

HANS GROSS, ALFRED RIECHE und EUGEN HÖFT

Über  $\alpha$ -Halogenäther, IX<sup>1)</sup>

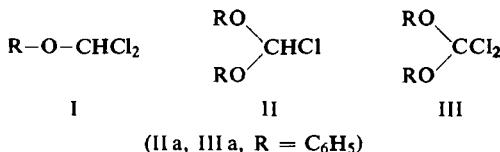
Darstellung von Chloräthern aus Ameisensäure- bzw.  
Kohlensäureestern<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der  
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 31. August 1960)

Aus Ameisensäureestern erhält man bei Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in guten Ausbeuten Dichlormethyl-alkyl-äther. — Die Reaktion von 2-Äthoxy-4,5-benzodioxolan, einem cyclischen Orthoameisensäureester, mit  $\text{PCl}_5$  wird beschrieben. — Kohlensäureesterdichloride (III) sind nur in der aromatischen Reihe existenzfähig. Ein allgemein anwendbares Darstellungsverfahren und einige Reaktionen dieser Verbindungsklasse werden beschrieben.

$\alpha,\alpha$ -Dihalogenäther (I) leiten sich von der Ameisensäure ab. Sie sind, wie früher gefunden wurde, präparativ interessante Zwischenprodukte<sup>3a-d)</sup> und in ihrer präparativen Anwendungsbreite den  $\alpha$ -Monohalogenäthern wesentlich überlegen. Halogenäther der Kohlensäurestufe (III), von denen ebenfalls interessante Reaktionen zu erwarten sind, wurden bisher sehr wenig bearbeitet. Deshalb haben wir die Möglichkeiten zur Darstellung von  $\alpha$ -Halogenäthern, die sich von der Ameisensäure (I, II) bzw. von der Kohlensäure (III) ableiten, geprüft.



A. AMEISENSÄUREDERIVATE (I, II)

Die Darstellung der Dichlormethyl-alkyl-äther (I) wurde im Prinzip bereits früher beschrieben<sup>3b)</sup>. Nach dem dort mitgeteilten Verfahren — Umsetzung von Ameisensäure-alkylestern mit etwas weniger als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid — wurden nun einige bisher nicht bekannte Vertreter dieser präparativ interessanten Verbindungen hergestellt (siehe Tabelle).

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: H. GROSS und A. RIECHE, Chem. Ber. 94, 538 [1961], vorstehend.

<sup>2)</sup> Zur Darstellung der Dichlormethyl-alkyl-äther s. auch Dissertat. E. HÖFT, Humboldt-Universität, Berlin 1960.

<sup>3)</sup> a) A. RIECHE und H. GROSS, Chem. Ber. 92, 83 [1959]; b) A. RIECHE, H. GROSS und E. HÖFT, Chem. Ber. 93, 88 [1960]; c) H. GROSS und I. FARKAS, Chem. Ber. 93, 95 [1960]; d) K. PODUŠKA und H. GROSS, Chem. Ber., VIII. Mitteil., vorstehend.

Dichlormethyl-alkyl-äther, R—O—CHCl<sub>2</sub>, aus Alkylformiaten

R-	Ausb. in %	Sdp. °C/Torr (Lit.)	$n_D^{20}$ (Lit.)	Analyse	Cl ber.	Cl gef.
CH <sub>3</sub>	60	85—88 (84—85.5) <sup>4)</sup>	1.4317 (1.4299) <sup>4)</sup>			
ClCH <sub>2</sub>	70	128—130 (130—132) <sup>5)</sup>	1.4635 (1.4632) <sup>4)</sup>			
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58	48—49/15 (57/17) <sup>6)</sup>	1.4392 (1.4377) <sup>6)</sup>			
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	78	77/12	1.4430	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O (185.1)	38.31	38.39
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	50	33—34/0.1	1.4784	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O (183.1)	38.75	38.51
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	52	45/0.03	1.5328	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O (191.1)	37.11	37.02
CH <sub>2</sub> —O—CHCl <sub>2</sub>	53	44/0.04	1.4826	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (227.9)	62.23	62.32
CH <sub>2</sub> —						

Inzwischen wurden auch von H. LAATO<sup>6)</sup> nach diesem Verfahren verschiedene Dichlormethyl-alkyl-äther primärer Alkohole dargestellt; die Ausbeute lag beim Methylderivat bei 87%, beim n-Butylderivat bei 76% d. Th.

