

### 153. Eiichi Funakubo, Minoru Imoto und Eizi Imoto: Zur Kenntnis der Reaktion zwischen 2,4-Dinitro-chlorbenzol und mehrwertigen Phenolen (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka u. d. Laborat.  
d. Nippon Koriyo Yakuhin A.-G. in Kobe.]

(Eingegangen am 23. März 1938.)

Vor einigen Jahren waren von R. W. Bost und F. Nicholson<sup>1)</sup> Versuche unternommen worden, die 2,4-Dinitrophenyläther-Bildung zur Identifizierung von Phenolen zu benutzen. Dabei haben 23 Phenolderivate, 4 Monomethyläther der Brenzcatechinderivate und Resorcin mit äquimolekularen Mengen des 2,4-Dinitro-chlorbenzols in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Alkali gut krystallisierende Dinitrophenyläther von höherem Schmelzpunkt geliefert.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen (Maikopar<sup>2)</sup>, C. Willgerodt<sup>3)</sup> <sup>4)</sup>, O. Ernst<sup>5)</sup>, R. Nietzki und B. Schündelen<sup>6)</sup>, A. Einhorn und C. Frey<sup>7)</sup>, A. N. Cook<sup>8)</sup>, Dtsch. Reichs-Pat. 281053) weiß man schon lange, daß die Phenole und ihre Derivate mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol Dinitrophenyläther bilden können.

Über die Reaktion zwischen 2,4-Dinitro-chlorbenzol und zweiwertigen Phenolen wußte man bisher sehr wenig. So z. B. beschäftigten sich vor Bost und Nicholson Nietzki und Schündelen mit der Reaktion von Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol; danach sind Resorcin-bis-[2,4-dinitrophenyl]-äther vom Schmp. 184° und Hydrochinon-bis-[2,4-dinitrophenyl]-äther vom Schmp. 240° zu erhalten; Brenzcatechin liefert keine entsprechenden Bis- und Monoäther, sondern 2,4-Dinitro-phenetol.

	Isoeugenol	Äthylvanillin	Trityl-isoeugenol
Schmp. des 2,4-Dinitrophenyl-äthers . . . . .	129.5°	110—118°	173—177.5°
	Isochavibetol	Trityl-isochavibetol	Allyl-isochavibetol
Schmp. des Dinitrophenyl-äthers . . . . .	119°	186—186.5°	140.5—141.5°

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2368 [1935].

<sup>2)</sup> B. **6**, 564 [1873].

<sup>3)</sup> B. **17**, 1764 [1884].

<sup>4)</sup> C. Willgerodt u. G. Wiegand, B. **42**, 3763 [1909].

<sup>5)</sup> B. **23**, 3423 [1890].

<sup>6)</sup> B. **24**, 3585 [1891].

<sup>7)</sup> B. **27**, 2455 [1894].

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1285 [1910].

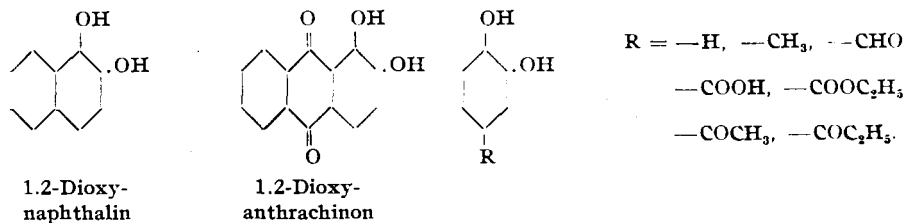
Auch wir haben aus zweiwertigen *ortho*-Phenolen durch gleiche Behandlung mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol immer nur eine Substanz vom Schmp. 85° und nichts anderes erhalten.

Es war daher von Interesse, die Umsetzung von zweiwertigen *ortho*-Phenolen mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol zu untersuchen und nachzuprüfen, ob sie als Identifizierungsmethode benutzt werden könnte.

Zuerst ließen wir 2,4-Dinitro-chlorbenzol auf die auf S. 950 aufgeführten mono-methoxylierten oder -äthoxylierten Brenzcatechinderivate einwirken und bekamen die entsprechenden gut krystallisierenden Dinitrophenyläther.

