

4. *Umsetzung von Methylphenyl-sulfon mit N-Methoxymethyl-piperidin (I) in Gegenwart von Methylmagnesiumjodid*: In eine aus 1.22 g (0.05 Grammatom) Magnesium, 40ccm Äther und 7.10 g (0.05 Mol) Methyljodid bereitete *Grignard-Lösung* ließ man bei Raumtemp. die Lösung von 7.8 g (0.05 Mol) *Methylphenyl-sulfon* in 50 ccm Benzol eintropfen. Der unter Gasentwicklung gebildete farblose Niederschlag blieb nach Zugabe von weiteren 20ccm Äther auch in der Hitze ungelöst. Das Gemisch wurde 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde tropfenweise mit 6.46 g (0.05 Mol) *I* versetzt, das Gemisch 20 Min. rückfließend erhitzt und dann 12 Std. stehengelassen. Beim Ansäuern der gelben Suspension bildeten sich 2 braune Schichten. Die wäßr. Phase wurde mehrmals mit Benzol und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die Extrakte hinterließen nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen i. Vak. 5.7 g eines dunkelbraunen Öls, das beim Umkristallisieren aus Wasser hellbraune Kristalle vom Schmp. $83-85^\circ$ (mit Methylphenyl-sulfon Misch-Schmp. $85-86.5^\circ$) lieferte. Die wäßr. Schicht wurde mit NaOH alkalisch gemacht und filtriert. Der Rückstand wurde nach dem Waschen mit warmem Wasser i. Vak. über P_2O_5 getrocknet; er bestand danach aus einer gelben Schmiere. Nach mehrmaligem Ausziehen mit Alkohol und Benzol in der Wärme wurden die Filtrate nach Trocknen mit Na_2SO_4 i. Vak. destilliert. Bei 2 Torr gingen im siedenden Wasserbad einige Tropfen *Methylen-di-piperidin* über. Das zurückgebliebene gelbe Öl (2.7 g) wurde mit 50ccm halbkonz. Salzsäure geschüttelt. Aus dem Filtrat wurde durch überschüss. Natronlauge eine gelbbraune Schmiere gefällt, die nach dem Trocknen und Wiederauflösen in Alkohol mit alkoholischer *Pikrinsäure*-Lösung sofort einen gelben Niederschlag ergab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser gelbe Kristalle vom Schmp. $170-171^\circ$, deren Analyse auf das *Pikrat des* [α -*Piperidinomethyl-vinyl-phenyl*]-sulfons (III) paßt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (494.5) Ber. C 48.57 H 4.48 N 11.33 S 6.48
Gef. C 48.80 H 4.17 N 11.26 S 6.57

STEFAN GOLDSCHMIDT und LISELOTTE SUCHANEK

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG 2.6.2'.6'-TETRA-SUBSTITUIERTER DIPHENOCHINONE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 2. Oktober 1956)

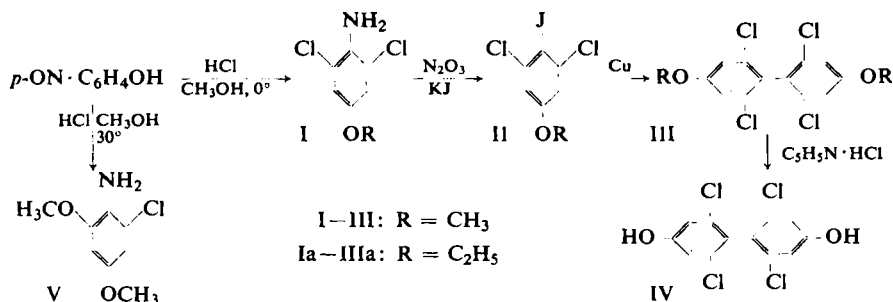
Die Darstellung einiger 2.6.2'.6'-tetrasubstituierter 4.4'-Dihydroxy-diphenyle wird beschrieben. Sie lassen sich ebenso wie ein analoges Tetrabrombenzidin nicht zu Derivaten des Diphenochinons oxydieren. Die Absorptionsspektren der untersuchten Diphenylderivate werden wiedergegeben und mit denen entsprechender Benzolderivate verglichen.

Aus der Auffassung über das Wesen der Doppelbindung ergibt sich, daß eine echte Doppelbindung nur möglich ist, wenn die mit den doppelt gebundenen Atomen verknüpften Atomgruppen in einer Ebene gelagert sind, weil nur dann die beiden π -Elektronenwolken sich überlappen, also gegenseitige Bindung stattfinden kann. Die Richtigkeit dieser Aussagen sollte sich bei chinoiden Verbindungen prüfen lassen, bei denen der chinoiden Zustand sich über zwei Kerne erstreckt. Während 4.4'-Dihydroxydiphenyl, wie R. WILLSTÄTTER gezeigt hat, sich zum Diphenochinon oxydieren läßt, sollten 2.6.2'.6'-substituierte 4.4'-Dihydroxy- bzw. Diamino-diphenyle bei der Oxydation keine chinoiden Produkte liefern, da bei ihnen ja eine planare Lage der beiden

Phenylkerne aus räumlichen Gründen unmöglich ist. Man durfte also erwarten, daß derartig behinderte Verbindungen sich überhaupt nicht oxydieren lassen oder daß zumindest als Zwischenprodukte Radikale¹⁾ auftreten.

