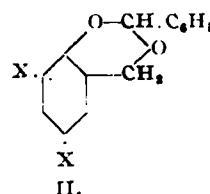
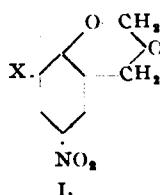


265. Erich Ziegler und Inge Simmler: Über die saure Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols mit Trioxymethylen.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 10. November 1941.)

Die Reaktion zwischen Phenolen und Formaldehyd wird sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien katalysiert. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole in Gegenwart von Säuren wurden zunächst nur harzartige Produkte erhalten¹⁾. Bei der alkalischen Kondensation gelang es aber später L. Lederer²⁾ und O. Manasse³⁾, krystallisierte Reaktionsprodukte, Phenolalkohole, zu gewinnen. Der Formaldehyd, der hier wahrscheinlich in Form des Methylenglykols reagiert, tritt, wie beobachtet wurde, immer nur in die *o*- und *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl unter Ausbildung von Methyloleguppen in den Benzolkern ein. Mitunter reagieren solche Phenolalkohole, besonders bei Verwendung starker Alkalien, zu Dioxydiphenylmethan-Derivaten⁴⁾ weiter. Später wurde dann gefunden, daß letztere⁵⁾ auch bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd entstehen und auf diesem Wege leicht zugänglich sind.

W. Borsche⁶⁾ und A. D. Berkhout konnten dann zeigen, daß bei der Kondensation von Nitrophenolen bzw. Nitronaphthalen mit Formaldehyd, unter Verwendung mäßig verdünnter Schwefelsäure als Katalysator, die Reaktion auch in anderem Sinne verlaufen kann. Sie erhielten in sehr guter Ausbeute Abkömmlinge des Nitro-saligenin-methylenäthers (I). E. Ziegler⁷⁾ gelang es ebenfalls, bei der Kondensation von *o*-Oxy-benzylalkoholen mit Benzaldehyd in Gegenwart konz. Salzsäure analog gebaute Acetale, Abkömmlinge des 2-Phenyl-benzo-1.3-dioxans (II), zu isolieren.



Auch bei der Reaktion des 2.4-Dichlor-phenols (III) mit Formaldehyd (Trixoxymethylen) entsteht, neben anderen Reaktionsprodukten, ein analog gebautes „Ringacetal“, der Dichlor-saligenin-methylenäther (V). Um einen tieferen Einblick in den Bildungsmechanismus der bei der sauren Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols mit Formaldehyd sich bildenden Verbindungen zu erlangen, haben wir diese eingehend studiert. Bei den nachstehend beschriebenen Kondensationsversuchen haben wir sowohl konz. Salzsäure

¹⁾ A. v. Baeyer, B. 5, 25, 280, 1094 [1872].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894].

³⁾ B. 27, 2409 [1894].

⁴⁾ K. Auwers, B. 40, 2526 [1907].

⁵⁾ K. Fries u. K. Kann, A. 353, 352 [1907].

⁶⁾ M. Koebner, Angew. Chem. 46, 251 [1933].

