

RANDOLPH RIEMSCHEIDER und WALTHER COHNEN

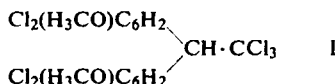
ÜBER DAS UNTERSCHIEDLICHE VERHALTEN VON 2.4-DICHLOR-ANISOL UND 2.4-DICHLOR-PHENOL BEI DER KONDENSATION MIT ALDEHYDEN¹⁾

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²⁾

(Eingegangen am 5. August 1957)

Es wird gezeigt, daß 2.4-Dichlor-anisol — im Gegensatz zum 2.4-Dichlor-phenol — in Gegenwart von sauren Kondensationsmitteln mit Formaldehyd und Chloral nicht nur in *o*-Stellung, sondern auch in *m*-Stellung zur Methoxygruppe kondensiert.

Den Anstoß zu den vorliegenden Untersuchungen gab die Beobachtung, daß sich zwei isomere β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[dichlor-methoxy-phenyl]-äthane (I-Isomere) darstellen lassen, je nachdem ob das Kondensationsprodukt von Chloral und 2.4-Dichlor-



phenol mit Diazomethan methyliert oder Chloral direkt mit 2.4-Dichlor-anisol kondensiert wird³⁾. Bei dieser Isomerie konnte es sich entweder um Stellungsisomerie handeln, d. h., 2.4-Dichlor-anisol kondensiert an *anderer* Stelle als 2.4-Dichlor-phenol, oder um Stereoisomerie, d. h. Rotationsisomerie auf Grund der behinderten freien Drehbarkeit der Arylgruppen und/oder der Methoxygruppen⁴⁾.

In der Literatur fand sich keine Beobachtung über ein unterschiedliches Verhalten von 2.4-Dichlor-anisol und 2.4-Dichlor-phenol bei Kondensationen oder allgemeiner bei Substitutionsreaktionen: Das Phenol wie sein Methyläther werden bei Eintritt eines neuen Substituenten nur in *o*-Stellung zur OH- bzw. OCH₃-Gruppe substituiert. Für ersteres gibt es — im Gegensatz zum 2.4-Dichlor-anisol — zahlreiche Beispiele: Nitrierung^{5a)}, Halogenierung^{5b)}, Mannich-Reaktion^{5c)}, Friedel-Crafts-Reaktion^{5d)}, Friessche Verschiebung^{5e)}, Chlormethylierung^{5f)}, alkalische^{5g)} und saure Kondensation^{5h)} mit Formaldehyd und andere Umsetzungen^{5i, 5k)}. Für eine *o*-Substitution

¹⁾ Gleichzeitig VII. Mitteil. der Reihe: „Untersuchungen an Diphenylmethan-Derivaten“.

²⁾ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³⁾ R. RIEMSCHEIDER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4853 [1953].

⁴⁾ R. RIEMSCHEIDER, Z. Naturforsch. **11 b**, 43, Tab. 3 [1956].

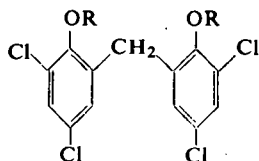
⁵⁾ a) F. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. Suppl. **7**, 180 [1870]; b) A. FAUST, Liebigs Ann. Chem. **149**, 149 [1869]; c) H. A. BRUSON, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1741 [1936]; d) F. ULLMANN und F. CONZETTI, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 832 [1920]; R. C. HUSTON und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **55**, 4639 [1933]; e) A. B. SEN und P. M. BHARGAVA, J. Indian chem. Soc. **26**, 287 [1949]; f) C. A. BUEHLER und Mitarbb., J. org. Chemistry **6**, 902 [1941]; g) A. ZINKE und E. ZIEGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1729 [1941]; h) E. ZIEGLER und I. SIMMLER, ebenda **74**, 1871 [1941]; i) J. C. DUFF, J. chem. Soc. [London] **1941**, 547; k) A. ZINKE, G. ZIGEUNER und G. WEISS, Mh. Chem. **80**, 149 [1949].

am 2,4-Dichlor-anisol sind folgende Fälle bekannt: Nitrierung^{6a)}, Halogenierung^{6b)} und Friedel-Crafts-Reaktion mit Chloracetylchlorid^{6c)}.