Von Ameisensäurederivaten des Typs II ist nur das von H. SCHEIBLER und Mitarbeitern<sup>7)</sup> eingehend beschriebene Diphenoxychlormethan (IIa, R = Phenyl) bekannt. Alkoxyderivate sind nicht existenzfähig. Gelegentlich zu findende Angaben über die Darstellung solcher Verbindungen<sup>8a-c)</sup> sind von späteren Bearbeitern stets widerlegt worden<sup>8d, e, 9)</sup>.

Da Diphenoxychlormethan eine sehr unbeständige Verbindung ist, wurde versucht, durch Einbau des Ameisensäurerestes in ein Ringsystem zu einem stabileren Produkt zu kommen. Die Bemühungen, durch Umsetzung von 2-Äthoxy-4,5-benzodioxolan (IV) mit Phosphorpentachlorid den Brenzcatechin-chlormethylenäther (V) zu erhalten, hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Aus dem Reaktionsgemisch konnten Äthylchlorid, Phosphortrichlorid, ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Dichlormethyl-äthyl-äther sowie Brenzcatechin-dichlormethylenäther (VI) und die

<sup>4)</sup> A. RIECHE und H. GROSS, Chem. Techn. **10**, 518 [1958].

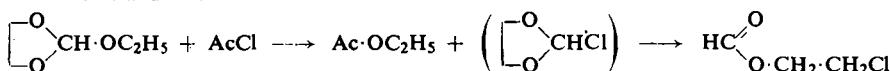
<sup>5)</sup> A. DE SONAY, Ber. dtsch. chem. Ges. **27R**, 337 [1894].

<sup>6)</sup> H. LAATO, Suomen Kemistilehti, **B**, **32**, 66 [1959].

<sup>7)</sup> H. SCHEIBLER und M. DEPNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2144, 2151 [1935]; J. prakt. Chem. [4] **7**, 60 [1958]; H. SCHEIBLER, U. FAASS und B. HADJI-WALASSIS, ebenda [4] **7**, 70 [1958].

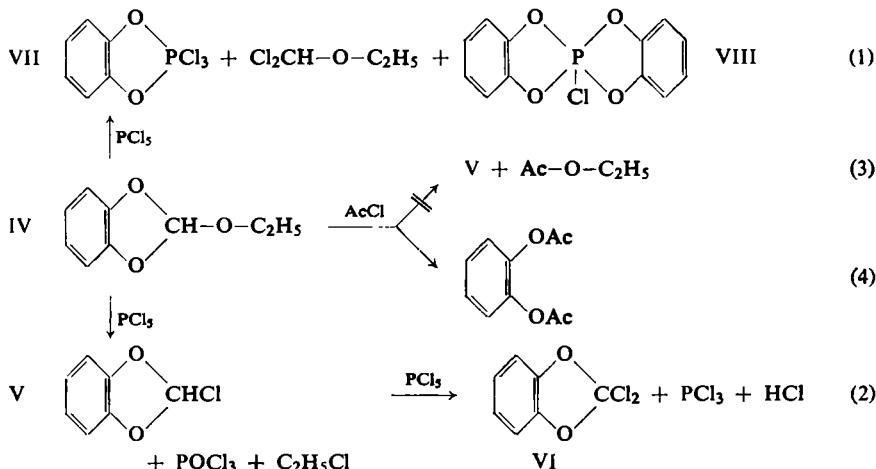
<sup>8)</sup> a) M. DESCUDÉ, Bull. Acad. roy. Méd. Belgique **1906**, 198 (C. 1906 II, 226); L. HENRY, ebenda **1906**, 206 (C. 1906 II, 226); b) E. VOGEL und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **33**, 116 [1950]; c) W. BAKER und A. SHANON, J. chem. Soc. [London] **1933**, 1598; d) A. DE SONAY, Ber. dtsch. chem. Ges. **27R**, 337 [1894]; e) R. P. A. SNEEDEN, J. chem. Soc. [London] **1959**, 477.