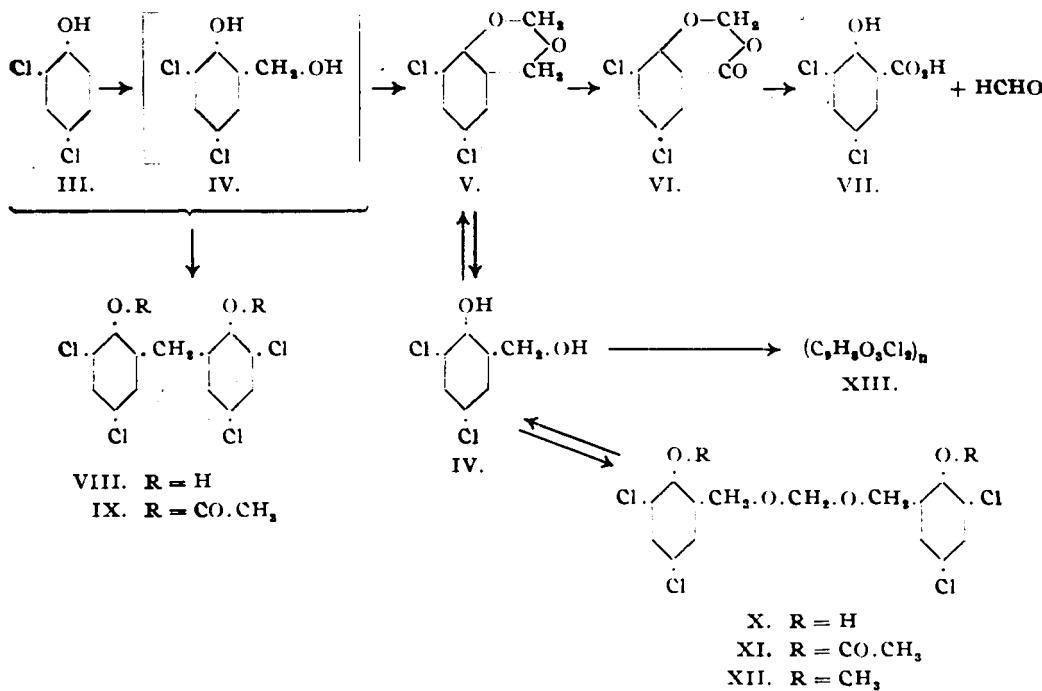
⁷⁾ A. 330, 82 [1904].

⁸⁾ B. 74, 841 [1941].

als auch ein Gemisch von Eisessig-konz. Schwefelsäure⁹⁾ (3:4) als Katalysator verwendet.

Läßt man eine Aufschlämung von 2,4-Dichlor-phenol (III) und Trioxymethylen (Handelsprodukt) in Eisessig-Schwefelsäure 3 Tage bei 0° stehen, so wird ein großer Teil des Ansatzes laugenunlöslich. Der in verd. Lauge unlösliche Anteil krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 112°. Dem Verhalten nach handelt es sich um das Ringacetal V. Seine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig führt zum 3,5-Dichlor-salicylsäure-methylenäther-ester (VI, Schmp. 117°), der beim Erwärmen mit verd. Alkalien zu 3,5-Dichlor-salicylsäure (VII, Schmp. 219.5°) und Formaldehyd verseift wird.

Der in der Lauge lösliche Anteil des Reaktionsproduktes fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure in Nadeln an und krystallisiert aus verd. Alkohol. Schmp. 168°. Die alkoholische Lösung ergibt mit Eisenchlorid keine Faroreaktion. Dieses Produkt haben wir als das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-diphenylmethan (VIII) erkannt, es ist mit dem von A. Zinke¹⁰⁾ und E. Ziegler durch thermische Spaltung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-dibenzyläthers erhaltenen Produkte identisch. Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure ergibt ein Diacetat (IX), das aus verd. Alkohol in Nadeln krystallisiert und bei 114.5° schmilzt.



⁹⁾ Wenn wir im folgenden von Schwefelsäure sprechen, ist immer diese Mischung gemeint.

¹⁰⁾ B. 74, 1729 [1941].

W. Borsche⁷⁾ und A. D. Berkhouit nehmen an, daß die Bildung solcher Saligeninmethyleneäther (V) über die entsprechenden Oxy-benzylalkohole, die primär als Zwischenprodukt auftreten sollen, erfolgt. Wir haben daher unsere Kondensationsversuche auf den 3,5-Dichlor-phenol-monoalkohol (IV) ausgedehnt. Wird eine Aufschlämmung des Benzylalkohols IV und Trioxymethylen in konz. Salzsäure — Schwefelsäure erwies sich für diesen Versuch als nicht geeignet — 3 Tage bei 0° stehengelassen, so bekommt man wieder einen laugenlöslichen und einen laugenunlöslichen Anteil. Die in wäßrigen Alkalien unlösliche Verbindung ist mit dem oben beschriebenen Ringacetal V identisch.

