

234. Horst Baganz und Peter Klinke: Über 1.2-Diphenoxy-äthen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 27. Juli 1955)

Durch Abspaltung von Phenol aus 1.1.2-Triphenoxy-äthan mittels Phosphorpentachlorids bzw. Phosphoroxychlorids wurde 1.2-Diphenoxy-äthen erhalten. Dieses lieferte durch Anlagerung von Halogen 1.2-Dichlor- bzw. 1.2-Dibrom-1.2-diphenoxy-äthan und durch Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff aus der Dichlorverbindung 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen. Durch Bestimmung der Hydrolysen-geschwindigkeiten von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan, 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan und 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan wurde der Einfluß der Phenylkerne auf die Stabilität der α -Dichloräther geprüft. IR-Spektren von 1.2-Diphenoxy-äthen und 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen werden diskutiert.

Aus Bromacetaldehyd-diphenylacetal¹⁾ wurde durch Umsetzung mit Natriumphenolat im Autoklaven bei 200° und 75 at Wasserstoffdruck im Laufe von 10 Stdn. 1.1.2-Triphenoxy-äthan erhalten. Da die Abspaltung von 1 Mol. Phenol aus diesem nicht unter den gleichen Bedingungen, wie die Abspaltung von 1 Mol. Alkohol aus den Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetalen²⁻⁴⁾, möglich war, wurde sie in Anlehnung an A. Bachmann und A. Geuther⁵⁾ mittels Phosphorpentachlorids durchgeführt. An Stelle des zu erwartenden Chlor-äthers wurde aber infolge Abspaltung von Chlorwasserstoff 1.2-Diphenoxy-äthen erhalten. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen bei Glyoxaltetraacetalen⁶⁻⁸⁾ konnte aber kein Phosphoroxychlorid, sondern größere Mengen Phosphortrichlorid isoliert werden, außerdem geringe Mengen Chlorbenzol. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem α -Halogenäther bei thermischer Belastung ist sicher der Ausbildung eines durchkonjugierten Systems zuzuschreiben.

Da bei dieser Reaktion kein Phosphoroxychlorid gefunden werden konnte, wurde vermutet, daß auch Phosphoroxychlorid mit 1.1.2-Triphenoxy-äthan reagieren würde. Tatsächlich gelang es dabei, außer 1.2-Diphenoxy-äthen Phenylphosphorsäure-dichlorid zu isolieren. Die Versuchsergebnisse waren aber unter gleichen Bedingungen infolge vollkommener Verharzung nicht immer reproduzierbar.

Das danach erhaltene 1.2-Diphenoxy-äthen schmolz gegenüber dem durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid erhaltenen (Schmp. 77.5°) bei 79.5°. Die Frage, ob es sich hierbei um *cis-trans*-isomere Verbindungen handelt, soll noch untersucht werden.

Das Auftreten von Phosphortrichlorid bei der Umsetzung von 1.1.2-Triphenoxy-äthan mit Phosphorpentachlorid konnte auf Grund der Beobach-

¹⁾ S. M. McElvain u. B. Fajardo-Pinzón, J. Amer. chem. Soc. **67**, 652 [1945].

²⁾ H. Baganz, K.-H. Dossow u. W. Hohmann, Chem. Ber. **86**, 148 [1953].

³⁾ H. Baganz u. C. Vitz, Chem. Ber. **86**, 395 [1953].

⁴⁾ H. Baganz u. E. Brinckmann, Chem. Ber. **86**, 1318 [1953].

⁵⁾ Liebig's Ann. Chem. **218**, 38 [1883].

⁶⁾ H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. **87**, 1622 [1954]; vergl. auch Angew. Chem. **66**, 307 [1954].

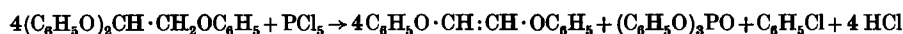
⁷⁾ H. Fiesselmann u. F. Hörndler, Chem. Ber. **87**, 911 [1954].

⁸⁾ H. Baganz, Chem. Ber. **87**, 1725 [1954].

