

Das wäbr. Filtrat (a₂) wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst ein hellgelbes Öl und anschließend eine Substanz übergang, die sich in farblosen Flocken im Kühler abschied. Diese erwiesen sich als Carbazol. Das schwach gelbe wäbr. Destillat (300 ccm), welches stark nach Indolbasen roch, wurde mit NaCl gesättigt und intensiv mit Äther extrahiert. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Ätherlösung erhielt man ein dunkelbraunes Öl, das die bereits erwähnten Farbreaktionen auf Indole gab. Für die Analyse wurde es 4 mal bei 0.65 Torr destilliert, wobei jeweils das Destillat, das bei 79–80° übergang, gesammelt wurde. Schwach gelbes Öl.

C₁₀H₁₁N (145.2) Ber. C 82.71 H 7.64 N 9.65 Gef. C 82.41 H 7.83 N 9.49

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil des Öles in wenig Petroläther (Sdp. 35–40°) aufgenommen und erschöpfend mit einer benzol. Pikrinsäurelösung gefällt. Nach dem Einengen der Lösung wurden die dunkelbraunen Flocken abgesaugt und 5 mal aus Petroläther unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert. Feine dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 119–121°. Eine Mischprobe mit dem aus der Literatur bekannten 3-Äthyl-indol-pikrat vom Schmp. 121° zeigte keine Depression.

RANDOLPH RIEMSCHEIDER und WALTHER COHNEN

Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe, IX¹⁾

Über das Verhalten von 2.4-Dichlor-anisol gegenüber Chloral und Dichloracetal

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²⁾

(Eingegangen am 7. Juli 1958)

Das bei der Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Chloral entstehende Produkt (DDT-Reihe)¹⁾ wurde näher untersucht, ebenso die Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Dichloracetal (DDD-Reihe). Im Falle des DDT-Analogen wurden drei Stellungsisomere nachgewiesen.

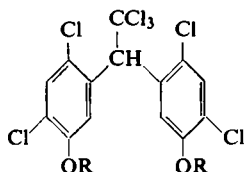
Wie vor kurzem gezeigt, entsteht bei der Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Chloral das bei 162° schmelzende β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2.4-dichlor-5-methoxyphenyl]-äthan (Ia) nicht als einziges Reaktionsprodukt. Allerdings wird man auf diese Tatsache erst aufmerksam, wenn man nicht eine zu geringe Substanzmenge einsetzt. Wir erhielten dabei eine kristallisierte und eine ölige Fraktion.

Die Kristalle vom Schmp. 110–160° wurden zum Nachweis der beiden symmetrisch substituierten Stellungsisomeren Ia und IIa mittels HBr-Eisessig zu den Dihydroxyverbindungen Ib und IIb entmethyliert. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt kristallisierte nur teilweise. Die bei 217° schmelzenden Kristalle sind das β,β,β -Tri-

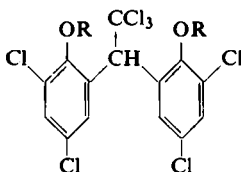
¹⁾ VIII. Mitteil. in Vorbereitung; VII. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER und W. COHNEN, Chem. Ber. 90, 2720 [1957].

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

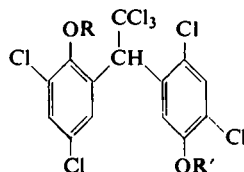
chlor- α,α -bis-[2,4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan (Ib). In der Mutterlauge ließ sich das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (IIb) nach Behandlung mit konz. alkoholischer Kalilauge als Tetrachlor-[cumarono-cumaron] vom Schmp. 270°¹⁾ nachweisen.



I a: R = CH₃
b: R = H

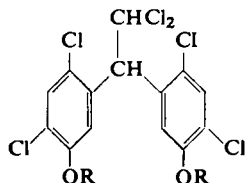


II a: R = CH₃
b: R = H

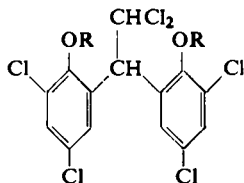


III a: R = R' = CH₃
b: R = R' = H
c: R = H; R' = CO·CH₃
d: R = R' = CO·CH₃

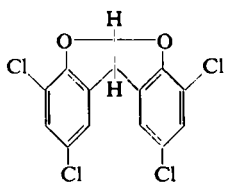
Die ölige Fraktion, die das unsymmetrisch substituierte Stellungsisomere IIIa enthält, wurde nach Entmethylierung mit HBr-Eisessig durch Einwirkung von Acetylchlorid in Benzol in Gegenwart von Mg-Spänen acetyliert, d.h. unter Bedingungen, unter denen nur die in 5-Stellung befindliche OH-Gruppe acetyliert wird. Das erhaltene β,β,β -Trichlor- α -[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]- α -[2,4-dichlor-5-acetoxy-phenyl]-äthan vom Schmp. 154° (IIIc) wurde dann mit Acetanhydrid zum β,β,β -Trichlor- α -[3,5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]- α -[2,4-dichlor-5-acetoxy-phenyl]-äthan (III d) vom Schmp. 165° acetyliert.