Durch Ansäuern des in Lauge gelösten Anteils mit verd. Salzsäure gewannen wir eine zweite Verbindung, die aus verd. Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert und bei 112° schmilzt. Ihre alkoholische Lösung gibt mit wäßr. Eisenchloridlösung keine Farbreaktion. Die Analysenwerte sprechen für das Kettenacetal X. Es gibt mit Essigsäureanhydrid-Pyridin (1:8) ein Diacetat XI (Schmp. 100—101°) und durch Kochen seiner alkalisch-alkoholischen Lösung mit Dimethylsulfat einen Dimethyläther XII vom Schmp. 73°.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß das Verhältnis der Ausbeuten an Ringacetal V zu Kettenacetal X von der Reaktionszeit und Temperatur abhängig ist. Es hat sich gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen und kurzer Reaktionszeit sich vorwiegend das Kettenacetal X bildet, während umgekehrt bei höheren Temperaturen und längerer Reaktionszeit das Ringacetal V als Hauptprodukt anfällt. Es liegt hier ein Gleichgewicht vor, das natürlich auch von der Säurekonzentration abhängig ist. Wenn die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Monoalkohol IV mit Formaldehyd zum Kettenacetal X größer ist als die von IV zum Ringacetal V, so muß das Kettenacetal X anfänglich als Hauptprodukt anfallen. Da dieses Kettenacetal X verhältnismäßig leicht durch Mineralsäuren hydrolytisch gespalten wird, stellt sich letzten Endes ein Gleichgewicht zwischen IV und X ein. Da aber andererseits der Phenolalkohol IV mit Formaldehyd zum Ringacetal V, welches praktisch gegen Säuren beständig ist, reagiert, wird IV dauernd dem Gleichgewicht ($IV \rightleftharpoons X$) entzogen. Wenn dies zutrifft, müßte sich das Kettenacetal X allmählich in das Ringacetal V umwandeln. Wie der Versuch zeigt, geht das Kettenacetal X tatsächlich (nach Zugabe des fehlenden Moleküls Formaldehyd) bei Anwesenheit von konz. Salzsäure langsam, mit Schwefelsäure bedeutend rascher, in das Ringacetal V über. Daß bei der hydrolytischen Spaltung des Kettenacetals X 2-Oxy-3,5-dichlorbenzylalkohol (IV) als Zwischenprodukt auftritt, konnte mit Hilfe der Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden. Das Ringacetal V ist, wie schon erwähnt, sehr beständig, selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure konnte keine merkliche Spaltung beobachtet werden. Daß solche Acetale mitunter sehr beständig sein können, bewiesen A. Skrabal¹¹⁾ und M. Zlatewa in ihrer Arbeit über das Diformal des Pentaerythrins. Das Ringacetal des *m*-Xylenols¹²⁾ zeigt hingegen diese Beständigkeit nicht, und daraus ergibt sich auch die Schwierigkeit seiner Reindarstellung.

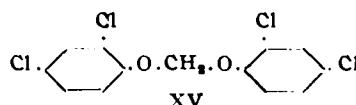
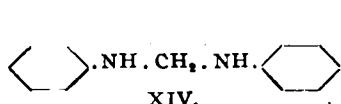
Wie unsere Versuche zeigen, ist es bei dieser Art von Kondensation nicht gleichgültig, ob man vom Phenol III oder Phenolmonoalkohol IV

¹¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 119, 305 [1926].

¹²⁾ Noch nicht veröffentlicht.

ausgeht. Aus ersterem erhält man ein Dioxy-diphenylmethan-Derivat VIII, aber kein Kettenacetal X, beim letzteren ist es umgekehrt, beiden Reaktionen ist aber die Entstehung des Ringacetals V gemeinsam.

Bevor wir auf diese Erscheinung näher eingehen, wollen wir die bisherigen Anschauungen über den Mechanismus der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd streifen. Verschiedene Forscher haben die Salicylsäuresynthese nach Kolbe aus Phenol und Kohlendioxyd, im weiteren Sinne auch die Reimer-Tiemann-Synthese und die Friessche Verschiebung als Analogiefall zur Erklärung der Diphenylmethan-Bildung herangezogen. L. H. Baekeland¹³⁾ und H. L. Bender haben diese Vermutung zuerst ausgesprochen. Demnach soll der Formaldehyd unter Bildung von Phenolhalbacetalen ($C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$) bzw. Diphenolmethyleneäthern ($C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$) reagieren und diese sich dann zu Phenolalkoholen, im letzteren Falle zu Dioxydiphenylmethanen umlagern. Einen solchen Fall konnten C. Eberhardt¹⁴⁾ und A. Welter bei der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd verwirklichen. Es bildet sich primär das Methylen-diphenyldiimid (XIV), das sich durch verd. Säuren in das *p,p'*-Diamino-diphenylmethan umlagert. R. Barthel¹⁵⁾ dagegen hat gezeigt, daß der Methylenäther des Phenols gegen verd. Salzsäure praktisch beständig ist.