<sup>9)</sup> H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. **91**, 653 [1958], erhielten durch Umsetzung von 2-Äthoxy-1,3-dioxolan mit Acetylchlorid  $\beta$ -Chloräthylformiat, das vermutlich durch Umlagerung des als Zwischenprodukt entstandenen, äußerst instabilen 2-Chlor-1,3-dioxolans entstanden ist:



schon von L. ANSCHÜTZ<sup>10)</sup> beschriebenen Brenzcatechinderivate der Orthophosphorsäure VII und VIII, aber nicht V isoliert werden.

Das Phosphorpentachlorid greift demnach an verschiedenen Stellen des Moleküls an. Einerseits wird nach Gl. (1) der Alkoxydioxolanring aufgespalten, wobei vermutlich durch Reaktion von VII mit unverändertem Ausgangsprodukt auch Dibrenzcatechylphosphormonochlorid (VIII) entsteht. Andererseits tritt auch gemäß Gl. (2) Abspaltung der Äthoxygruppe ein; der so wahrscheinlich entstehende Monochloräther V wird jedoch unter den Reaktionsbedingungen sofort durch Phosphorpentachlorid in den weiter unten näher charakterisierten Dichloräther VI übergeführt.



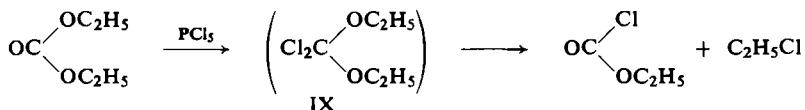
Wird an Stelle von Phosphorpentachlorid Acetylchlorid mit IV umgesetzt, so entsteht nicht, wie erwartet, V nach Gl. (3), sondern unter Ringaufspaltung Brenzcatechdiacetat (Gl. (4))<sup>9)</sup>.

V ist also auf keinem der hier eingeschlagenen Wege zugänglich.

#### B. KOHLENSÄUREDERIVATE (III)

Ebenso wie bei den analogen Dialkoxyhalogenmethanen (II) sind auch hier die aliphatischen Vertreter nicht existenzfähig.

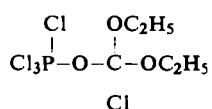
B. RÖSE<sup>11)</sup> behandelte Diäthylcarbonat mit Phosphorpentachlorid und erhielt neben Phosphoroxychlorid Chlorameisensäure-äthylester und Äthylchlorid, nicht aber Diäthoxydichlormethan (IX)<sup>12)</sup>.



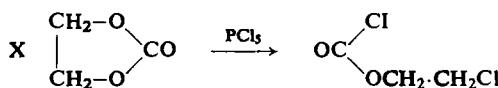
<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. **454**, 71 [1927].

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. **205**, 247 [1880].

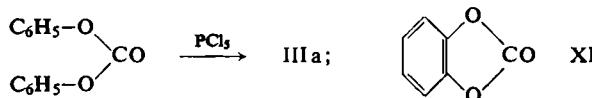
<sup>12)</sup> Der Übersicht halber wurde das Zwischenprod. als Koblenzsäureesterdichlorid formuliert, obwohl der Verlauf dieser und ähnlicher Reaktionen in Anlehnung an die Vorstellung von L. HORNER, H. OEDIGER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **626**, 26 [1959], auch über ein Zwischenprod. von der Struktur des nebenstehenden Chlorophosphats gedeutet werden kann.