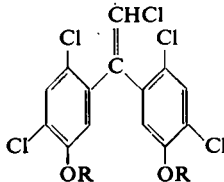
IV a: R = CH₃
b: R = H
c: R = CO·CH₃



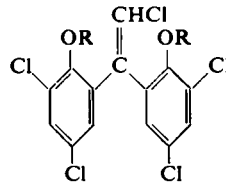
V a: R = CH₃
b: R = H
c: R = CO·CH₃



VI



VII a: R = CH₃
b: R = H
c: R = CO·CH₃



VIII a: R = CH₃
b: R = H
c: R = CO·CH₃

Bei der Kondensation von 2,4-Dichlor-anisol und Chloral kann man also drei Stellungsisomere isolieren. Mit der Suche nach Stereoisomeren von IIa und Analogen sind wir weiterhin beschäftigt. Es interessiert uns besonders die Frage der Rotationsisomerie auf Grund behinderter freier Drehbarkeit von Methoxy- und/oder Phenyl-

gruppen, die die in den vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe beschriebenen Untersuchungen ausgelöst hat.

Im Rahmen dieser Untersuchungen haben wir auch 2.4-Dichlor-anisol mit Dichloracetal kondensiert und näher untersucht. Das β,β -Dichlor- α,α -bis-[2.4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthan (IV a) ist am leichtesten zu isolieren, da es zuerst auskristallisiert. In einer der nach mehreren Monaten erhaltenen Kristallfraktionen ließ sich das β,β -Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (Va) nach Entmethylierung mit HBr-Eisessig durch Überführung ins Tetrachlor-[cumarono-cumaran] (VI) vom Schmp. 246° nachweisen. Va läßt sich präparativ allerdings besser durch Kondensation von 2.4-Dichlor-phenol und Dichloracetal zu β,β -Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (Vb) und anschließende Methylierung darstellen. Zur weiteren Charakterisierung von IV und V wurden auch die entsprechenden Äthylenverbindungen VII und VIII hergestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE³⁾

Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol mit Chloral: Zwei Ansätze von je 18 g (0.1 Mol) 2.4-Dichlor-anisol und 8.5 g (0.05 Mol) Chloralhydrat, mit 100 ccm 96-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. bei 50–60° gehalten, lieferten nach einer Wasserdampfdestillation 29.5 g (60% d. Th.) sprüdes Reaktionsprodukt. Nach dem Aufkochen mit 350 ccm Methanol und viertägigem Aufbewahren waren 11.6 g farblose Kristalle (40% d. Th.) ausgefallen, die von 110–160° schmolzen. Aus der Methanol-Mutterlauge ließen sich 14 g eines hochviskosen Öls isolieren.

Nachweis von β,β -Trichlor- α,α -bis-[2.4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthan (Ia) und β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (IIa) im kristallinen Anteil: Zum Nachweis von Ia wurden die 11.6 g Kristalle mit 30 ccm HBr-gesätt. Eisessig durch 5stdg. Erhitzen auf 150° im Bombenrohr entmethyliert. Nach Entfernen des Eisessigs i. Vak. wurde der Rückstand in 50 ccm Benzol aufgenommen. Nach 4 Tagen hatten sich 4 g Kristalle vom Schmp. 212–215° abgeschieden: β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2.4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan (Ib), Schmp. 217° (aus Ligroin). Nach Aufnehmen des aus der Mutterlauge gewonnenen Rückstandes in 30 ccm Ligroin kristallisierte noch 1 g vom Schmp. 170–210°.