Wir stellten zunächst 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-diphenyl (IV) dar. Nitrosophenol wurde nach C. JAEGER²⁾ mit Salzsäure in Methanol zum 3.5-Dichlor-4-amino-anisol (I) umgesetzt. Dabei erwies sich die Einhaltung einer Temperatur von 0° unbedingt erforderlich, da bei 30° 6-Chlor-2.4-dimethoxy-anilin (V) entsteht. I wurde diazotiert und mit Kaliumjodid in 3.5-Dichlor-4-jod-anisol (II) übergeführt, das beim Erhitzen mit durch Jod aktivierter Kupferbronze 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dimethoxy-diphenyl (III) und daraus durch Erhitzen mit Pyridin-hydrochlorid IV lieferte. Da die Ausbeuten an III nur mäßig waren, führten wir dieselbe Reaktionsfolge mit 3.5-Dichlor-4-amino-phenetol durch, die jedoch, wie sich zeigte, präparativ keine Vorteile (Ia—IIIa) brachte.

Wir setzten ferner 3.5-Dichlor-4-jod-benzoesäure-methylester mit Kupfer zum 2.6.2'.6'-Tetrachlor-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester (IV, statt OH CO₂CH₃) um, den wir über das Dihydrazid, Diazid und die Bis-*N*-carbäthoxyverbindung (IV, statt OH NH·CO₂C₂H₅) in das 2.6.2'.6'-Tetrachlor 4.4'-diamino-diphenyl (IV, statt OH NH₂)*) überführten. Der Versuch, aus dieser Aminoverbindung durch Diazotierung IV zu gewinnen, scheiterte jedoch vollkommen. Wir erhielten trotz mehrfacher



Variation der Diazotierungsmethode nur orange bis dunkelrote amorphe Produkte, die sich nicht kristallisieren ließen³⁾. Ein weiterer Versuch, 3.5-Dichlor-4-jod-benzamid zum Diphenylderivat (IV, statt OH CONH₂) umzusetzen, war ebenfalls erfolglos. Außer unverändertem Amid konnten wir nur 3.5-Dichlor-benzamid, Cu-organische Verbindungen und lackartige Reaktionsprodukte (Polymere?) isolieren.

Auch 2.6.2'.6'-Tetrabrom-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester ließ sich nicht gewinnen, da der 3.5-Dibrom-4-jod-benzoesäure-methylester⁴⁾ bei Umsetzung

¹⁾ Vgl. die Untersuchungen E. MÜLLER und H. NEUHOF, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 2063 [1939], derselbe und L. MÜLLER-RODLOFF, Liebigs Ann. Chem. **517**, 134 [1935], sowie W. THEILACKER und W. OZEGOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 33, 898 [1940].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 895 [1875].

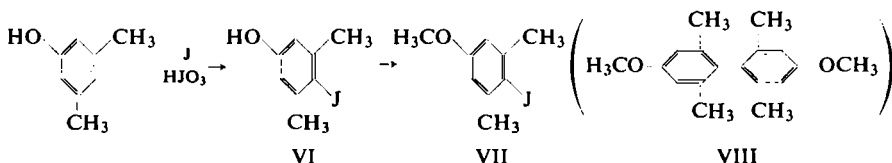
³⁾ Andere Darstellung s. F. L. W. VAN ROOSMALEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 374 [1934].

⁴⁾ Die abweichende Reaktion mit N₂O₃ ist offenbar für 2.6.2'.6'-substituierte Derivate des Benzidins spezifisch; vgl. das gleiche Verhalten des 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidins siehe unten.

⁵⁾ Den 3.5-Dibrom-4-jod-benzoesäure-methylester gewannen wir aus dem 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure-methylester, der durch Bromieren von *p*-Amino-benzoesäureester in fast

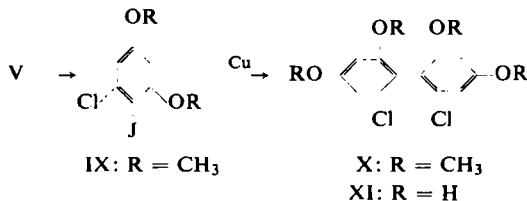
mit Kupferpulver kein Diphenylderivat lieferte. Um die Ullmannsche Kondensation zur Zweikernverbindung zu vermeiden, versuchten wir das bekannte 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin durch Diazotieren in die 4,4'-Bis-hydroxyverbindung überzuführen, was allerdings ebensowenig erfolgreich war wie beim oben erwähnten 2.6.2'.6'-Tetrachlor-benzidin.

Wir gingen nunmehr dazu über, 4,4'-Dihydroxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-4,4'-diphenyl (VIII, statt OCH_3 OH) zu gewinnen, was aber nur bis zum 3.5-Dimethyl-4-jod-anisol (VII) führte. Kupplungsversuche zu VIII waren erfolglos; außer unverändertem Ausgangsmaterial entstanden nur Spuren 3.5-Dimethyl-anisol. Wir versuchten daher analog der Cedritretbildung *m*-Xylenol mit Bleidioxid direkt zum 2.6.2'.6'-Tetramethyldiphenochinon zu oxydieren. Als Endprodukte resultierten nur amorphe orangefarbene Produkte von Molekulargewichten zwischen 500 und 1000, die offenbar aus einem als unbeständiges Zwischenprodukt auftretendem violetten Radikal entstanden waren.