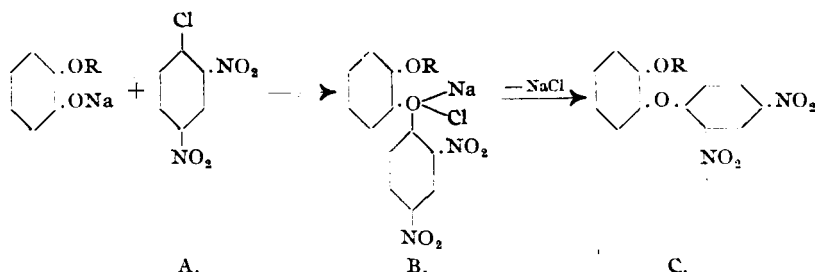
Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Befunden von Einhorn und Frey bei der Einwirkung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol auf Isoeugenol, Eugenol und Vanillin, und auch mit denen von Bost und Nicholson über Guajacol-dinitrophenyläther.

Bei den folgenden freien zweiwertigen *ortho*-Phenolen verläuft die Reaktion ganz anders; statt der 2,4-Dinitrophenyläther entstehen in Übereinstimmung mit Nietzki und Schündelen immer hellgelbe Nadeln vom



Schmp. 85°, die mit nach C. Willgerodt<sup>9)</sup> dargestelltem 2,4-Dinitrophenetol identisch sind (Mischprobe). Die Identifizierungsmethode von Bost und Nicholson ist also auf freie zweiwertige Orthophenole nicht anwendbar.

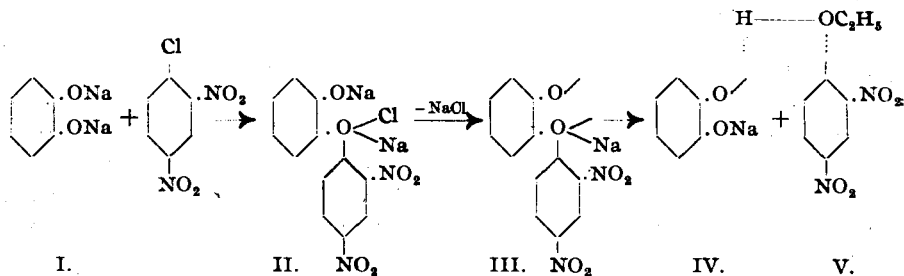
Im ersten besprochenen Fall geht das anfangs entstehende Oxoniumsalz B, das man durch die bei Zusatz von 2,4-Dinitro-chlorbenzol auf eine alkalisch-alkoholische Lösung von A entstehende Rotfärbung nachweisen kann, beim Erwärmen unter NaCl-Abspaltung und Gelbfärbung in 2,4-Dinitrophenyläther C über.



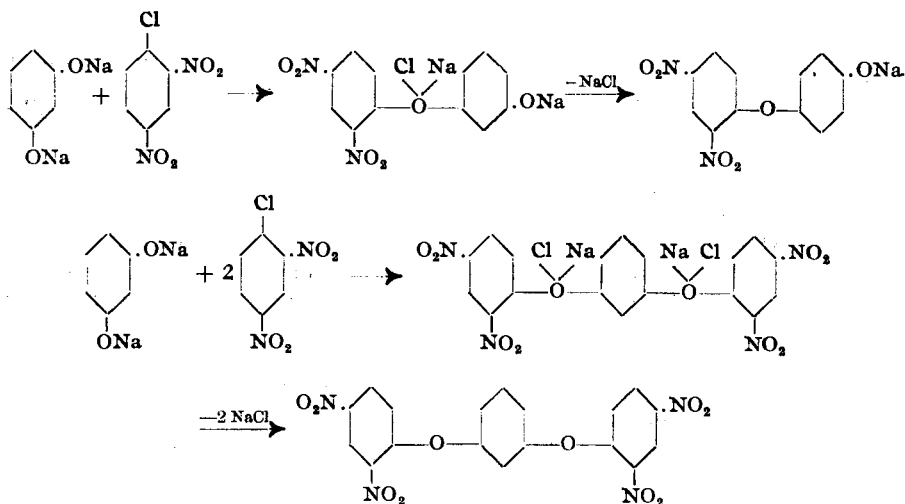
Bei einem 1,2-Dioxy-Derivat verläuft diese Abspaltung so, daß sie von dem Oxoniumsalz II über III zu den freien Radikalen IV und V führt;

<sup>9)</sup> B. 12, 762 [1879].