Der Rückstand der erneut eingegengten Mutterlauge wurde mit heißer konz. methanolischer Kalilauge behandelt. Nach dem Absaugen des kristallinen Niederschlages und Waschen mit Wasser verblieben wenige mg Kristalle auf dem Filter, die nach dem Umkristallisieren aus 20 ccm Eisessig bei 265–268° schmolzen und sich als 5.7.5'.7'-Tetrachlor-[cumarono-2'.3':2.3-cumaron] identifizieren ließen: Kristalltracht, Löslichkeit und Misch-Schmelzpunkt bewiesen die Identität mit aus reinem β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (IIb) hergestelltem Tetrachlor-[cumarono-cumaron]. Das reine IIb wird zweckmäßigerweise durch Kondensation von 2.4-Dichlor-phenol und Chloral hergestellt¹⁾.

Nachweis von β,β,β -Trichlor- α -[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]- α -[2.4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan (IIIb):

a) als β,β,β -Trichlor- α -[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]- α -[2.4-dichlor-5-acetoxy-phenyl]-äthan (IIIc) in Öl: Das bei der Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Chloral erhaltene Öl (14 g) wurde mit 30 ccm HBr-gesätt. Eisessig im Bombenrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Entfernen des Eisessigs i. Vak., Aufnehmen in Ligroin und Entfärben durch Tierkohle verblieb nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein hellgelbes Öl, das in Benzol

³⁾ Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach KOFLER bestimmt.

sehr leicht und in Ligroin recht gut löslich war. Es wurde, in 70 ccm Benzol gelöst, mit 0.8 g Magnesium-Spänen und 7 ccm *Acetylchlorid* 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der nach Abdestillieren des Benzols verbleibende ölige Rückstand lieferte nach 14 Tagen 4.5 g krist. *IIIc*. Mehrmals aus 100 ccm Ligroin umkristallisiert, schmolz die reine Verbindung bei 153–154°.

$C_{16}H_9Cl_7O_3$ (497.4) Ber. Cl 49.97 Gef. Cl 50.20

b) als β,β,β -*Trichlor- α -[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]- α -[2.4-dichlor-5-acetoxy-phenyl]-äthan (III d)*: 2 g *IIIc* vom Schmp. 153–154° wurden mit *Acetanhydrid* und wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das nach Zersetzung des Acetanhydrids erhaltene Rohprodukt wurde aus 125 ccm Methanol umkristallisiert. Nach 3 Tagen waren 1.1 g Kristalle vom Schmp. 160–164° auskristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren Schmp. 163–164.5°.

$C_{18}H_{11}Cl_7O_4$ (539.5) Ber. C 40.08 H 2.06 Gef. C 40.28 H 2.20

Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Dichloracetal: 9 g (0.05 Mol) *Dichloracetal* und 18 g (0.1 Mol) *2.4-Dichlor-anisol* wurden bei Zimmertemperatur in 70 ccm 100-proz. Schwefelsäure gelöst. Nach 3 stdg. Rühren wurde in Wasser gegossen, mit Wasser durch Dekantieren gewaschen und schließlich mit Wasserdampf destilliert. Aus einem zweimaligen Ansatz konnten 26 g (58% d. Th.) Rohprodukt erhalten werden. Die Lösung des Rohproduktes in 125 ccm Eisessig schied nach 2 Monaten 11.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 110–135° ab. Durch Umkristallisieren aus Äthanol waren die beiden Stellungsisomeren nicht zu trennen.

Isolierung von β,β -Dichlor- α,α -bis-[2.4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthan (IV a): Aus der Lösung des kristallinen Produktes in 35 ccm Benzol kristallisierten nach 1 Woche 3.0 g vom Schmp. 138–144°, die nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol bei 143–144.5° schmolzen: *IV a*.

$C_{16}H_{12}Cl_6O_2$ (449.0) Ber. Cl 47.38 Gef. Cl 47.72

Nachweis von β,β -Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (V a): Der Rückstand der Benzol-Mutterlauge wurde mit 20 ccm HBr-gesätt. Eisessig 5 Stdn. bei 150° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Entfernen des Eisessigs i. Vak. wurde der Rückstand 2 Stdn. bei Zimmertemperatur mit alkohol. Kalilauge behandelt. Schon nach kurzer Zeit begann die Abscheidung der Kristalle von *Tetrachlor-cumarano-cumaran (VI)* vom Schmp. 246°, das durch Misch-Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen Alkali identifiziert werden konnte.