Dieselbe Beständigkeit konnten wir an dem 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenolmethyleneäther (XV), den wir aus dem Natriumphenolat des 2.4-Dichlorphenols (III) durch Erhitzen mit Methylchlorid aufbauen konnten, feststellen, so daß dieser als Zwischenprodukt bei der Entstehung des Dioxydiphenylmethans VIII nicht in Frage kommen kann.

Dagegen gelang es uns nachzuweisen, daß bei der sauren Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols (III) primär der Monoalkohol IV gebildet wird, der durch Umlagerung des Halbacetals ($Cl_2C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$) entstanden sein könnte. Dieser tritt mit einem noch unverändertem Phenol-Molekül unter Wasserabspaltung zum Diphenylmethan-Derivat VIII zusammen. Der Monoalkohol konnte bei verschiedenen Versuchen im Reaktionsgemisch mit Hilfe der Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden. Zum selben Schluß kam inzwischen auch H. v. Euler¹⁶⁾ und S. v. Kispeczy auf Grund der Ergebnisse ihrer Versuche mit *m*-Xylenol.

Ein im molaren Verhältnis angestellter Versuch mit Phenol III—Phenolalkohol IV ergibt bei Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator (ohne Zusatz von Formaldehyd) in guter Ausbeute 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-diphenylmethan (VIII). Diese Reaktion bleibt jedoch bei Verwendung von konz. Salzsäure (bei 0° und 20°) aus, sie ist demnach an eine bestimmte Säurekonzentration gebunden. In Anwesenheit konz. Salzsäure wird ein andersartig gebautes Kondensationsprodukt (XIII) gefaßt, über das wir später berichten wollen.

¹³⁾ C. 1925 I, 2729.

¹⁴⁾ B. 27, 1804 [1894].

¹⁵⁾ Dissertat., Leipzig 1936 (D 15).

¹⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. 189, 109 [1941].

Da bei der Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols (III) mit Formaldehyd und Eisessig-Schwefelsäure (oder konz. Salzsäure) primär der Phenolalkohol IV entsteht, wäre auch hier die Bildung des Kettenacetals X zu erwarten. Diese bleibt jedoch im Gegensatz zu Kondensationsversuchen des 2-Oxy-3.5-dichlor-phenols (IV) mit konz. Salzsäure aus, weil das Kettenacetal X schon durch mäßig verdünnte Säuren leicht hydrolytisch gespalten wird. In größerer Menge ist seine Bildung nicht zu erwarten infolge gleichzeitiger Entstehung des beständigen Ringacetals V und des Dioxy-diphenylmethan-Derivats VIII. Bei einem Versuch, Phenolalkohol IV mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure zu kondensieren, fanden wir tatsächlich als einziges Reaktionsprodukt das Ringacetal V. Die Möglichkeit zur Bildung des Diphenylmethan-Derivats VIII ist hier nicht gegeben.

Mit konz. Salzsäure und Formaldehyd hingegen reagiert das 2.4-Dichlor-phenol (III) sehr langsam, es bilden sich nur Spuren an Ringacetal V. Nur dieses wird auch dann erhalten, wenn man das Phenol III in 50-proz. Essigsäure löst, etwas konz. Salzsäure zusetzt und die Lösung 14 Tage stehen läßt. Die Bildung des Diphenylmethan-Derivats VIII bleibt also auch hier aus.