Es war also notwendig, das Verhalten von 2,4-Dichlor-anisol gegenüber Aldehyden unter Bedingungen zu prüfen, unter denen die oben genannten isomeren β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[dichlor-methoxy-phenyl]-äthane (I-Isomere) oder ähnliche Verbindungen entstehen (Baeyer-Kondensation).

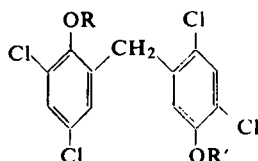
Wir untersuchten zunächst die Kondensation von 2,4-Dichlor-anisol mit Formaldehyd, ein Beispiel, bei dem die freie Drehbarkeit der Benzolringe gewährleistet war. Die Ergebnisse wurden zu der bekannten Kondensation von 2,4-Dichlor-phenol mit Formaldehyd^{5h)} in Beziehung gesetzt.

Bei dieser Kondensation erhielten wir *drei* isomere Reaktionsprodukte der Summenformel $C_{15}H_{12}O_2Cl_4$ (II, III und IV); die Kondensation erfolgte also nicht nur in *o*- sondern auch in *m*-Stellung zur Methoxygruppe, d. h., es entstanden alle in Betracht gezogenen stellungsisomeren Kondensationsprodukte.



II: R = CH₃ (Schmp. 74.5°)

V: R = H (Schmp. 170°)

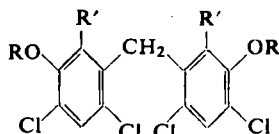


III: R = R' = CH₃ (Sdp. 0.5 210°)

VIII: R = R' = H (Schmp. 109°)

IX: R = H, R' = COCH₃ (Schmp. 119°)

X: R = R' = COCH₃ (Schmp. 89°)



IV: R = CH₃, R' = H (Schmp. 159°)

VI: R = R' = H (Schmp. 157°)

VII: R = H, R' = Cl (Schmp. 217°)

XI: R = COCH₃, R' = H (Schmp. 141°)

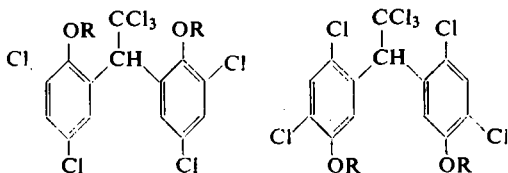
Die Konstitution von II wurde durch Entmethylierung zum 3,5,3'.5'-Tetrachlor-2,2'-dihydroxy-diphenylmethan (V) bewiesen, das nach E. ZIEGLER^{5h)} bei der Kondensation von 2,4-Dichlor-phenol mit Formaldehyd entsteht. Konstitutionsbeweis von IV: Entmethylierung und Chlorierung von IV führte über VI zum 2,4,6,2'.4'.6'-Hexachlor-3,3'-dihydroxy-diphenylmethan (VII), dessen Konstitution wir durch Kondensation von 2,4,6-Trichlor-phenol und Formaldehyd sicherstellen konnten.

Für III bleibt dann nur die angegebene Konstitution; bewiesen wurde sie, indem das reaktive Verhalten des Entmethylierungsproduktes von III gegenüber verschiedenen Acetylierungsmitteln studiert wurde: 3,5,2'.4'-Tetrachlor-2,5'-dihydroxy-diphenylmethan (VIII) liefert in Benzol mit Acetylchlorid in Gegenwart von Magnesiumspänen⁷⁾ Monoacetylderivat IX, mit Acetanhydrid in Gegenwart von Na-Acetat das Diacetylderivat X. Zuvor hatten wir festgestellt, daß V nur mit Acetanhydrid und Na-Acetat acetyliert wird, während VI nach beiden Methoden das Diacetat XI liefert.