β,β -*Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (V b)*: Zu dem Gemisch von 96 g (0.6 Mol) *2.4-Dichlor-phenol* und 54 g (0.3 Mol) *Dichloracetal* wurden bei 80° unter kräftigem Rühren auf einmal 350 ccm 96-proz. Schwefelsäure gegeben. Sobald die Lösung klar geworden war, was meist nach 10 Min. der Fall war, konnte die Schwefelsäure dekantiert und das Kondensationsprodukt in Wasser gegossen werden. Waschen und Trocknen ergab 107 g (85% d. Th.) Rohprodukt. Aus 135 ccm Eisessig kristallisierten nach 2 Tagen 52.5 g und aus der eingeeengten Mutterlauge noch 5 g (insgesamt 46% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 180–190°. Die durch Umkristallisieren aus Eisessig, Chloroform oder Ligroin gereinigte Substanz schmolz bei 196–197°.

$C_{14}H_8Cl_6O_2$ (420.9) Ber. C 39.94 H 1.90 Gef. C 39.90 H 1.88

Das *Diacetat Vc*, hergestellt durch Erhitzen von *Vb* mit *Acetanhydrid* und Natriumacetat auf dem siedenden Wasserbad, schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 172–173°.

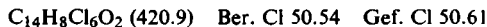
$C_{18}H_{12}Cl_6O_4$ (505.0) Ber. Cl 42.13 Gef. Cl 42.18

β,β -*Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (V a)*: 8 g *Vb* vom Schmp. 196° wurden, in wenig Äther gelöst, mit äther. *Diazomethan* versetzt. Nach 2 Tagen wurde der

Äther abdestilliert und der Rückstand in 600 ccm Äthanol aufgenommen. 7.7 g (91% d. Th.), die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 156–157° schmolzen.



β - β -Dichlor- α - α -bis-[2.4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthan (IVb): 2 g IVa vom Schmp. 143–144.5° wurden mit 20 ccm HBr-gesätt. Eisessig 5 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Entfernen des Eisessigs i. Vak. wurde der ölige Rückstand in 50 ccm Ligroin gelöst, mit Kohle behandelt und filtriert. Nach einigen Tagen hatten sich 1.2 g Kristalle vom Schmp. 120–125° abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz die reine Verbindung bei 125–127°: IVb.



Das Diacetat IVc wurde durch 2stdg. Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhalten: Schmp. 135–136° nach Umkristallisieren aus Methanol.



β -Chlor- α - α -bis-[2.4-dichlor-5-methoxy-phenyl]-äthen (VIIa): Zur Lösung von 4 g IVa in 75 ccm Aceton wurden 100 ccm 0.5 n methylalkohol. Kalilauge gegeben. Nach 4stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Chloroform versetzt. Nach Entfernen des Chloroforms konnte das Reaktionsprodukt als öliges Rückstand erhalten werden. Aus der Lösung in 380 ccm Methanol hatten sich nach einer Woche 2.2 g farblose Kristalle von Schmp. 140–142° abgeschieden. VIIa schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 142–143°.



β -Chlor- α - α -bis-[2.4-dichlor-5-hydroxy-phenyl]-äthen (VIIb): 2 g VIIa vom Schmp. 142 bis 143° wurden mit 10 ccm HBr-gesätt. Eisessig im Bombenrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Der nach Abdestillieren des Eisessigs verbliebene Rückstand wurde in 80 ccm Ligroin aufgenommen und die Lösung mit Aktivkohle entfärbt. Nach mehrmaligem Abdestillieren mit Xylol i. Vak. zur völligen Entfernung des Eisessigs wurde der Rückstand von 1.7 g in 50 ccm Ligroin gelöst. Bei 4° schied sich ein farbloses Öl ab, das bei Zimmertemperatur zum größten Teil wieder in Lösung ging, jedoch nicht kristallisierte. n_D^{20} 1.6417.

Diacetat VIIc: Der Rückstand der Ligroinlösung wurde in 20 ccm Benzol gelöst und mit 0.2 g Magnesium-Spänen und 2 ccm Acetylchlorid 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrte der Rückstand, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 159–160.5° schmolz.

Auch die Behandlung des öligen VIIb mit Natriumacetat und Acetanhydrid lieferte VIIc vom Schmp. 159–160.5°.



β -Chlor- α - α -bis-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-äthen (VIIIa): 5.3 g Va wurden in einem Gemisch von 75 ccm Aceton und 100 ccm 0.5 n methanol. Kalilauge 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform verblieb nach dem Entfernen des Chloroforms ein hellgelbes Öl. In 80 ccm Methanol gelöst, schieden sich nach 2 Tagen 3.5 g (72% d. Th.) VIIIa vom Schmp. 80 bis 85° ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz die reine Verbindung bei 84–85°.



Nähere Angaben über VIIIb vom Schmp. 121° und VIIIc vom Schmp. 137° in Mitteil. X dieser Reihe.