

Über den Diphenyloxyazetaldehyd

Von

Ernst Zerner und Helene Goldhammer

Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor mehreren Jahren hat der eine¹ von uns die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester studiert und hierbei festgestellt, daß die Anlagerung der Organomagnesiumverbindung zunächst an dem einen Stickstoff der Diazogruppe erfolgt. Daraus wurde auch auf die Richtigkeit der zuerst von Angeli² und Thiele³ aufgestellten offenen Formel der aliphatischen Diazoverbindungen geschlossen, die ungefähr gleichzeitig und durch die analoge Reaktion an anderen Beispielen von Forster und Cardwell⁴ bestätigt wurde. Später ist übrigens von Staudinger⁵ die offene Formel auch noch durch verschiedene andere Reaktionen bewiesen worden.

Die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Diazoessigester führt z. B. zum Methylhydrazon des Glyoxylsäureesters, wobei überraschenderweise die Estergruppe unangegriffen bleibt. Im Falle des Phenylmagnesiumbromids wird auch die Carboxyäthylgruppe angegriffen und man erhält das Phenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds. (I).

Um die Struktur dieses Körpers vollständig sicherzustellen, haben wir ihn auf andere Art synthetisch hergestellt. Wir gingen von der Benzilsäure aus, deren alkoholisches Hydroxyl durch Methylierung oder Azetylierung geschützt wurde. Die Methyl- bzw. Azetylbenzilsäure wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und dieses nach Rosenmund und Zetsche⁶ katalytisch hydriert. Bei der Hydrierung wird bereits durch die hydrolysierende Wirkung der Salzsäure ein großer Teil des Methoxyls bzw. Azetyls abgespalten, so daß ein Gemisch von Diphenyloxyazetaldehyd und dessen Methyl- bzw. Azetylderivat entsteht. Dieses Gemisch wird dann zur Gänze hydrolysiert und der Aldehyd in das Phenylhydrazon übergeführt.

¹ Zerner, Monatsh. Chem. 34, S. 1609 und 1631, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1609 und 1631.

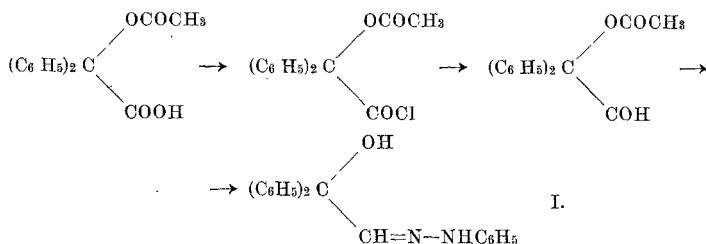
² Ber. D. chem. G. 44, S. 2522 und 3336.

³ R. A. L. 20, S. 626.

⁴ Journ. Chem. Soc. London 103, S. 86.

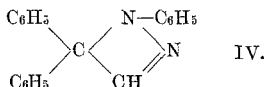
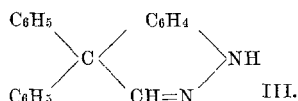
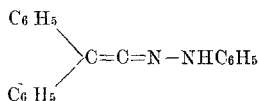
⁵ Ann. chim. 5, S. 87.

⁶ Ber. D. ch. G. 54, S. 425.



Das so erhaltene Phenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds, dessen Konstitution auf Grund der oben erwähnten Synthese einwandfrei festgestellt ist, erwies sich als vollständig identisch mit dem aus Diazoessigester und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Körper.

Bei der Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure auf diesen Körper wird eine um 1 Mol Wasser ärmere Substanz erhalten, für deren Struktur drei Möglichkeiten offen sind (II), (III), (IV).



IV. ist von vornherein unwahrscheinlich, da sich hierbei ein viergliedriger Ring bilden müßte. Da aber auch das Methylphenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds mit verdünnter Schwefelsäure einen roten, allerdings nicht kristallisierbaren Körper liefert, erscheint IV ausgeschlossen.