Die Isolierung des Radikals gelang zwar nicht, da bei tiefen Temperaturen von -50° bis -80° die Oxydation des Xylenols ausblieb; jedoch ließ sich mit Sicherheit die primäre Bildung eines Radikals nachweisen, da die Oxydationsreaktion in Gegenwart von Acrylnitril von einer erheblichen Polymerisation desselben begleitet war⁵⁾.

Erfolg brachten im Gegensatz zu den vorausgehenden Versuchen die Bemühungen zur Darstellung von 6,6'-Dichlor-2,4,2'.4'-tetrahydroxy-diphenyl. Aus 6-Chlor-2,4-dimethoxy-anilin (V), das, wie erwähnt, aus Nitrosophenol bei Umsetzung mit HCl und Methanol bei 30° entsteht, haben wir durch Diazotieren und Umsetzung mit Kaliumjodid 5-Chlor-4-jod-resorcin-dimethyläther (IX) und daraus durch Reaktion mit Kupfer 6,6'-Dichlor-2,4,2'.4'-tetramethoxy-diphenyl (X) in der hohen Ausbeute von 85–88% d. Th. gewonnen, das sich leicht zum 6,6'-Dichlor-2,4,2'.4'-tetrahydroxy-diphenyl (XI) aufspalten ließ. Jedoch mußte beim letzten Schritt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet werden, da XI sonst unter Bildung orange gefärbter Produkte angegriffen wurde. Verschiedene Versuche, X in 4- und 4'-Stellung partiell



quantitativer Ausbeute entsteht, während die freie Säure nur 25% d. Th. an Dibromprodukt ergibt (F. BEILSTEIN und P. GEITNER, Liebigs Ann. Chem. 139, 1 [1866]).

⁵⁾ Die Polymerisation blieb aus, wenn kein *m*-Xylenol unter sonst gleichen Bedingungen anwesend war.

zu entmethylieren, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Entweder trat überhaupt keine Reaktion ein oder man erhielt unter vollständiger Entmethylierung nur XI.

OXYDATION VON 2.6.2'.6'-SUBSTITUIERTEN 4.4'-DIHYDROXY-DIPHENYLEN

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war die Frage, welche Oxydationsprodukte aus sterisch gehinderten 4.4'-Dihydroxy-diphenylen entstehen. Als Oxydationsmittel verwendeten wir in Anlehnung an die Darstellung von *p,p'*-Diphenochinon Bleidioxyd in der ätherischen Lösung des gewünschten Diphenols. Zur Untersuchung kamen 1. 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-diphenyl (IV), 2. 6.6'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetrahydroxy-diphenyl (XI) und 3. 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin.

Bei keinem dieser Beispiele konnten wir ein definiertes Oxydationsprodukt erhalten, das als substituiertes Diphenochinon bzw. Chinonimin anzusprechen war. Erst bei 24 stdg. Einwirkung von Bleidioxyd auf IV entstand eine orangefarbene Lösung, aus der statt Chinon ein amorphes höhermolekulares Produkt anfiel. Ähnlich verlief die Oxydation von 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin⁶⁾ mit HOCl, die zu einem Diphenochinon-bis-chlorimin führen sollte.

XI wurde über eine unbeständige violette Zwischenstufe (Radikal ?) zwar leicht durch Bleidioxyd angegriffen, aber das eventuell zu erwartende Chinon war ebenfalls nicht unter den Oxydationsprodukten zu finden. Auf Grund der vorliegenden Resultate darf man annehmen, daß 2.6.2'.6' räumlich behinderte 4.4'-Diphenole nicht zu entsprechenden Diphenochinonen zu oxydieren sind, also ihr Verhalten den eingangs erwähnten theoretischen Darlegungen entspricht.

ABSORPTIONSSPEKTRA

Diphenyl und dessen Derivate, in denen die beiden Phenylkerne ohne sterische Behinderung frei drehbar sind und infolgedessen eine plane Lagerung einnehmen können, unterscheiden sich charakteristisch in ihrem Absorptionsspektrum von dem analoger einfacher Benzolderivate, da die π -Elektronensysteme der beiden Kerne miteinander in Resonanz treten können⁷⁾. Anders verhalten sich solche Diphenylderivate, in denen durch sterische Behinderung eine planare Lagerung und damit eine Konjugation der Elektronensysteme unmöglich gemacht wird. W. PICKETT und Mitarbb.⁸⁾ haben festgestellt, daß die Absorptionsspektren derartiger, behinderter Verbindungen denjenigen gleichartig substituierter einkerniger Benzolderivate weitgehend entsprechen, weil sich offenbar die beiden Phenylkerne aus den dargelegten Gründen optisch nicht beeinflussen können (fehlende Resonanz der π -Elektronen-Systeme).

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen erschien es uns wichtig, die Absorptionsspektren der von uns dargestellten 2.6.2'.6'-tetrasubstituierten Diphenylderivate zu untersuchen und mit denen der entsprechenden Benzolderivate zu vergleichen. Die Abbildungen 1—3 bestätigen anschaulich die oben angeführten Regelmäßigkeiten. Das

⁶⁾ Über gleiche Erfahrungen hat nach Fertigstellung der beschriebenen Versuchsergebnisse W. THEILACKER in der Münchener Chem. Gesellschaft in einem Vortrag „Zur Stereochemie der doppelten Bindung“ im November 1951 berichtet.