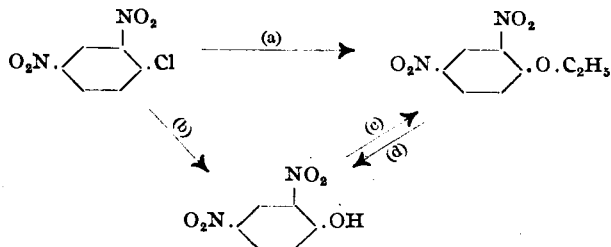
IV geht wieder in I über und V liefert mit wenig Alkali und Alkohol das Dinitro-phenetol, da fast alles Alkali zur Bildung des Phenolats I verbraucht worden ist.



Stehen dagegen die Hydroxylgruppen in *meta*- oder *para*-Stellung zueinander, so erfolgt die  $\text{NaCl}$ -Abspaltung am Oxoniumsauerstoff genau so wie bei Brenzcatechin-monoalkyläther, und es entsteht ein Dinitrophenyläther; z. B.:



Um das Verhalten des 2,4-Dinitro-chlorbenzols in heißen wäßrigen Lösungen und die Entstehung des 2,4-Dinitro-phenetols zu studieren, wurden die in Tafel 1 und 2 vermerkten Versuche angestellt. Für die Bildung des 2,4-Dinitro-phenetols kommen folgende Wege in Betracht:



Tafel 1.

	Mittel, mit denen 2,4-Dinitrochlorbenzol erwärmt wurde	Ergebnis
1	Wasser .....	94.7% des Dinitrochlorbenzols unverändert zurückerhalten.
2	Absol. Alkohol .....	97.5% des Dinitrochlorbenzols unverändert zurückerhalten.
3	Wasser und NaOH .....	Man bekam Dinitrophenol und Dinitrochlorbenzol, deren Menge abhängig von der Konzentration der Alkalilauge war.
4	Wasser, NaOH und absol. Alkohol	Es bildete sich Dinitrophenetol und Dinitrophenol.

Wie Tafel 1 zeigt, verläuft der Vorgang (a) nur im Fall 4. Wie Tafel 2 zeigt, scheidet dabei Vorgang (c) aus, obwohl sich nach (b) Dinitrophenol bildet. Daneben findet der Vorgang (d) statt, wie im Versuchsteil dargestellt wird.

Tafel 2.

	Mittel, mit denen 2,4-Dinitrophenol erwärmt wurde.	Ergebnis
1	Wasser	93.5% des Dinitrophenols unangegriffen zurück erhalten.
2	Wasser, NaOH und absol. Alkohol	Durch Erwärmen mit 1-n., 0.1- und 0.01-n. Alkalilauge 86—91% d. Probe zurück erhalten.
3	Absol. Alkohol und 21% Chlorwasserstoff	Durch Erwärmen 94.2% d. Probe zurück erhalten.

Es wurde also festgestellt, daß unter den Bedingungen der 2,4-Dinitrophenyläther-Bildung die beiden Vorgänge (a) und (d) möglich sind, und daß bei den Phenolen, die sehr leicht 2,4-Dinitrophenyläther liefern, deren Bildung vor dem Beginn des Vorganges (a) beendet ist. Ferner wurde festgestellt, daß bei den freien zweiwertigen *o*-Phenolen das Oxoniumsalz in freies Radikal übergeht, das dann Dinitrophenetol bildet. Daß dabei Vorgang (d) stattfindet, wenn auch sehr langsam, wurde durch die Isolierung von sehr wenig Dinitrophenol bei Homobrenzcatechin und Protocatechusäure-ester nachgewiesen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Isochavibetol-[2,4-dinitro-phenyl]-äther.

0.81 g Isochavibetol (0.005 Mol) wurden in 10 ccm 95-proz. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Natriumhydroxyd (0.005 Mol) in 5 ccm Wasser versetzt, hierauf mit einer Lösung von 1.01 g 2,4-Dinitrochlorbenzol (0.005 Mol) in 25 ccm Alkohol, wobei Rotfärbung eintrat, die durch

Erwärmen langsam in Gelb übergang. Nach 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade krystallisierten beim Abkühlen schwefelgelbe Nadeln aus. Aus der Mutterlauge gewann man nach Zusatz von Wasser noch weitere Krystallmengen. Ausb., aus Alkohol umkrystallisiert, insgesamt 0.9 g. Schöne schwefelgelbe Nadeln, Schmp. 119°.