⁶⁾ a) HUGOUNENQ, Ann. Chim. Physique [6] 20, 517 [1890]; b) T. H. DURRANS, J. chem. Soc. [London] 123, 1425 [1923]; B. JONES, J. chem. Soc. [London] 1941, 267; S. J. BRANCH und B. JONES, Research 5, 334 [1952]; c) C. J. SCHOOT und K. H. KLASSENS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 191 [1956].

⁷⁾ A. SPASSOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 779 [1942].

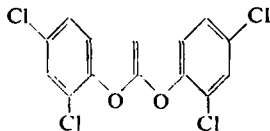
2,4-Dichlor-anisol kann also entgegen bisherigen Erfahrungen sowohl in *o*- wie auch in *m*-Stellung zur Methoxygruppe substituiert werden, 2,4-Dichlor-phenol dagegen ausschließlich in *o*-Stellung zur OH-Gruppe. Entsprechendes war nun auch für die eingangs erwähnten Chloral-Kondensationsprodukte I⁸⁾ zu erwarten:



XII: R = H (Schmp. 185.5°)
XIII: R = CH₃ (Schmp. 156°)

XIV: R = H (Schmp. 217°)
XV: R = CH₃ (Schmp. 162°)

Das aus 2,4-Dichlor-phenol und Chloral erhaltene Kondensationsprodukt ließ sich durch Kochen mit äthanol. Kalilauge in Tetrachlor-[cumarono-cumaron] (XVI) überführen, womit seine Konstitution als β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XII) sichergestellt ist. Bei der Methylierung lieferte XII die I-isomere, entsprechende, bei 156° schmelzende Dimethoxyverbindung XIII. Bei der Kondensation von 2,4-Dichlor-anisol und Chloral entstand — ähnlich wie bei der Kondensation mit Formaldehyd — ein Isomerengemisch, das sich in ein gut kristallisierendes I-Isomeres vom Schmp. 162° und ein Öl trennen ließ. Entmethylierung des ersteren führte zu einer Dihydroxyverbindung (= XIV), die nicht mit der aus 2,4-Dichlor-phenol und Chloral erhaltenen identisch ist, und die — im Gegensatz zu XII — nicht nur durch Kochen mit Acetanhydrid, sondern auch durch Erhitzen mit Acetylchlorid in Gegenwart von Magnesiumspänen acetyliert werden kann. Damit ist die Konstitution von XIV eindeutig als β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2,4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan bewiesen, da XII wegen der *o*-ständigen OH-Gruppen mit Acetylchlorid in Gegenwart von Magnesiumspänen nicht acetyliert wird und da das ebenfalls in Betracht zu ziehende β,β,β -Trichlor- α -[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]- α -[2,4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan unter diesen Acetylierungsbedingungen nur ein Monoacetat hätte liefern können. Vergleiche das oben beschriebene Verhalten der drei Tetrachlor-dihydroxy-diphenylmethane V, VIII und VI⁹⁾. — Stereoisomerie von XIV und XII scheidet nicht nur auf Grund dieser Versuchsergebnisse aus, sondern auch weil XIV — im Gegensatz zu XII — beim Erhitzen mit äthanolischer Kalilauge unverändert blieb und kein Tetrachlor-[cumarono-cumaron] (XVI) bildete.



XVI (Schmp. 270°)

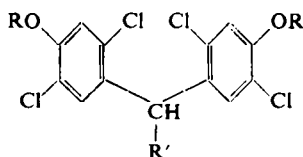
⁸⁾ Dieses Kondensationsprodukt ist früher³⁾ als stereoisomeres β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan angesehen worden, da das unterschiedliche Verhalten von 2,4-Dichlor-anisol und 2,4-Dichlor-phenol gegenüber Chloral nicht bekannt und auch nicht ohne weiteres zu erwarten war.

⁹⁾ Siehe auch Versuchsteil, Abschnitt A.

I vom Schmp. 162° ist damit als β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2,4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthan (XV) identifiziert.