⁷⁾ Vergl. M. PESTEMER und D. BRÜCK, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. III, 2, S. 724ff.

⁸⁾ L. W. PICKETT, G. F. WALTER und H. FRANCE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1930]; L. W. PICKETT, M. GROTH, S. DUCKWORTH und J. CUNLIFFE, ebenda **72**, 44 [1950].

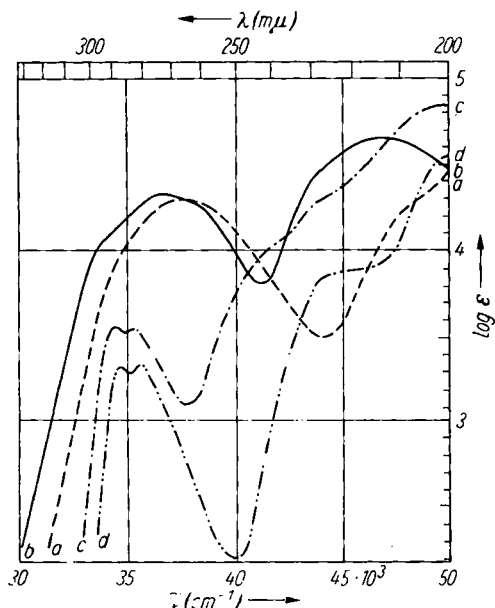


Abbildung 1. Absorptionsspektren*):

a (---) 4.4'-Dihydroxy-diphenyl;
 b (—) 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-
 dihydroxy-diphenyl; c (— · — ·)
 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-
 diphenyl; d (— · — · — ·) 3.5-Dichlor-
 phenol

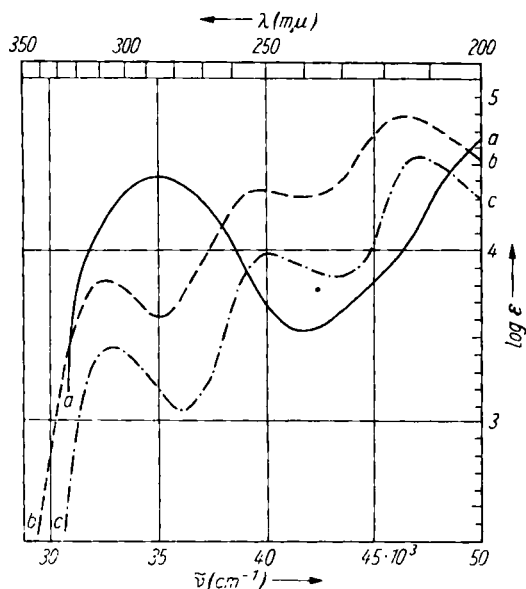


Abbildung 2. Absorptionsspektren*): a (—) Benzidin; b (---) 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-diamino-diphenyl; c (— · — ·) 3.5-Dibrom-anilin

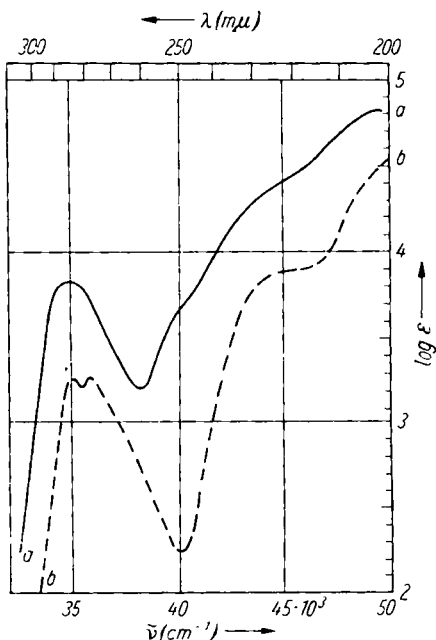


Abbildung 3. Absorptionsspektren*):

a (—) 6.6'-Dichlor-2.4.2'.4'-
 tetrahydroxy-diphenyl; b (---)
 5-Chlor-resorcin

* Die Spektren wurden in einer Lösung der betr. Verbindungen in 96-proz. Äthanol ($c = 10^{-3}$ bis 10^{-4}) gemessen.

Absorptionsspektrum von 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-diphenyl (IV) gleicht in seinem Verlauf praktisch vollkommen dem des 3.5-Dichlor-phenols, ebenso das von 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin dem des 3.5-Dibrom-anilins. Ein Unterschied besteht nur in der absoluten Höhe der verglichenen Spektren. Ein Vergleich mit 4.4'-Dihydroxy-diphenyl, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-diphenyl bzw. Benzidin zeigt andererseits den großen Unterschied der zwei Verbindungstypen.

6.6'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetrahydroxy-diphenyl (XI) und 5-Chlor-resorcin weisen in ihren Spektren ebenfalls eine weitgehende, jedoch nicht so vollkommene Übereinstimmung wie die erstgenannten Beispiele auf, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß infolge der geringeren Raumbeanspruchung der 2.2'-Hydroxygruppen die Abweichung aus der ebenen Lage, also die Verdrillung, etwas geringer ist.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Beschaffung eines Unicam-Spektralphotometers.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3.5-Dichlor-4-amino-anisol*¹⁾ (I): Die Lösung von 15 g *Chinonoxim*⁹⁾ in 100ccm Äther und 50ccm Methanol läßt man in die auf 0° gekühlte, gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in 150ccm Methanol eintropfen, wobei gleichzeitig *HCl* eingeleitet wird und die Temperatur 5° nicht überschreiten soll (Außenkühlung -30°). Man beendet den Versuch, wenn kein *HCl* mehr absorbiert wird, saugt den kristallinen Brei ab und wäscht ihn mit Äther aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Der über *H₂SO₄* und *NaOH* getrocknete Kristallbrei wird aus verd. Methanol umkristallisiert. Ausb. 39% d. Th. vom Schmp. 72°.