Um zwischen II und III zu entscheiden, wurde der rote Körper zunächst oxydiert, wobei jedoch als einziges faßbares Produkt Benzophenon erhalten wurde, das aus beiden Substanzen entstehen kann.

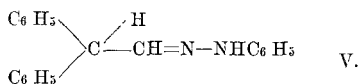
Hingegen zeigt die Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig, daß nur Struktur II in Frage kommt. Bei dieser Reaktion tritt nämlich eine Aufspaltung ein und es wird eine farblose stickstofffreie kristallisierende Substanz erhalten, während als zweites Spaltprodukt Phenylhydrazin entsteht, welches in Lösung bleibt. Die Analyse des kristallisierenden Körpers ergibt die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$, die Molekulargewichtsbestimmung die doppelte Molekulargröße. Es handelt sich um ein Dimeres des Diphenylketens. Staudinger⁷ hat eine Reihe von solchen Polymeren erhalten, die er größtenteils nicht weiter untersucht hat. Drei Produkte bezeichnet er auf Grund einer ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung als dimer, doch ist unser Produkt mit keinem derselben identisch.

⁷ Ber. D. ch. G. 44, S. 530; Liebigs Ann. 384, S. 109.

Bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali erhalten wir aus $C_{28}H_{20}O_2$ in reichlicher Menge Diphenylessigsäure, wie von einem Polymeren des Diphenylketens zu erwarten ist.

Der rote Körper stellt also das Phenylhydrazon des Diphenylketens dar, das bekanntlich nicht direkt aus den Komponenten erhalten werden kann, da Phenylhydrazin sich nicht mit Ketenen kondensiert, sondern an sie addiert.

Daß der rote Körper sicherlich Struktur II besitzt, wird auch durch die katalytische Hydrierung desselben erwiesen, bei der man in guter Ausbeute als einziges kristallisierendes Produkt das Phenylhydrazon des Diphenyloxyazetaldehyds erhält (V).



Da Diphenylketen mit Zinkstaub und Eisessig, wie schon bekannt, ein gemischtes Anhydrid liefert, sich aber nicht polymerisiert, so ist die Reaktion nur so zu erklären, daß der rote Körper zunächst polymerisiert und erst dann aufgespalten wird. Bemerkenswert ist schließlich, daß der Zinkstaub für die Führung der Reaktion im oberwähnten Sinn nötig ist. Kocht man den roten Körper mit Eisessig allein, so wird gleichfalls ein stickstofffreies Produkt und Phenylhydrazin erhalten, jedoch ist ersteres nur in sehr schlechter Ausbeute und zweifelhaft kristallinisch zu erhalten und ist bestimmt von dem durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig gewonnenen Dimeren des Diphenylketens verschieden. Es ist ja aus den Arbeiten Staudingers⁸ bekannt, daß die Ketene je nach Zugabe eines Kondensationsmittels in verschiedener Art polymerisiert werden.

Experimenteller Teil.

Chlorierung der Methyl- und Azetylbenzilsäure.

10 g der nach der Vorschrift von Klinger⁹ dargestellten Methylbenzilsäure wurden in absolutem Äther gelöst, tropfenweise mit einem Überschuß von Thionylchlorid versetzt und nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaktion eine halbe Stunde lang am Wasserbad erwärmt. Nach Vertreibung des Äthers und überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurde der gelbliche kristallinische Rückstand in trockenem Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Weiße Nadeln vom F. P. 89—90°.

0·3204 g Substanz gaben 0·1737 g AgCl.

Ber.: Cl 13·61 %.

Gef.: Cl 13·42 %.

0·1603 g Substanz gaben 0·1412 g AgJ.

Ber.: CH_3O 11·9 %.

Gef.: CH_3O 11·64 %.

⁸ Staudinger: Die Ketene.

⁹ Liebigs Ann. 390, S. 374.

Die nach der Vorschrift von Herzig und Schleifer¹⁰ dargestellte Azetylbenzilsäure wurde in genau der gleichen Weise chloriert. Weiße Nadeln vom F. P. 91°.