Dielektrische Messungen stützen nicht nur die Konstitution des I vom Schmp. 162° als β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2,4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthan (XV) und des I vom Schmp. 156° als β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (XIII), sondern gestatten auch Aussagen über ihren räumlichen Bau. Wie an anderer Stelle^{10, 11)} gezeigt wurde, nehmen in XV die Arylkerne die antisymmetrische Lage $df^{(12)}$ ein, in XIII aber sowohl in bezug auf die Arylkerne wie auf die Methoxygruppen eine symmetrische Lage: $h_2h_3^{(12)}$.

Nachtrag (eingegangen am 26. 10. 1957): 2,5-Dichlor-phenol und 2,5-Dichlor-anisol zeigen kein unterschiedliches Verhalten gegenüber Chloral und Formaldehyd: Das von uns bei der Umsetzung von Chloral und 2,5-Dichlor-phenol erhaltene und mit Diazomethan methylierte Kondensationsprodukt erwies sich als identisch mit dem direkt aus Chloral und 2,5-Dichlor-anisol synthetisierten XVIIa. Entsprechendes gilt für die Formaldehyd-Kondensationsprodukte.



XVIIa: R = CH₃, R' = CCl₃ (Schmp. 140°)

XVIIb: R = H, R' = CCl₃ (Schmp. 172°)

XVIIc: R = CH₃, R' = H (Schmp. 148°)

XVII d: R = H, R' = H (Schmp. 172°)

Dem FONDS DER CHEMIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹³⁾

A. Formaldehyd-Kondensationen

3,5,3',5'-Tetrachlor-2,2'-dihydroxy-diphenylmethan (V): 16 g (0.1 Mol) 2,4-Dichlor-phenol wurden in einem Gemisch aus 30 ccm Eisessig und 70 ccm 96-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 30° unter Rühren mit 2 g (0.6 Mol) Paraformaldehyd, gelöst in 30 ccm konz. Schwefelsäure, versetzt. Nach 1 Stde. wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und gewaschen. Umkristallisieren aus 30 ccm Eisessig lieferte 11.6 g (68 % d. Th.) vom Schmp. 154–167°; nach weiterem Umkristallisieren schmolz V bei 169–170° (Lit.^{5h}: 168°).

Kondensation von 2,4-Dichlor-anisol mit Formaldehyd: Die Lösung von 36 g (0.2 Mol) 2,4-Dichlor-anisol in 60 ccm Eisessig und 140 ccm 96-proz. Schwefelsäure wurde unter Rühren bei 30° mit 4 g (0.13 Mol) Paraformaldehyd in 15 ccm 96-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 2½ Stdn. war die rote Lösung klar. Die auf Eis gegossene zähe Masse wurde mit NaHCO₃ bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die Ausbeute an trockenem, weißem Rohprodukt

¹⁰⁾ W. COHNEN, Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1957.

¹¹⁾ R. RIEMSCHEIDER und W. COHNEN, Z. Naturforsch. 12 b, Heft 12, Tab. 5 [1957]; VIII. Mitteil. in Vorbereitung.

¹²⁾ Hinsichtlich der Bedeutung dieser Bezeichnungsweise für Ringstellungen in β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[x-aryl]-äthanen vgl. III. Mitteil. dieser Reihe, I. c.⁴⁾.

¹³⁾ Sämtliche Schmelzpunktangaben nach KOFLER bestimmt.

betrug nach einer 1–2stdg. Wasserdampfdestillation 35 g (95 % d. Th.). Beim Verreiben mit 60 ccm Ligroin bei Zimmertemperatur kristallisierten 10.6 g (29 % d. Th.) *2,4,2',4'-Tetrachlor-5,5'-dimethoxy-diphenylmethan (IV)* aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 158–159° schmolzen.

$C_{15}H_{12}O_2Cl_4$ (366.1) Ber. Cl 38.73 Gef. Cl 38.79

Die Ligroin-Mutterlauge, die die Isomeren II und III enthielt, wurde durch Destillation vom Ligroin befreit. Rückstand: 24 g Öl (65 % bezogen auf 2,4-Dichlor-anisol). Die Vakuumdestillation des Öls ergab 19 g vom Sdp._{0,6} 218–221°. Der Vorlauf von 2 g enthielt noch 2,4-Dichlor-anisol, während der Rückstand (3 g) stark nach Formaldehyd roch. Dreimalige Vakuumdestillation lieferte ein farbloses Öl der Summenformel $C_{15}H_{12}O_2Cl_4$ vom Sdp._{0,5} 210 bis 211°.