Auch durch Einbau des Kohlensäurerestes in ein Ringsystem lässt sich keine Stabilisierung erreichen. Äthylencarbonat (X) gibt, wie gefunden wurde, mit  $\text{PCl}_5$  in 87-proz. Ausbeute Chlorameisensäure- $\beta$ -chloräthylester.



Stabile Dichlorderivate wurden jedoch von Arylcarbonaten erhalten. Diphenylcarbonat gab beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  im Einschlußrohr Diphenylcarbonat-dichlorid (III a, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), und in ähnlicher Weise wurde aus Brenzcatechincarbonat (XI) das bereits oben erwähnte Brenzcatechincarbonat-dichlorid (VI) gewonnen.

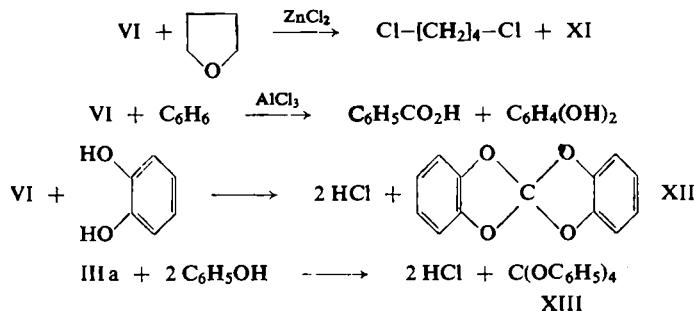


Kernalkylierte Derivate des Brenzcatechincarbonat-dichlorids wurden aus den entsprechenden, schwierig zugänglichen Methylendioxyverbindungen durch Chlorierung mit Phosphor-pentachlorid u.a. von G. BARGER<sup>13)</sup> bzw. R. DELANGE<sup>14)</sup> dargestellt. BARGER erhielt auch VI, ohne die Substanz irgendwie näher zu charakterisieren.

Diese nunmehr leicht zugänglichen Kohlensäureester-dichloride zeigen eine sehr starke Reaktionsfähigkeit. Sie sind in gut verschlossenen Gefäßen durchaus haltbar, reagieren aber augenblicklich sehr heftig mit Eiswasser oder hydroxylhaltigen Verbindungen unter Rückbildung der Arylcarbonate<sup>15)</sup>.

VI wird auch an der Luft rasch hydrolysiert, kenntlich an der Ausscheidung des gut kristallisierten Brenzcatechincarbonats (XI).

Die Kohlensäureester-dichloride sind einer Reihe präparativ interessanter Reaktionen zugänglich. So wird z. B. Tetrahydrofuran bei Gegenwart einer Spur Zinkchlorid schon bei Raumtemperatur von Brenzcatechincarbonat-dichlorid zu 1,4-Dichlorbutan aufgespalten. Mit Benzol entsteht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid



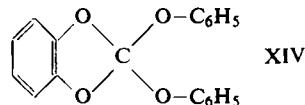
Benzoesäure, die z. T. als Brenzcatechinmonobenzoat isoliert werden kann<sup>16)</sup>. Durch Umsetzung mit Phenolen kommt man glatt zu Orthokohlensäureestern. VI gibt mit

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] 93, 563 [1908]; C. 1908 I, 1689.

14) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 138, 423 [1904]; C. 1904 I, 797.

15) Über ein ähnliches Verhalten der substituierten Verbindungen berichten bereits BÄRGER<sup>13)</sup> und DELANGE<sup>14)</sup>.

Brenzcatechin Di-brenzcatechin-orthocarbonat (XII), während man aus Diphenoxyl-dichlormethan (IIIa) mit Phenol Tetraphenyl-orthocarbonat (XIII) erhält<sup>16)</sup>.



