

bis 72° eine aus Nitril und Chinolin bestehende Fraktion, während reines Chinolin den Sdp. 106°/12 mm hat. Die bis 72° siedenden Anteile wurden mit Petroläther verdünnt und in diese Lösung unter Kühlung getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Von dem ausgefallenen Chinolin-Hydrochlorid wurde abfiltriert, die trübe Lösung mit entwässertem Natriumsulfat bis zur völligen Klärung geschüttelt, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand destilliert. Das reine Nitril, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, hat den Sdp. 55–56°/12 mm; die Ausbeute betrug 7.7 g = 30 % d. Th.

5.580 mg Subst.: 11.43 mg CO<sub>2</sub>, 4.19 mg H<sub>2</sub>O. — 3.227 mg Subst.: 0.302 ccm N (21.5°, 749 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (129.10). Ber. C 55.77, H 8.59, N 10.85.

Gef. „ 55.87, „ 8.40, „ 10.69.

1.0 g Nitril wurden mit einer Lösung von 1.5 g Silbernitrat in wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach 2-tägigem Stehen war das anfänglich in Form von Öltropfen vorhandene Nitril in Lösung gegangen und sein Geruch verschwunden. Beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Silbercyanid bestand; denn nach dem Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium ließ sich das hierbei gebildete Rhodan-ammonium durch die mit Ferrichlorid eintretende Rotfärbung nachweisen. Das Nitril reagiert in ätherischer Lösung mit gepulvertem Natriumamid unter Ammoniak-Entwicklung.

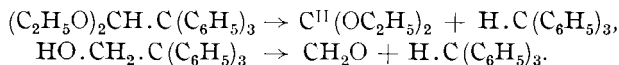
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

## 298. Helmuth Scheibler und Anton Schmidt: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffes, IX. Mitteil.: Über Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal und seine Eignung zur Kohlenoxyd-acetal-Spaltung.

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

(Eingegangen am 30. Juli 1934.)

Bei der Untersuchung von Derivaten der Diäthoxy-essigsäure hatte es sich gezeigt, daß diese dann zur „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ befähigt sind, wenn das an die Diäthoxy-methyl-Gruppe gebundene Kohlenstoff-Atom Reste von großer Valenz-Beanspruchung trägt<sup>1)</sup>. Diese Erkenntnis führte dazu, die Versuche auch auf Triphenyl-acetaldehyd-diäthylacetal auszudehnen. Es war zu erwarten, daß dieses Acetal eine thermische Spaltung in Triphenyl-methan und Kohlenoxyd-diäthylacetal erfahren würde in gleicher Weise, wie Triphenyl-äthanol beim Erwärmen Triphenyl-methan und Formaldehyd liefert<sup>2)</sup>:



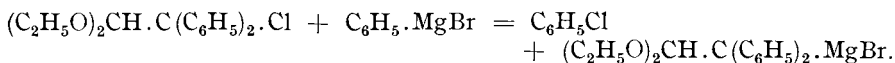
Die präparative Darstellung von Triphenyl-acetaldehyd in ausreichender Menge macht Schwierigkeiten, da stets das durch Umlagerung

<sup>1)</sup> H. Scheibler u. A. Schmidt, B. **66**, 501 [1933]; s. auch die voranstehende Mitteilung.

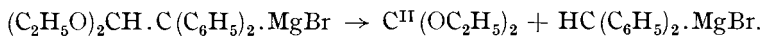
<sup>2)</sup> W. Schlenk u. R. Ochs, B. **49**, 608 [1916].

in Gegenwart saurer Reagenzien gebildete Keton: Phenyl-hydrobenzoin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ , nebenher entsteht<sup>3)</sup>. Es ist auch damit zu rechnen, daß diese Umlagerung bei dem Versuch, Triphenyl-acetaldehyd zu acetalisieren, eintritt.