0·2402 g Substanz gaben 0·1207 g AgCl.

Ber.: Cl 12·29%.

Gef.: Cl 12·43%.

Die Chloride sind an der Luft ziemlich beständig, zersetzen sich aber leicht in feuchten Lösungsmitteln, insbesondere bei schwachem Erwärmen.

Diphenyloxyazetaldehyd.

Zur Darstellung des Diphenyloxyazetaldehyds wurde immer das Azetylbenzilsäurechlorid verwendet wegen der leichteren Abspaltbarkeit der Azetylgruppe. Wir arbeiteten nach der bekannten Vorschrift von Rosenmund und Zetsche¹¹ mit der einzigen Änderung, daß wir als Katalysator anstatt auf Baryumsulfat auf Tierkohle niedergeschlagenes Palladium benutzten. Nach vollendeter Hydrierung (6—8 Stunden) wurde das filtrierte Reaktionsprodukt mit Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbliches, chlorfreies Produkt von angenehmem, süßlichem Geruch, welches sich der Analyse nach als ein Gemisch des Diphenyloxyazetaldehyds mit seinem Azetylderivat erwies. Zur vollständigen Abspaltung der Azetylgruppe wurde das Produkt längere Zeit mit 1%iger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung fällt der Aldehyd in feinen weißen Nadeln aus. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther. Am besten läßt er sich aus heißem Wasser umkristallisieren und zeigt nach mehrmaliger Kristallisation den konstanten F. P. 154—155°.

Der Aldehyd gibt sämtliche Farbenreaktionen, die Zerner¹² beim Phenylhydrazon beobachtet hatte, insbesondere die Rotfärbung mit konzentrierter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure.

0·1283 g Substanz gaben 0·3735 g CO₂ und 0·0671 g H₂O.

Ber.: C₁₄H₁₂O₂: C 79·24, H 5·66%.

Gef.: C 79·42, H 5·85%.

Phenylhydrazon.

Die Darstellung des Phenylhydrazons stößt auf gewisse Schwierigkeiten. Wir arbeiteten schließlich folgendermaßen: Der Aldehyd wird in alkoholischer Lösung 20 Stunden lang mit überschüssigem Phenylhydrazin gekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine rote Schmiere, aus welcher durch Verreiben mit eisgekühltem Alkohol geringe Mengen einer kristalli-

¹⁰ Liebigs Ann. 422, S. 326.

¹¹ Ber. D. ch. G. 54, S. 425, und 51, S. 378.

¹² l. c.

sierten Substanz abgetrennt werden konnten. Die Kristalle schmolzen bei 132° , und der Mischschmelzpunkt mit dem aus Phenylmagnesiumbromid und Diazoessigester gewonnenen Körper ergab keine Depression.

0·1523 g Substanz gaben 0·4417 g CO_2 und 0·0837 g H_2O .

Ber.: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2$: C 79·47, H 5·96%.

Gef.: C 79·12, H 6·15%.

Es sei bemerkt, daß die Hydrazonebildung mit verschiedenen substituierten Hydrazinen, wie Paranitrophenylhydrazin und Methylphenylhydrazin, nicht zu kristallisierten Produkten führte.

Leichter als die Hydrazone lassen sich andere Derivate des Diphenyloxyazetaldehyds kristallinisch gewinnen. Mit Natriumbisulfit gibt der Aldehyd sofort eine gut kristallisierende Verbindung (sehr leicht löslich in Wasser). Das Oxim wird durch längeres Erwärmen in wässriger Lösung mit etwas überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumazetat in guter Ausbeute erhalten und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den F. P. 127° .

0·1379 g Substanz gaben 0·3758 g CO_2 und 0·0738 g H_2O .

Ber.: C 74·01, H 5·72%.

Gef.: C 74·35, H 5·98%.