$C_{15}H_{12}O_2Cl_4$ (366.1) Ber. C 49.22 H 3.30 Cl 38.73 Gef. C 48.93 H 3.46 Cl 39.02

Über den Nachweis von II und III wird weiter unten berichtet.

2,4,2',4'-Tetrachlor-5,5'-dihydroxy-diphenylmethan (VI): 20 g IV, Schmp. 159°, wurden mit 80 ccm HBr-gesätt. Eisessig im Bombenrohr 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser fielen 17.5 g vom Schmp. 135–154° aus. Umkristallisieren aus 1100 ccm Ligroin lieferte 13.6 g VI (Ausb. 74 % d. Th.). Analysenrein schmilzt VI bei 156–157°.

$C_{13}H_8O_2Cl_4$ (338.0) Ber. Cl 41.95 Gef. Cl 42.18

3,5,2',4'-Tetrachlor-2,5'-dihydroxy-diphenylmethan (VIII) und *3,5,3',5'-Tetrachlor-2,2'-dihydroxy-diphenylmethan (V)*: Das bei der Kondensation von 2,4-Dichlor-anisol und Formaldehyd anfallende Öl vom Sdp._{0,5} 210–211°, das II und III enthielt, wurde mehrmals destilliert und dann im Bombenrohr mit HBr-gesätt. Eisessig 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Auf 10 g des Öls kamen 40 ccm HBr-Eisessig. Beim Abkühlen der Reaktionslösung in flüssigem Ammoniak schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Ausb. 6.5 g (71 % d. Th.) vom Schmp. 99–140°. Die Trennung von V und VIII erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin unter Ausnutzung der größeren Kristallisationsgeschwindigkeit des in größerer Konzentration vorhandenen VIII. Die beiden Substanzen sind äußerlich an der Kristalltracht zu unterscheiden. Sobald VIII zu kristallisieren begann (ca. 1 Stde. nach Erkalten der Lösung), wurde abgegossen und Kristalle und Mutterlauge getrennt weiterverarbeitet. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation konnte fast reines VIII vom Schmp. 103–107° erhalten werden. Die durch weiteres, mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin gereinigte Verbindung schmolz bei 107–109°. – Das Verhältnis von V zu VIII betrug ungefähr 1:3.

VIII: $C_{13}H_8O_2Cl_4$ (338.0) Ber. Cl 41.95 Gef. Cl 42.0

V wurde durch Misch-Schmelzpunkt mit dem aus 2,4-Dichlor-phenol und Formaldehyd erhaltenen Produkt und durch Vergleich der Diacetate identifiziert.

2,4,2',4'-Tetrachlor-5,5'-diacetoxy-diphenylmethan (XI): 0.9 g VI vom Schmp. 157° wurden in 30 ccm Benzol mit 0.2 g Mg-Spänen und 2 ccm Acetylchlorid 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbad und Versetzen des Rückstandes mit Salzsäure erstarrte dieser kristallin: 0.6 g (54 % d. Th.). Mehrmals aus Methanol umkristallisiert, schmolz XI bei 140–141°.

$C_{17}H_{12}O_4Cl_4$ (422.1) Ber. Cl 33.59 Gef. Cl 33.45

3,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-5'-acetoxy-diphenylmethan (IX): Eine Lösung von 7.9 g VIII vom Schmp. 107–109° in 70 ccm Benzol wurde mit 0.8 g Mg-Spänen und 5 ccm Acetyl-

chlorid 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die HCl-Entwicklung war nach 45 Min. praktisch beendet. Nach dem Abdestillieren des Benzols und des überschüss. Acetylchlorids erstarrte der Rückstand in der Kälte. In 80 ccm siedendem Benzol gelöst, kristallisierten nach 24 Stdn. 5.3 g aus. Aus der Mutterlauge konnten noch 0.7 g isoliert werden (Gesamtausb. 67 % d. Th.). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz IX bei 117 bis 119°.