3.5-Dichlor-4-jod-anisol (II): Zur Lösung von 18 g (0.1 Mol) *I* in 200ccm konz. Schwefelsäure fügt man unter Rühren und guter Kühlung vorsichtig 75ccm Eiswasser und diazotiert bei 4–5° mit 6.9 g (0.1 Mol) *Natriumnitrit*. Eventuell überschüss. Nitrit wird mit Harnstoff zerstört, das Gemisch in eine Lösung von 25 g *Kaliumjodid* in 15ccm Wasser eingegossen und schließlich auf 50° bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, der mit Natronlauge durchgeschüttelt, über Tierkohle filtriert und getrocknet wird. Man verdampft den Äther i. Vak., sublimiert den Rückstand und kristallisiert ihn aus Petroläther (Sdp. 65–80°) um. Die farblosen Nadeln (25% d. Th.) schmelzen bei 62°.

$C_7H_5OCl_2J$ (302.9) Ber. C 27.75 H 1.66 Gef. C 27.37 H 1.59

2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dimethoxy-diphenyl (III): 3 g (0.01 Mol) *II* werden mit 12 g Naturkupfer C 4 Stdn. im Einschlußrohr erhitzt. Zwecks Ausbeuteverbesserung wird das Kupfer zuvor im Stickstoffstrom¹⁰⁾ ausgeglüht und nach ADAMS¹¹⁾ mit Jod aktiviert.

Dann wird mit Benzol erschöpfend extrahiert, der Extrakt i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen, der langsam eingeengt wird. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und bei 135–145° fraktioniert sublimiert. Aus Methanol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 139.5–140°, die sich leicht in Benzol, Äther und Petroläther, schwer in Methanol lösen. Ausb. 79% d. Th.

$C_{14}H_{10}O_2Cl_4$ (352.0) Ber. C 47.76 H 2.86 Cl 40.29

Gef. C 47.57 H 2.89 Cl 40.39 Mol.-Gew. 347

⁹⁾ J. L. BRIDGE, Liebigs Ann. Chem. 277, 85 [1893].

¹⁰⁾ Erhitzt man das Kupfer zuvor im Wasserstoffstrom, so tritt erhebliche Reduktion zu 3.5-Dichlor-anisol ein. (Ähnliche Erfahrungen vergl. E. MÜLLER und E. TIETZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 820 [1941].)

¹¹⁾ E. C. KLEIDERER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 55, 4225 [1933].

2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-diphenyl (IV): 1.75 g (0.005 Mol) III werden mit 5 g Pyridin-hydrochlorid¹²⁾ bis zur Beendigung der lebhaften Reaktion unter Rückfluß erhitzt (ca. 1 Stde.). Nach Abkühlen löst man das Pyridin-hydrochlorid mit viel Wasser heraus und nimmt den farblosen Niederschlag in Äther auf. Dieser wird zur Aufnahme des Dihydroxy-diphenyls gut mit 2n NaOH durchgeschüttelt, wobei Ungespaltenes im Äther verbleibt. Die wäßrig-alkalische Schicht wird angesäuert, mit Äther durchgeschüttelt und der Extrakt nach Trocknen und Filtrieren eingedampft. Der Rückstand liefert nach Umlösen aus Tetrachlor-kohlenstoff farblose, phenolartig riechende Blättchen vom Schmp. 183—184°; Ausb. 78% d. Th.

$C_{12}H_6O_2Cl_4$ (324.0) Ber. C 44.48 H 1.87 Cl 43.78 Gef. C 44.03 H 1.99 Cl 43.98

3.5-Dichlor-4-jod-phenetol (IIa): 3.5-Dichlor-4-amino-phenetol¹³⁾ wird wie 3.5-Dichlor-4-amino-anisol diazotiert und in die 4-Jodverbindung übergeführt, die sich als dunkles Öl abscheidet. Das bei 0° stark alkalisch gemachte Reaktionsgemisch wird erschöpfend mit Äther extrahiert und der Rückstand nach Trocknen und Entfernen des Äthers i. Vak. fraktioniert. Das hellgelbe, ölige Destillat vom Sdp. 118° erstarrt bald zu farblosen, großen Tafeln, die nach Umkristallisieren aus verd. Methanol bei 34—34.5° schmelzen. Ausb. 15—18% d. Th.

$C_8H_7OCl_2J$ (317.0) Ber. C 30.31 H 2.23 Gef. C 30.67 H 2.43

2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-diäthoxy-diphenyl (IIIa): Die Umsetzung von IIa mit Kupferpulver erfolgt wie bei der entsprechenden Methoxyverbindung. Das Reaktionsgemisch wird mit Methanol ausgezogen, der Extrakt eingedampft und der getrocknete, schmierige Rückstand bei 120°/2 Torr sublimiert. Aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 158—159°. Ausb. 60—63% d. Th.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_4$ (380.1) Ber. C 50.55 H 2.71 Cl 37.31

Gef. C 50.87 H 3.97 Cl 37.53 Mol.-Gew. 372

Die Ätherspaltung nach PREY führt wie oben in etwa gleicher Ausbeute zur 4.4-Dihydroxyverbindung IV.