8.782 mg Subst.: 0.609 ccm N<sub>2</sub> (10°, 770 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.48. Gef. N 8.30.

#### Triphenylmethyl-isochavibetol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther.

Eine Lösung von 1.98 g Triphenylmethyl-isochavibetol und 0.195 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser wurde mit 0.98 g 2.4-Dinitro-chlorbenzol in 30 ccm Alkohol versetzt; die rötlichbraune Farbe ging beim Schütteln bei Zimmertemperatur sehr leicht in Gelb über, worauf dann Krystallisation erfolgte, ohne daß man zu erwärmen brauchte. Erwärmte man, ohne zu filtrieren, auf dem Wasserbade, so ging alles nach 1 Stde. in Lösung, um wieder langsam in Form von Blättchen auszukrystallisieren. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Ausb. an trockenem Roh-äther 1.65 g. Schmp. 186—186.5° nach mehrmaliger Umkrystallisation.

7.580 mg Subst.: 0.321 ccm N<sub>2</sub> (9.4°, 773.6 mm).

C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 4.89. Gef. N 5.11.

#### Allyl-isochavibetol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther.

Durch gleiche Behandlung wurde der Allyl-isochavibetol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther erhalten. Die zuerst erscheinende dunkle Färbung ging nach 5-stdg. Erwärmen in klares Rot über, und nach dem Erkalten krystallisierte der Äther aus. Nach 12-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz er bei 140.5—141.5°.

6.992 mg Subst.: 0.435 ccm N<sub>2</sub> (7.9°, 754.6 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.57. Gef. N 7.35.

#### Isoeugenol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther.

Ging man genau so vor, wie oben bei Isochavibetol beschrieben, so erhielt man schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 129.5°, in Übereinstimmung mit den Angaben von Bost und Nicholson. Triphenylmethyl-isoeugenol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther. Schmp. 173—177.5°.

8.608 mg Subst.: 0.345 ccm N<sub>2</sub> (10.5°, 763 mm).

C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 4.89. Gef. N 4.75.

#### Äthylvanillin-[2.4-dinitro-phenyl]-äther.

1.66 g Äthylvanillin wurden in einer Lösung von 0.4 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst und mit 2 g 2.4-Dinitro-chlorbenzol in 40 ccm Alkohol versetzt, worauf bald Rotfärbung eintrat. Nach 7-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Der ausfallende hellgelbe Niederschlag erstarrte, mit Alkohol verrieben, krystallinisch. Ausb. 2.1 g. Aus dem Waschkalkohol wurden noch 0.3 g des Äthers durch Wasserzusatz isoliert. Schmp. 107—118.5°. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus Alkohol, Methanol und einem Gemisch von Benzol und Petroläther schmolz der Stoff unscharf bei 110—118°.

Das verwendete Äthylvanillin wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, es schmolz bei 66—71°. Es war vielleicht nicht einheitlich und enthielt ein wenig Isoäthylvanillin. Der erhaltene Dinitro-phenyläther war daher

vielleicht ein Gemisch von Äthylvanillin- und ein wenig Isoäthylvanillin-[2,4-dinitro-phenyl]-äther.

3.884 mg Subst.: 0.288 ccm N<sub>2</sub> (10.9°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.43. Gef. N 8.78.

### 2,4-Dinitro-phenetol.

Nach C. Willgerodt haben wir 2,4-Dinitro-chlorbenzol mit äquimolekularen Mengen Natriumhydroxyd und Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt; dabei ging die entstandene Rotfärbung in Gelb über, und es schieden sich Nadeln aus. Diese Reaktion erfolgt schon bei Zimmertemperatur, und man kann durch häufiges Schütteln dieselben Krystalle erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das 2,4-Dinitro-phenetol bei 85.5—87°.

7.638, 7.503 mg Subst.: 0.851 ccm N<sub>2</sub> (11.5°, 759.7 mm), 0.848 ccm N<sub>2</sub> (11.5°, 760 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.20. Gef. N 13.10, 13.29.