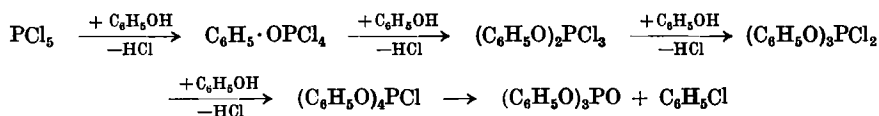
tungen von E. Bergmann und A. Bondi^{9,10}) geklärt werden. Danach wirkt Phosphorpentachlorid in manchen Fällen chlorierend auf Doppelbindungen. Umsetzung von 1.2-Diphenoxy-äthen mit Phosphorpentachlorid lieferte uns in fast quantitativer Ausbeute Phosphortrichlorid und 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan.

Die gleiche Verbindung ließ sich durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Diphenoxy-äthen darstellen. Allerdings war es in diesem Falle nötig, mit einer genau berechneten Menge Chlor zu arbeiten, da sonst eine Überchlorierung eintrat, die entweder zu Chloreinschluß oder Kernchlorierung führte.

Auf Grund dieser Erfahrungen und der Tatsache, daß bei Anwendung von äquimolaren Mengen 1.1.2-Triphenoxy-äthan und Phosphorpentachlorid immer nur chlorhaltiges 1.2-Diphenoxy-äthen isoliert werden konnte, wurden durch Umsetzung wechselnder Mengen die günstigsten Bedingungen zur Darstellung von chlorfreiem 1.2-Diphenoxy-äthen ermittelt. Die besten Resultate wurden durch Umsetzung von 4 Moll. 1.1.2-Triphenoxy-äthan mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid erhalten. Entsprechend der unten angegebenen Reaktionsgleichung gelang es, die einzelnen Reaktionsprodukte zu isolieren.



Das Auftreten von Triphenylphosphat und das Fehlen von Phosphoroxychlorid, selbst bei Anwendung äquimolarer Mengen 1.1.2-Triphenoxy-äthan und Phosphorpentachlorid, lassen vielleicht darauf schließen, daß der intermediär sich ausbildende Komplex $\text{R}\cdot\text{OPCl}_4$ in der Phenolreihe stabiler ist und nicht wie in der aliphatischen Reihe in ROH und POCl_3 zerfällt, sondern mit dem Ausgangsmaterial weiterreagiert unter Austritt von Chlorwasserstoff und Ausbildung von Triphenylphosphat. Wahrscheinlich wird im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur^{11,12}) bei der Umsetzung von Phenol und Phosphorpentachlorid nicht als Zwischenstufe Phosphoroxychlorid entstehen, das von den zitierten Autoren auch nicht nachgewiesen werden konnte. Bei der Wiederholung ihrer Versuche wurde unter Chlorwasserstoff-Abspaltung neben Triphenylphosphat ebenfalls Chlorbenzol erhalten, so daß unserer Ansicht nach folgender Reaktionsablauf stattfindet:



1.2-Dibrom-1.2-diphenoxy-äthan wurde analog der Dichlorverbindung durch Anlagerung von Brom an die Doppelbindung erhalten. Eine Perbromierung trat hier nicht ein, da nach Zugabe von 86 % der berechneten Menge Brom keine Entfärbung mehr zu erreichen war. Das erhaltene Produkt konnte wegen leichter Zersetzlichkeit nicht destilliert, aber durch Kristallisation gereinigt werden.

⁹) Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1158 [1930].

¹⁰) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1455 [1931].

¹¹) W. Autenrieth u. A. Geyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 146 [1908].

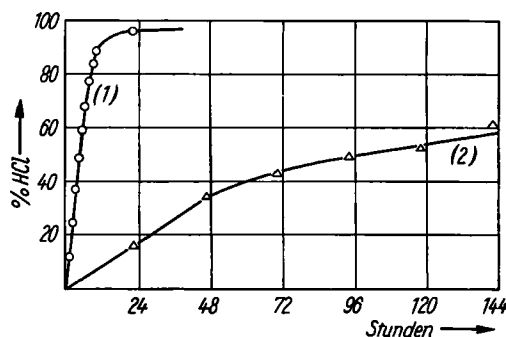
¹²) R. Anschütz u. W. O. Emery, Liebigs Ann. Chem. **253**, 105 [1889].

In Analogie zu früheren Arbeiten^{6,12)} wurde 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen aus dem Dichlorprodukt durch Umsetzung mit gepulvertem Kaliumhydroxyd in Petroläther dargestellt.

Durch katalytische Hydrierung wurde aus 1.2-Diphenoxy-äthen das bereits bekannte 1.2-Diphenoxy-äthan erhalten.

Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeiten

Um den Einfluß des Phenylkerns auf die Beständigkeit der α -Dichloräther festzustellen, wurde die Hydrolysengeschwindigkeit des 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthans im Vergleich zu 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan¹³⁾ und 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan¹⁴⁾ bestimmt. Da gleichzeitig die Reaktionsordnung ermittelt werden sollte, wurde in Anlehnung an H. Böhme¹⁵⁾ die Hydrolyse in Dioxan, das reaktionsverlangsamend wirkt, durchgeführt. Die Konzentration war in allen Fällen $\frac{1}{10}$ normal, bezogen auf die C-Cl-Bindung, also $\frac{1}{20}$ molar an 1.2-Dichlor-Derivat. Auf 1 Mol. Substanz kamen 40 Moll. Wasser. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf 25° konstant gehalten. In Abständen wurden Proben entnommen, die sofort mit n_{10} -Tribenzylamin in Dioxan – unter Verwendung einer 0.1-proz. Dimethylaminoazobenzol-Lösung in Dioxan als Indikator – titriert wurden. Es zeigte sich, daß 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan innerhalb von 10 Stdn. zu etwa 90%, 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan nach 7 Tagen zu etwa 65% zerfallen war (Abbild. 1), während beim 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan keine Hydrolyse beobachtet werden konnte.



Abbild. 1. Hydrolyse von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan(1) und 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan (2)

Auf graphischem Wege wurde eine Reaktionsordnung ersten Grades ermittelt, da das Verhältnis $\frac{\Delta t}{\Delta \log(a-x)}$ während eines beliebigen Zeitabschnittes t konstant blieb, und somit beim Auftragen von t auf der Ordinate und \log

¹³⁾ H. Baganz, W. Hohmann u. J. Pflug, Chem. Ber. 86, 615 [1953].

¹⁴⁾ H. Baganz u. E. Brinckmann, Naturwissenschaften 41, 427 [1954].

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 248 [1941].

($a-x$) auf der Abzisse eine geradlinige Abhängigkeit erhalten wurde. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k erfolgte durch den Ausdruck

$$k = \frac{2.3}{t} \cdot \log \frac{a}{(a-x)}$$

Danach ist:

$$k \text{ (Diäthoxy)} = 2.90 \cdot 10^{-3} \pm 5\%, \quad k \text{ (Äthoxy-phenoxy)} = 1.27 \cdot 10^{-4} \pm 4\%.$$

Als Halbwertszeit ergibt sich:

$$t_{1/2} \text{ (Diäthoxy)} = 239 \pm 12 \text{ Min.}, \quad t_{1/2} \text{ (Äthoxy-phenoxy)} = 5450 \pm 218 \text{ Minuten.}$$

Tafel 1. Hydrolysen in Dioxan

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan			1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan		
t (Min.)	% Zerfall	k	t (Min.)	% Zerfall	k
0	0	—	0	0	—
65	12.6	$2.03 \cdot 10^{-3}$	255	3.0	$1.26 \cdot 10^{-4}$
120	25.0	2.40	1355	16.0	1.31
180	37.6	2.63	2775	35.0	1.55
240	49.4	2.86	4215	43.4	1.36
300	59.4	3.02	5655	49.6	1.22
365	68.0	3.13	7095	53.0	1.09
455	77.4	3.27	8545	61.0	1.11
545	84.0	3.37	11400	66.6	1.25
635	88.6	3.42			

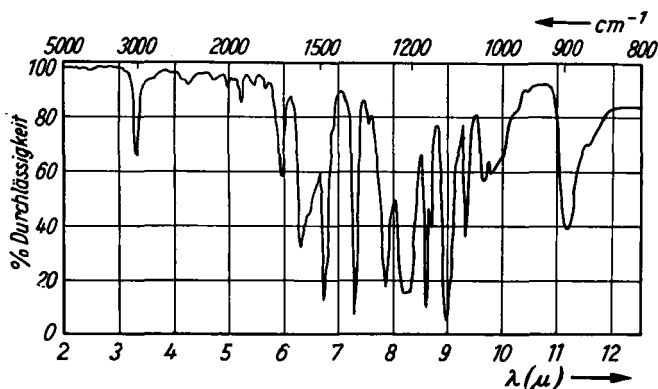
Aus den Ergebnissen läßt sich ableiten, daß die Hydrolyse des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans etwa 22 mal schneller verläuft als die des 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthans. Beim 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan wird sich die Hydrolyse, nach dem Gang in den k -Werten zu urteilen, in zwei Stufen abspielen, die aber nicht wie bei der Äthoxy-phenoxy-Verbindung hintereinander ablaufen mögen, sondern teilweise ineinander übergreifen.