Wenn wir die Ergebnisse unserer Versuche nochmals kurz zusammenfassen, so zeigt sich folgendes:

- 1) Bei der sauren Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols (III) mit Formaldehyd tritt nachweisbar als primäres Reaktionsprodukt der Phenolalkohol IV auf.
- 2) Die Bildung des Ringacetals V aus dem Phenol III erfolgt über den Phenolalkohol IV, sie ist von der Säurekonzentration unabhängig.
- 3) Das Diphenylmethan-Derivat VIII entsteht durch Kondensation des Phenols III mit dem Oxybenzylalkohol IV unter Wasseraustritt, seine Bildung ist von der Säurekonzentration abhängig. Der Diphenylmethylenäther XV ist gegen Säuren sehr beständig und ist an der Diphenylmethan-Bildung nicht beteiligt.
- 4) Bei Anwendung konz. Säuren ist die Ausbildung des Kettenacetals X möglich. Es steht mit dem Phenolalkohol IV im Gleichgewicht, bei Anwesenheit verd. Säuren liegt dieses ganz auf Seite des Phenolalkohols IV.
- 5) Schließlich kann der Phenolalkohol IV unter dem Einfluß konz. Salzsäure in eine noch nicht näher definierte Verbindung übergehen.

Inwieweit die von uns gemachten Beobachtungen Allgemeingültigkeit haben, sollen weitere Versuche auf diesem Gebiet zeigen.

Beschreibung der Versuche.

(Analysen: K. Lercher.)

- 1) 3.5-Dichlor-saligenin-methylenäther (V) (Ringacetal).
 - a) Reaktionsansatz: 5 g 2.4-Dichlor-phenol (III), 1.84 g Trioxymethylen (2 Mol.), 3 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure. Diese Mischung, die sofort zu einer krystallinen Masse erstarrte, wurde 3 Tage bei 0° stehengelassen. Durch zeitweilige Entnahme kleiner Proben konnte der Fortschritt der Reaktion an der Zunahme der laugenunlöslichen Anteile verfolgt werden. Das Rohprodukt wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt und dann zur Entfernung laugenlöslicher Anteile mit währ. Natronlauge geschüttelt. Die Isolierung des in Lauge gelösten Diphenylmethan-Derivats X wird unter 7a beschrieben. Der unlösliche Rückstand konnte durch Um-

krystallisieren aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure gereinigt werden. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 111° . Im Vak. der Wasserstrahlpumpe sublimiert das Ringacetal zwischen $100-120^{\circ}$.

5.020 mg Sbst.: 8.63 mg CO_2 , 1.41 mg H_2O . — 5.459 mg Sbst.: 7.57 mg AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 46.84, H 2.95, Cl 34.60. Gef. C 46.89, H 3.14, Cl 34.30.

b) Reaktionsansatz: 2 g 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol (IV), 0.3 g Trioxymethylen (1 Mol.) und 10 ccm konz. Salzsäure. Dieser Ansatz wurde 3 Tage bei 0° stehengelassen. Schon nach 2 Stdn. konnten laugenunlösliche Anteile nachgewiesen werden. Das Rohprodukt wurde, nach Schütteln mit verd. Lauge, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 111° , und der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Versuch 1a erhaltenen Ringacetal ergab keine Erniedrigung. Die Isolierung des in Lauge gelösten Kettenacetals wird unter 4a beschrieben.

4.111 mg Sbst.: 7.05 mg CO_2 , 1.16 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 46.84, H 2.95. Gef. C 46.77, H 3.15.

c) Reaktionsansatz: 0.32 g Kettenacetal X, 0.01 g Trioxymethylen (1 Mol.) und 6 ccm konz. Salzsäure. Reaktionstemp. 20° . Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen wurde das abgesaugte Rohprodukt mit wäßr. Natronlauge in einen laugenlöslichen (Kettenacetal X) und einen laugenunlöslichen Anteil (Rirgacetal V) geschieden. Die Ausbeute an Ringacetal V betrug 0.14 g, die des Kettenacetals X 0.19 g.

d) Reaktionsansatz: 0.32 g Kettenacetal X, 0.01 g Trioxymethylen (1 Mol.), 3 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure; Reaktionszeit 3 Tage, Temp. 20° . Dieser Ansatz führte quantitativ zum Rirgacetal V.