Das in analoger Weise aus Aldehyd, Semikarbazidchlorhydrat und essigsauerm Natrium dargestellte Semikarbazon wurde gleichfalls durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und schmolz nachher bei 144° .

0·1174 g Substanz gaben 0·2875 g CO_2 , 0·0599 g H_2O .

Ber.: C 66·92, H 5·59%.

Gef.: C 66·81, H 5·71%.

Durch Aufkochen des Phenylhydrazons mit verdünnter Schwefelsäure gelangt man zu dem um ein Wasser ärmeren roten Körper. Auch das Methylphenylhydrazon, ein öliges Produkt, ergibt, so behandelt, ein rotes Öl, welches nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Oxydation des roten Körpers.

2 g des Körpers, in Azeton aus der Bisulfitverbindung gelöst, wurden in der Wärme nach und nach mit 18·5 g Kaliumpermanganat versetzt. Es schied sich reichlich Braunstein ab, von dem abfiltriert wurde. Er wurde zuerst mit Azeton, dann mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand der Azetonlösung wurde bald fest und schmolz unscharf bei 41° . Gewicht dieses Rückstandes ca. 1 g. Er wurde aus Ligroin umkristallisiert. Lange Nadeln vom F. P. $46\text{--}47^{\circ}$. Der Mischschmelzpunkt mit Benzophenon anderer Provenienz (F. P. $47\text{--}48^{\circ}$) zeigte keine Depression. Der wässrige Auszug des Braunsteins wurde nach dem Einengen mit Schwefelsäure versetzt und hierauf ausgeäthert. Der Ätherrück-

stand noch stark nach Essigsäure. Nachdem diese im Vakuum durch Kalk absorbiert war, blieben nur wenige Nadelchen zurück, die gleichfalls aus Benzophenon bestanden.

Es wurden auch Oxydationen mit Kaliumpermanganat in wässriger Suspension und in Pyridinlösung versucht, die aber kein anderes Resultat ergaben.

Reduktion des roten Körpers.

2 g des roten Körpers wurden in Eisessig gelöst und mit 6 g Zinkstaub und einigen Tropfen Salzsäure wenige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde während des Kochens farblos, beim Erkalten trat orangerote Färbung auf. Die Lösung zeigte deutlich blaue Fluoreszenz. Es wurde vom überschüssigen Zinkstaub abgegossen und dieser noch zweimal mit Eisessig ausgekocht. Die vereinigten Eisessiglösungen wurden in die fünffache Menge Wasser gegossen. Es entstand eine weiße ölige Trübung, die sich zu einem festen Klumpen zusammenballte. Die Lösung wurde ausgeäthert, mit Kalilauge und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther im Vakuum verdampft und das resultierende Öl in Alkohol gelöst und mit einer Spur Wasser versetzt. Es schieden sich nach längerer Zeit weiße Kriställchen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten F. P. 113—114° zeigten. Die Ausbeute war sehr schlecht, aus 2 g rotem Körper bekam man kaum 0.1 g Kristalle. Der Körper kristallisierte sehr schwer und schied sich meistens aus der alkoholischen Lösung in Öltröpfchen ab, die erst nach mehrtägigem Stehen kristallinisch erstarrten. Bei späteren Versuchen wurde das Öl zuerst immer angeimpft und zu einem kristallinischen Brei erstarren gelassen, ehe es aus Alkohol und Wasser umkristallisiert wurde.

6.73 mg Substanz gaben 21.33 mg CO₂ und 3.16 mg H₂O.

Ber.: C₁₄H₁₀O: C 86.60, H 5.15 %.

Gef.: C 86.46, H 5.25 %.

0.1054 g Substanz gaben 0.3335 g CO₂ und 0.0473 g H₂O.

Ber.: C 86.60, H 5.15 %.

Gef.: C 86.32, H 5.02 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

0.0626 g Substanz, in 20 cm³ Benzol gelöst, gaben eine Depression von 0.05°.

Ber.: C₂₈H₂₀O₂ 388.

Gef.: 362.