IR - Spektren¹⁶⁾

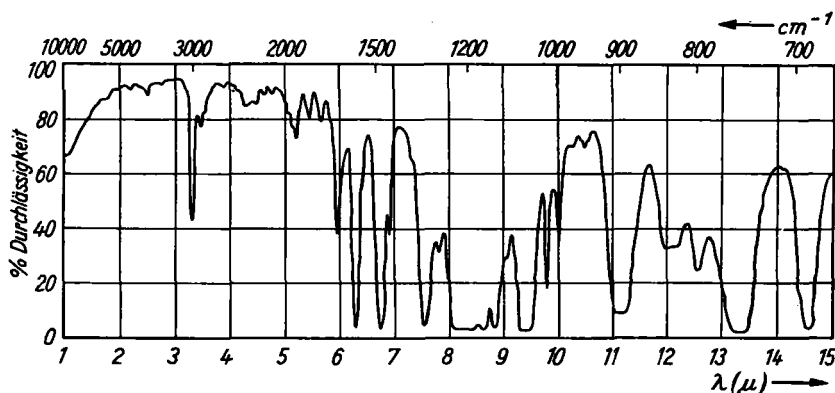
Ein Vergleich der IR-Spektren von 1.2-Diphenoxy-äthen (Abbild. 2) und 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen (Abbild. 3) zeigt eine intensive Bande bei 1690 cm^{-1} (5.93μ). Sie ist wahrscheinlich identisch mit der in einer früheren Arbeit⁸⁾ beschriebenen, bei 5.7μ liegenden Bande und ist nur durch die benachbarten Phenylkerne verschoben worden. Da sie in allen im hiesigen Institut bisher untersuchten Äthylenderivaten auftrat, kann diese Bande der $-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ Gruppe zugeordnet werden, wie es schon in der oben erwähnten Arbeit angedeutet wurde. Die stark ausgeprägten Banden zwischen $6-8 \mu$ weisen auf die Phenylkerne hin, während zwischen $8-9 \mu$ die breiten Ätherbanden in Erscheinung treten. Beim 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen treten — im Gegensatz zu sonst gleichen Banden der beiden untersuchten Substanzen — bei 12μ zusätz-

¹⁶⁾ Die Autoren danken Hrn. Dr. Specht, Gärungsmittelinstitut Berlin, für die Aufnahme der IR-Spektren.

lich schwächere Banden auf, die beim 1.2-Diphenoxy-äthen nicht erscheinen. Jenseits von 12μ läßt sich beim 1.2-Diphenoxy-äthen kein Vergleich ziehen.



Abbild. 2. IR-Spektrum von 1.2-Diphenoxy-äthen in Kohlenstofftetrachlorid



Abbild. 3. IR-Spektrum von 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen; flüssig, ohne Verdünnung, unter leichter Erwärmung der Kuvette

Beim 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen und beim 1-Chlor-1.2-dibutoxy-äthen⁸⁾ zeigt sich jedoch bei 12.4μ eine Bande, die auch beim 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen erscheint, wenn auch wieder etwas verschoben ($12.6\mu = 799\text{ cm}^{-1}$). Man kann also diese Bande der C-Cl-Bindung zurechnen.

Beschreibung der Versuche

1.1.2-Triphenoxy-äthan: 147 g (0.5 Mol) Bromacetaldehyd-diphenylacetal wurden mit einer Lösung von 49 g (0.52 Mol) Phenol und 12 g (0.52 Mol) Natrium in Dioxan bei 75 at Wasserstoff-Druck und 200° 10 Stdn. im Autoklaven gehalten. Dann wurde das Dioxan i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, ausgeäthert und die äther. Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das nicht umgesetzte Phenol bei $100^\circ/13$ Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde i. Hochvak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf wurde bei $\text{Sdp.}_{0.8} 180$

bis 235° eine Fraktion erhalten, die nach nochmaliger Fraktionierung reines Triphenoxy-äthan vom Sdp._{0.8} 225–230° bzw. Sdp._{0.013} 177–179° ergab. Ausb. 100 g (63%). Die zunächst stark viscose Flüssigkeit erstarrte nach längerer Zeit und kristallisierte aus Petroläther in farblosen Kuben vom Schmp. 70°.