Aus Brenzcatechincarbonat-dichlorid und Phenol entsteht Brenzcatechin-diphenyl-orthocarbonat (XIV), das man auch aus Diphenoxydichlormethan und Brenzcatechin erhält.

Weitere Untersuchungen mit Kohlensäureester-dichloriden sind im Gange. Hierüber soll später berichtet werden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Dichlormethyl-alkyl-äther (I) aus Alkylformiaten:* 1 Mol Alkylformiat wird bei 0° unter Rühren portionsweise mit 0.9 Mol Phosphorpentachlorid versetzt. Nach Entfernen des Eisbades wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur weitergeführt, wobei sich das Phosphorpentachlorid unter Erwärmung vollständig auflöst. Phosphoroxychlorid und der entsprechende Dichlormethyl-alkyl-äther werden durch wiederholte Destillation über eine Kolonne voneinander getrennt. Physikal. Daten s. Tab. S. 545.

*Umsetzung von 2-Äthoxy-4,5-benzodioxolan (IV) mit Phosphorpentachlorid:* Ein Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurde mit einem absteigenden Kühler versehen. An die Vorlage schloß sich noch eine auf -25° gekühlte Falle an. In den Kolben wurde  $\text{PCl}_5$  unter Rühren und Kühlung mit der äquimolaren Menge IV versetzt. Als alles eingetragen war, wurde im Ölbad langsam erwärmt. Bei 70–80° setzte die Reaktion unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung und Auflösung des  $\text{PCl}_5$  ein. Bei 100° war die Mischung klar. Gleichzeitig sammelte sich in der Vorlage und in der Kühlzelle ein farbloses Destillat an. Der Inhalt der Falle wurde gesondert aufgearbeitet (a); die bis zu einer Badtemperatur von 130° bei Normaldruck übergegangenen Anteile wurden über eine Kolonne getrennt. Hierbei wurden die unten beschriebenen Fraktionen b und c aufgesfangen. Die bis 130° nicht flüchtigen Anteile wurden i. Vak. bei Badtemperatur bis 200° über eine kleine Kolonne getrennt (d und e). Der kristalline Rückstand wurde ohne Kolonne i. Vak. destilliert (f).

a) *Äthylchlorid:* Der Inhalt der Kühlzelle wurde zur weiteren Reinigung noch einmal bei Raumtemperatur abgedampft und in einer anderen Kühlzelle kondensiert, wobei die Dämpfe zur Absorption von  $\text{HCl}$  durch eine Waschflasche mit Wasser und dann mit Natronlauge geleitet wurden. Eine kleine Probe des Destillats wurde nach K. ROKA und O. FUCHS<sup>17)</sup> durch Erwärmung mit Natriumjodid im Einschlußrohr in Äthyljodid übergeführt und als solches mit Silbernitrat nachgewiesen.

b)  $\text{PCl}_3$ : Sdp. 74–77°. Die Fraktion war leicht hydrolysierbar, die wäßrige Lösung schied aus Sublimatlösung Kalomel aus. Eine kleine Probe der Fraktion wurde mit Chlor in Phosphorpentachlorid übergeführt. Nach dessen Hydrolyse Nachweis von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mittels Ammoniummolybdate.

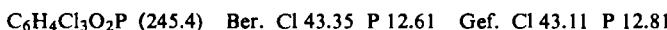
<sup>16)</sup> Die Reaktion der Kohlensäureester-dichloride mit Benzol zu Benzoësäure steht in Analogie zu den Reaktionen der Dichlormethyl-alkyl-äther (Orthoameisensäureester-dichloride), die unter ähnlichen Bedingungen aromatische Aldehyde liefern<sup>3b)</sup>. Auch die Bildung der Orthocarbonate hat ihre Parallele in der Bildung der Orthoameisensäureester aus Dichlormethyl-alkyl-äthern und Natriumalkoholaten.