Andere Versuche zur Darstellung von 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dihydroxy-diphenyl

a) 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-carbäthoxyamino-diphenyl: Nach den Angaben von E. MÜLLER und E. TIETZ¹⁰⁾ wird 2.6.2'.6'-Tetrachlor-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester vom Schmp. 152° dargestellt. 2.0 g des Esters werden mit 10 g Hydrazinhydrat 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches kristallisiert das Hydrazid aus, das abfiltriert und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen wird (Ausb. 75%).

Zu 1.5 g Hydrazid, in 20ccm n HCl gelöst, läßt man unter Eiskühlung 1 g Natriumnitrit in 15ccm Wasser zutropfen, bis sich der abgeschiedene Niederschlag nicht mehr vermehrt (Probe!). Dieser wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das 2.6.2'.6'-Tetrachlor-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-azid, das in der Flamme verpufft, wird aus Äthanol umkristallisiert.

$C_{14}H_4O_2N_6Cl_4$ (430.1) Ber. N 19.54 Gef. N 19.23

Die Lösung von 1.0 g trockenem Azid in wenig absol. Alkohol wird 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Bei kürzerem Erhitzen verläuft die N_2 -Abspaltung unvollständig. Zum Schluß wird die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Farblose Kristalle, die sich bei 105—110° zersetzen. Ausb. 71% d. Th. an 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-carbäthoxyamino-diphenyl.

$C_{18}H_{16}O_4N_2Cl_4$ (466.2) Ber. N 6.01 Gef. N 5.94

¹²⁾ V. PREY, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1219 [1941].

¹³⁾ Darst. nach C. JAEGER l. c. 2); Ausb. 40—42% d. Th.

2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-diamino-diphenyl: 1.5 g des Urethans wurden mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr bis zur völligen Lösung auf 140° erhitzt (1–2 Stdn.). Ohne Isolierung des Amins wurde dessen salzsaure Lösung direkt diazotiert. Sie färbte sich beim Eintropfen von Natriumnitrit sofort orangerot, dann schied sich ein flockiger gelboranger Niederschlag ab, der sich beim Erhitzen nur dunkler färbte. Alle Versuche, daraus die 4.4'-Dihydroxyverbindung zu gewinnen, scheiterten, nur wenig war überhaupt in Natronlauge löslich.

b) 3.5-Dichlor-4-jod-benzamid: 3 g 3.5-Dichlor-4-jod-benzoesäure wurden mit 25 ccm reinstem Thionylchlorid bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt. Der nach Abdestillieren des Thionylchlorids verbliebene Rückstand wurde bei –20° vorsichtig allmählich mit überschüssigem konz. Ammoniak versetzt und dann noch 1 Stde. auf 100° erhitzt. Das Amid schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 215–216° (Zers.); Ausb. 96% d. Th.

$C_7H_4ONCl_2J$ (315.9) Ber. N 4.43 Gef. N 4.59

Das Amid wurde mit Naturkupfer, wie oben beschrieben, 2 Stdn. auf 250–300° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich nur etwas 3.5-Dichlor-benzamid (6%) und unverändertes Ausgangsmaterial 10–12% isolieren.

Versuche zur Darstellung von 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dihydroxy-diphenyl

a) 3.5-Dibrom-4-jod-benzoesäure-methylester: Zu 30 g *p*-Amino-benzoesäure-methylester in 450 ccm Methanol läßt man die Lösung von 20 ccm Brom in Wasser so lange zutropfen, bis ein einfallender Tropfen eine bleibende Gelbfärbung hervorruft. Der abgesaugte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausb. 98–100% farbloser Nadeln von 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure-methylester, Schmp. 131°.

$C_8H_7O_2NBBr_2$ (309.0) Ber. C 31.09 H 2.28 N 4.53 Gef. C 31.39 H 2.49 N 4.64

Die Lösung von 8.5 g Dibromester in 50 ccm konz. Schwefelsäure wird unter Kühlung mit Kältemischung vorsichtig auf etwa 25 g Eis ausgegossen. Dann wird das Gemisch bei 5° mit 2.5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert und nach Zerstörung überschüss. Nitrits mit Harnstoff in eine konz. Lösung von 7.5 g Kaliumjodid in Wasser ausgegossen. Der gebildete Niederschlag (Ausb. 89% d. Th.) wird nach Absaugen und Trocknen aus Methanol gereinigt. Schmp. 141°.