$C_{20}H_{16}O_3$ (306.3) Ber. C 78.45 H 5.89 Gef. C 78.60 H 6.03

1.2-Diphenoxy-äthen durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid: a) 50 g (0.164 Mol) fein gepulvertes 1.1.2-Triphenoxy-äthan wurden mit 25 g (0.12 Mol) Phosphorpentachlorid innig vermischt und in einer mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossenen Apparatur im Metallbad bei 90° zum Schmelzen gebracht. Nach ca. 1 Stde. war alles Phosphorpentachlorid geschmolzen. Die anschließende Destillation lieferte 6 g Phosphortrichlorid und 2 g Chlorbenzol.

Danach wurde i. Vak. über eine 10 cm lange Einstichkolonne destilliert. Zwischen 110 und 170°/11 Torr destillierte eine geringe, nicht näher untersuchte Fraktion über. Bei der Badtemperatur von 160° entstanden weiße Zersetzungsnebel in derartiger Menge, daß das Vak. bis etwa 70 Torr fiel. Danach stellte sich der Anfangsdruck von 11 Torr wieder ein. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1. Sdp. ₁₁ 175–185° 20 g | 3. Sdp. ₁₁ 200–255° 13 g |
| 2. Sdp. ₁₁ 185–200° 14.5 g | Rückstand + Destillationsverlust 5.5 g |

Nochmalige Rektifikation ergab folgende reine Fraktionen: 6 g Phosphortrichlorid Sdp. 74–77°, 2 g Chlorbenzol Sdp. 131–132°, 18 g 1.2-Diphenoxy-äthen, Sdp.₁₀ 178.5–179.6°, Schmp. 77.5°, Ausb. 52% (bez. auf 1.1.2-Triphenoxy-äthan), 12 g 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan, Sdp.₁₀ 196–198°, Schmp. 86.5°, 9 g Triphenylphosphat, Sdp.₁₀ 245°, Schmp. 46°.

b) 1.5 g (0.0048 Mol) 1.1.2-Triphenoxy-äthan wurden mit 0.25 g (0.0012 Mol) Phosphorpentachlorid gut vermischt und bei 90° im Metallbad geschmolzen. Anschließend Destillation lieferte Chlorwasserstoff, Spuren Chlorbenzol und 0.9 g schwach nach Chlorbenzol riechendes 1.2-Diphenoxy-äthen (Ausb. 86%), Sdp.₁₃ 186–190°, und 0.4 g Triphenylphosphat, Sdp.₁₃ 245–255°.

1.2-Diphenoxy-äthen bildet weiße weiche Schuppen vom Schmp. 77.5°; in Alkohol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Dioxan und anderen organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser nicht löslich.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.65 Gef. C 79.09 H 5.85

1.2-Diphenoxy-äthen durch Umsetzung mit Phosphoroxychlorid: 5 g (0.016 Mol) 1.1.2-Triphenoxy-äthan wurden mit 2.5 g (0.016 Mol) Phosphoroxychlorid 4 Stdn. im Metallbad auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit trat kein Rückfluß mehr auf. Anschließend Destillation ergab folgende Fraktionen:

1. 3.4 g unreines Phenylphosphorsäure-dichlorid, Sdp.₁₀ 110–170°, Haltepunkt 115° (Lit.¹²⁾, Sdp.₁₁ 121°).

2. 3.0 g 1.2-Diphenoxy-äthen, Sdp.₁₀ 170–190°.

Nach dreimaliger Umkristallisation aus Alkohol Schmp. 79.5°.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.65 Gef. C 79.18 H 5.87

3. 0.5 g unbekannte Substanz, Sdp.₁₀ 190–200°, und 0.4 g Kolbenrückstand.

Wurde Phosphoroxychlorid zu geschmolzenem 1.1.2-Triphenoxy-äthan gegeben, so entstand ein zähes Phenolharz.