<sup>17)</sup> J. analyt. Chem. 71, 381 [1927].

c) *POCl<sub>3</sub> + Dichlormethyl-äthyl-äther*: Sdp. 104–110°. Die Mischung war ebenfalls leicht hydrolysierbar; die wäßrige Lösung enthielt H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Eine kleine Probe des Destillates wurde mit Benzol und Zinn(IV)-chlorid nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>3b)</sup> umgesetzt. Aus dem hydrolysierten Reaktionsgemisch ließ sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon fällen. Schmp. 235–237° nach Umkristallisation aus Essigester/Alkohol.

d) *Brenzcatechincarbonat-dichlorid (VI)*: Sdp.<sub>12</sub> 82–89°. In Eiswasser sofort Hydrolyse zu Brenzcatechincarbonat, Schmp. 120°; der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe war ohne Depression.

e) *Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (VII)*: Sdp.<sub>12</sub> 127–131°, Schmp. 48–54° (Lit.<sup>10</sup>): 132°/11 Torr bzw. 62°.



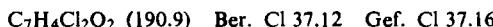
f) *Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid (VIII)*: Der Rückstand von der Destillation der vorigen Fraktionen kristallisierte beim Abkühlen vollständig aus. Er wurde entweder aus Benzol umkristallisiert oder i. Vak. ohne Kolonne destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 195–202°, Schmp. unscharf zwischen 164 und 174° (Lit.<sup>10</sup>): 194°/11 Torr bzw. 166–168°.

VII und VIII sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und zerfließen sofort an der Luft. Aus dem Hydrolysat wurde neben Phosphorsäure Brenzcatechin nachgewiesen bzw. isoliert. Brenzcatechin Schmp. 103–105°.

*Brenzcatechindiacetat*: 8.3 g 2-Äthoxy-4,5-benzodioxolan (IV) wurden mit 8 ccm *Acetylchlorid* 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren der bis zu einer Badtemperatur von 120° bei Normaldruck flüchtigen Anteile wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Es wurden ca. 3 g *Brenzcatechindiacetat* erhalten, Sdp.<sub>12</sub> 140–142°; nach Umkristallisation aus Äther/Petroläther Schmp. 62–63°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat war ohne Depression.

*Chlorameisensäure- $\beta$ -chloräthylester<sup>18)</sup>: 8.8 g Äthylencarbonat wurden mit 19.7 g *Phosphor-pentachlorid* 4 Stdn. bei 110° gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann i. Vak. über eine Kolonne fraktioniert. Nach einem Vorlauf von Phosphoroxychlorid erhielt man bei 47–48°/13 Torr 11.90 g (87% d. Th.) an *Chlorameisensäure- $\beta$ -chloräthylester*.  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4471 (Lit.<sup>19</sup>: 1.4465).*

*Brenzcatechincarbonat-dichlorid (VI)*: 48 g *Brenzcatechincarbonat* wurden mit 96 g *Phosphor-pentachlorid* versetzt und, auf mehrere Einschlußrohre verteilt, 15 Stdn. auf 200° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß über eine Kolonne destilliert. Es wurden 42.3 g eines zwischen 85 und 89°/12 Torr siedenden Produktes erhalten. Aus den Vorläufen wurden durch Hydrolyse 2.8 g Brenzcatechincarbonat wieder-gewonnen. Ausb. 67% d. Th. (bez. auf verbrauchtes Brenzcatechincarbonat). Bei Wiederholung der Destillation ging das reine Produkt bei 85–85.5°/12 Torr über.



*Diphenylcarbonat-dichlorid (IIIa)*: 36 g *Diphenylcarbonat* wurden mit 45 g *Phosphor-pentachlorid*, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt siedete bei 183–187°/12 Torr, Ausb. 28.7 g. Aus den Vorläufen wurden 4.4 g des Ausgangsproduktes wiedergewonnen. Ausb. 63% d. Th. (bez. auf verbrauchtes Diphenylcarbonat). Das reine Produkt siedete bei 183–185°/12 Torr; Schmp. 42–44°.