Aus der Mutterlauge vom Rohphenetol wurde Dinitrophenol durch Zusatz von Schwefelsäure isoliert und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 113.5°.

7.020 mg Subst.: 0.826 ccm N<sub>2</sub> (23.5°, 765.6 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.22. Gef. N 15.48.

### Tafel 3.

#### Ausbeute.

Wasser	Alkohol (absol.)	Dinitrophenetol		Dinitrophenol	
		%	Schmp.	%	Schmp.
1	56	53.1	84—87°	31.9	110—113°
1	1.6	31.4	83—86°	54.2	109—114°

### Versuche mit zweiwertigen Phenolen.

A) Brenzcatechin: Aus 0.303 g Brenzcatechin, 1.133 g Dinitrochlorbenzol, 0.22 g Natriumhydroxyd, 5 ccm Wasser und 28 ccm Alkohol wurden nach 2.5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade 0.96 g Dinitrophenetol erhalten (78% d. Th.). Der 2,4-Dinitro-phenyläther entstand nicht.

B) Homobrenzcatechin: Aus 0.75 g Homobrenzcatechin und 2.4 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurden 2 g 2,4-Dinitro-phenetol isoliert. Schmp. 83—87°. Die alkalische Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt und ausgeäthert, der ätherische Extrakt wurde nach dem Waschen mit 2-n. Natronlauge abgedampft. Aus der alkalischen Waschflüssigkeit wurden 20 mg 2,4-Dinitro-phenol isoliert. 2,4-Dinitro-phenyläther wurde nicht erhalten.

#### C) 1,2-Dioxy-Derivate:

	2,4-Dinitro-phenetol		Erwärmungsdauer Std.
	Ausb.	% d. Th.	
Protocatechualdehyd .....	19.5	3	Die Ausbeute an Dinitrophenol war sehr gering.
Protocatechusäure .....	58	3	
Protocatechusäureester .....	70	8	
1,2-Dioxy-phenylmethylketon ...	28	3	
1,2-Dioxy-phenyläthylketon .....	30	3	
1,2-Dioxy-naphthalin .....	6	6	87% des Alizarins wurden unverändert zurückerhalten.
1,2-Dioxy-anthrachinon .....	11	6	

## Verhalten des 2,4-Dinitro-chlorbenzols.

A) Gegen Wasser: 0.810 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurden mit 10 ccm Wasser 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. 0.766 g (94.7%) 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurden unverändert zurück erhalten. 2,4-Dinitro-phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

B) Gegen absol. Alkohol: 1.645 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurden in der eben ausreichenden Menge absol. Alkohol gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdampfen des Alkohols wurde in viel Wasser gegossen: 1.600 g (97.5%) unverändertes 2,4-Dinitro-chlorbenzol.

C) Gegen Wasser und Natriumhydroxyd: 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurde mit Natronlauge, die eine äquimolekulare Menge Natriumhydroxyd enthielt (s. Tafel 4), versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbe Lösung wurde langsam hellrot. Man titrierte die nichtverbrauchte Natronlauge mit Salzsäure zurück (Phenolphthalein). Die Hälfte der verbrauchten Natronlauge entspricht der Menge des veränderten 2,4-Dinitro-chlorbenzols.

Das unangegriffene 2,4-Dinitro-chlorbenzol wurde abfiltriert und getrocknet.

Das Verhältnis zwischen Normalität und Ausbeute zeigt Tafel 4.

Tafel 4.

	Normalität d. Natronlauge	% Dinitrochlorbenzol	
		verändert	zurückgehalten
1.	0.008772	34.20	56.0
2.	0.04627	29.56	70.8
3.	0.1032	27.7	67.8
4.	0.2411	22.5	73.9
5.	0.4651	18.24	81.6
6.	1.022	14.27	84.6
7.	1.786	12.08	91.8
8.	2.685	11.10	93.2
9.	4.482	2.42	95.9

D) Gegen Wasser, Natriumhydroxyd und Alkohol: Diese Versuche wurden bei der Darstellung von 2,4-Dinitro-phenetol aus 2,4-Dinitro-chlorbenzol nach Willgerodt beschrieben.

## Verhalten des 2,4-Dinitro-phenetols.

E) Gegen Natronlauge: 0.411 g Dinitrophenetol wurden in 10 ccm *n*-Natronlauge aufgeschwemmt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, abgesaugt und getrocknet: 0.322 g (77.2%) Ausgangsstoff.