e) Reaktionsansatz: 4 g 2.4-Dichlor-phenol (III), 3 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung (1 Mol.), 20 ccm 50-proz. Essigsäure und 5 ccm konz. Salzsäure. Aus der einige Male auf 50° erwärmt Lösung fiel nach 14-tätig. Stehenlassen das Ringacetal in Nadeln aus. Schmp. 111° . Ausb. 2 g. Der Rest war, da mit einem Unterschub an Formaldehyd gearbeitet wurde, reines 2.4-Dichlor-phenol.

f) Reaktionsansatz: 0.8 g 2.4-Dichlor-phenol, 0.3 g Trioxymethylen (2 Mol.) und 10 ccm konz. Salzsäure. Diese Aufschlämmung wurde 3 Tage bei 0° stehengelassen. Nach Aufarbeitung des Rohproduktes wurden nur Spuren an Ringacetal gefunden, der Rest war unverändertes Phenol III.

2) 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoësäure-methylenäther-ester (VI).

Es wurden zu einer Lösung von 0.5 g Ringacetal V in 15 ccm heißem Eisessig 2 g Chromsäureanhydrid in 15 ccm Eisessig gegeben und so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die anfangs braunrote Farbe der Lösung in Dunkelgrün umschlug. Nach dem Erkalten der Lösung und Zugabe von Wasser fiel das Oxydationsprodukt in Form farbloser Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser oder verd. Alkohol schmolzen sie bei 117° .

5.161 mg Sbst.: 6.75 mg AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 32.39. Gef. Cl 32.35.

3) 2-Oxy-3.5-Dichlor-benzoësäure (VII).

0.3 g 2-Oxy-3.5-dichlor-benzoësäure-methylenäther-ester (VI) wurden mit wäßr. Natronlauge gelinde erwärmt, wobei dieser leicht mit gelber Farbe in Lösung ging. Nach Neutralisation der erkaltenen Lösung mit Salzsäure fiel die 2.4-Dichlor-salicyl-

säure¹⁷⁾ in farblosen Nadeln an, die nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 218—219.5° schmolzen. Ihre alkohol. Lösung färbt sich nach Zugabe von Eisenchlorid violettrot.

4.983 mg Sbst.: 7.45 mg CO₂, 1.00 mg H₂O.
 $\downarrow C_7H_{14}O_4Cl_2$. Ber. C 40.59, H 1.95. Gef. C 40.78, H 2.24.

4) Kettenacetal X.

a) Reaktionsansatz: Wie bei 1b. Nach Neutralisation des alkalischen Filtrats aus dem Versuch 1b fiel aus diesem ein sehr voluminöser, flockiger Niederschlag aus, der mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 112°. Ausb. 0.6 g. Die farblosen Nadeln lösen sich leicht in kalter Natronlauge, ihre alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Verbindung sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe nicht, es tritt Zersetzung ein. Unter den Zersetzungspräparaten konnte der 2,4-Dichlorbenzaldehyd¹⁸⁾ nachgewiesen werden. Durch verd. Säuren wird das Kettenacetal X leicht hydrolytisch gespalten (s. Vers. 1d).

4.166 mg Sbst.: 6.93 mg CO₂, 1.22 mg H₂O. — 3.581 mg Sbst.: 5.20 mg AgCl.
 $C_{18}H_{14}O_4Cl_4$. Ber. C 45.24, H 3.04, Cl 35.64. Gef. C 45.37, H 3.27, Cl 35.92.

b) Reaktionsansatz: 1 g 2-Oxy-3,5-dichlor-benzylalkohol (IV), 0.15 g Trioxymethylen (1 Mol.) und 5 ccm konz. Salzsäure. Folgende Tafel zeigt die wechselnde Ausbeute an Ringacetal V bzw. Kettenacetal X bei Änderung der Temperatur und Reaktionszeit.

g Phenol-alkohol IV	Reaktionszeit in Stdn.	Reaktions-temperatur ¹⁹⁾	Ausbeute in g	
			Ringacetal	Kettenacetal
1 g	24	0°	0.1	0.8
1 g	24	20°	0.48	0.3
1 g	1/4	20°	0.1	0.5

5) Diacetat des Kettenacetals (XI).