Daher wurde versucht, Triphenyl-acetaldehyd-diäthylacetal, ausgehend von Diäthoxy-essigsäure-äthylester darzustellen. Das durch Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid entstehende Carbinol: Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diäthylacetal ist bereits von A. Avy<sup>4)</sup> erhalten worden. In Gegenwart von Pyridin liefert es mit Thionylchlorid Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}.\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . In Analogie zu der Umsetzung von Diphenyl-brom-methan mit Phenyl-magnesiumbromid, die mit guter Ausbeute Triphenyl-methan liefert<sup>5)</sup>, sollte in diesem chlorierten Acetal das Chlor-Atom mit Hilfe von Phenyl-magnesiumbromid durch die Phenylgruppe ersetzt werden. Die Reaktion nahm aber einen anderen Verlauf, indem sich nicht Triphenyl-acetaldehyd-acetal, sondern eine neue Organo-magnesium-Verbindung bildete, während Chlor-benzol abgespalten wurde:



Die beiden Phenylgruppen im Verein mit der Gruppe MgBr bedingen nun eine starke Überlastung des mit ihnen verbundenen Kohlenstoff-Atoms. Bei Steigerung der Temperatur erfolgte Spaltung des Moleküls:



Neben dem flüchtigen Kohlenoxyd-diäthylacetal, das nach Verseifung mit Natronlauge durch Reduktion von Quecksilberchlorid-Lösung nachgewiesen wurde, entstand eine Organo-magnesium-Verbindung, die mit Wasser Diphenyl-methan lieferte. Hiermit ist die „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ des Einwirkungsproduktes von Phenyl-magnesiumbromid auf Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal bewiesen. Die Ausbeute an Diphenyl-methan (35.7 % d. Th.) gibt einen Anhalt für die Kohlenoxyd-acetal-Menge, die bei der Spaltung ursprünglich gebildet wird.

Außer Diphenyl-methan entstehen noch verschiedene andere, höher siedende, neutrale Reaktionsprodukte, die noch nicht näher untersucht wurden. Zur Bildung derselben ist reichlich Gelegenheit vorhanden, da Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal unter Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht in Diphenyl-keten-diäthylacetal übergeht, das mit Kohlenoxyd-diäthylacetal unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten reagieren kann, wie ein solches bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte von Natrium-äthylat auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester beobachtet wurde<sup>6)</sup>. Der intermediären Bildung von Diphenyl-keten-diäthylacetal verdankt wahrscheinlich auch die in erheblicher Menge bei der aufeinanderfolgenden sauren und alkalischen Verseifung erhaltene Diphenyl-essigsäure ihre Entstehung.

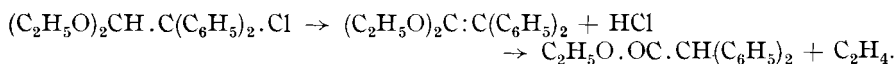
<sup>3)</sup> Gardeur, Bull. Acad. Belg. [3] **34**, 94 [1897]; S. Danilow, C. **1923**, III, 761; S. Danilow u. Venus-Danilowa, B. **59**, 377 [1926].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 12 [1931].

<sup>5)</sup> F. Bodroux, Compt. rend. Acad. Sciences **161**, 131 [1915].

<sup>6)</sup> H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 135 [1932].

Diphenyl-keten-diäthylacetal wurde noch nicht in reinem Zustande erhalten. Es entsteht als erstes Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Pyridin auf Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal bereits bei 50°. Bei der Destillation wurde an seiner Stelle der krystallisierte Diphenyl-essigsäure-äthylester erhalten, der aus dem Keten-acetal unter Abspaltung von Äthylen hervorgehen kann:



### Beschreibung der Versuche.

#### Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diäthylacetal.

Zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, die aus 7.3 g (0.3 At.) Magnesium und 55 g (0.35 Mol) Brom-benzol bereitet worden war, und die sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben befand, wurde eine Lösung von 17.6 g (0.1 Mol) Diäthoxy-essigsäure-äthylester in etwa 40 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 10 g Eis unter Kühlung versetzt, gründlich geschüttelt und 15 Stdn. bei 15–20° aufbewahrt. Zur vollständigen Zersetzung der Organo-magnesium-Verbindungen wurde dann noch 1 Stde. bis zum Sieden des Äthers erhitzt, nach dem Abkühlen gut zerkleinert und verrührt. Um den Magnesiumhydroxyd-Niederschlag von der ätherischen Lösung trennen zu können, wurde mit einer genügenden Menge von entwässertem Natriumsulfat verrührt, so daß die ätherische Lösung dekantiert werden konnte. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde zunächst unter 12 mm Druck der Rest des nicht in Reaktion getretenen Brom-benzols bei einer Badtemperatur bis zu 100° abdestilliert. Dann wurde das bei der Bildung der Organo-magnesium-Verbindung nebenher entstandene Diphenyl als Vorlauf und alsdann Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diäthylacetal im Hochvakuum destilliert, wobei letzteres bei 140°/2 mm (in Übereinstimmung mit der Angabe der Literatur) als viscose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit überging. Die Ausbeute betrug 20.0 g = 70 % d. Th.

#### Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal.

Zu einer Lösung von 2.4 g (0.03 Mol) Pyridin in 25 ccm Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Schliffkolben befand, wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 2.4 g (0.02 Mol) Thionylchlorid in 25 ccm Äther tropfenweise durch den Kühler zugegeben. Dann ließ man gleichfalls unter Kühlung 5.7 g (0.02 Mol) Diphenyl-oxy-acetaldehyd-diäthylacetal, gelöst in 25 ccm Äther, zutropfen und erwärmte 2 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden, bis keine Schwefeldioxyd-Entwicklung mehr stattfand. Nachdem der Äther unter vermindertem Druck bei 15–20° eingedampft worden war, wurde mit Petroläther aufgenommen, vom Pyridin-Hydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Dann gab man zu dem Rückstand 4.2 g (0.03 Mol) Methyljodid unter Kühlung und ließ im verschlossenen Gefäß 15 Stdn. stehen. Hierdurch wurde der noch vorhandene Rest von Pyridin in das Jodmethylat übergeführt, dessen vollständige Ausfällung durch nachherigen Zusatz von Petroläther erreicht wurde. Nach dem Abfiltrieren und Verdampfen des Petroläthers war das

Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal schon annähernd rein (Ber. Cl 11.64. Gef. Cl 11.23), so daß es für die Weiterverarbeitung verwandt werden konnte. Die Ausbeute betrug 4.35 g = 71.4 % d. Th. Die gereinigte Verbindung läßt sich ohne Zersetzung destillieren, sie geht als hellgelbe, viscose Flüssigkeit über, die bei 136°/1 mm siedet.

0.2354 g Sbst.: 0.1120 g AgCl.

$C_{18}H_{21}O_2Cl$  (304.63). Ber. Cl 11.64. Gef. Cl 11.77.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde festgestellt, daß Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal bereits bei 50° mit Pyridin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagiert, so daß sich Pyridin-Hydrochlorid abscheidet. Nach mehrstdg. Erwärmen mit überschüssigem Pyridin auf 50–60° und Abdestillieren des Pyridins unter 12 mm Druck wurde Petroläther zugegeben, vom Pyridin-Hydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel verdampft und der noch verbliebene Rest von Pyridin mit Methyljodid entfernt. Beim Destillieren unter 1 mm Druck ging bei 126–136° eine hellgelb gefärbte, viscose Flüssigkeit über, die bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Verreiben mit Petroläther unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung wurden die Krystalle abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd und Paraffin getrocknet. Sie erwiesen sich als chlor-frei, während die eingedampfte Mutterlauge Chlor enthielt. Die krystallinische Substanz, die bei 59° schmolz, wurde analysiert.

5.005 mg Sbst.: 14.650 mg  $CO_2$ , 2.990 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}O_2$  (240.13). Ber. C 79.96, H 6.72.

Gef. „ 79.83, „ 6.68.

Durch Verseifung beim Kochen mit alkohol. Kalilauge wurde Diphenyl-essigsäure vom Schmp. 144° gebildet. Die krystallisierte Substanz stimmte im Schmelzpunkt und den Löslichkeits-Verhältnissen völlig überein mit dem mehrfach in der Literatur beschriebenen Diphenyl-essigsäure-äthylester.

#### Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal.