1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan: a) durch Chloraddition: Eine genau berechnete Menge Chlor (15 g = 0.21 Mol), gelöst in Kohlenstofftetrachlorid, wurde unter Eiskühlung langsam zu 45 g (0.21 Mol) 1.2-Diphenoxy-äthen, gelöst in 250 ccm Kohlenstofftetrachlorid, zutropft. Nach Vertreiben des Lösungsmittels und Destillation wurden 57 g (95%) 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan erhalten und nochmals über eine Einstichkolonne fraktioniert; Sdp.₁₀ 196–198°, Schmp. 86.5°.

b) durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid: 2.1 g (0.01 Mol) 1.2-Diphenoxy-äthen wurden mit 2 g (0.01 Mol) Phosphorpentachlorid im Metallbad bei 100° gelöst und anschließend zum Sieden erhitzt. Durch Destillation unter Normaldruck wurden 1.2 g Phosphortrichlorid (92%) und durch anschließende Vak.-Destillation 2.5 g (90%)

d. Th.) 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan als farblose Nadeln mit leicht süßlichem Geruch erhalten; Sdp.₈ 192°, Schmp. 86°. Löslich in vielen organischen Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_2$ (283.1) Ber. C 59.40 H 4.24 Cl 25.05 Gef. C 59.55 H 4.51 Cl 25.07

Umsetzung von Phenol mit Phosphorpentachlorid: 47 g (0.5 Mol) Phenol wurden mit 25 g (0.125 Mol) Phosphorpentachlorid versetzt; das Gemisch wurde zur restlosen Umsetzung noch kurze Zeit im Metallbad bei 90° erwärmt. Die dabei einsetzende Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde bei der anschließenden Destillation unter Normaldruck sehr heftig. Ausb. 11 g (88%) Chlorbenzol, Sdp. 128–135°, und durch darauffolgende Destillation i. Vak. 35 g (96%) Triphenylphosphat, Sdp.₁₀ 245–250°.

Die Bildung von Phosphoroxychlorid konnte nicht beobachtet werden.

1.2-Dibrom-1.2-diphenoxy-äthan: Eine Lösung von 2 g (0.01 Mol) 1.2-Diphenoxy-äthen in Kohlenstofftetrachlorid wurde in der Kälte mit 1.54 g (0.01 Mol, 0.49 ccm) Brom, verdünnt mit Kohlenstofftetrachlorid, versetzt. Nach Aufnahme von etwa 86% der ber. Brom-Menge blieb die Bromfarbe bestehen. Sie wurde durch einen Tropfen einer Lösung von 1.2-Diphenoxy-äthen in Kohlenstofftetrachlorid zerstört. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert und 3.2 g (86%) 1.2-Dibrom-1.2-diphenoxy-äthan in weißen filzigen Nadeln vom Schmp. 66° erhalten.

$C_{14}H_{12}O_2Br_2$ (372.1) Ber. C 45.20 H 3.23 Br 43.01 Gef. C 45.10 H 3.09 Br 43.05

Das Rohprodukt zersetzt sich unter Bromabscheidung und bei längerem Aufbewahren in Alkohol zu einer braunen, öligen Masse.

1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen: 20.0 g (0.07 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan, in Petroläther (Sdp. 80–120°) gelöst, wurden mit 15 g (0.27 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxyd 2 Stdn. bei 70° gerührt. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wurde der Petroläther-Rückstand i. Vak. destilliert: 1-Chlor-1.2-diphenoxy-äthen, Sdp.₈ 179–181°, n_D^{25} 1.5825, erstarrte nach längerem Stehenlassen; Umkristallisieren aus Alkohol ergab Kuben vom Schmp. 47°.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ (246.6) Ber. C 68.17 H 4.46 Cl 14.39 Gef. C 68.04 H 4.65 Cl 14.37

Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeiten

Es wurden in je einem 50-ccm-Meßkolben eingewogen und in reinem, trockenem Dioxan gelöst:

0.4675 g 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan: n_D^{25} 1.4487

0.5875 g 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan: n_D^{25} 1.5217

0.7075 g 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxy-äthan: Schmp. 86.5°.

Das entsprach 0.05 Mol jeder Verbindung. Zu jeder dieser Menge wurden 1.8 ccm Wasser gegeben und mit Dioxan auf 50 ccm aufgefüllt. Alle drei Meßkolben wurden für die Dauer des Versuches im Thermostaten auf 25° gehalten. In regelmäßigen Abständen wurden je 5 ccm der Lösungen entnommen und mit 2 Tropfen einer 0.1-proz. Dimethylaminoazobenzol-Lösung versetzt. Die Bestimmung der bei der Hydrolyse entstandenen Salzsäure erfolgte mit 0.1 *n* Tribenzylamin in Dioxan (Farbumschlag orange → gelb). 1 ccm 0.1 *n* Tribenzylamin entsprechen 3.467 mg HCl. Die erhaltenen Werte zeigt Tafel I.