Das Filtrat wurde dann mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag wurde ausgeäthert. Der ätherische Extrakt wurde mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und abgedampft: 0.076 g 2,4-Dinitro-phenol (21.3% d. Th.).

F) Gegen Natronlauge und Alkohol: 0.301 g 2,4-Dinitro-phenetol wurden in 35 ccm 95-proz. Alkohol gelöst und mit 10 ccm *n*-Natronlauge versetzt. Nach 3-stdg. Erwärmen wurde mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, worauf 0.179 g weiße Blättchen ausfielen. Es handelte sich um 2,4-Dinitro-phenol vom Schmp. 113–116°. Der ätherische Extrakt der Mutterlauge lieferte noch 0.068 g; insgesamt 0.247 g (94.5% d. Th.).

## Behandlung von 2,4-Dinitro-phenol.

G) Mit absol. Alkohol: 0.371 g Dinitrophenol wurden in 20 g absol. Alkohol gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Abdampfrückstand (0.347 g, 93.5%) zeigte den Schmp. 114.5°.

H) Mit absol. Alkohol und Natronlauge:

	Normalität d. alkohol.		2,4-Dinitro-phenol		zurück erhalten
	Natronlauge	angewandt	g	g	
1	1	0.430	0.387	90.0	113—114°
2	0.1	0.391	0.357	91.5	112—113°
3	0.01	0.359	0.308	86.5	113—114°.

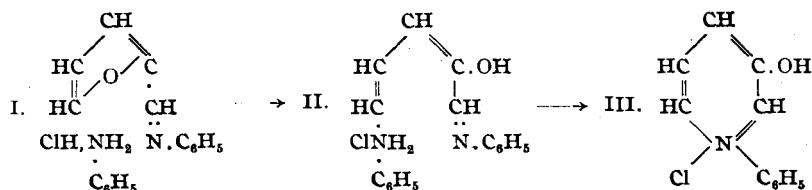
2,4-Dinitro-phenetol wurde nicht nachgewiesen.

I) Mit 21% HCl enthaltendem absol. Alkohol: Angewandt Dinitrophenol: 0.372 g. Zurück erhalten nach der gleichen Behandlung: 0.350 g vom Schmp. 113—114° (94.2%).

### 154. Walther Borsche, Heinrich Leditschke und Karl Lange: Über die Aufspaltung des Furanringes durch primäre aromatische Amine und Chlorwasserstoff.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 1. April 1938.)

Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete die bekannte Reaktion zwischen Furol, primären aromatischen Aminen und ihren Chlorhydraten, die 1870 von Stenhouse entdeckt, aber erst 1906 von Zincke aufgeklärt worden ist<sup>1)</sup>. Zincke erkannte, daß die prachtvoll kristallisierenden farbigen Salze, die dabei erhalten werden, aus je einem Mol. der Ausgangsmaterialien entstehen, indem sich ein Mol. Arylamin-chlorhydrat unter Ringsprengung an das Arylimin des Furols anlagert (I). Sie sind Chlorhydrate von Arylimiden des 2-Oxy-5-aryl-amino-pentadien-(2.4)-als-(1) (II) und können durch Austritt von einem Mol. Arylamin in 1-Aryl-3-oxy-pyridiniumchloride (III) übergehen:



Die Reaktion ist bisher nur mit dem 2-Aldehyd der Furanreihe durchgeführt worden. Nun hatten wir für einen anderen Zweck<sup>2)</sup> einige Furyl-(2)-arylketone (IV) dargestellt, die sich als recht bequem zugänglich erwiesen. Es lag nahe zu prüfen, ob sie sich ähnlich wie Furol durch primäre aromatische Amine und Chlorwasserstoff aufspalten lassen würden. Man hätte dann zu Chlorhydraten von 1-Aryl-1-arylimino-5-aryl-amino-2-oxy-pentadienen-(2.4) (V) und von ihnen durch Ringschluß zu 1.2-Diaryl-3-oxy-pyridiniumchloriden (VI) kommen müssen:

<sup>1)</sup> B. 88, 3824 [1905].

<sup>2)</sup> s. darüber W. Borsche u. H. Leditschke, A. 529, 108 [1937].