$C_{15}H_{10}O_3Cl_4$ (380.1) Ber. Cl 37.30 Gef. Cl 36.99

3.5.2'.4'-Tetrachlor-2.5'-diacetoxy-diphenylmethan (X): 4 g VIII, Schmp. 107–109°, wurden 2 Stdn. mit Acetanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzen des Acetanhydrids mit Wasser und Umkristallisieren aus 25 ccm Methanol wurden 4.5 g (90 % d. Th.) erhalten, die nach weiterer Reinigung aus Methanol bei 87–89° schmolzen.

$C_{17}H_{12}O_4Cl_4$ (422.1) Ber. Cl 33.59 Gef. Cl 33.70

3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-diacetoxy-diphenylmethan: Durch 2stdg. Erhitzen auf 100° von 3 g V, Schmp. 170°, mit Acetanhydrid und Na-Acetat wurden wie bei X nach Aufkochen mit 40 ccm Methanol 2.5 g (67 % d. Th.) des Diacetats von V erhalten; Schmp. 129–130

$C_{17}H_{12}O_4Cl_4$ (422.1) Ber. Cl 33.59 Gef. Cl 33.55

2.4.2'.4'-Tetrachlor-5.5'-dimethoxy-diphenylmethan (IV): Zur Lösung von 1 g VI vom Schmp. 157° in 20 ccm Methanol wurden 0.5 g KOH und 1 ccm Dimethylsulfat gegeben. Nach 2 Tagen waren 0.8 g (75 % d. Th.) IV vom Schmp. 153–155° entstanden, die weiter gereinigt wurden. Identifizierung durch Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem aus 2.4-Dichlor-anisol und Formaldehyd synthetisierten IV.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dimethoxy-diphenylmethan (II): 12 g V, Schmp. 170°, in wenig Äther gelöst, wurden mit äther. Diazomethan methyliert. Nach Entfernen des Äthers verblieb ein Öl, das langsam kristallisierte. Aus 55 ccm Eisessig kristallisierten 5 g und nach Einengen der Mutterlauge auf 25 ccm noch 2.2 g (insgesamt 56 % d. Th.). Durch Umkristallisieren aus Methanol konnte reines II vom Schmp. 73–74.5° erhalten werden.

$C_{15}H_{12}O_2Cl_4$ (366.1) Ber. Cl 38.73 Gef. Cl 38.65

In analoger Weise kann auch III erhalten werden.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-3.3'-dihydroxy-diphenylmethan (VII)

a) Durch Chlorierung von VI: 3 g VI wurden mit 40 ccm chlorgesättigtem CCl_4 4 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Verdampfen des CCl_4 verblieben 3.5 g (97 % d. Th.) vom Schmp. 211–215°, woraus VII vom Schmp. 216–217° erhalten wurde. — Das durch Kochen von VII mit Acetanhydrid hergestellte Diacetat schmolz bei 206–207.5

b) Durch Kondensation von 2.4.6-Trichlor-phenol mit Formaldehyd: Zu der Mischung von 5 g (0.025 Mol) 2.4.6-Trichlor-phenol, 45 ccm Eisessig und 105 ccm 96-proz. Schwefelsäure wurden bei 65° auf einmal 0.5 g (0.016 Mol) Paraformaldehyd in 10 ccm konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 45 Min. hatte sich das Kondensationsprodukt abgeschieden. Nach Eingießen in Wasser, Waschen und Trocknen betrug die Ausbeute 5.0 g (98 % d. Th.). Aus 40 ccm Eisessig kristallisierten 4.3 g VII (Ausb. 84 % d. Th.). Nach weiterem Umkristallisieren schmolz VII bei 216–217°. — Schmelzpunkt und Misch-Schmp. des wie unter a) dargestellten Diacetats: 206–207.5°.

