

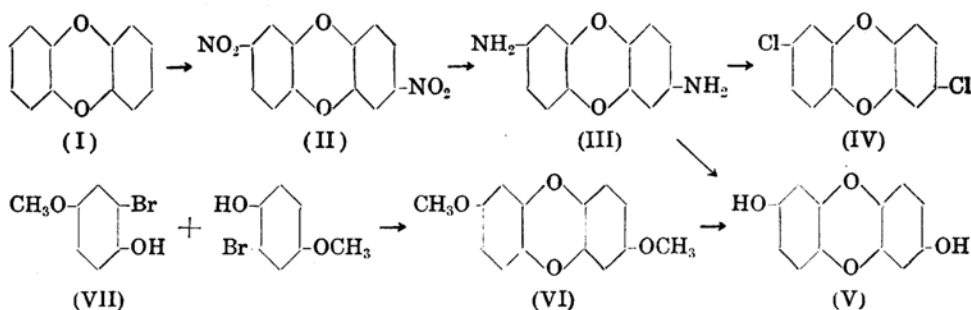
Über 2.6-Dichlor-diphenylendioxyd.

Von Shojiro UYEO.

(Eingegangen am 15. Mai 1941.)

Im Zusammenhang mit einer Arbeit über den räumlichen Bau des Diphenylendioxyds, war es erwünscht, das elektrische Dipolmoment auch über einen symmetrisch substituierten Halogenabkömmling zu ermitteln, um dadurch einen weiteren Anhaltspunkt zu liefern für die Annahme von K. Higasi, dass das Diphenylendioxyd-Molekül nicht in einer Ebene liegt, sondern mehr oder weniger im gefalteten Zustand ist, wie es z.B. bei Thianthren oder Selenanthren der Fall ist.

Zu diesem Zwecke habe ich nun das noch unbeschriebene 2.6-Dichlor-diphenylendioxyd nach folgendem Schema hergestellt.



Früher gelang es M. Tomita⁽¹⁾ durch Nitrierung von Diphenylendioxyd unter bestimmter Bedingung ein Dinitroderivat vom Schmp. 256° in ziemlich guter Ausbeute zu erhalten. Durch Reduktion derselben mit

(1) *J. Pharmac. Soc. Japan*, **55** (1935), 205.

Zinn und Salzsäure wurde dann Diaminoverbindung vom Schmp. 249° gewonnen, die tetrazotiert und durch Aufkochen in schwefelsaurer Lösung in das Dioxy-diphenylendioxyd vom Schmp. 269° übergeführt wurde.

Da diese Verbindung sich in jeder Hinsicht mit dem 2.6-Dioxy-diphenylendioxyd (V), das, vom Brom-hydrochinon-monomethyläther (VII) ausgehend, über die Verbindung VI auf vollkommen durchsichtigem Wege dargestellt worden war, als identisch erwies, sind das Dinitro-diphenylendioxyd vom Schmp. 256° und die daraus abgeleitete Diaminoverbindung eindeutig als 2.6-Disubstitutionsprodukte anerkannt worden.

Nun wurde 2.6-Diamino-diphenylendioxyd (III), das man jetzt bequemer durch katalytische Hydrierung des Dinitroderivates in Eisessig mit Palladium-Kohle als Katalysator in fast quantitativer Ausbeute bereiten kann, tetrazotiert und mittels der Sandmeyerschen Reaktion in die Dichlorverbindung umgewandelt. Das so erhaltene 2.6-Dichlordiphenylendioxyd (IV) bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 207° und lieferte die richtigen Analysenzahlen.

Der Wert des Dipolmomentes für diesen Stoff beträgt, wie Herr Dr. Higasi freundlicherweise gemessen hat, 0.62 D, was wohl für die gefaltete Struktur des Diphenylendioxyds zu sprechen scheint. Nähere Beschreibung und Diskussion über diesen Gegenstand werden bald von ihm an anderer Stelle veröffentlicht.

Nur sei es hier erwähnt, dass das Moment des 2.6-Dichlorderivates etwas kleiner ist als das des Diphenylendioxyd selbst (0.64 D). Dieses Ergebnis ist vielleicht so zu deuten, dass die entgegengesetzte Richtung der Momente der C-Cl-Bindung einerseits und der C-O-Bindung andererseits hierbei eine Rolle spielt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Thianthren und 2.6-Dichlor-thianthren⁽²⁾ vor.

Für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. M. Tomita zu grossen Dank verpflichtet. Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. K. Higasi für die Dipolmessung und viele Ratschläge.

Beschreibung der Versuche. *2.6-Diamino-diphenylendioxyd*: 4.5 g 2.6-Dinitro-diphenylendioxyd (II) (gelbe Nadeln aus Dioxan, Schmp. 262°) wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert und in einer Schüttelente mit Palladium-Kohle (0.1 g PdCl₂+0.5 g Tierkohle) in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, wobei 2410 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Die Reaktionslösung wurde dann vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das zurückgebliebene essigsäure Diamino-diphenylendioxyd erstarrte sofort zu einer Krystallmasse, die ohne weiteres zur folgenden Reaktion verwendet werden konnte.

Eine kleine Probe davon wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Niederschlag wurde abgenutscht und aus Alkohol umgelöst. Freies Diamin bildet derbe Krystalle vom Schmp. 249°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

2.6-Dichlor-diphenylendioxyd: Das oben gewonnene essigsäure Diamin wurde in 80 ccm 28-proz. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2.3 g NaNO₂ in 20 ccm Wasser diazotiert. Nach

(2) Bergmann und Weismann, *Chem. & Ind.*, **16** (1938), 364.

einigem Stehen wurde dann mit einer Suspension von 10 g Cu_2Cl_2 in 70 ccm 15-proz. Salzsäure versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Absetzen der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol geschüttelt, die Benzolauszüge wurden getrocknet und eingedampft, wobei sich Krystalle ausschieden, die mit wenig Äther versetzt und abfiltriert wurden. Ausbeute 3.0 g. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol-Methanol wurden hellgelbe feine Nadeln vom konstanten Schmp. 207° erhalten. Leicht löslich in Benzol, mässig in Äther und schwer in Methanol. Gefunden C 56.84, H 2.53, Cl 27.95. Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ C 56.92, H 2.39, Cl 28.03.

*Pharmazeutisches Institut der Universität
Kioto.*
