion zwischen Chlormethylendibenzoat und Anisol notwendigerweise als Zwischenprodukt auftretende Substanz zu isolieren.

Kondensation mit Benzol.

5 g Chlormethylendibenzoat wurden mit 8 g Benzol und 5 g Aluminiumchlorid in einem kleinen Kölbchen am Wasserbade erhitzt. Die Reaktion hat bereits in der Kälte eingesetzt und wurde durch die Erwärmung in 3 Stunden beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis zersetzt, durch Schütteln mit Essigester und verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und durch Ausschütteln mit Soda die Benzoesäure entfernt. Aus der Essigätherlösung krystallisierte beim Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand aus, der sich nach dem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt 86 bis 87° als das benzoyleerte Diphenylcarbinol erwies. Zu seiner weiteren Sicherstellung wurde das Produkt verseift.

1.5 g Diphenylcarbinolbenzoat wurden mit zirka 20 cm^3 10prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natriumcarbonat übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Natriumcarbonatlösung konnte durch Salzsäure Benzoesäure in Freiheit gesetzt und dann durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert werden. Die Ätherlösung wurde eingedampft, der weiße Rückstand mit Wasser aufgenommen und auf seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen untersucht. Es gingen kleine Nadeln über, die einen Schmelzpunkt von 69° hatten, der mit dem des Benzhydrols übereinstimmt.

Während also beim Benzol die Kondensation mit Chlormethylendibenzoat zum Diphenylcarbinol führt, genügt schon die Anwesenheit weniger Substituenten im Benzol, um die Anlagerung eines zweiten Moleküles zu verhindern, so daß nicht Diphenylmethanderivate, sondern Aldehyde entstehen.