VII: $C_{13}H_6O_2Cl_6$ (406.9) Ber. Cl 52.17 Gef. Cl 52.27

VII-Diacetat: $C_{17}H_{10}O_4Cl_6$ (491.0) Ber. Cl 43.22 Gef. Cl 43.68

B. Chloral-Kondensationen

β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[2,4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthan (XV): Wurden 8.5 g (0.05 Mol) Chloralhydrat und 18 g (0.1 Mol) 2,4-Dichlor-anisol mit 100 ccm 96-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. bei 50–60° kondensiert, so schieden sich nach 3 Stdn. Kristalle ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nach dem Eingießen auf Eis und einer Wasserdampfdestillation 18 g (74 % d. Th.). Beim Aufkochen des Rohproduktes mit 160 ccm Methanol kristallisierten 3.5 g XV vom Schmp. 159–162°. Nach wiederholtem Umkristallisieren schmolz XV bei 161–162°.

XV: $C_{16}H_{11}O_2Cl_7$ (483.4) Ber. C 39.76 H 2.29 Cl 51.36
Gef. C 39.8 H 2.10 Cl 51.4

Diese Vorschrift stellt eine Verbesserung früherer Angaben³⁾ dar: Erhöhung der Reaktionstemperatur, Verwendung von Chloralhydrat statt Chloral.

β,β-Dichlor-α,α-bis-[2,4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthen: 4.8 g XV wurden 4 Stdn. mit 40 ccm Pyridin gekocht. Nach Entfernung des Pyridins wurde der Rückstand in 400 ccm Äthanol aufgenommen. Im Eisschrank kristallisierten in 14 Tagen 3.1 g (70 % d. Th.) aus. Nochmaliges Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 2.3 g vom Schmp. 155–156°.

β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[2,4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan (XIV): 5 g XV vom Schmp. 162° wurden mit 20 ccm HBr-gesätt. Eisessig 5 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Entfernen des Eisessigs i. Vak. kristallisierte der Rückstand langsam durch. Ausb. 4.6 g (98 % d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz XIV bei 216–217°.

$C_{14}H_7O_2Cl_7$ (455.4) Ber. C 36.92 H 1.55 Gef. C 36.48 H 1.79

Diacetat von XIV: α) 1.0 g XIV wurde auf dem siedenden Wasserbad 2 Stdn. mit Acetanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat erhitzt. Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt betrug 1.1 g (92 % d. Th.). Aus 100 ccm Äthanol kristallisierten 0.8 g vom Schmp. 183–185°. Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol. Schmp. des XIV-Diacetates: 184–185°.

β) 1.0 g XIV wurde in 30 ccm Benzol mit 0.2 g Mg-Spänen und 2 ccm Acetylchlorid 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrte der Rückstand (1.0 g) und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 184 bis 185°.

Der Misch-Schmelzpunkt der nach α) und β) dargestellten XIV-Diacetate war ohne Depression.

$C_{18}H_{11}O_4Cl_7$ (539.5) Ber. Cl 46.01 Gef. Cl 46.03

β,β-Dichlor-α,α-bis-[2,4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthen: 0.5 g XIV wurden 16 Stdn. mit 10 ccm Pyridin unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Pyridins i. Vak. konnte der ölige Rückstand durch Verreiben mit Ligroin zum Kristallisieren gebracht werden: 0.4 g. Umkristallisation aus 40 ccm Ligroin führte zu 0.2 g β,β-Dichlor-α,α-bis-[2,4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthen vom Schmp. 180°.

$C_{14}H_6O_2Cl_6$ (418.9) Ber. C 40.14 H 1.44 Gef. C 40.3 H 2.0

β,β-Dichlor-α,α-bis-[2,4-dichlor-5-acetoxy-phenyl]-äthen: 0.5 g des Äthens wurden mit Acetanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte 0.55 g (92 % d. Th.) Rohprodukt; aus 75 ccm Äthanol 0.5 g vom Schmp. 193–196°. Das durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol gereinigte Diacetat schmolz bei 194–196.5°.