0.1 g Kettenacetal X wurde in einer Mischung von Essigsäureanhydrid-Pyridin (1:8) gelöst und die Lösung kurze Zeit gelinde erwärmt. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fiel ein Öl an, das nach einiger Zeit durch Reiben mit dem Glassstab zum Erstarren gebracht wurde. Aus verd. Essigsäure krystallisiert das Diacetat in zu Büscheln verwachsenen, farblosen Nadeln. Schmp. 100—101°.

3.739 mg Sbst.: 6.54 mg CO₂, 1.16 mg H₂O. — 4.260 mg Sbst.: 5.09 mg AgCl.
 $C_{18}H_{14}O_6Cl_4$. Ber. C 47.31, H 3.35, Cl 29.43. Gef. C 47.70, H 3.47, Cl 29.56.

6) Dimethyläther des Kettenacetals (XII).

0.5 g Kettenacetal X wurden in verd. Lauge gelöst, eine geringe Menge Methylool und Dimethylsulfat im Überschuß zugesetzt, 2 Stdn. auf dem Wasserbad und darauf kurze Zeit über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fiel ein kristallines Produkt aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verd. Essigsäure gereinigt wurde. Die zu Büscheln verwachsenen Nadeln schmolzen bei 73°.

5.091 mg Sbst.: 8.92 mg CO₂, 1.82 mg H₂O. — 4.969 mg Sbst.: 6.78 mg AgCl.
 $C_{17}H_{14}O_4Cl_4$. Ber. C 47.89, H 3.78, Cl 33.30. Gef. C 47.78, H 4.00, Cl 33.75.

7) 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-diphenylmethan (VIII).

a) Reaktionsansatz: Wie bei 1a. Nach Neutralisieren des alkalischen Filtrats aus dem Versuch 1a mit verd. Salzsäure fiel aus diesem das Diphenyl-

¹⁷⁾ Beilsteins Handb. d. Organ. Chemie, 4. Aufl., [1927] Bd. X, S. 104.

methan-Derivat VIII in farblosen Nadeln aus. Diese wurden abwechselnd aus verd. Alkohol und verd. Essigsäure umkristallisiert und schmolzen dann bei 168°. Der Mischschmelzpunkt mit einer durch thermische Spaltung des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläthers¹⁰⁾ erhaltenen Verbindung gab keine Erniedrigung.

3.667 mg Sbst.: 6.24 mg CO₂, 0.87 mg H₂O. — 4.631 mg Sbst.: 7.78 mg AgCl.
C₁₃H₈O₂Cl₄. Ber. C 46.17, H 2.39, Cl 41.97. Gef. C 46.41, H 2.65, Cl 41.56.

b) Reaktionsansatz: 0.4 g 2.4-Dichlor-phenol (III), 0.5 g 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol (IV), 1.5 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Schwefelsäure. Die Aufschämmung wurde 3 Tage bei 0° stehengelassen. Das Rohprodukt löste sich vollständig in Natronlauge und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 168°. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Produkt zeigte keine Erniedrigung.

8) Diacetat des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-diphenylmethans (IX).

0.5 g der Diphenylmethan-Verbindung VIII wurden in wenig Essigsäure-anhydrid gelöst und nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 114.5°.

4.168 mg Sbst.: 7.48 mg CO₂, 1.17 mg H₂O. — 7.440 mg Sbst.: 10.14 mg AgCl.
C₁₃H₁₂O₄Cl₄. Ber. C 48.35, H 2.87, Cl 33.61. Gef. C 48.94, H 3.14, Cl 33.72.

9) 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenylmethylenäther (XV).

0.8 g 2.4-Dichlor-phenol (III) wurden mit 0.2 g Natriumhydroxyd bei 120° zusammengeschmolzen und die Schmelze mit einem Überschuß an Methylenchlorid im Bombenrohr 6 Stdn. auf 120—140° erhitzt. Das braungelbe Rohprodukt wurde nach dem Abdunsten des Methylenchlorids im Vak. mit verd. Natronlauge geschüttelt und der in Lauge unlösliche Anteil abgesaugt. Aus verd. Alkohol umkristallisiert, schmolzen die farblosen Nadeln bei 98°. Der Methylenäther ist gegen verd. Säuren ziemlich beständig. Ein Ansatz mit Eisessig-Schwefelsäure bei 0° ergab nach 3 Tagen bei seiner Aufarbeitung verharzte Produkte neben unverändertem Methylenäther.