$C_8H_5O_2Br_2J$ (419.9) Ber. C 22.88 H 1.20 J 30.22 Gef. C 23.14 H 1.36 J 30.25

Die Umsetzung des Esters mit Kupfer, wie oben, führte nur zu einer glasartigen, nicht zur Kristallisation zu bringenden Masse.

b) Umsetzung von 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin: Die gekühlte Lösung von 1.5 g Tetrabrom-benzidin¹⁴⁾ (Schmp. 184°) in der Mischung von je 20 ccm Wasser und konz. Schwefelsäure wurde mit 0.5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert (Gelborangefärbung, Niederschlag wie oben). Der letztere wurde abgetrennt (Prüfung auf Diazoaminoverbindung mit β -Naphthol positiv), in das Filtrat wurde 3–4 Stdn. Wasserdampf eingeleitet. Der rostbraune Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und dieser mit 2 *n* NaOH gut durchgeschüttelt. Die dunkelrote, alkalische Schicht wurde nach Ansäuern mit Äther ausgezogen, der beim Abdampfen nur einen rotbraunen amorphen Niederschlag lieferte, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Diazotierungen unter mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen¹⁵⁾ gaben kein anderes Resultat.

¹⁴⁾ Darst. nach R. MEYER, W. MEYER und K. TAEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 2034 [1920].

¹⁵⁾ S. Dissertat. L. SUCHANEK, Techn. Hochschule München, 1952.

Versuche zur Darstellung von 2.6.2'.6'-Tetramethyl-4.4'-dihydroxy-diphenyl

a) *3.5-Dimethyl-4-jod-anisol (VII)*: Zu 10.5 g *m*-Xylenol in 500 ccm *n* KOH werden 3 g Jodsäure und 8.7 g Jod zugefügt. Nach kräftigem Ansäuern wird das dunkelbraune Gemisch gerührt, bis die Jodfarbe verschwunden ist. Von dem farblosen Niederschlag wird der Überstand abgessogen, jener in Natronlauge gelöst und durch Einleiten von CO₂ wieder ausgefällt. Tags darauf wird der Niederschlag abgesaugt, auf Ton abgepreßt, sublimiert und schließlich aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 73–75% d. Th. *3.5-Dimethyl-4-jod-phenol*, Schmp. 135–136°

C₈H₉OJ (248.1) Ber. C 38.73 H 3.66 J 51.16 Gef. C 38.40 H 3.68 J 50.77

Das Gemisch von 3.6 g *Dimethyljodphenol*, 40 ccm 2*n* NaOH und 10 g *Dimethylsulfat* wird in einem Druckgefäß längere Zeit geschüttelt und zum Schluß 1/2–1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, den man nach Trocknen abdampft. Der Rückstand liefert beim Destillieren 47% d. Th. *3.5-Dimethyl-4-jod-anisol* vom Sdp. 2.5 118–120°.

C₉H₁₁OJ (262.1) Ber. C 41.24 H 4.23 Gef. C 41.27 H 4.36

Versuche zur Kondensation des Jodids mit Kupferpulver oder Natriummetall lieferten außer Spuren von *3.5-Dimethyl-anisol* nur das Ausgangsmaterial zurück.

b) *Versuch zur Oxydation von m-Xylenol zu 2.6.2'.6'-Tetramethyl-4.4'-diphenochinon*: 5 g *m*-Xylenol in 100 ccm Äther wurden mit 30 g Bleidioxid¹⁶⁾ 3 Stdn. geschüttelt, wobei bei Beginn eine sehr instabile, violette Färbung (Radikal?) auftrat. Die Aufarbeitung der orange gefärbten Lösung gab neben unverändertem Xylenol (50%) nur eine gelbrote, spröde, nicht kristallisierende Masse (~40%), die sich auch chromatographisch nicht reinigen ließ. Mol.-Gew. 1390 (!).

Bei dem gleichen Versuch trat in Gegenwart von Acrylsäurenitril in erheblichem Umfang Polymerisation desselben ein, während es beim Schütteln mit Bleidioxid und Äther allein unverändert blieb (Radikal-Nachweis!).

6.6'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetrahydroxy-diphenyl

a) *6-Chlor-2.4-dimethoxy-anilin (V)*: In die mit Kältemischung gekühlte Lösung von 10 g *Chinonoxim* in 50 ccm Methanol und 50 ccm Äther wird Chlorwasserstoff bis zur Sättigung so eingeleitet, daß die Temp. bei 25–30° bleibt; innerhalb von 15 Min. scheidet sich ein Kristallbrei ab. Man läßt dann unter öfterem Schütteln noch 1 Stde. im Kältebad stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Äther sowie mit etwas eiskaltem Methanol. Die weißen Nadeln des Hydrochlorids werden in viel Wasser gelöst und, falls nötig, filtriert, worauf man die Base durch Zufügen von Natriumcarbonatlösung niederschlägt und in Äther aufnimmt. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen das freie Amin, das sublimiert und aus Methanol umkristallisiert wird. Schmp. 46°.

C₈H₁₀O₂NCl (187.7) Ber. C 51.21 H 5.37 N 7.47 Gef. C 51.36 H 5.42 N 7.65

b) *5-Chlor-resorcin-dimethyläther*: Das Gemisch aus 5 g *Hydrochlorid* von *V*, 60 ccm Alkohol und 30 ccm konz. Salzsäure wird nach Zusatz von 5 g *Natriumnitrit* 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Wasserzusatz scheidet sich aus der zinnoberroten Lösung ein dunkelgelbes Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Die getrocknete äther. Lösung hinterläßt nach Eindampfen öligen *5-Chlor-resorcin-dimethyläther* vom Sdp. 5–6 113°, der nach längerem Aufbewahren zu farblosen Tafeln erstarrt. Schmp. 38°. Zur Sicherstellung der Konstitution wurden 2 g *Dimethyläther* mit 4 g *Pyridin-hydrochlorid* analog wie oben (S. 25) umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Äther erhält man stark nach Phenol riechende Nadeln von *5-Chlor-resorcin*¹⁷⁾,

¹⁶⁾ R. KUHN und J. HAMMER, Chem. Ber. 83, 413 [1950].