$C_{18}H_{10}O_4Cl_6$ (503.0) Ber. Cl 42.28 Gef. Cl 43.0

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XII): Die Schmelze von 16 g (0.1 Mol) *Chloral* und 32 g (0.2 Mol) 2,4-Dichlor-phenol wurde mit 150 ccm 96-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. bei 50° im Wasserbad gehalten. Das in Eiswasser gegossene Reaktionsgemisch schied 33 g (72 % d. Th.) einer weichen, weißen Masse ab. Aus 30 ccm Eisessig umkristallisiert, wurden 13 g (29 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 160–174° erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform lieferte analysenreines XII vom Schmp. 184.5 bis 185.5°.

Das Diacetat von XII wurde analog dem XIV-Diacetat durch Erhitzen von XII mit Acetanhydrid auf dem siedenden Wasserbad erhalten. Schmp. 183°.

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (XIII): 7 g XII wurden, in wenig Äther gelöst, mit äther. Diazomethan versetzt. Nach 2 Tagen wurde der Äther abdesilliert und der Rückstand in 500 ccm Äthanol aufgenommen. Nach 24 Stdn. waren 5.6 g (75 % d. Th.) auskristallisiert. Nach weiterem Umkristallisieren schmolz XIII bei 155–156°.

2 g XIII wurden durch 5stdg. Erhitzen mit 10 ccm HBr-gesätt. Eisessig auf 150° im Bombenrohr in XII zurückverwandelt. Ausb. 0.8 g.

5,7,5',7'-Tetrachlor-[cumarono-2',3':2,3-cumaron] (XVI): 2stdg. Kochen einer Lösung von 5 g XII und 5 g KOH in 50 ccm Äthanol lieferte 1.3 g (34 % d. Th.) XVI, das nach Umkristallisieren aus Benzol bei 269–270° schmolz.

$C_{14}H_4O_2Cl_4$ (346.0) Ber. C 48.59 H 1.17 Cl 40.97 Gef. C 49.25 H 1.62 Cl 40.61

β,β -Dichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthen: 6.5 g XII wurden mit 30 ccm Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Pyridin wurde i. Vak. abdesilliert und der Rückstand aus 50 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (63 % d. Th.). Das „Pyridinsalz“ des Äthens schmolz nach weiteren Umkristallisationen bei 191–192°.

$C_{14}H_6O_2Cl_6 \cdot C_5H_5N$ (498.0) Ber. Cl 42.71 Gef. Cl 43.06

0.6 g des „Pyridinsalzes“ wurden mit 1 g KOH in 10 ccm Methanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Einleiten von HCl und Entfernung des Methanols wurde ausgeäthert. Beim Verdampfen verblieben 0.3 g (60 % d. Th.) vom Schmp. 187–194°; durch Umkristallisieren aus $CHCl_3$ wurde das reine Äthen erhalten; Schmp. 194–195°.

$C_{14}H_6O_2Cl_6$ (418.9) Ber. Cl 50.77 Gef. Cl 51.01

Daß es sich bei dem sog. „Pyridinsalz“ nicht um die freie Äthylenverbindung handelte, war nicht nur aus der Analyse zu erkennen, sondern auch an dem Verhalten unter dem Kofler-Schmelzpunktsapparat: Die Kristalle des Äthens schmolzen scharf bei 194–195°. Die Kristalle des „Pyridinsalzes“ trübten sich bei 136–138°. Bei 145° war die Umwandlung deutlich erkennbar. Von 155–160° bildeten sich schnell unter dem Mikroskop große Kristalle aus, die dann erst bei 192° scharf schmolzen. — Der Misch-Schmelzpunkt des freien Äthens mit seinem „Pyridinsalz“ zeigte keine Depression.

β,β -Dichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-äthen: 1.4 g des Äthens wurden mit 20 ccm Acetanhydrid und 2 g wasserfreiem Na-Acetat 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zersetzung des Acetanhydrides mit Wasser wurden 1.5 g Rohprodukt (90 % d. Th.) erhalten, das häufig aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 1.3 g; Schmp. 187°.

$C_{18}H_{10}O_4Cl_6$ (503.0) Ber. Cl 42.28 Gef. Cl 41.95