Die wässrige saure Lösung, die Fehling'sche Lösung reduzierte, wurde zur Trockne eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, von den unlöslichen Zinksalzen abfiltriert, noch einmal mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum verdunsten gelassen und das Öl in Alkohol aufgenommen und mit wässriger, schwach essigsaurer Glukoselösung versetzt. Nach einstündigem Erwärmen am Wasserbad

und 12stündigem Stehen schieden sich bräunliche Kristalle ab, die bei 134° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit *α*-*D*-Glukosephenylhydrazon zeigte keine Depression, so daß dadurch Phenylhydrazin als zweites Spaltprodukt bei der Reduktion festgestellt wurde.

Verseifung des Polymeren.

½ g des Körpers vom F. P. 113—114° wurde mit alkoholischer Kalilauge 10 Stunden lang gekocht. Die verseifte Lösung wurde zuerst alkalisch ausgeäthert, angesäuert und sauer ausgeäthert. Es resultierten gelbliche Kristalle vom F. P. 146°, die sich als Diphenylessigsäure erwiesen:

Hydrierung des roten Körpers.

0.5 g roter Körper wurde in viel Benzol gelöst und in der Schüttelente bei Zimmertemperatur 12 Stunden lang hydriert. Als Katalysator wurde auf Tierkohle niedergeschlagenes Palladium benutzt. Der nach dem Verdunsten des Benzols resultierende Kristallbrei zeigte nach dem Reinigen den F. P. 136—137° und erwies sich als identisch mit dem Phenylhydrazon des Diphenylazetaldehyds. Die bei dieser Reaktion entstehenden Schmierien dürften ein Gemisch mit einem Produkt darstellen, welches seine Entstehung einer weitergehenden Hydrierung verdankt.

Einwirkung von kochendem Eisessig allein.

0.5 g roter Körper wurde in Eisessig gelöst und einige Minuten lang gekocht. Die rote Lösung entfärbte sich nicht, es erfolgte nur ein Farbumschlag von Rot in Rotbraun. Auch die Zugabe von Zinkazetat bewirkte keine Veränderung. Die erkaltete Eisessiglösung wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei ein bräunlicher Niederschlag ausfiel, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol- und Petroläther den F. P. 136° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher gewonnenen Polymeren vom F. P. 113—114° zeigte eine starke Depression; die beiden Körper waren also nicht identisch. Als zweites Spaltprodukt wurde wiederum in der gleichen Weise Phenylhydrazin nachgewiesen.

Einwirkung von Eisessig und Salzsäure.

1 g roter Körper wurde in Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure einige Minuten lang gekocht. Die Lösung entfärbte sich wiederum nicht und beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser fiel ein weißer Niederschlag aus, der mit dem früher besprochenen stickstofffreien Körper identisch war. Der Körper zeigte ebenfalls den F. P. 137° und der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Die Ausbeuten waren so schlecht und die Reinigung äußerst schwer, so daß die erhaltenen Analysenwerte

sich nicht gut verwenden ließen. Da die beiden Polymeren mit keinem der von Staudinger gefundenen Körper übereinstimmten, dachten wir ursprünglich, daß vielleicht ein Gemisch verschiedener Polymeren vorliege, wie auch Staudinger¹³ angibt, daß er bei einer Reaktion ein Gemisch von 2 Polymeren bekomme. Er trennt sie auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten, was sich aber in unserem Fall nicht anwenden ließ, da die Körper in fast allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, sehr leicht löslich sind. Aber auch die Versuche, sie mit Hilfe von Petroläther in zwei Komponenten zu zerlegen, führten zu keinem Resultat. Zu erwähnen wäre noch, daß sich der Körper vom F.P. 137° in den von 114° umwandeln läßt, da die rotbraune Eisessiglösung desselben bei Zusatz von Zinkstaub sofort entfärbt wird und beim weiteren Verarbeiten den bei 114° schmelzenden Körper liefert.

¹³ Ber. D. ch. G. 44, S. 530.