<sup>18)</sup> s. Diplomarb. F. POLLY, Humboldt-Universität, Berlin 1960.

<sup>19)</sup> W. NEKRASSOW und J. KOMMISSAROW, J. prakt. Chem. [2] 123, 160 [1929].

*1.4-Dichlor-butanol*: 6.7 g VI wurden mit einer Spatelspitze entwässertem Zinkchlorid und dann unter Eiskühlung mit 3 ccm *Tetrahydrofuran* tropfenweise versetzt. Im Verlauf der exothermen Reaktion schied sich nach und nach Brenzcatechincarbonat (XI) kristallin ab. Das *1.4-Dichlor-butanol* wurde abdestilliert und anschließend i. Vak. fraktioniert. Sdp.<sub>11</sub> 43–44°, Ausb. 2.54 g (57% d. Th.),  $n_D^{20}$  1.4567 (Lit.<sup>20</sup>): 1.4566.

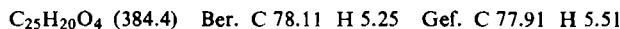
*Benzoesäure*: 5.04 g VI wurden in 15 ccm trockenem *Benzol* langsam mit 3.5 g Aluminiumchlorid unter Kühlung versetzt, wobei heftige HCl-Entwicklung eintrat. Nach 15 Min. wurde in der üblichen Weise mit Eiswasser aufgearbeitet. Die benzolische Phase wurde mit 2 n NaOH erschöpfend ausgeschüttelt, und die vereinigten alkalischen Lösungen wurden angesäuert. Es wurde ein Gemisch von Benzoesäure und Brenzcatechinmonobenzoat erhalten, das zur Verseifung des Benzoats mit überschüss. Natronlauge 2 Stdn. gekocht wurde. Aus der angesäuerten Mischung kristallisierte *Benzoesäure* aus, die in Natriumcarbonatlösung aufgenommen und mit verd. Schwefelsäure gefällt wurde. Ausb. 2.02 g (63% d. Th.), Schmp. 122°. Anilid 163.5–164.5° (Lit.: 161–163°).

Entfernt man die Benzoesäure aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Natriumcarbonatlösung, so schmilzt der Rückstand nach Umkristallisation aus Wasser bei 132° (Lit.<sup>21</sup>): 130–131°.

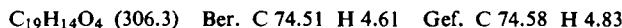
*Dibrenzcatechin-orthocarbonat (XII)*: 1.25 g VI wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst und mit 0.72 g *Brenzcatechin* versetzt. Die Mischung wurde kurz erwärmt, wobei sich HCl entwickelte. Der Äther wurde im siedenden Wasserbad weitmöglichst abgedampft und der beim Abkühlen vollständig durchkristallisierende Rückstand in einem Mörser mit Wasser verrieben. Die Kristalle wurden abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 1.38 g (93% d. Th.); Schmp. 109–110° (aus Äthanol).



*Tetraphenylorthocarbonat (XIII)*: 2.1 g *Diphenyldichlormethan* (IIIa) wurden mit 1.5 g *Phenol* und 8 ccm absol. Äther wie vorher umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 2.32 g (78% d. Th.); Schmp. 97–98° (aus verd. Äthanol),



*Brenzcatechin-diphenyl-orthocarbonat (XIV)*: 1.64 g VI wurden mit 1.87 g *Phenol* und 5 ccm Äther, wie vorher beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 2.25 g (86% d. Th.). Schmp. 100–102° (aus Äthanol).



Durch Umsetzung von Diphenylcarbonat-dichlorid mit Brenzcatechin in der beschriebenen Weise wurde das gleiche Produkt erhalten.

<sup>20</sup>) D. TISCHTSCHENKO und A. TSCHURBAKOW, J. allg. Chem. (russ.) **7**, 895 [1937].

<sup>21</sup>) O. N. WITT und F. MAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1076 [1893].