¹⁷⁾ Vgl. H. HODGSON und J. S. WINGNALL, J. chem. Soc. [London] 1926, 2827.

die nach Umlösen aus Benzol den Schmp. 66.5° (Monohydrat) aufweisen, der sich durch Destillation i. Vak. auf 119° erhöht.

$C_6H_5O_2Cl \cdot H_2O$ (162.6) Ber. C 44.32 H 4.34 Gef. C 44.41 H 4.25

c) 5-Chlor-4-jod-resorcin-dimethyläther (IX): Zur Lösung von 6 g Hydrochlorid von V in Wasser wird konz. Salzsäure gegeben, bis sich ein feinkristalliner Niederschlag des Salzes wieder abscheidet. Man diazotiert innerhalb von 1 Stde. mit 1.8 g Natriumnitrit, zerstört überschüss. Nitrit mit Harnstoff und gießt die Lösung in eine solche aus 12 g Kaliumjodid und 0.5 g Jod in wenig Wasser. Man erwärmt das Gemisch auf 50°, hält es etwa 5 Stdn. bei gleicher Temp. (Ende der N_2 -Abspaltung), nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf und wäscht diesen mit 2 n NaOH, bis diese farblos bleibt. Nach Reinigung mit Aktivkohle und Eindampfen wird der krist. Rückstand mit eiskaltem Methanol gewaschen, aus Methanol umkristallisiert und zum Schluß i. Vak. destilliert. Sdp._{0.15} 131°. Weiße Kristalle (56% d. Th.) vom Schmp. 85–86°.

$C_8H_8O_2ClJ$ (298.6) Ber. C 32.19 H 2.70 Cl 11.88 J 42.52 Gef. C 32.36 H 2.78 Cl 11.90 J 42.89

d) 6,6'-Dichlor-2,4,2',4'-tetramethoxy-diphenyl (X): Die innige Mischung von 6 g IX mit 15 g Naturkupfer C wird im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 180–190° erhitzt und nach Erkalten 6 Stdn. erschöpfend mit Benzol extrahiert. Aus dem eingedampften Benzolextrakt (4–5 cc) scheiden sich Kristalle von X ab, die in Äther praktisch unlöslich sind. Zur Reinigung wird i. Vak. sublimiert und aus Benzol umkristallisiert. Weiße Stäbchen (85–89% d. Th.) vom Schmp. 155–156°.

$C_{16}H_{16}O_4Cl_2$ (344.2) Ber. C 56.00 H 4.66 Cl 20.60 OCH_3 36.09

Gef. C 56.12 H 4.68 Cl 20.43 OCH_3 34.93 Mol.-Gew. 360

e) 6,6'-Dichlor-2,4,2',4'-tetrahydroxy-diphenyl (XI): 1 g X wird mit 3.5 g Pyridin-hydrochlorid $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt und wie S. 25 aufgearbeitet. Die eingeengte äther. Lösung bringt man in einem mit Stickstoff gefüllten und dann evakuierten Exsiccator (Vermeidung von Gelbfärbung) zur Kristallisation, den Rückstand löst man in wenig Methanol und engt i. Vak. auf ein kleines Vol. ein. Die Kristalle sintern bei 78°, werden wieder fest (Kristallmethanol?) und schmelzen bei 235° erneut; nach Sublimation i. Vak. schmelzen sie direkt bei 235°.

$C_{12}H_8O_4Cl_2$ (288.1) Ber. C 50.04 H 2.80 Gef. C 50.28 H 2.95

Oxydationsversuche

a) 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxy-diphenyl (IV): 2 g IV in 50 cc Äther wurden mit 5 g PbO_2 24 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Die nach Absaugen und Waschen des PbO_2 erhaltenen Filtrate wurden verdampft. Es hinterließ ein amorphes, orangegelbes Produkt, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Bei einem Oxydationsversuch mit alkalischer $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung trat überhaupt keine Oxydation ein.

b) 2,6,2',6'-Tetrabrom-benzidin: In 15 cc einer aus 0.9 g NaOH bereiteten eiskalten Hypochloritlösung ließ man unter Schütteln 1.5 g Tetrabrombenzidin in Äther eintropfen und fügte 5 cc konz. Salzsäure zu. Die orangegelbe Ätherschicht hinterließ beim Eindampfen eine orangegelbe, gummiartige Masse, die durch Trocknen i. Vak. spröde wurde. Das in den üblichen Lösungsmitteln lösliche Produkt ließ sich nicht kristallisieren.

c) 6,6'-Dichlor-2,4,2',4'-tetrahydroxy-diphenyl (XI): 0.5 g XI in 50 cc Äther wurden 2 Stdn. mit 5 g PbO_2 geschüttelt. Dieses wurde abgesaugt und mit Äther gut gewaschen. Beim vorsichtigen Verdampfen der Filtrate verblieb ein orangefarbener, lackartiger, nicht kristallisierender Rückstand. Ein zweiter gleichartiger Oxydationsversuch in Gegenwart von Acrylsäurenitril war von erheblicher Polymerisation des letzteren begleitet.