Zunächst wurde eine ätherische Lösung von Phenyl-magnesiumbromid aus 0.6 g (0.025 At.) Magnesium und überschüssigem Brom-benzol hergestellt. Nachdem der Äther unter vermindertem Druck bei 15–20° abgesaugt und der Rückstand wiederholt mit Petroläther ausgewaschen worden war, wobei überschüssiges Brom-benzol und nebenbei entstandenes Diphenyl in Lösung gingen, wurde die so gereinigte Organo-magnesium-Verbindung in Äther gelöst und zu einer ätherischen Lösung von 7.6 g (0.025 Mol) Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal tropfenweise zugegeben. Hierbei erfolgte bereits bei 15–20° Reaktion, die sich durch Bildung eines Niederschlages zu erkennen gab. Nach 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 15 g Chinolin zugegeben und der Äther bei Zimmer-Temperatur abgesaugt. Dann wurde im Ölbad allmählich auf 180° erwärmt, wobei ein niedrig siedendes Destillat überging (etwa 2 g). Es wurde mit verd. Natronlauge mehrere Stunden stehen gelassen, dann mit Essigsäure neutralisiert und Quecksilberchlorid-Lösung zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete sich ein beträchtlicher Niederschlag von Kalomel.

Um die abgespaltenen Produkte möglichst vollständig abzutrennen, wurde unter vermindertem Druck erhitzt, bis ein Teil des Chinolins abdestillierte. Als dieses an Salzsäure gebunden war, blieb ein Öl (0.3 g) zurück, das sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in *p*-Nitrochlorbenzol (Schmp. 83°) überführen ließ. Hierdurch wurde das ursprüngliche Produkt als Chlorbenzol identifiziert. Der bei der Vakuum-Destillation verbliebene Rückstand wurde mit Äther überschichtet und zunächst mit kaltem Wasser und dann mit Salzsäure zersetzt. Die in Äther gelösten Produkte wurden mit konz. Salzsäure unter Zusatz von Alkohol gekocht, um die Acetalgruppen zu verseifen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit alkohol. Kalilauge gekocht, wodurch vorhandene Estergruppen verseift wurden. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde mit Wasser behandelt und ausgeäthert, während die wäßrige Lösung nach dem Ansäuern gleichfalls ausgeäthert wurde. Dieser saure Anteil wog 3.3 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurden 3.0 g erhalten vom Schmp. 144°. Der saure Anteil bestand also aus Diphenyl-essigsäure. Der neutrale Anteil (2.8 g) wurde unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei wurden 1.5 g vom Schmp. 128°/12 mm erhalten. Das in der gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrende, viscose Öl wurde analysiert.

4.929 mg Sbst.: 16.540 mg CO<sub>2</sub>, 3.160 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> (168.1). Ber. C 92.80, H 7.20.

Gef. „ 91.52, „ 7.16.

Es handelt sich also um das Diphenyl-methan, mit dem das erhaltene Produkt auch in dem charakteristischen Geruch übereinstimmte. Seine Menge entspricht 35.7 % der theoretisch möglichen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

## 299. S. I. Kanevskaja, M. M. Schemiakin und E. M. Bamdass-Schemiakina: Über die thermische Zersetzung der Silbersalze von Carbonsäuren (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chemischen Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts, Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1934.)

Bei Versuchen, aus dem Silbersalz der Opiansäure durch Decarboxylierung den Veratrumaldehyd herzustellen, haben wir einen ungewöhnlichen Verlauf dieses Prozesses feststellen können, der, unseres Wissens, bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Wir haben nämlich anstatt des erwarteten Veratrumaldehyds (der sich hier in derselben Art, wie beim Erwärmen des Natriumsalzes der Opiansäure mit Natronkalk bilden mußte)<sup>1)</sup> ein krystallinisches Gemisch von Zersetzungsprodukten erhalten, die, wider Erwarten, in Äther nur schwer löslich sind, und es zeigte sich dabei, daß der in Äther unlösliche Teil (lange, gelbe Nadeln) einen bedeutend höheren Schmelzpunkt (158–160°) als der Veratrumaldehyd besitzt. Der Rückstand nach der Zerlegung besteht aus der fast theoretischen Menge von reinem

<sup>1)</sup> Beckett u. Wright, Journ. chem. Soc. London **29**, 283 [1876].