5.781 mg Sbst.: 9.79 g AgCl.
C₁₃H₈O₂Cl₄. Ber. Cl 41.97. Gef. Cl 41.89.

10) Verbindung XIII.

Reaktionsansatz: 0.3 g 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol (IV) und 6 ccm konz. Salzsäure. Der Ansatz wurde 3 Tage bei 20° stehengelassen. Das Rohprodukt wurde aus verd. Essigsäure umkristallisiert. Die lanzettförmigen Plättchen schmolzen bei 115°. Die Substanz sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe zwischen 160—180°.

Die Plättchen lösen sich leicht in kalter, verd. Lauge, ihre alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Der Analyse nach handelt es sich um eine Verbindung von der Zusammensetzung (C₉H₈O₂Cl₂)_n.

3.443, 4.531 mg Sbst.: 5.82, 7.65 mg CO₂, 1.05, 1.44 mg H₂O. — 5.502 mg Sbst.: 6.67 mg AgCl.
C₉H₈O₂Cl₂. Ber. C 45.98, H 3.43, Cl 30.17. Gef. C 46.05, 46.10, H 3.55, 3.41, Cl 30.00.

- 11) Nachweis der Bildung des 2-Oxy-3,5-dichlor-benzylalkohols (IV) bei der sauren Kondensation des 2,4-Dichlor-phenols (III) mit Formaldehyd.

Reaktionsansatz: 1 g 2,4-Dichlor-phenol, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, 0,18 g Trioxymethylen und 1 ccm konz. Salzsäure. Diese Lösung wurde nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad ausgeäthert, die äther. Lösung mit Bisulfit geschüttelt, hierauf mit Bicarbonat neutralisiert und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vak. verblieb ein stark nach 2,4-Dichlor-phenol riechendes, gelbliches Öl. Die alkohol. Lösung des Öls gab mit Eisenchlorid die intensive, für den 2-Oxy-3,5-dichlor-benzylalkohol (IV) charakteristische Blaufärbung.

Analog wurde auch das Auftreten des Phenolalkohols IV bei der hydrolytischen Spaltung des Kettenacetals X sowie bei den oben beschriebenen Kondensationsversuchen des 2,4-Dichlor-phenols mit Formaldehyd bei Anwesenheit von mäßig verd. Schwefelsäure bzw. konz. Salzsäure nachgewiesen.

266. Karl Freudenberg, Willy Lautsch und Gertrud Piazolo: Die Einwirkung von Kalium in Ammoniak auf das Lignin und Holz der Fichte und Buche*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. November 1941.)

Vor einiger Zeit ist kurz über die Einwirkung von Kalium-Ammoniak-Lösung auf Holz und Lignin berichtet worden¹⁾. Wir haben die Reaktion inzwischen genauer untersucht und gefunden, daß zwischen der Einwirkung der blauen Metall-Ammoniak-Lösung und der ammoniakalischen Lösung des sich nebenher bildenden Kaliumamids Unterschieden werden muß. Wir haben uns in den hier geschilderten Versuchen bemüht, die Substanzen möglichst wenig mit konz. Kaliumamid-Lösungen in Berührung zu bringen, um Nebenreaktionen zu vermeiden und das Reaktionsbild zu vereinfachen. Geschieht das nicht, so wird der Reaktionsverlauf sehr unübersichtlich (s. Schluß des 2. Abschnitts).

Die Abhandlung gliedert sich in folgende Abschnitte:

- 1) Einwirkung von Kalium auf Holzmehl; a) Fichtenholz, b) Buchenholz.
- 2) Einwirkung von Kalium auf isoliertes Lignin der Fichte.
- 3) Einwirkung von Kalium auf Modellsubstanzen; a) Phenoläther,
b) Cumaron-, Cumaran- und Chroman-Derivate, c) Glucoside.
- 4) Erörterung der Ergebnisse.

*) 48. Mittell. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarbeitern; 47. Mittell.: W. Lautsch, Brennstoff-Chem., im Druck; 46. Mittell.: B. 74, 1400 [1941].

¹⁾ K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek u. F. Klink, B. 71, 1810 [1938].